

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年10月26日(26.10.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/183549 A1

(51) 国際特許分類:

C07D 495/10 (2006.01) C08F 20/38 (2006.01)
B01J 27/08 (2006.01) C08F 28/04 (2006.01)
B01J 27/10 (2006.01) G02B 1/04 (2006.01)
B01J 31/12 (2006.01) G02C 7/00 (2006.01)
C08F 12/30 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)
C08F 16/30 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/015094

(22) 国際出願日: 2017年4月13日(13.04.2017)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2016-084519 2016年4月20日(20.04.2016) JP

(71) 出願人: 三菱瓦斯化学株式会社
(MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY,

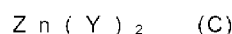
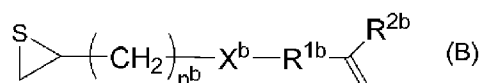
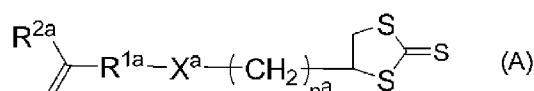
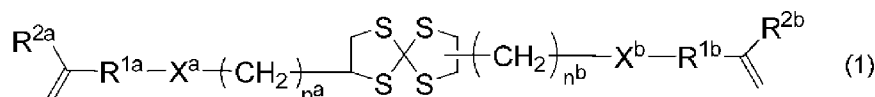
INC.) [JP/JP]; 〒1008324 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 福岡 弘直 (FUKUOKA Hironao);
〒1008324 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 三菱ビル 三菱瓦斯化学株式会社内 Tokyo (JP). 堀越 裕 (HORIKOSHI Hiroshi);
〒1258601 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社 東京研究所内 Tokyo (JP). 青柳 直人 (AOYAGI Naoto); 〒8208555 福岡県飯塚市柏の森11-6 学校法人近畿大学機能材料リサーチセンター Fukuoka (JP). 遠藤 剛 (ENDO Takeshi); 〒8208555 福岡県飯塚市柏の森11-6 学校法人近畿大学機能材料リサーチセンター Fukuoka (JP).

(74) 代理人: 小林 浩, 外 (KOBAYASHI Hiroshi et al.); 〒1040028 東京都中央区八重洲二丁目

(54) Title: NOVEL TETRATHIASPIRO COMPOUND, OPTICAL COMPOSITION INCLUDING SAME, AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 新規テトラチアスピロ化合物、それを含む光学用組成物、及びその製造方法



(57) Abstract: The present invention provides a novel tetrathiaspiro compound that can be polymerized as a monomer and can be produced at improved selectivity in a simple manner by few steps, and a method for producing the same. Provided according to one embodiment are: a tetrathiaspiro compound represented by formula (1); and a method for producing a tetrathiaspiro compound represented by formula (1), the method including reacting a trithiocarbonate compound represented by formula (A) and an episulfide compound represented by formula (B) in the presence of a zinc compound catalyst represented by formula (C).

(57) 要約: 本発明は、単量体として重合可能な化合物であって、向上した選択率及び簡便かつ少ない工程数で製造できる新規なテトラチアスピロ化合物、及びその製造方法を提供する。一実施形態によると、下記式(1)で表されるテトラチアスピロ化合物、及び下記式(A)で表されるトリチオカーボネート化合物と下記式(B)で表されるエピスルフィド化合物とを下記式(C)で表される亜鉛化合物触媒の存在下で反応させることを含む式(1)で表されるテトラチアスピロ化合物の製造方法が提供される。



8 番 7 号 福岡ビル 9 階 阿部・井窪・
片山法律事務所 Tokyo (JP).

- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告(条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

新規テトラチアスピロ化合物、それを含む光学用組成物、及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は新規なテトラチアスピロ化合物、それを含む光学材料用組成物、及びその製造方法に関する。より詳細には、光学接着剤、プリズム、コーティング剤等の光学材料に好適に使用される新規なテトラチアスピロ化合物、それを含む光学材料用組成物、及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] プラスチック材料は軽量かつ韌性に富み、しかも染色や加工性にも優れることから、各種光学材料、例えば眼鏡レンズ、カメラレンズ、光学接着剤、プリズム、コーティング剤に広く用いられている。光学材料、中でもレンズに特に要求される性能は、物理的性質としては、低比重、高透明性及び低黄色度、高耐熱性、高強度等であり、光学性能としては高屈折率と高アッペ数である。高屈折率はレンズの薄肉化を可能とし、高アッペ数はレンズの色収差を低減する。しかし、一般に屈折率が上昇するほどアッペ数は低くなるため、両者を同時に向上させる検討が実施されている。

[0003] これらの検討の中で最も代表的な方法は、硫黄を含有する樹脂、例えばスルフィド系樹脂を使用する方法である。スルフィド系樹脂は、エписルフィド化合物を含む重合性組成物を重合させて得られ、高屈折率及び高アッペ数を両立しうる材料として近年盛んに検討されている。

[0004] 好ましい高屈折率を達成し得る硫黄を含有する他の樹脂の単量体として、スピロ骨格を有する化合物が報告されている（特許文献 1、2 等）。スピロ環化合物は高い屈折率及び優れた透明性を有することから、レンズの他、光学接着剤、プリズム、コーティング剤などの光学プラスチック材料の製造に有用であると注目されている。例えば、特許文献 1 は光学材料の単量体とし

て用いることのできる、スピロ骨格及び（メタ）アクリロイル基を有する硫黄含有化合物を開示する。特許文献2は光学プラスチックの製造に適した屈折率を有するスピロテトラチオカルバミン酸塩及びスピロオキシチオカルバミン酸塩の単量体化合物を開示する。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2011-148719号公報

特許文献2：特開2006-511569号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかし、従来、単量体として重合可能なスピロ環化合物を得るには複雑な工程が必要であった。例えば、特許文献1において、硫黄含有化合物は、両端にチオールを有する化合物とテトラメチルチオメタンを反応させてスピロ骨格を有する中間体を得た後、末端に（メタ）アクリロイル基を導入するという複数の工程により製造されている。また、特許文献2の方法及び反応系では目的化合物の選択率が低いという問題があった。したがって、光学材料を形成するための単量体として使用し得る化合物であって、高い選択率及びより容易かつより少ない工程数で製造することのできる化合物及びその製造方法が望まれている。

[0007] また、光学部品やデバイスの小型・軽量化、高機能化等のニーズに対応するために、より高い屈折率、高い透明性、優れた柔軟性、優れた接着性、光重合硬化性などの少なくとも一つの改良された特徴を有する単量体としての新規な化合物が求められている。

[0008] そこで本発明は、単量体として重合可能な化合物であって、向上した選択率及び簡便かつ少ない工程数で製造できる新規なスピロ環化合物、及びその製造方法を提供することを目的とする。

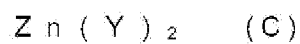
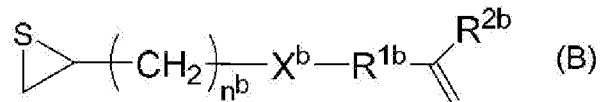
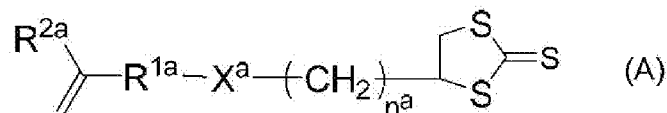
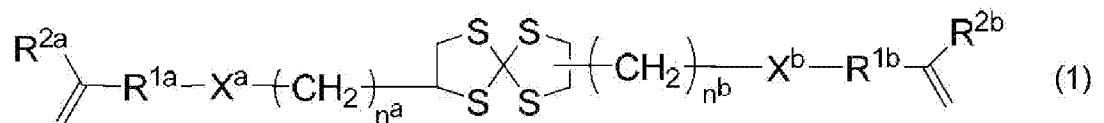
課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、このような状況に鑑み鋭意研究を重ねた結果、以下の本発明により上記課題を解決することができることを見出した。即ち、本発明は以下の通りである。

