

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4822751号
(P4822751)

(45) 発行日 平成23年11月24日(2011.11.24)

(24) 登録日 平成23年9月16日(2011.9.16)

(51) Int.Cl. F 1
 CO8F 222/18 (2006.01) CO8F 222/18
 CO8F 218/02 (2006.01) CO8F 218/02

請求項の数 10 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2005-196878 (P2005-196878)	(73) 特許権者	306037311 富士フイルム株式会社 東京都港区西麻布2丁目26番30号
(22) 出願日	平成17年7月5日(2005.7.5)	(74) 代理人	110000109 特許業務法人特許事務所サイクス
(65) 公開番号	特開2007-16084 (P2007-16084A)	(72) 発明者	京田 浩和 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写 真フイルム株式会社内
(43) 公開日	平成19年1月25日(2007.1.25)	(72) 発明者	佐々木 広樹 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写 真フイルム株式会社内
審査請求日	平成20年1月29日(2008.1.29)	(72) 発明者	芳谷 俊英 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写 真フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 共重合体およびその製造方法

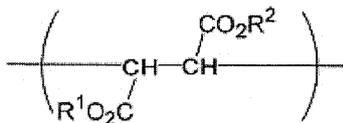
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(1)で表される繰り返し単位と、下記一般式(2)で表される繰り返し単位の両方を含む共重合体。

一般式(1)

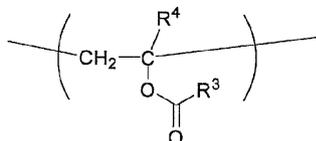
【化1】



(一般式(1)中、R¹およびR²は、それぞれ独立に、アルキル基またはアリール基を表す。ただし、R¹およびR²の少なくとも一方は、フッ素原子を含む炭素数2~6のアルキル基、またはフッ素原子を含むアリール基を表す。)

一般式(2)

【化2】



(一般式(2)中、R³はアルキル基、アリール基、アルコキシ基またはアミノ基を表し

、 R^4 はアルキル基を表す。)

【請求項2】

前記一般式(1)中の R^1 および R^2 の少なくとも一方が、フッ素原子を含む炭素数2~6のアルキル基である請求項1に記載の共重合体。

【請求項3】

前記一般式(2)中の R^3 および R^4 が、共にメチル基である請求項1または2に記載の共重合体。

【請求項4】

前記一般式(1)で表される繰り返し単位および前記一般式(2)で表される繰り返し単位を、それぞれ、30モル%以上ずつ含む、請求項1~3のいずれか1項に記載の共重合体。

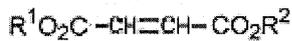
10

【請求項5】

少なくとも、下記一般式(3)で表されるモノマーの1種以上と、下記一般式(4)で表されるモノマーの1種以上とを、重合させてなる共重合体。

一般式(3)

【化3】

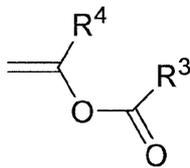


(一般式(3)中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、アルキル基またはアリアル基を表す。ただし、 R^1 および R^2 の少なくとも一方は、フッ素原子を含む炭素数2~6のアルキル基、またはフッ素原子を含むアリアル基を表す。)

20

一般式(4)

【化4】



(一般式(4)中、 R^3 はアルキル基、アリアル基、アルコキシ基またはアミノ基を表し、 R^4 はアルキル基を表す。)

30

【請求項6】

前記一般式(3)中の R^1 および R^2 の少なくとも一方が、フッ素原子を含む炭素数2~6のアルキル基である請求項5に記載の共重合体。

【請求項7】

前記一般式(4)の R^3 および R^4 が共にメチル基である請求項5または6に記載の共重合体。

【請求項8】

数平均分子量(M_n)が1,000~1,000,000である請求項1~7のいずれか1項に記載の共重合体。

【請求項9】

M_w/M_n が、2以下である、請求項1~8のいずれか1項に記載の共重合体。

40

【請求項10】

少なくとも、下記一般式(3)で表されるモノマーの1種以上と、下記一般式(4)で表されるモノマーの1種以上とを重合させる工程を含む共重合体の製造方法。

一般式(3)

【化5】



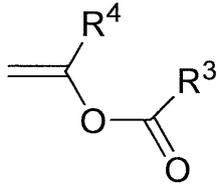
(一般式(3)中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、アルキル基またはアリアル基を表す。ただし、 R^1 および R^2 の少なくとも一方は、フッ素原子を含む炭素数2~6のアルキ

50

ル基、またはフッ素原子を含むアリール基を表す。)

一般式(4)

【化6】



(一般式(4)中、R³はアルキル基、アリール基、アルコキシ基またはアミノ基を表し、R⁴はアルキル基を表す。)

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、分子量分布が狭く機械的特性に優れた共重合体に関するものである。

【0002】

プラスチック光学部材の技術分野においては、低吸湿性、透明性、耐熱性に優れたポリマー素材が求められており、これらを満たしうるポリマー素材の一つとして、フマル酸ジアルキルエステル重合体が知られている(例えば、特許文献1、非特許文献1)。フマル酸ジアルキルエステルは1,2ジ置換エチレンでありながらラジカル重合する希少なモノマーであり、得られるポリマーは極めて高い耐熱性を有する。しかし、単独重合体は立体障害が高すぎて分子量を大きくしにくく(せいぜい10万程度)、さらに剛直で棒状になりやすいため機械強度(例えば、引張強度)が弱く脆いポリマーであることが欠点であった。

20

この欠点を改良すべくアルキルビニルエーテルとの共重合体が提案されている(特許文献2)。しかしながら、該共重合体の機械強度は、十分ではない。また、フマル酸ジアルキルエステルとスチレンやアクリロニトリルなどのモノマーとの共重合の例が報告されているが(非特許文献2)、機械強度および吸湿性などには言及されていない。