[0010] [1] 下記式(1)で表されるテトラチアスピロ化合物の製造方法であって、

下記式(A)で表されるトリチオカーボネート化合物と下記式(B)で表されるエピスルフィド化合物とを下記式(C)で表される亜鉛化合物触媒の存在下で反応させることを含む、製造方法：

[化1]



(式(1)、式(A)及び(B)中、

X^a 及び X^b はそれぞれ独立して、OまたはSを表し、

R^{1a} は、 $-\text{CO}-$ 、 $-(\text{CO}-\text{O})_q-(\text{CH}_2)_p-$ 、または $-(\text{CH}_2)_r-\text{Ar}-(\text{CH}_2)_p-$ からなる群から選択され、

R^{1b} は、 $-\text{CO}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_p-(\text{O}-\text{CO})_q-$ 、または $-(\text{CH}_2)_p-\text{Ar}-(\text{CH}_2)_r-$ からなる群から選択され、

Ar は、場合により炭素数1～4のアルキル、塩素、臭素、ヨウ素、炭素数1～4のアルキルチオ、及びシアノからなる群からそれぞれ独立して選択される1～4個の置換基で置換されていてもよいフェニレンを表し、

p は、0～4の整数を表し、

q は、0 または 1 の整数を表し、

r は、0 ～ 4 の整数を表し、

R^{2a} 及び R^{2b} はそれぞれ独立して、水素原子または炭素数 1 ～ 3 のアルキルからなる群から選択され、

n^a 及び n^b はそれぞれ独立して、1 ～ 3 の整数を表し；

式 (C) 中、

Y は、ハロゲン原子または NTf_2 からなる群から選択され、

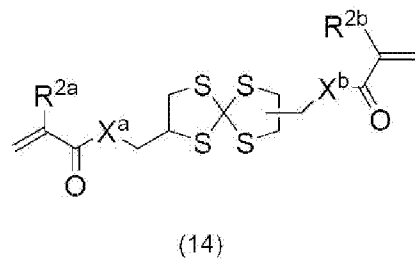
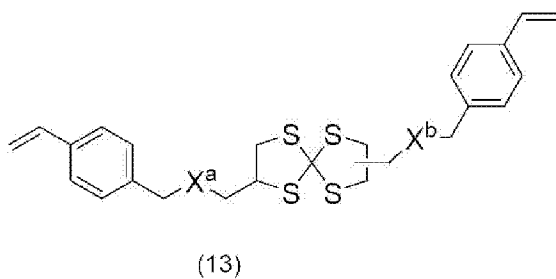
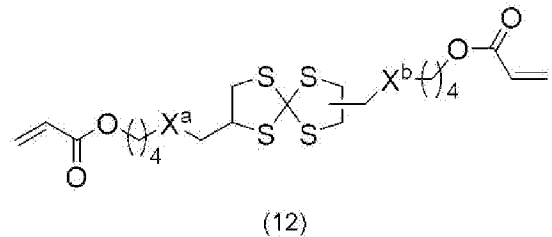
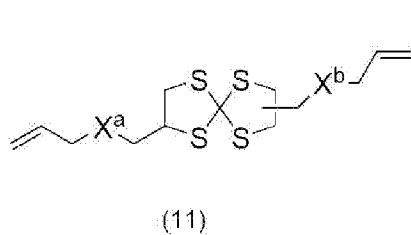
Tf は、トリフルオロメチルスルホニルを表す。）

[2] Y がハロゲン原子である、前記 [1] に記載の製造方法。

[3] 前記亜鉛化合物触媒は ZnI_2 を含む、前記 [1] または [2] に記載の製造方法。

[4] 前記テトラチアスピロ化合物は下記式 (11) ～ (14) のいずれかで表される、前記 [1] ～ [3] のいずれかに記載の製造方法。

[化2]

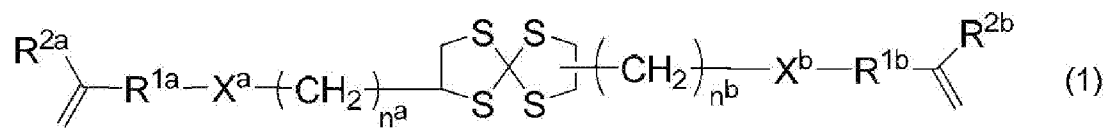


(式中、 X^a 及び X^b ならびに R^{2a} 及び R^{2b} は前記式 (1) と同義である。)

[5] X^a 及び X^b はいずれも S である、前記 [1] ～ [4] のいずれかに記載の化合物。

[6] 下記式 (1) で表されるテトラチアスピロ化合物：

[化3]



(式中、

 X^a 及び X^b はそれぞれ独立して、OまたはSを表し、 R^{1a} は、 ---CO--- 、 $\text{---(CO---O)}_q\text{---(CH}_2)_p\text{---}$ 、または $\text{---(CH}_2)_r\text{---Ar---(CH}_2)_p\text{---}$ からなる群から選択され、 R^{1b} は、 ---CO--- 、 $\text{---(CH}_2)_p\text{---(O---CO)}_q\text{---}$ 、または $\text{---(CH}_2)_p\text{---Ar---(CH}_2)_r\text{---}$ からなる群から選択され、

Arは、場合により炭素数1～4のアルキル、塩素、臭素、ヨウ素、炭素数1～4のアルキルチオ、及びシアノからなる群からそれぞれ独立して選択される1～4個の置換基で置換されていてもよいフェニレンを表し、

pは、0～4の整数を表し、

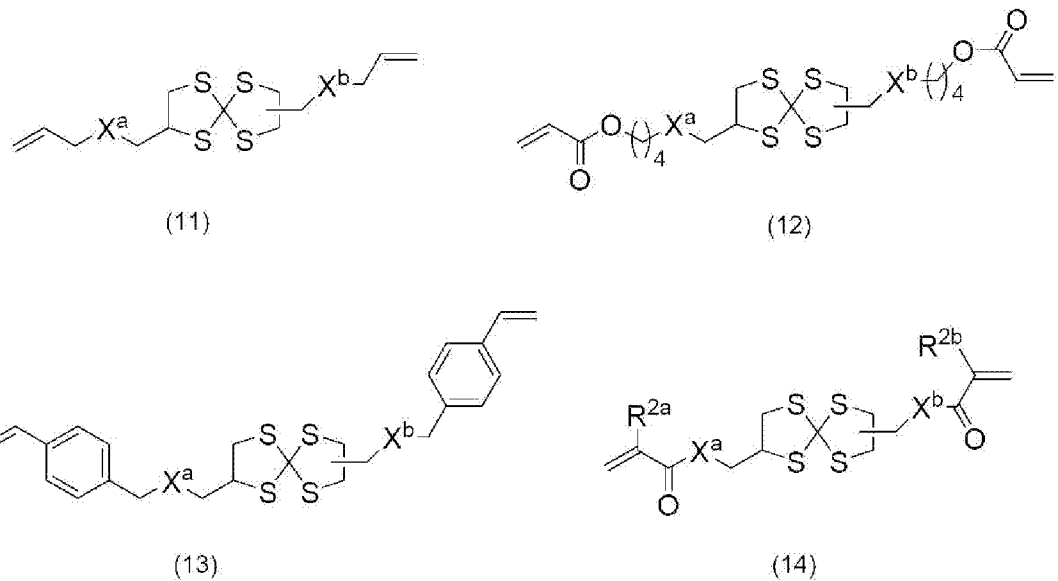
qは、0または1の整数を表し、

rは、0～4の整数を表し、

 R^{2a} 及び R^{2b} はそれぞれ独立して、水素原子または炭素数1～3のアルキルからなる群から選択され、 n^a 及び n^b はそれぞれ独立して、1～3の整数を表す。)

[7] 下記式(11)～(14)のいずれかで表される、前記[6]に記載の化合物。

[化4]



(式中、 X^a 及び X^b ならびに R^{2a} 及び R^{2b} は前記式(1)と同義である。)

[8] X^a 及び X^b はいずれもSである、前記[6]または[7]に記載の化合物。

[9] 前記[6]～[8]のいずれかに記載のテトラチアスピロ化合物と、ポリチオール化合物とを含む、光学材料用組成物。

[10] テトラチアスピロ化合物が上記式(11)～(13)のいずれかで表される化合物から選択される、前記[9]のいずれかに記載の光学材料用組成物。

[11] 前記[10]に記載の光学材料用組成物と重合触媒を含む重合硬化性組成物を、紫外線または可視光の照射により硬化させることを特徴とする硬化物の製造方法。

[12] 前記[10]に記載の光学材料用組成物と重合触媒を含む重合硬化性組成物を硬化した光学材料。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、単量体として重合可能なテトラチアスピロ化合物を、向上した選択率及び簡便かつ少ない工程数で製造できる。また、本発明のテトラチアスピロ化合物は高い屈折率、高い透明性、優れた柔軟性、優れた接着

性及び光重合硬化性から選択される少なくとも一つの改良された特徴を有する。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]実施例1-1で製造した化合物111の ^1H 及び ^{13}C NMRチャートを示す図である。

[図2]実施例1-2で製造した化合物112の ^1H 及び ^{13}C NMRチャートを示す図である。

[図3]実施例1-3で製造した化合物113の ^1H 及び ^{13}C NMRチャートを示す図である。

[図4]実施例1-4で製造した化合物141の ^1H 及び ^{13}C NMRチャートを示す図である。

発明を実施するための形態

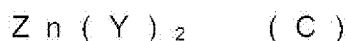
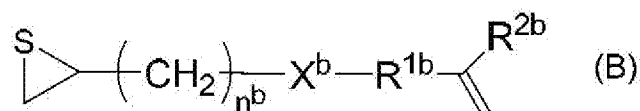
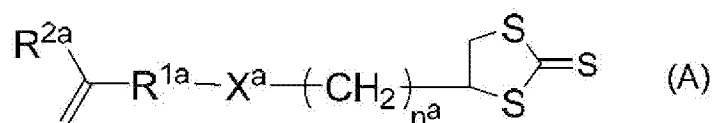
[0013] 以下、本発明について実施形態及び例示物等を示して詳細に説明するが、本発明は以下に示す実施形態及び例示物等に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において任意に変更して実施できる。なお、本明細書に記載した全ての文献及び刊行物は、その目的にかかわらず参照によりその全体を本明細書に組み込むものとする。また、2016年4月20日に出願し、本願優先権主張の基礎となる特願JP2016-084519号の特許請求の範囲、明細書、図面及び要約書の開示内容は、その全体が参照として本明細書に組み入れられる。

[0014] 本発明の一形態は、テトラチアスピロ化合物の製造方法を提供する。従来、重合性基を有するテトラチアスピロ化合物を高い選択率で製造するためには複数かつ複雑な合成工程を経る必要があった。特に、従来は高い屈折率を有する光重合性の化合物を簡便にかつ高い選択率で製造することは困難であった。本発明者らはテトラチアスピロ化合物の製造方法について種々検討したところ、特定のトリチオカーボネート化合物と特定のエプスルフィド化合物とを亜鉛化合物触媒の存在下で反応させることにより、テトラチアスピロ化合物を向上した選択率及び簡便かつ少ない工程数で製造することができる

ことを見出した。本発明の製造方法によれば光重合性のテトラチアスピロ化合物を得ることも可能である。

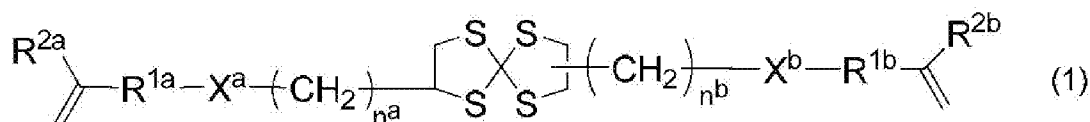
[0015] すなわち、本発明の一実施形態は、下記式（A）で表されるトリチオカーボネート化合物（以下化合物（A）」とも称する）と下記式（B）で表されるエピスルフィド化合物（以下「化合物（B）」とも称する）とを下記式（C）で表される亜鉛化合物触媒（以下「触媒（C）」とも称する）の存在下で反応させることを含む、テトラチアスピロ化合物の製造方法である。

[0016] [化5]



[0017] 化合物（A）と化合物（B）との反応により、下記式（1）で表されるテトラチアスピロ化合物が製造される。すなわち、本発明の別の形態によれば、下記式（1）で表されるテトラチアスピロ化合物が提供される。

[0018] [化6]



[0019] なお、本発明の製造方法は、上記式（1）に示すテトラチアスピロ化合物の製造に限定されることなく、化合物（A）と化合物（B）との反応から製造される全ての化合物の製造を包含する。

[0020] 上記式（A）、式（B）、及び式（1）において、 R^{1a} は $-\text{CO}-$ 、 $-(\text{CO}-\text{O})_q-$ 、 $-(\text{CH}_2)_p-$ 、または $-(\text{CH}_2)_r-\text{Ar}-(\text{CH}_2)_p-$ か

らなる群から選択され、 R^{1b} は、 $-\text{CO}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_p-(\text{O}-\text{CO})_q-$ 、または $-(\text{CH}_2)_p-\text{Ar}-(\text{CH}_2)_r-$ からなる群から選択される。 R^{1a} 及び R^{1b} は同一であっても異なってもよいが、ジアステレオマー等の異性体の生成を抑制する点及び光重合をより均一に行う点からは R^{1a} 及び R^{1b} は同一であることが好ましい。なお、 R^{1a} が $-(\text{CO}-\text{O})_q-(\text{CH}_2)_p-$ または $-(\text{CH}_2)_r-\text{Ar}-(\text{CH}_2)_p-$ である場合、 $-(\text{CH}_2)_p-$ が X^a と結合しており、 R^{1b} が $-(\text{CH}_2)_p-(\text{O}-\text{CO})_q-$ または $-(\text{CH}_2)_p-\text{Ar}-(\text{CH}_2)_r-$ である場合、 $-(\text{CH}_2)_p-$ が X^b と結合している。

[0021] p は、0～4の整数を表す。アルキル鎖がスペーサーとして機能でき、柔軟性及び／または接着性が向上し得ることから p は1～4が好ましい。

q は、0または1の整数を表す。高い光重合性が得られることから q は1が好ましい。

r は、0～4の整数を表す。アルキル鎖がスペーサーとして機能でき、柔軟性及び／または接着性が向上し得ることから r は1～4が好ましい。

[0022] 一実施形態において、 R^{1a} は $-(\text{CO}-\text{O})_q-(\text{CH}_2)_p-$ 、または $-(\text{CH}_2)_r-\text{Ar}-(\text{CH}_2)_p-$ であり、かつ、 R^{1b} は $-(\text{CH}_2)_p-(\text{O}-\text{CO})_q-$ 、または $-(\text{CH}_2)_p-\text{Ar}-(\text{CH}_2)_r-$ である。かかる場合には、光重合が可能な化合物が得られる。好ましい一実施形態において、光重合性の向上の観点から、 R^{1a} 及び R^{1b} の少なくとも一方（好ましくは両方）は $-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_p$ または $-(\text{CH}_2)_p-\text{O}-\text{CO}-$ であり、この際、さらに好ましくは、柔軟性及び／または接着性の向上の点から p はより好ましくは1～4であり、更に好ましくは3または4である。好ましい別の実施形態において、柔軟性及び／または接着性の向上の点から、 R^{1a} 及び R^{1b} の少なくとも一方（好ましくは両方）は $-(\text{CH}_2)_p-$ （この際、 p は1～4である）、または、 $-(\text{CH}_2)_r-\text{Ar}-(\text{CH}_2)_p-$ もしくは $-(\text{CH}_2)_p-\text{Ar}-(\text{CH}_2)_r-$ から選択され、より好ましくは $-(\text{CH}_2)_p-$ （この際、 p は1～4である）である。