【0003】

【特許文献1】特開昭62-169807号公報

【特許文献2】特開2000-143741号公報

【非特許文献1】J.Macromol.Sci., A25(5-7),537-554 (1988)

【非特許文献2】Journal of Polymer Science: PartA: Vol30, 1559 (1992)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、フマレートの骨格が有する耐熱性を生かし、フッ素原子を導入して低吸湿性とし、さらに、優れた機械強度を与え、かつ透明性に優れた共重合体を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らは種々検討を重ねた結果、フッ素原子を含むフマル酸ジエステル(またはマレイン酸ジエステル)と酢酸イソプロペニルを始めとするイソプロペニルエステルの共重合体が上記課題を達成することを見出し、本課題を解決するに至った。

40

【0006】

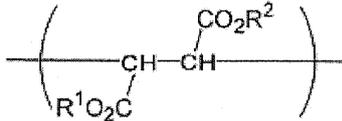
具体的には、前記課題を解決するための手段は以下の通りである。

【0007】

(1) 下記一般式(1)で表される繰り返し単位と、下記一般式(2)で表される繰り返し単位の両方を含む共重合体。

一般式(1)

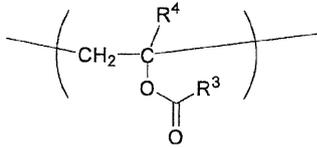
【化 1】



(一般式(1)中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、アルキル基またはアリール基を表す。ただし、 R^1 および R^2 の少なくとも一方は、フッ素原子を含む炭素数2~6のアルキル基、またはフッ素原子を含むアリール基を表す。)

一般式(2)

【化 2】



(一般式(2)中、 R^3 はアルキル基、アリール基、アルコキシ基またはアミノ基を表し、 R^4 はアルキル基を表す。)

(2) 前記一般式(1)中の R^1 および R^2 の少なくとも一方が、フッ素原子を含む炭素数2~6のアルキル基である(1)に記載の共重合体。

(3) 前記一般式(2)中の R^3 および R^4 が、共にメチル基である(1)または(2)に記載の共重合体。

(4) 前記一般式(1)で表される繰り返し単位および前記一般式(2)で表される繰り返し単位を、それぞれ、30モル%以上ずつ含む、(1)~(3)のいずれかに記載の共重合体。

(5) 少なくとも、下記一般式(3)で表されるモノマーの1種以上と、下記一般式(4)で表されるモノマーの1種以上とを、重合させてなる共重合体。

一般式(3)

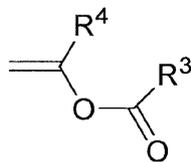
【化 3】



(一般式(3)中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、アルキル基またはアリール基を表す。ただし、 R^1 および R^2 の少なくとも一方は、フッ素原子を含む炭素数2~6のアルキル基、またはフッ素原子を含むアリール基を表す。)

一般式(4)

【化 4】



(一般式(4)中、 R^3 はアルキル基、アリール基、アルコキシ基またはアミノ基を表し、 R^4 はアルキル基を表す。)

(6) 前記一般式(3)中の R^1 および R^2 の少なくとも一方が、フッ素原子を含む炭素数2~6のアルキル基である(5)に記載の共重合体。

(7) 前記一般式(4)の R^3 および R^4 が共にメチル基である(5)または(6)に記載の共重合体。

(8) 数平均分子量(M_n)が1,000~1,000,000である(1)~(7)のいずれかに記載の共重合体。

(9) M_w/M_n が、2以下である、(1)~(8)のいずれかに記載の共重合体。

(10) 少なくとも、下記一般式(3)で表されるモノマーの1種以上と、下記一般式(4)で表されるモノマーの1種以上とを重合させる工程を含む共重合体の製造方法。

10

20

30

40

50

一般式 (3)

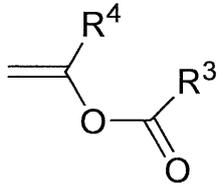
【化 5】



(一般式 (3) 中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、アルキル基またはアリール基を表す。ただし、 R^1 および R^2 の少なくとも一方は、フッ素原子を含む炭素数 2 ~ 6 のアルキル基、またはフッ素原子を含むアリール基を表す。)

一般式 (4)

【化 6】



(一般式 (4) 中、 R^3 はアルキル基、アリール基、アルコキシ基またはアミノ基を表し、 R^4 はアルキル基を表す。)

【発明の効果】

【 0 0 0 8 】

本発明の共重合体は、透明性に優れ、かつ、フッ素原子に由来する低吸湿性を有し、さらに、1, 2 - ジエステル構造に起因する耐熱性を維持し、さらに良好な機械強度を与える。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 0 9 】

以下に、本発明について詳細に説明する。

なお、本明細書において、「~」はその前後に記載される数値を最小値および最大値として含む範囲を意味する。また、「繰り返し単位 A と B を含む共重合体」「モノマー A と B を重合させてできる共重合体」などの記載は、A または B のみからなるものであってもよく、A と B の両方を含むものであってもよく、さらに、他の成分を含むものであってもよい。

さらに、本明細書における、各「基」の「炭素数」は、該基が置換基が有する場合は、置換基が有する炭素原子の数を含めたものをいう。

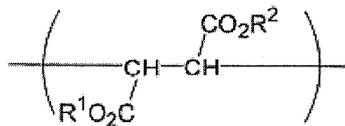
【 0 0 1 0 】

本発明の共重合体について説明する。

本発明の共重合体は、下記一般式 (1) で表される繰り返し単位と、下記一般式 (2) で表される繰り返し単位の両方を含む共重合体である。

一般式 (1)