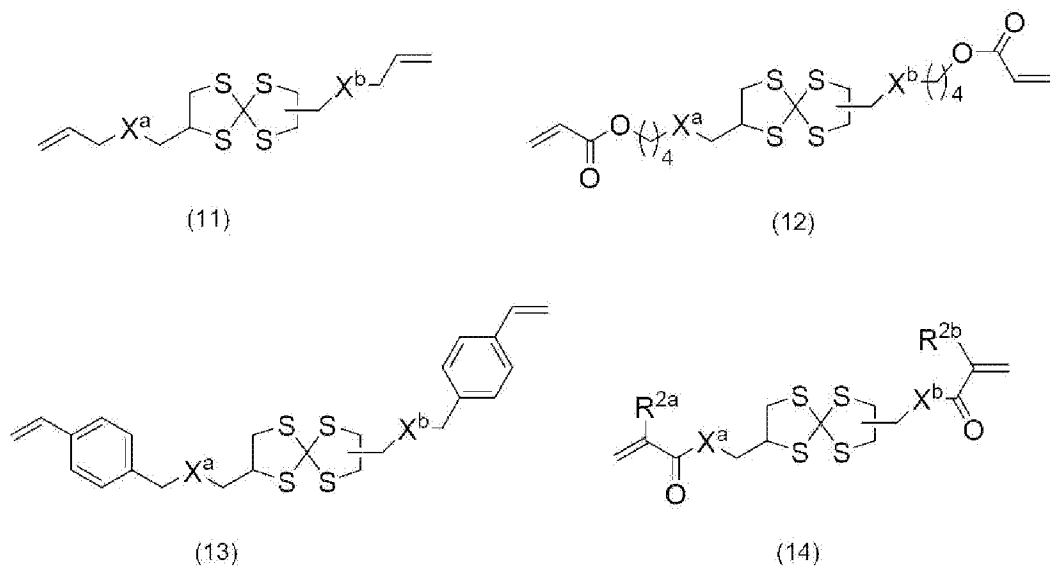
- [0023] 別の実施形態において、 R^{1a} 及び R^{1b} は、高い屈折率が得られることから、 $-CO-$ 、または $-(CH_2)_p-$ （この際、 p は1～4である）からなる群から選択される。より好ましくは R^{1a} 及び R^{1b} の少なくとも一方（好ましくは両方）は $-(CH_2)_p-$ （この際、 p は1～4である）である。
- [0024] 上記式（A）、式（B）、及び式（1）において、 X^a 及び X^b はOまたはSを表す。 X^a 及び X^b は同一であっても異なってもよい。ジアステレオマー等の異性体の生成を抑制する点からは X^a 及び X^b は同一であることが好ましく、高い屈折率の点から X^a 及び X^b はいずれもSであることがより好ましい。
- [0025] A_r は、場合により置換されているフェニレン、具体的には、1, 2-フェニレン；1, 3-フェニレン；または1, 4-フェニレンを表す。フェニレン基は、好ましくは容易な原料調達の点から1, 4-フェニレンである。フェニレン基は炭素数1～4のアルキル、ハロゲンである塩素、臭素、ヨウ素、炭素数1～4のアルキルチオ、及びシアノからなる群からそれぞれ独立して選択される1～4個の置換基で置換されていてもよい。好ましくは製造工程の簡略化の点から非置換のフェニレンである。
- [0026] 上記式（A）、式（B）、及び式（1）において、 R^{2a} 及び R^{2b} は、水素原子または炭素数1～3のアルキル（具体的にはメチル、エチル、 n -プロピル、またはイソプロピルであり、好ましくはメチルである）からなる群から選択される。 R^{2a} 及び R^{2b} は同一であっても異なってもよい。ジアステレオマー等の異性体の生成を抑制する点及び光重合をより均一に行う点からは R^{2a} 及び R^{2b} は同一であることが好ましい。好ましい実施形態は、 R^{2a} 及び R^{2b} が水素原子またはメチルから選択され、特に好ましい実施形態は R^{2a} 及び R^{2b} がいずれも水素原子である。
- [0027] 上記式（A）、式（B）、及び式（1）において、 n^a 及び n^b は1～3の整数を表し、好ましくは1または2である。 n^a 及び n^b は同一であっても異なってもよい。 n^a 及び n^b はジアステレオマー等の異性体の生成を抑制する点からは同一であることが好ましい。特に好ましくは n^a 及び n^b はいずれも

れも 1 である。

[0028] 本発明の一実施形態において、 R^{1a} 及び R^{1b} が同一であり、 R^{2a} 及び R^{2b} が同一であり、 X^a 及び X^b が同一であり、 n^a 及び n^b が同一である。かかる化合物は屈折率、透明性及び均一な光重合性の点で有利である。

[0029] 本発明の一実施形態において、式(1)のテトラチアスピロ化合物は下記式(11)～(14)のいずれかで表される。

[0030] [化7]



[0031] 式(11)～(14)中、 X^a 及び X^b ならびに R^{2a} 及び R^{2b} は前記式(1)と同義である。

[0032] 中でも、光重合が容易な点から、式(11)～(13)のいずれかで表される化合物が好ましい。より好ましい一形態は、後述する光分解型ラジカル重合開始剤を用いた光重合反応が可能である、式(11)または(12)で表される化合物である。一方、式(13)で表される化合物は後述する光分解型ラジカル重合開始剤を用いた場合には硬化反応が進行しない可能性があるが、後述する光レドックス触媒を用いることにより光重合反応が可能である。特に、光重合性に特に優れる点から、式(12)で表される化合物がさらに好ましい。

[0033] あるいは柔軟性及び／または接着性に優れることから、式(12)または

式（１３）で表される化合物も好ましい。これらの化合物は構造内に含まれるアルキル鎖及び／またはアリールがスペーサーとして機能することで柔軟性及び／または接着性が向上する。さらに好ましくは、所望の屈折率と接着性及び／または柔軟性を備える点で、テトラチアスピロ化合物は式（１２）または式（１３）で表され、かつ、 X^a 及び X^b がいずれもSである。

[0034] あるいは、高屈折率であることから、式（１１）～（１４）において、 X^a 及び X^b がいずれもSである化合物が好ましい。あるいは、高屈折率であることから、式（１１）または式（１４）で表される化合物も好ましい。高屈折率の面から特に好ましくい化合物は、式（１１）または式（１４）で表され、かつ、 X^a 及び X^b がいずれもSである化合物である。

[0035] 上記式（１４）中の R^{2a} 及び R^{2b} の定義及び好ましい態様は前記式（１）と同義である。

[0036] 反応系における化合物（Ａ）と化合物（Ｂ）との混合比率は反応が進行し得る限り特に制限されない。ただし、化合物（Ｂ）の添加量は、化合物（Ａ）１モルに対して１．０～１．５モルであることが好ましく、１．０～１．２であることがより好ましい。１．５モル以下であれば過剰な化合物（Ｂ）由来の副生物（重合体）の増加を抑制でき、１．０モル以上であれば未反応の化合物（Ａ）の増加によって精製が煩雑化するのを防止しうる。

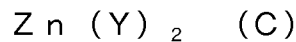
[0037] 本発明の製造方法により得られるテトラチアスピロ化合物は、テトラスピロ環としての１，４，６，９－テトラチオスピロ〔４．４〕ノナンの２位及び７位が置換された化合物と、当該テトラスピロ環の２位及び８位が置換された化合物の異性体混合物でありうる。かかる異性体混合物は例えば蒸留、再結晶またはカラムクロマトグラフィーによって分離精製可能である。