【化 7】



【 0 0 1 1 】

一般式 (1) 中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、アルキル基またはアリール基を表す。

但し、 R^1 および R^2 の少なくとも一方は、フッ素原子を含む炭素数 2 ~ 6 のアルキル基、またはフッ素原子を含むアリール基を表し、フッ素原子を含む炭素数 2 ~ 6 のアルキル基が好ましい。

ここで、フッ素原子を含む炭素数 2 ~ 6 のアルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれのアルキル基であってもよい。さらに、フッ素原子を含む炭素数 2 ~ 6 のアルキル基は、フッ素原子を含む炭素数 2 ~ 4 のアルキル基であることが好ましく、2, 2, 2 - トリフル

10

20

30

40

50

オロエチル基、2, 2, 3, 3, -テトラフルオロプロピル基、2, 2, 3, 3, 3 -ペンタフルオロプロピル基、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5 -オクタフルオロペンチル基または1 -トリフルオロメチル - 2, 2, 2 -トリフルオロエチル基（ヘキサフルオロイソプロピル基）であることが最も好ましい。

尚、 R^1 および R^2 のいずれも、フッ素原子を含む炭素数7以上のアルキル基とすると、ポリマーが結晶性を有する傾向が強くなり、透明性が失われるため好ましくない。

一方、フッ素原子を含むアリール基は、炭素数6～9のものが好ましく、フェニレン基が好ましく、ペンタフルオロフェニル基であることがより好ましい。

【0012】

R^1 および R^2 がフッ素原子を含む炭素数2～6のアルキル基およびフッ素原子を含むアリール基に該当しない、アルキル基またはアリール基である場合、炭素数1～9のアルキル基（直鎖、分岐、環状のいずれでもよく、具体的にはメチル基、エチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、ベンジル基、シクロヘキシル基などが挙げられる）または炭素数6～9のアリール基（具体的にはフェニル基、*p*-トリル基などが挙げられる）であることが好ましく、炭素数1～4のアルキル基であることが特に好ましい。

10

【0013】

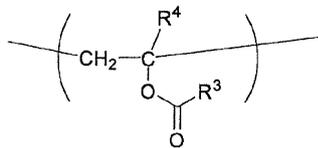
また、 R^1 および R^2 に含まれる合計の水素原子数とフッ素原子数の比率において、フッ素原子数が水素原子数の半分以上であることが好ましく、フッ素原子数のほうが多いことがさらに好ましい。

【0014】

一般式(2)

20

【化8】



【0015】

一般式(2)中、 R^3 はアルキル基、アリール基、アルコキシ基またはアミノ基（アニリノ基を含む）を表す。

30

R^3 がアルキル基である場合、直鎖、分岐、環状のいずれでもよく、直鎖または分岐が好ましく、直鎖であることがさらに好ましい。アルキル基の炭素数は1～6であることが好ましく、1～3であることがより好ましい。好ましいアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、シクロヘキシル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基などが挙げられる。

R^3 がアリール基である場合、炭素数6～9であることが好ましく、具体例としては、フェニル基、ペンタフルオロフェニル基、*p*-トリル基、*p*-クロロフェニル基などが挙げられる。

R^3 がアルコキシ基である場合は、炭素数1～7であることが好ましく、具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、フェニルオキシ基などが挙げられる。

40

R^3 がアミノ基である場合は炭素数1～7であることが好ましく、具体例としては、*N,N*-ジメチルアミノ基、ピペリジノ基、アニリノ基などが挙げられる。

R^3 は、好ましくは炭素数1～6のアルキル基であり、より好ましくはメチル基とトリフルオロメチル基であり、最も好ましくはメチル基である。

【0016】

R^4 はアルキル基を表す。該アルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれでもよく、直鎖であることが好ましい。 R^4 の炭素数は1～6であることが好ましく、1～3であることがより好ましい。 R^4 の具体例としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、シクロヘキシル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基などが挙げられ、メチル基が特に好ましい。

50

さらに、 R^3 と R^4 は共にアルキル基であることが好ましく、共にメチル基であることがより好ましい。

【0017】

上記 $R^1 \sim R^4$ は、置換可能な基で置換されていてもよい。この場合の置換基としては、ハロゲン原子（好ましくは、フッ素原子）、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、カルボキシル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ、アミノ基（アニリノ基を含む）、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、スルホ基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アリールアゾ基、ヘテロ環アゾ基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基およびシリル基が好ましい例として挙げられる。

10

【0018】

本発明の共重合体は、一般式(1)で表される繰り返し単位および一般式(2)で表される繰り返し単位を、それぞれ、1種類のみ含んでいてもよく、2種類以上含んでいてもよい。

20

【0019】

本発明の共重合体において、一般式(1)で表される繰り返し単位と、一般式(2)で表される繰り返し単位の両方を含むとは、例えば、一般式(1)で表される繰り返し単位および一般式(2)で表される繰り返し単位を、それぞれ、1%以上含むことをいう。本発明の共重合体は、好ましくは、一般式(1)で表される繰り返し単位および一般式(2)で表される繰り返し単位を、それぞれ、30%以上を含む共重合体である。

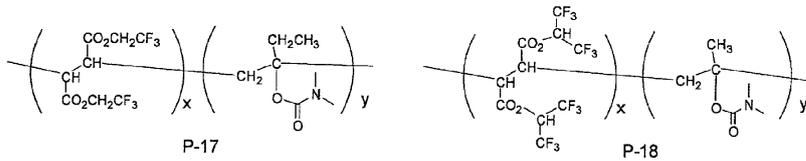
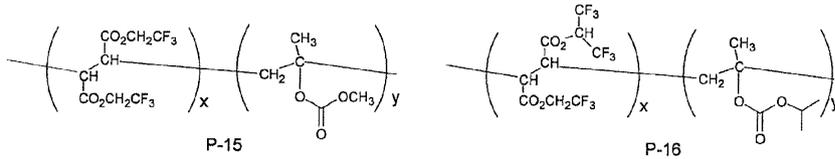
【0020】

以下に本発明の共重合体の具体例を挙げるが、これらの具体例に限定されるものではない。 x 、 y 、 z は繰り返し単位の割合(モル%)を表し、 $0 < x + y + z < 100$ である(z が無い場合は $0 < x + y < 100$)。 x 、 y 、 z は、 $1 < x < 99$ 、かつ、 $1 < y < 99$ であることが好ましく、 x および y ともに30以上であることがより好ましい。従って、下記以外の繰り返し単位を含む共重合体も本発明の好ましい共重合体である。

30

【0021】

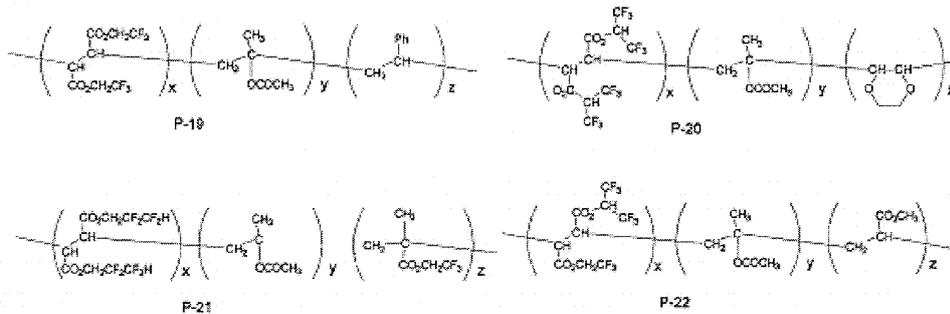
【化 1 1】



10

【 0 0 2 4】

【化 1 2】



20

【 0 0 2 5】

本発明の共重合体は、例えば、少なくとも、一般式(3)で表されるモノマーの1種以上と、一般式(4)で表されるモノマーの1種以上とを、重合させて得られる。該共重合体は、一般式(3)で表されるモノマーおよび一般式(4)で表されるモノマーを、それぞれ、2種類以上を含んでいてもよく、また、他のモノマーを含んでいてもよい。

一般式(3)

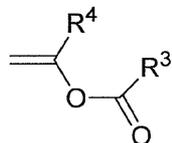
【化 1 3】



30

一般式(4)

【化 1 4】



【 0 0 2 6】

一般式(3)中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、アルキル基またはアリール基を表す。ただし、 R^1 および R^2 の少なくとも一方は、フッ素原子を含む炭素数2~6のアルキル基、またはフッ素原子を含むアリール基を表す。 R^1 および R^2 は、それぞれ、一般式(1)における R^1 および R^2 と同義であり、好ましい範囲も同義である。

40

一般式(3)で表されるモノマーは、トランス体(フマル酸ジエステル)と、シス体(マレイン酸ジエステル)のどちらであってもよいが、好ましくはトランス体である。

【 0 0 2 7】

一般式(4)中、 R^3 はアルキル基、アリール基、アルコキシ基またはアミノ基を表し、 R^4 はアルキル基を表す。 R^3 および R^4 は、それぞれ、一般式(2)における R^3 および R^4 と同義であり、好ましい範囲も同義である。

【 0 0 2 8】

本発明の共重合体は、一般式(3)で表されるモノマーおよび一般式(4)で表される

50

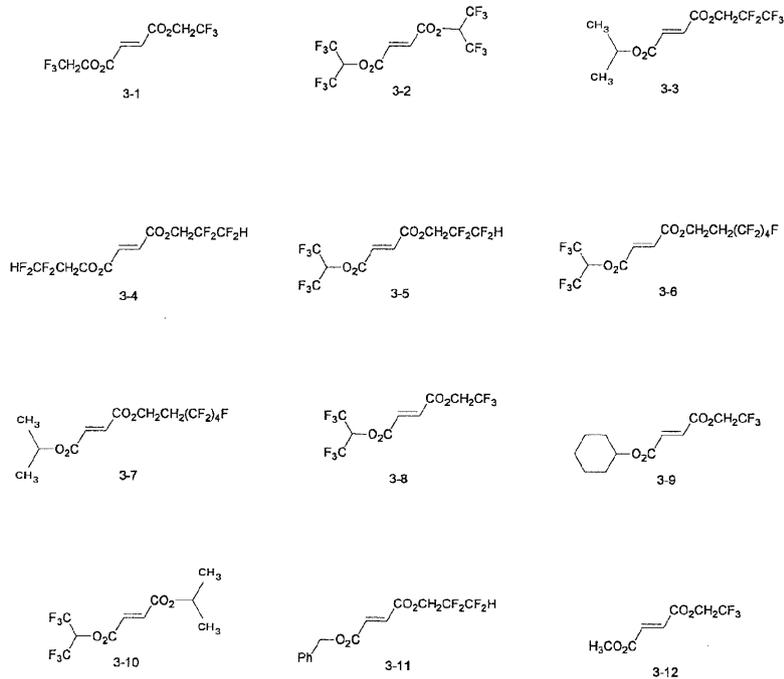
モノマーのみからなってもよいし、さらに別のモノマーを原料として追加して合成してもよい。追加するモノマーの種類は特に限られず、一般式(3)で表されるモノマーおよび一般式(4)で表されるモノマーと、共重合しうるモノマーを広く用いることができる。具体的には、アクリレート類、メタクリレート類、スチレン類、ビニルエステル類、ビニルエーテル類、ジオキセン類などが挙げられる。