[0038] 本発明の製造方法は亜鉛化合物触媒を用いる。

[0039] トリチオカーボネート化合物とエピスルフィド化合物とを反応させると、目的物であるテトラチアスピロ化合物の他に副生成物が生成する場合がある。本発明では亜鉛化合物触媒を用いることで副生成物の生成が抑制され、目的物であるテトラチアスピロ化合物が高い選択率で得られる。触媒は一種を

単独でまたは複数種を混合して使用することができる。

[0040] 亜鉛化合物触媒は、下記式 (C) で表される。



[0041] 式 (C) 中、Y は、ハロゲン原子（例えば F、Cl、Br、I）または NTf_2 からなる群から選択され、 NTf_2 は、トリフルオロメチルスルホニルを表す。 NTf_2 はジ[ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド]であり、このような窒素原子配位子を用いた錯体もテトラチアスピロ化合物の良好な選択性を示す。一方、酸素原子配位子を用いた場合には、窒素原子配位子を用いた錯体に比べテトラチアスピロ化合物の選択性が低下する場合がある。

[0042] 中でも Y は目的物の選択率を向上させる点から好ましくはハロゲン原子であり、より好ましくはヨウ素原子 (I) である。特に、Y が I である場合、触媒量を低減した場合であっても高い反応性と選択性が維持されうる。

[0043] なお、本発明の発明者らの検討により、亜鉛元素以外の典型金属錯体や遷移金属錯体はテトラチアスピロ化合物の選択性が低いことがわかっている。また、フッ化ホウ素錯体を用いた場合にもテトラチアスピロ化合物の選択性が低いことが判明した。

[0044] 特に好ましい形態において、亜鉛化合物触媒は ZnI_2 を含む。かかる場合には、触媒量を低減した場合であっても高い反応性と選択性が達成され得る。本発明者らの検討では、 ZnI_2 を使用した場合、触媒の使用量を 0.05 当量 (5 モル%) まで減らした場合であっても 0.2 当量 (20 モル%) 用いた場合と同様の高い反応性及び選択性が得られた。

[0045] 亜鉛化合物触媒の添加量は、化合物 (A) 及び (B) の構造、混合比、温度や濃度などの反応条件等によって変化する。触媒は通常は化合物 (A) の当量 (1 モル) に対して 1.0 ~ 0.01 当量 (モル) であり、好ましくは 0.2 ~ 0.03 当量 (モル)、より好ましくは 0.1 ~ 0.05 当量 (モル) で使用する。触媒の添加量が 1.0 当量 (モル) より多いと選択性が低下する場合があり、0.01 当量 (モル) より少ないと十分に反応が進行せず、目的物の収率が低下する場合がある。0.2 当量 (モル) 以下であれ

ばテトラチアスピロ化合物の選択性が向上し、重合体の副生量がより低減され得る。

[0046] 化合物（A）と化合物（B）との反応は、有機溶媒中で行うことが好ましい。有機溶媒としては化合物（A）と化合物（B）との反応が進行しうる限り特に制限されないが、好ましくは、選択性の向上の点から低極性溶媒（疎水性有機溶媒）が好ましく、ハロゲン系溶媒が好ましく、ジクロロメタン（ CH_2Cl_2 ）、ジクロロエタン（ $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ ）、クロロホルム（ CHCl_3 ）、クロロベンゼン（ PhCl ）、または o -, m -, p -ジクロロベンゼン（ $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ ）からなる群から選択されるハロゲン系炭化水素がより好ましく、ジクロロメタンがさらに好ましい。これらは単独でも混合して用いてもよい。

[0047] 反応温度は、反応が進行するのであれば特に制限はないが、通常は、 $-78^\circ\text{C}\sim 80^\circ\text{C}$ 、好ましくは $-20^\circ\text{C}\sim 50^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $0^\circ\text{C}\sim 25^\circ\text{C}$ で実施する。 50°C 以下であれば副生物（重合体）の増加を抑制でき、 -20°C 以上であれば反応性が適切な高さとなる。

[0048] 反応時間も特に制限されないが、例えば1～24時間である。なお、反応時間は、反応物の混合（滴下）が完了した時点から反応終了までの時間を指す。

[0049] 反応系における化合物（A）、化合物（B）、及び触媒との混合の順序及び形態は特に限定されない。例えば、化合物（A）と触媒との混合後、化合物（B）が添加される。これは反応の選択性の向上の点で有利である。より好ましくは化合物（A）及び触媒を第1の有機溶媒に溶解させた後、得られた反応溶液に第2の有機溶媒に溶解させた化合物（B）を添加する。第1の有機溶媒と第2の有機溶媒とは同一であってもよいし異なってもよい。あるいは、化合物（A）と化合物（B）との混合後触媒を添加してもよいし、化合物（B）と触媒との混合後、化合物（A）を添加してもよい。反応は攪拌しながら行うことが好ましい。

[0050] 反応後、目的とするテトラチアスピロ化合物の単離、精製を行い、反応生

成物中に含まれる副生成物を除去してもよい。単離、精製は常法により行うことができる。例えば、溶媒による抽出、シリカゲルカラムクロマトグラフィー、高速液体クロマトグラフィー、減圧蒸留または再結晶など公知の方法によって行うことができ、中でもシリカゲルカラムクロマトグラフィー、高速液体クロマトグラフィーによる精製が好ましい。なお、反応生成物中に含まれうる目的とするテトラチアスピロ化合物以外の副生物としては、エピスルフィド化合物の開環混合物で、その中でも特にエピスルフィド化合物の重合体が挙げられる。

[0051] 上記方法により得られる本発明のテトラチアスピロ化合物は高い屈折率、高い透明性、優れた柔軟性、優れた接着性及び光重合硬化性から選択される少なくとも一つの改良された特徴を有する。

[0052] 光学材料として使用するためには、硬化後の屈折率は1.50以上であることが好ましく、1.60以上であることがより好ましい。屈折率は屈折率計により測定することができる。屈折率は、25℃、589nm（d線）で測定した値であり、アッペ数は、656nm（C線）、486nm（F線）、及びd線で測定した屈折率から算出した値である。

[0053] 上記本形態の製造方法によれば、テトラチアスピロ化合物が良好な選択率（例えば50%以上、好ましくは60%以上、より好ましくは70%以上、特に好ましくは80%以上）で得られる。なお、選択率は¹H NMRを用いて測定することができる。

[0054] 本発明のさらなる一形態は上記テトラチアスピロ化合物を含む光学材料用組成物に関する。組成物中に含まれるテトラチアスピロ化合物は単独でも、2種類以上を混合して用いてもよい。本形態の光学材料用組成物は前記式（1）で表されるテトラチアスピロ化合物と前記前記式（1）で表されるテトラチアスピロ化合物以外の重合可能な化合物（重合性化合物）とを含む。重合性化合物としては、ポリチオール化合物、不飽和二重結合有する化合物、更にポリチオール化合物を介して重合可能なポリイソシアネート化合物、エピスルフィド化合物、硫黄が挙げられる。