【0029】

以下に本発明で用いられる一般式(3)で表されるモノマーの具体例を挙げるが、これらの具体例に限定されるものではない。

【0030】

【化15】

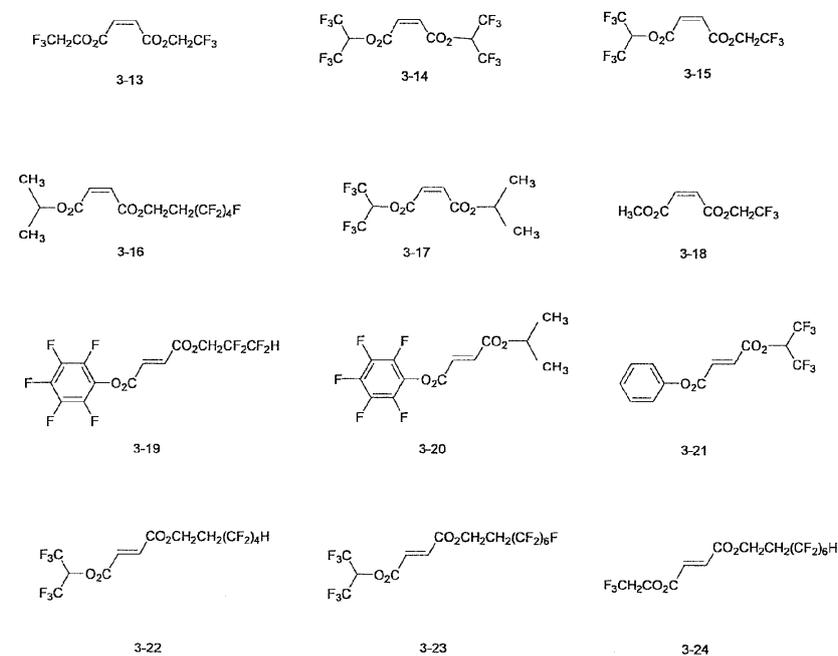


10

20

【0031】

【化16】



30

40

【0032】

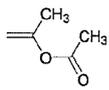
以下に本発明で用いられる一般式(4)で表されるモノマーの具体例を挙げるが、これ

50

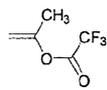
らの具体例に限定されるものではない。

【 0 0 3 3 】

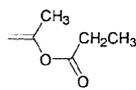
【 化 1 7 】



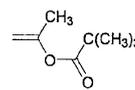
4-1



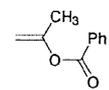
4-2



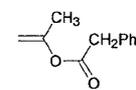
4-3



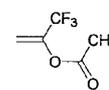
4-4



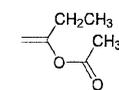
4-5



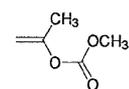
4-6



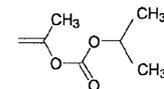
4-7



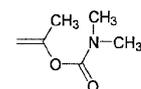
4-8



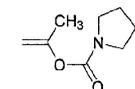
4-9



4-10



4-11



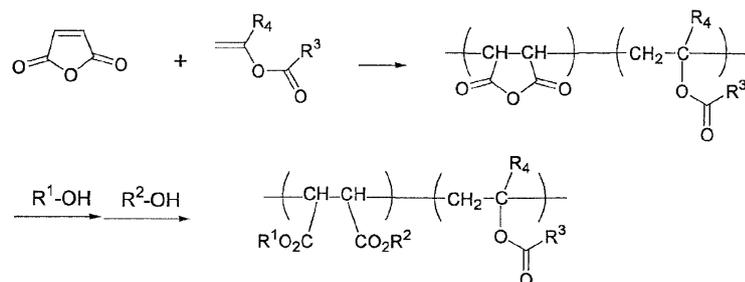
4-12

【 0 0 3 4 】

本発明の共重合体の製造方法は特に限定されない。一般式(3)で表されるモノマーおよび一般式(4)で表されるモノマーを重合してポリマーを得る方法が好ましいが、その他の方法も可能である。その他の方法としては例えば、下記反応式(A)に示すように無水マレイン酸と一般式(4)で表されるモノマーを重合させた後高分子反応でエステル化する方法などが挙げられる。

反応式(A)

【 化 1 8 】



【 0 0 3 5 】

上記反応式(A)中、 $R^1 \sim R^4$ は、一般式(1)または(2)における $R^1 \sim R^4$ と同義である。

【 0 0 3 6 】

本発明の共重合体は、重合開始剤の存在下、ラジカル重合にて得ることが好ましい。ラジカル重合には、水分の存在が許容され操作の簡便性の観点で有利、比較的高分子量体を得やすいなどの利点がある。ラジカル重合で製造する方法としては、公知の手法を用いて製造することができる。例えば、塊状重合、溶液重合、水中若しくはエマルジョン中での乳化重合または懸濁重合などの方法である。溶液重合に用いられる溶媒は特に限定されるものではないが、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトンなどが好ましい。

【 0 0 3 7 】

重合開始剤は用いるモノマーや重合方法に応じて適宜選択することができ、例えば、過酸化ベンゾイル(BPO)、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサネート(PBO)、ジ-tert-ブチルパーオキシド(PBD)、tert-ブチルパーオキシイ

10

20

30

40

50

ソプロピルカーボネート (PBI)、*n*-ブチル4,4,ビス(*tert*-ブチルパーオキシ)パラレート (PHV)などのパーオキサイド系化合物、または2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1,1'-アゾビス(シクロヘキサ-1-カルボニトリル)、2,2'-アゾビス(2-メチルプロパン)、2,2'-アゾビス(2-メチルブタン)、2,2'-アゾビス(2-メチルペンタン)、2,2'-アゾビス(2,3-ジメチルブタン)、2,2'-アゾビス(2-メチルヘキサン)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルペンタン)、2,2'-アゾビス(2,3,3-トリメチルブタン)、2,2'-アゾビス(2,4,4-トリメチルペンタン)、3,3'-アゾビス(3-メチルペンタン)、3,3'-アゾビス(3-メチルヘキサン)、3,3'-アゾビス(3,4-ジメチルペンタン)、3,3'-アゾビス(3-エチルペンタン)、ジメチル-2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、ジエチル-2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、ジ-*tert*-ブチル-2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)などのアゾ系化合物が挙げられる。なお、重合開始剤は2種類以上を併用してもよい。