- [0055] 光重合性組成物を得るには、重合性化合物は、ポリチオール化合物を含むことが好ましい。ポリチオール化合物は光重合可能であり、本発明のテトラチアスピロ化合物が光重合性化合物である場合に、光重合性の組成物が得られうる。
- [0056] 光学材料用組成物における本発明のテトラチアスピロ化合物の含有量は特に制限されないが、光学材料用組成物の合計（１００質量部）に対して、１０質量部以上とすることが好ましく、３０質量部以上とすることがより好ましく、５０質量部以上とすることが特に好ましい。これにより、高い屈折率、高い透明性、優れた柔軟性、優れた接着性、光重合硬化性などの少なくとも一つの改良された光学材料が得られる。
- [0057] 本発明の光学材料用組成物は、得られる光学材料（樹脂）の加熱時の色調を改善するためポリチオール化合物を重合性化合物として含むことが好ましい。ポリチオール化合物は、分子中に２個以上のチオール基を含む化合物である。ポリチオール化合物は特に制限されず、すべてのポリチオール化合物を包含する。
- [0058] ポリチオール化合物の好ましい具体例は、ビス（２－メルカプトエチル）スルフィド、２，５－ジメルカプトメチルー１，４－ジチアン、１，３－ビス（メルカプトメチル）ベンゼン、１，４－ビス（メルカプトメチル）ベンゼン、４－メルカプトメチルー１，８－ジメルカプト－３，６－ジチアオクタン、４，８－ジメルカプトメチルー１，１１－ジメルカプト－３，６，９－トリチアウンデカン、４，７－ジメルカプトメチルー１，１１－ジメルカプト－３，６，９－トリチアウンデカン、５，７－ジメルカプトメチルー１，１１－ジメルカプト－３，６，９－トリチアウンデカン、１，１，３，３－テトラキス（メルカプトメチルチオ）プロパン、ペンタエリスリトールテトラキスメルカプトプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキスチオグリコレート、トリメチロールプロパントリスチオグリコレート）、及びトリメチロールプロパントリスメルカプトプロピオネートであり、より好ましくは、ビス（２－メルカプトエチル）スルフィド、２，５－ビス（２－メル

カプトメチル) - 1, 4 - ジチアン、4 - メルカプトメチル - 1, 8 - ジメルカプト - 3, 6 - ジチアオクタン、1, 3 - ビス (メルカプトメチル) ベンゼン、ペンタエリスリトールテトラキスメルカプトプロピオネート、及びペンタエリスリトールテトラキスチオグリコレートであり、特に好ましい化合物は、ビス (2 - メルカプトエチル) スルフィド、2, 5 - ジメルカプトメチル - 1, 4 - ジチアン、及び 4 - メルカプトメチル - 1, 8 - ジメルカプト - 3, 6 - ジチアオクタンである。

[0059] ポリチオール化合物は単独でも、2種類以上を混合して用いてもよい。

好ましくは、テトラチアスピロ化合物の二重結合 (末端のアリル基) と前記ポリチオール化合物の S H 基の官能基比が 99 : 1 ~ 50 : 50 の比率となる量で混合することが好ましい。

[0060] 本発明の光学材料用組成物は、得られる樹脂の強度を改善するためポリイソシアネート化合物を重合性化合物として含んでも良い。ポリイソシアネート化合物は分子中に2個以上のイソシアネート基を有する化合物である。特に、光学材料用組成物はポリチオール化合物とともにポリイソシアネート化合物を含むことが好ましい。ポリイソシアネート化合物のイソシアネート基とポリチオール化合物のチオール基とは容易に熱硬化反応して高分子量化し、光学材料の機械的強度が向上しうる。

[0061] ポリイソシアネート化合物は特に制限されず、すべてのポリイソシアネート化合物を包含する。

[0062] ポリイソシアネート化合物の好ましい具体例は、イソホロンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、m - キシリレンジイソシアネート、p - キシリレンジイソシアネート、m - テトラメチルキシリレンジイソシアネート、p - テトラメチルキシリレンジイソシアネート、1, 3 - ビス (イソシアナトメチル) シクロヘキサン、1, 4 - ビス (イソシアナトメチル) シクロヘキサン、ビス (イソシアナトメチル) ノルボルネン、及び 2, 5 - ジイソシアナトメチル - 1, 4 - ジチアンの中から選ばれる少なくとも1種以上の

化合物であり、中でも好ましい化合物は、イソホロンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメレンジイソシアネート、1, 3-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、及びm-キシリレンジイソシアネートであり、特に好ましい化合物は、イソホロンジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート、及び1, 3-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサンである。

[0063] ポリイソシアネート化合物は単独でも、2種類以上を混合して用いてもよい。

光学材料用組成物中に含まれるポリイソシアネート化合物のNCO基に対するポリチオール化合物中のSH基の割合、即ち〔組成物中ポリチオール化合物の合計SH基数／組成物中ポリイソシアネート化合物のNCO基数〕（SH基／NCO基）は、好ましくは1.0～2.5であり、より好ましくは1.25～2.25であり、さらに好ましくは1.5～2.0である。上記割合が1.0を下回ると成型時に黄色く着色する場合があります、2.5を上回ると耐熱性が低下する場合がある。

[0064] 本発明の光学材料用組成物は、屈折率調整のためエピスルフィド化合物を重合性化合物として含んでも良い。本発明で用いられるエピスルフィド化合物は、特に制限されず、すべてのエピスルフィド化合物を包含する。好ましい化合物は、ビス（ β -エピチオプロピル）スルフィド及び、ビス（ β -エピチオプロピルジスルフィド）であり、特に、ビス（ β -エピチオプロピル）スルフィドが好ましい。

[0065] 本発明の光学材料用組成物は得られる光学材料（樹脂）の屈折率を向上するため硫黄を重合性化合物として含んでも良い。好ましくは硫黄とエピスルフィド化合物とを併用することが好ましい。かかる場合は、あらかじめエピスルフィド化合物と硫黄を予備的に反応させておくことが好ましい。

[0066] 硫黄の形状はいかなる形状でもよい。具体的には、硫黄は、微粉硫黄、コロイド硫黄、沈降硫黄、結晶硫黄、昇華硫黄等であるが、好ましくは、粒子の細かい微粉硫黄である。入手方法は特に限定されず、市販品を使用できる

。

[0067] 本発明のテトラチアスピロ化合物は両末端に不飽和二重結合を含む重合性基（例えば、アリル基、ビニル基、（メタ）アクリロイル基など）を有するため、重合反応により硬化し、光学材料（樹脂）が得られる。重合反応としては、光重合反応や熱重合反応などが挙げられる。周辺部材への熱的影響を考慮することなく重合可能である光重合反応（光重合性組成物）の方が好ましい。熱重合と光重合（光線照射による硬化）とを組み合わせてもよい。

[0068] 本発明の光学材料用組成物を重合反応させて光学材料を得るに際して、重合反応を促進するため重合触媒を添加することが好ましい。すなわち、本発明の組成物は前記光学材料用組成物と重合触媒とを含む重合硬化性組成物でありうる。上述した式（１１）～（１３）のいずれかで表される化合物は光重合反応が容易であり、テトラチアスピロ化合物が上記式（１１）～（１３）で表される場合、重合硬化性組成物は容易に光重合可能である。したがって、本発明の一実施形態では、光学材料用組成物と重合触媒とを含む重合硬化性組成物を、紫外線または可視光の照射により硬化させることを特徴とする硬化物の製造方法が提供され、テトラチアスピロ化合物が上記式（１１）～（１３）のいずれかで表される化合物から選択される。なお、式（１４）の化合物も触媒系によっては光重合する可能性があるが、式（１１）～（１３）の化合物に比べて硬化が遅い又は、困難であるおそれがある。

[0069] 光重合反応の場合、本発明の組成物（光学材料用組成物または重合硬化性組成物）を、光線（活性エネルギー線）の照射により硬化させることにより、硬化物としての光学材料（樹脂）が製造される。光線としては組成物の効果が可能であれば特に制限されないが、通常、紫外線、可視光線、放射線、電子線であり、好ましく紫外線または可視光、より好ましくは重合速度が速いことから紫外線である。光線の照射強度は特に制限されないが、通常 $10 \sim 100000 \text{ mW/cm}^2$ である。照射時間は特に制限されないが、通常 $1 \text{ 分} \sim \text{数時間}$ 、例えば $1 \sim 60 \text{ 分}$ である。照射温度は特に制限されず、室温付近で重合可能である。

[0070] 重合触媒としては、特に制限はなく、反応物の種類、重合条件等に合わせ、適宜選択すればよい。光重合の場合、光（好ましくは活性エネルギー線）の照射によりラジカルを発生する化合物（光分解型ラジカル重合開始剤）が好ましく、具体例としては、ベンゾイン誘導体、ベンジル誘導体、ベンゾフェノン誘導体、アセトフェノン誘導体等が挙げられる。その中でも市販品として、ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（チバ・スペシャルティケミカルズの商品名イルガキュア（登録商標）184）、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン（イルガキュア（登録商標）2959）などが好ましく使用される。