水性媒体中で行うプロセスの場合には、さらに無機のフリーラジカル発生剤、例えば、過硫酸塩または「レドックス」化合物を用いることができる。

【0038】

また、分子量調節のために、適宜連鎖移動剤を用いてもよい。前記連鎖移動剤は、主に重合体の分子量を調整するために用いられる。前記連鎖移動剤については、重合性モノマーの種類に応じて、適宜、種類および添加量を選択することができる。各モノマーに対する連鎖移動剤の連鎖移動定数は、例えば、ポリマーハンドブック第3版(J. BRAND RUPおよびE. H. IMMERGUT編、JOHN WILEY & SON発行)を参照することができる。また、該連鎖移動定数は大津隆行、木下雅悦共著「高分子合成の実験法」化学同人、昭和47年刊を参考にして、実験によっても求めることができる。

【0039】

連鎖移動剤としては、アルキルメルカプタン類(*n*-ブチルメルカプタン、*n*-ペンチルメルカプタン、*n*-オクチルメルカプタン、*n*-ラウリルメルカプタン、*tert*-ドデシルメルカプタン等)、チオフェノール類(チオフェノール、*m*-プロモチオフェノール、*p*-プロモチオフェノール、*m*-トルエンチオール、*p*-トルエンチオール等)などを用いるのが好ましく、中でも、*n*-オクチルメルカプタン、*n*-ラウリルメルカプタン、*tert*-ドデシルメルカプタンのアルキルメルカプタンを用いるのが好ましい。また、C-H結合の水素原子が重水素原子やフッ素原子で置換された連鎖移動剤を用いることもできる。なお、連鎖移動剤は、2種類以上を併用してもよい。

【0040】

一般に、重合温度は選択した重合開始剤の分解速度に依存し、好ましくは0~200、より好ましくは40~120である。ガス状のモノマーをコモノマーとして使用する場合はオートクレーブなどの耐圧容器で重合することが好ましく、その時にかかる圧力は、例えば、大気圧から50bar、好ましくは2~20barである。

【0041】

本発明の共重合体の分子量は、数平均分子量(M_n)で、好ましくは1,000~1,000,000(ゲルパーミュエーションクロマトグラフィーで測定したスチレン換算での数平均分子量)であり、より好ましくは2,000~800,000、さらに好ましくは10,000~600,000、最も好ましくは50,000~300,000である。

本発明の共重合体の重量平均分子量(M_w)は、好ましくは2,000~1,000,000であり、より好ましくは20,000~1,000,000であり、さらに好ましくは100,000~600,000である。

さらに、本発明の共重合体の M_w/M_n は、好ましくは3.5以下であり、より好ましくは2.5以下であり、さらに好ましくは2.0以下である。

また、ガラス転移温度(T_g)は、好ましくは25~250、より好ましくは60~

10

20

30

40

50

200、さらに好ましくは80~180、最も好ましくは80~130である。

【0042】

本発明の共重合体は、弾性率が、800Mpa以上であることが好ましく、1000~3000Mpaであることがより好ましい。

本発明の共重合体は、引張強度が、20Mpa以上であることが好ましく、25~45Mpaであることがより好ましい。

本発明の共重合体の屈折率は、1.5以下であることが好ましく、1.45以下であることがより好ましい。

【0043】

本発明の共重合体は、低吸湿性であることが好ましく、例えば、25における飽和吸水率が1%未満であることが好ましい。

また、本発明の共重合体は、透明性を有することが好ましい。

【0044】

本発明の重合体は、光学部材の材料として有用である。本発明の重合体を含む光学部材として、例えば光ファイバー（車載用も含む）、光導波路等の光導性素子類、スチールカメラ用、ビデオカメラ用、望遠鏡用、眼鏡用、プラスチックコンタクトレンズ用、太陽光集光用等のレンズ類、凹面鏡、ポリゴン等の鏡類、ペンタプリズム類等のプリズム類などが挙げられる。そして、高耐熱性、低吸湿性、モノマーを選択することにより複屈折の非常に小さいポリマーも得ることが可能であることから散乱板、光ディスクなどの基板、および光スイッチに用いることも可能である。

【実施例】

【0045】

以下に実施例を挙げて説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手段等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。従って本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

【0046】

平均分子量

コポリマーの平均分子量は、得られたコポリマーの一部をテトラヒドロフラン（THF）に溶解し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によって測定した。本発明におけるコポリマーの数平均分子量（ M_n ）は、ポリスチレンを標準物質とした値である。

なお、使用した装置は、HLC-8220（東ソー製）、カラムはTSKgel SuperHZM-H（4.6mmI.D.×15cm）、TSKgel SuperHZ4000（4.6mmI.D.×15cm）、TSKgel SuperHZ2000（4.6mmI.D.×15cm）の3本を連結して使用した。

試料濃度は、2質量%、インジェクト量は、10 μ l、流速0.35ml/minで、RI検出器を用いて行った。

【0047】

成分比

共重合体を構成する各モノマーの割合（モル比）は、 ^1H NMRの積分値より決定した。このときの溶媒にはアセトン- d_6 、あるいはTHF- d_8 を用いた。

【0048】

ガラス転移温度（ T_g ）

示差走査熱量計（品番：DSC6200、セイコー電子社製）を用いて10/分で昇温して測定した。

【0049】

引張試験

まず、高温プレス機を用い再沈精製後の粉末状ポリマーから厚さ200 μ mのポリマーフィルムを作製し、ここから100mm×500mmのフィルムを切り出してこれを試験片とした。

この試験片を用い、テンシロン万能試験機（ORIENTEC社製、品番RTC-1

10

20

30

40

50

210A)によって、引張速度3mm/分、測定温度25にて弾性率、引張破断強度を測定した。

【0050】

屈折率

屈折率計(DR-M2、ATAGO社製)を用い、観測波長589nm、測定温度25にて上記で作製したフィルム試験片の屈折率測定を行った。

【0051】

[モノマー合成例1]フマル酸ジ(2,2,2-トリフルオロエチル)(3-1)の合成
下記反応式Bの方法にて合成した。

2,2,2-トリフルオロエタノール37.0g(0.370mol)を酢酸エチル200mlに溶解した溶液を氷冷し、攪拌しながらフマロイルクロリド28.3g(0.185mol)を、内温を15以下に保ちながら滴下し、引き続きエチルジイソプロピルアミン47.8g(0.370mol)を、内温15以下に保ちながら滴下した。滴下終了後1時間攪拌した後、反応液を氷水400mlに注ぎ、酢酸エチル200mlを加えて分液漏斗に移して分液した。水層を除去して有機層を水洗し、さらに飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥して溶媒を減圧留去した。粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し(ヘキサン:酢酸エチル=20:1)、(3-1)46.3g(72%)を白色固体として得た。融点は46であった。

10

【0052】

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3)データ :
4.61 (q, 4H), 7.02 (s, 2H)

20

【0053】

反応式B

【化19】



【0054】

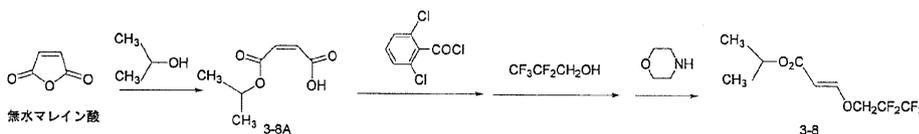
[モノマー合成例2](3-8)の合成

下記反応式Cのルートで合成した。

【0055】

反応式C

【化20】



【0056】

(3-8A)の合成

無水マレイン酸98g(1.00mol)とイソプロピルアルコール60.1g(1.00mol)を窒素雰囲気下、バス温110(内温70~95)で2時間攪拌した。粗生成物を蒸留(4mmHg、115-119)にて精製し、無色透明液体3-8Aを109g(69%)得た。

【0057】

$^1\text{H-NMR}$ データ:

1.34 (d, 6H), 5.19 (m, 1H), 6.41 (m, 2H)

【0058】

(3-8)の合成

30

40

50

(3-8A) 50.0 g (0.316 mol) を THF 200 ml に溶解した溶液を氷冷し、攪拌しながら 2, 6-ジクロロベンゾイルクロライド 66.2 g (0.316 mol) を、内温を 10 °C 以下に保って滴下し、引き続きトリエチルアミン 32.0 g (0.316 mol) を 10 °C 以下に保って滴下し、室温後 1 時間半攪拌した。THF を減圧にて留去し、ジクロロメタン 150 ml を入れて再び氷冷した。

ここに、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロパノール 55 g (0.37 mol) を加え、トリエチルアミン 37.6 g (0.37 mol) を、内温を 10 °C 以下に保って滴下し、室温で 1 時間攪拌した。反応液にジクロロメタン 150 ml と 2 N の HCl 0.5 L を加えて分液し水層を除去した後、有機層を飽和食塩水で 2 回洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥し溶媒を減圧留去した。ここにモルホリン 1.1 g (0.013 mol) を加え、窒素雰囲気下で 1.5 時間攪拌した。粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサン：酢酸エチル = 1 : 30）で精製後、さらに蒸留し（71 - 75 °C / 3 mmHg）、無色透明の液体（3-8）を 46.8 g（51%）得た。

【0059】

¹H-NMR データ：

1.31 (d, 6H), 4.75 (t, 2H), 5.13 (m, 1H), 6.89 (m, 2H)

【0060】

[実施例 1] 共重合体 P-1 の合成

(3-1) と酢酸イソプロペニル (4-1) を用いて合成を行った。

(3-1) は上記モノマー合成例によって合成したものをを用いた。(4-1) は東京化成工業(株)製の一般試薬を蒸留して用いた。ジメチル 2, 2-アゾビス(2-メチルプロピオネート)は、和光純薬工業(株)製の市販試薬をそのまま用いた。

容量 20 ml の試験管に (3-1) 4.42 g (15.8 mmol) を入れて 50 °C に温めて融解し、そこに (4-1) 1.58 g (15.8 mmol) およびジメチル 2, 2-アゾビス(2-メチルプロピオネート) 14.6 mg (0.064 mmol) を入れて軽く振り混ぜた。アルゴン置換後シリコン栓で密栓し、65 °C で 24 時間静置して重合を行った。試験管を割ってロッド状のポリマーを取り出し、これを THF に溶解し、メタノールに注いで再沈を行った。得られた粉体を再度 THF に溶解し、メタノールに注いで、再度、再沈操作を行い、減圧乾燥して白色粉体 4.33 g (72%) を得た。¹H-NMR の積分値から算出した組成比(モル比)は、(3-1) 45%、(4-1) 55% であった。GPC にて分子量を測定し、数平均分子量は 17.7 万、質量平均分子量は 35.2 万であった。