[0071] あるいは、光重合反応に用いる重合触媒として、酸化剤と還元剤との共存でラジカル(遊離基)を発生する化合物（レドックス系重合開始剤）を使用することも好ましい。具体例としては、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；過酸化水素、*t*-ブチルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド等の過酸化物等から選択される酸化物と、*L*-アスコルビン酸、亜硫酸水素ナトリウム等から選択される還元性化合物とを組み合わせた系が挙げられる。

あるいは、光重合反応に用いる重合触媒として、可視光などの光の照射によりラジカルを発生する光レドックス触媒も好ましく使用される。具体例としては、ルテニウム(II)ポリピリジル錯体（例えば、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{+}(\text{PF}_6)^{-}$ 触媒など）、イリジウム(III)フェニルピリジル錯体などの遷移金属錯体が挙げられる。

[0072] 熱重合反応の場合、本発明の組成物（光学材料用組成物または重合硬化性組成物）を、加熱によって重合（硬化）させることで硬化物としての光学材料（樹脂）が製造される。

熱重合反応に用いる重合触媒として、加熱によりラジカルを発生する化合物（熱分解型ラジカル重合開始剤）が好ましい。具体例としては、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウムなどの過硫酸塩；過酸化水

素； α -ブチルヒドロパーオキサイドなどの有機過酸化物；2, 2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）二塩酸塩、2, 2'-アゾビス〔2-2（-イミダゾリン-2-イル）プロパン〕二塩酸塩、2, 2'-アゾビス（2-メチルプロピオニトリル）などのアゾ化合物が挙げられる。

[0073] 重合触媒は一種を単独でまたは複数種を混合して使用することができる。

重合触媒の添加量は、組成物の成分、混合比及び重合硬化方法によって変化するため一概には決められないが、通常は光学材料用組成物の合計100質量％に対して、0.0001質量％～10質量％、好ましくは、0.001質量％～5質量％、より好ましくは、0.01質量％～1質量％、最も好ましくは、0.01質量％～0.5質量％である。添加量が10質量％より多いと急速に重合する場合がある。添加量が0.0001質量％より少ないと光学材料用組成物が十分に硬化せず耐熱性が不良となる場合がある。したがって、本発明の好ましい一形態において、光学材料の製造方法は重合触媒を前記光学材料用組成物総量に対して0.0001～10質量％添加し、重合硬化させる工程を含む。

[0074] 本発明の組成物の加熱による重合（硬化）は通常、以下のようにして行われる。即ち、硬化時間は通常1～100時間であり、硬化温度は通常-10℃～140℃である。重合は所定の重合温度で所定時間保持する工程、0.1℃～100℃/hの昇温を行う工程、0.1℃～100℃/hの降温を行う工程によって、又はこれらの工程を組み合わせて行う。なお、硬化時間とは昇温過程等を含めた重合硬化時間をいい、所定の重合(硬化)温度で保持する工程に加えて、所定の重合(硬化)温度へと昇温・冷却工程を含む。

[0075] 重合硬化工程（光重合及び熱重合）は特に限定されないが、金属、セラミック、ガラス、樹脂製の金型を用いた硬化工程であることが好適である。具体的には、組成物の各成分（光学材料組成物の各成分、重合触媒等）を混合する。これらは、全て同一容器内で同時に攪拌下に混合しても、各原料を段階的に添加混合しても、数成分を別々に混合後さらに同一容器内で再混合

しても良い。また、各原料及び副原料はいかなる順序で混合してもかまわない。混合にあたり、設定温度、これに要する時間等は基本的には各成分が十分に混合される条件であれば良い。このようにして得られた光学材料用組成物または重合硬化性組成物はモールド等の型に注型し、加熱や紫外線などの光線の照射によって重合硬化反応が進められた後、型から外される。このようにして、本発明の光学材料用組成物または重合硬化性組成物を硬化した光学材料が得られる。重合反応（硬化工程）は、空气中、又は、窒素等の不活性ガス雰囲気下、減圧下又は加圧下のいずれの雰囲気下でも行うことができる。

[0076] 硬化終了後、得られた光学材料を50～150℃の温度で10分～5時間程度アニール処理を行うことは、本発明の光学材料の歪を除くために好ましい処理である。さらに得られた光学材料に対して、必要に応じてハードコート、反射防止、等の表面処理を行ってもよい。

[0077] 本発明の光学材料を製造する際、光学材料用組成物に紫外線吸収剤、酸化防止剤、密着性改善剤、離型剤等の添加剤を加え、得られる光学材料の実用性をより向上せしめることはもちろん可能である。

[0078] 本発明の組成物（光学材料用組成物・重合硬化性組成物）は、上述のようにして高い屈折率、高い透明性、優れた柔軟性、優れた接着性、光重合硬化性などの少なくとも一つに優れた成形体を与えることができる。このように、上記組成物を硬化して得られる成形体（硬化物）もまた、本発明の1つである。

[0079] 成形体は、例えば、光学材料（部材）、機械部品材料、電気・電子部品材料、自動車部品材料、土木建築材料、成形材料等の他、塗料や接着剤の材料等の各種用途に有用である。中でも、光学材料、例えば、眼鏡レンズ、（デジタル）カメラ用撮像レンズ、光ビーム集光レンズ、光拡散用レンズ等のレンズ、LED用封止材、光学用接着剤、光伝送用接合材料、プリズム、フィルター、回折格子、ウォッチガラス、表示装置用のカバーガラス等の透明ガラスやカバーガラス等の光学用途；LCDや有機ELやPDP等の表示素子

用基板、カラーフィルター用基板、タッチパネル用基板、ディスプレイバックライト、導光板、ディスプレイ保護膜、反射防止フィルム、防曇フィルム等のコーティング剤（コーティング膜）などの表示デバイス用途等が好適である。上記光学材料としては、特に、光学用接着剤、プリズム、コーティング剤であることが好適である。

実施例

[0080] 以下、実施例を示して本発明について更に具体的に説明する。ただし、本発明は以下の実施例に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において任意に変更して実施することができる。

[0081] <評価>

1. 屈折率の評価

化合物及び光学材料の屈折率及びアッペ数は、アッペ屈折率計（アタゴ社製NAR-1T SOLID）にて測定した。屈折率は、21℃、589nm（d線）で測定した値であり、アッペ数は、656nm（C線）、486nm（F線）、及びd線で測定した屈折率から算出した値である。なお、化合物（モノマー）はいずれも液体またはシロップ状であり、液体状態で屈折率およびアッペ数を測定した。

2. 選択率

^1H NMR分析により目的化合物の選択率を算出した。

3. 化合物の同定

400MHz核磁気共鳴分光装置（ ^1H 及び ^{13}C NMR）（JEOL社製ECS-400SS）。

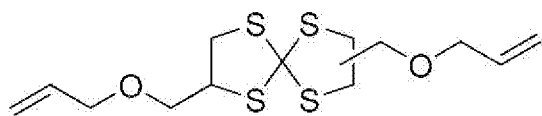
[0082] <テトラチアスピロ化合物の製造>

1. 反応物の変化例

（実施例1-1）

化合物111 2, 7-及び2, 8-ビス（アリルオキシメチル）-1, 4, 6, 9-テトラチオスピロ[4.4]ノナン（異性体混合物）の合成

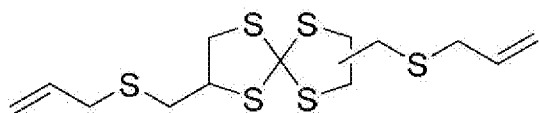
[化8]