この共重合体の T_g は 94 °C、屈折率は 1.414 であった。

この共重合体を THF に溶解してスライドガラス上にコートし、加熱して THF を蒸発させて得たフィルムは完全に透明であった。高温プレス機を用いて作製したフィルムの強度をテンシロンで測定した結果、この共重合体の弾性率は 1650 MPa、引張強度は 34.7 MPa であった。また、この共重合体は、光学部材として用いるのに十分な低吸湿性を有していた。

【0061】

[実施例 2] 共重合体 P-2 の合成

(3-1) に代えて (3-2) をモノマーとして用いて合成を行った。

モノマー (3-2) は、モノマー合成例 1 の (3-1) と同様の手法にて行った。

重合は、実施例 1 の (3-1) と等モルの (3-2) を用い、その他は同様の方法で行った。実施例 1 と同様に再沈操作を 2 回を行い、白色粉体を収率 63% で得た。¹H-NMR の積分値から算出した組成比(モル比)は、(3-1) 42%、(4-1) 58% であった。GPC にて分子量を測定し、数平均分子量は 20.5 万、質量平均分子量は 35.4 万であった。

この共重合体の T_g は 104 °C、屈折率は 1.417 であった。

この共重合体を THF に溶解してスライドガラス上にコートし、加熱して THF を蒸発

10

20

30

40

50

させて得たフィルムは完全に透明であった。高温プレス機を用いて作製したフィルムの強度をテンシロンで測定した結果、この共重合体の弾性率は1710MPa、引張強度は37.3MPaであった。

【0062】

[実施例3] 共重合体P-5の合成

(3-1)に代えて(3-8)をモノマーとして用い、実施例1の(3-1)と等モルの(3-8)を用い、その他は実施例1と同様の方法で合成を行った。モノマー(3-8)はモノマー合成例2で述べた方法により得られたものを使用した。実施例1と同様に再沈操作を2回行い、白色粉体を収率63%で得た。¹H-NMRの積分値から算出した組成比(モル比)は、(3-8)44%、(4-1)56%であった。GPCにて分子量を測定し、数平均分子量は11.5万、量平均分子量は23.4万であった。

この共重合体のTgは104、屈折率は1.377であった。

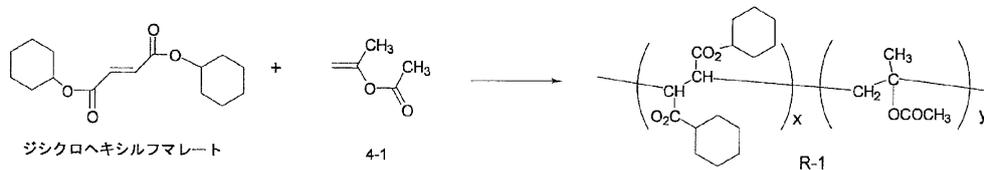
この共重合体をTHFに溶解してスライドガラス上にコートし、加熱してTHFを蒸発させて得たフィルムは完全に透明であった。高温プレス機を用いて作製したフィルムの強度をテンシロンで測定した結果、この共重合体の弾性率は1200MPa、引張強度は29.0MPaであった。

【0063】

[比較例1]

ジシクロヘキシルマレートと(4-1)の共重合体R-1の合成

【化21】



【0064】

ジシクロヘキシルマレートは、モノマー合成例1の(3-1)と同様にして合成した。

実施例1の(3-1)と等モルのジシクロヘキシルマレートを用い、その他は実施例1と同様の方法で重合を行った。実施例1と同様に再沈操作を2回行い、白色粉体を収率68%で得た。GPCにて分子量を測定し、数平均分子量は10.2万、量平均分子量は29.0万であった。

この共重合体のTgは143であった。

高温プレス機を用いて作製したフィルムの強度をテンシロンで測定した結果、この共重合体の弾性率は1220MPa、引張強度は10.5MPaであった。

【0065】

[比較例2]

(3-2)と酢酸ビニルの共重合体R-2の合成

【化22】



【0066】

(3-1)のかわりに等モルの(3-2)を、(4-1)の代わりに等モルの酢酸ビニルをモノマーとして用いて、その他は実施例1と同様に重合を行った。なお、酢酸ビニルは和光純薬工業(株)製の市販試薬を蒸留して用いた。

実施例1と同様に再沈操作を2回行い、白色粉体を収率70%で得た。GPCにて分子量を測定し、数平均分子量は5.3万、量平均分子量は34.6万であった。P-1に比

10

20

30

40

50

べて分子量分布が広いことが認められた。

この共重合体のTgは65であった。

高温プレス機を用いて作製したフィルムの強度をテンシロンで測定した結果、この共重合体の弾性率は1280MPa、引張強度は16.9MPaであった。

【0067】

表1に、実施例1～3、比較例1、2で合成したポリマーに関する測定結果について記載する。

本発明のポリマーは、分子量分布が狭く(Mw/Mnが2程度あるいはそれ以下)、Tgが高く(90以上)、機械特性、特に引張強度に優れていることがわかる。

【表1】

	ポリマー	Mw	Mn	Mw/Mn	Tg(°C)	弾性率(MPa)	引張強度(MPa)
実施例1	P-1	352,000	177,000	2.0	94	1,650	34.7
実施例2	P-2	354,000	205,000	1.7	104	1,710	37.3
実施例3	P-5	234,000	115,000	2.0	104	1,200	29.0
比較例1	R-1	290,000	102,000	2.8	143	1,220	10.5
比較例2	R-2	346,000	53,000	6.5	65	1,280	16.9

Mw,Mnは百の単位以下を四捨五入した。

フロントページの続き

審査官 藤井 勲

(56)参考文献 特開平05 - 034975 (JP, A)
特開2002 - 348582 (JP, A)
特開2003 - 246991 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08F 222/00 - 220/40
C08F 218/00 - 218/18
CAplus (STN)
REGISTRY (STN)