[0083] 100 mLナスフラスコ中の4-(アリルオキシメチル)-1,3-ジチオラン-2-チオン(413 mg, 2 mmol)に乾燥ジクロロメタン(20 mL)を加え溶解し、そこへヨウ化亜鉛(32 mg, 0.1 mmol)を加えた後、氷浴で0℃に冷却して撹拌を開始した。この反応液に、乾燥ジクロロメタン(20 mL)に溶解した2-アリルオキシメチルチラン(260 mg, 2 mmol)を1時間かけて滴下し、氷浴をはずして25℃に昇温した後12時間撹拌した。次に反応混合物をエバポレーターで溶媒留去し、残渣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=10:1)で精製後、25℃で24時間真空乾燥して無色透明液体の化合物111を収率94%(633 mg)で得た。なお、化合物111は¹H及び¹³C NMR分析にて同定した。¹H及び¹³C NMRデータを図1に示す。化合物111の収率は表1の通りである。

[0084] (実施例1-2)

化合物112 2,7-及び2,8-ビス(アリルチオメチル)-1,4,6,9-テトラチオスピロ[4.4]ノナン(異性体混合物)の合成
[化9]



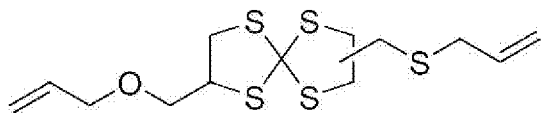
[0085] 200 mLナスフラスコ中の4-(アリルチオメチル)-1,3-ジチオラン-2-チオン(1.11 g, 5 mmol)に乾燥ジクロロメタン(50 mL)を加え溶解し、そこへヨウ化亜鉛(80 mg, 0.25 mmol)を

加えた後、氷浴で0℃に冷却して攪拌を開始した。この反応液に、乾燥ジクロロメタン（50 mL）に溶解した2-アリルチオメチルチイラン（731 mg, 5 mmol）を2時間かけて滴下し、氷浴をはずして25℃に昇温した後12時間攪拌した。次に反応混合物をエバポレーターで溶媒留去し、残渣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＝10：1）で精製後、25℃で24時間真空乾燥して無色透明液体の化合物112を収率92%（1.69 g）で得た。なお、化合物112は¹H及び¹³C NMR分析にて同定した。¹H及び¹³C NMRデータを図2に示す。化合物112の収率は表1の通りである。

[0086] （実施例1-3）

化合物113 2-アリルオキシメチル-7-アリルチオメチル-及び2-アリルオキシメチル-8-アリルチオメチル-1,4,6,9-テトラチオスピロ[4.4]ノナン（異性体混合物）の合成

[化10]



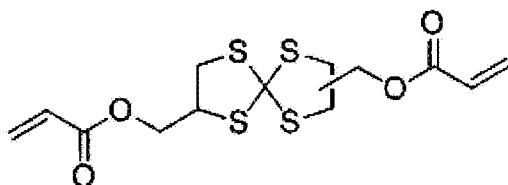
[0087] 100 mLナスフラスコ中の4-(アリルオキシメチル)-1,3-ジチオラン-2-チオン（413 mg, 2 mmol）に乾燥ジクロロエタン（20 mL）を加え溶解し、そこへヨウ化亜鉛（32 mg, 0.1 mmol）を加えた後、氷浴で0℃に冷却して攪拌を開始した。この反応液に、乾燥ジクロロエタン（20 mL）に溶解した2-アリルチオメチルチイラン（293 mg, 2 mmol）を1時間かけて滴下し、氷浴をはずして25℃に昇温した後12時間攪拌した。次に反応混合物をエバポレーターで溶媒留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサン／酢酸エチル＝10：1）で精製後、25℃で24時間真空乾燥して無色透明液体の化合物113を収率83%（584 mg）で得た。なお、化合物113は¹H及び¹³C NMR

R 分析にて同定した。 ^1H 及び ^{13}C NMR データを図 3 に示す。化合物 1 1 3 の収率は表 1 の通りである。

[0088] (実施例 1 - 4)

化合物 1 4 1 2, 7 - 及び 2, 8 - ビス (アクリロイルオキシメチル) - 1, 4, 6, 9 - テトラチオスピロ [4. 4] ノナン (異性体混合物) の合成

[化11]



[0089] 200 mL ナスフラスコ中の 4 - (アクリロイルオキシメチル) - 1, 3 - ジチオラン - 2 - チオン (881 mg, 4 mmol) に乾燥ジクロロエタン (40 mL) を加え溶解し、そこへヨウ化亜鉛 (64 mg, 0.2 mmol) を加えた後、氷浴で 0℃ に冷却して攪拌を開始した。この反応液に、乾燥ジクロロエタン (40 mL) に溶解した 2 - アクリロイルオキシメチルチラン (577 mg, 4 mmol) を 2 時間かけて滴下し、氷浴をはずして 25℃ に昇温した後 12 時間攪拌した。次に反応混合物をエバポレーターで溶媒留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ジクロロメタン) で精製後、25℃ で 24 時間真空乾燥して無色透明オイル状の化合物 1 4 1 を収率 88% (1.28 g) で得た。なお、化合物 1 4 1 は ^1H 及び ^{13}C NMR 分析にて同定した。 ^1H 及び ^{13}C NMR データを図 4 に示す。化合物 1 4 1 の収率は表 1 の通りである。

[0090]

[表1]

表1

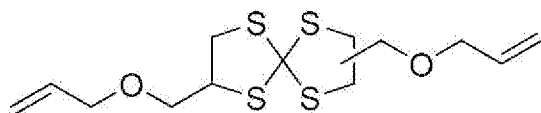
例		触媒 (mol%)	溶媒	屈折率	収率(%)	
					スピロ環 化合物	副生物 (重合体)
実施例1-1	化合物111	ZnI ₂ (5)	CH ₂ Cl ₂	1.582	94	6
実施例1-2	化合物112	ZnI ₂ (5)	CH ₂ Cl ₂	1.643	92	8
実施例1-3	化合物113	ZnI ₂ (5)	C ₂ H ₄ Cl ₂	1.615	83	17
実施例1-4	化合物141	ZnI ₂ (5)	CH ₂ Cl ₂	1.591	88	12

[0091] 表1から、式(A)のトリチオカーボネート化合物と式(B)のエピスルフィド化合物とを式(C)の亜鉛化合物触媒の存在下で反応させるという簡便な方法により、多様なテトラチアスピロ化合物が得られることが確認される。しかも、本発明の製造方法では、副生成物の生成が抑制され、目的とするスピロ環化合物が高収率(高い選択性)で得られたことがわかる。また、本発明のテトラチアスピロ化合物が高屈折率及び高アッペ数を有することが確認される。

[0092] 2. 反応条件の変化例

(実施例2-1)

化合物111 2, 7-及び2, 8-ビス(アリルオキシメチル)-1, 4, 6, 9-テトラチオスピロ[4. 4]ノナン(異性体混合物)の合成
[化12]



[0093] 10 mLナスフラスコ中の4-(アリルオキシメチル)-1, 3-ジチオラン-2-チオン(20.6 mg, 0.1 mmol)に乾燥ジクロロメタン(1 mL)を加え溶解し、そこへヨウ化亜鉛(0.02 mmol; 0.2当量; 20 mol%)を加えた後、氷浴で0℃に冷却して攪拌を開始した。この反応液に、乾燥ジクロロメタン(1 mL)に溶解した2-アリルオキシメチ

ルチラン（13.0 mg, 0.1 mmol）を1時間かけて滴下し、氷浴をはずして25℃に昇温した後12時間攪拌した。次に反応混合物を¹H NMR分析して目的物と副生成物の生成比（収率）を算出した。化合物111の収率は表2の通りである。

[0094] （実施例2-2）

ヨウ化亜鉛の添加量を0.005 mmol（0.05当量；5モル%）に変更したことを除き実施例2-1と同様にして化合物111と副生成物の生成比（収率）を算出した。化合物111の収率は表2の通りである。

[0095] （実施例2-3）

溶媒として乾燥ジクロロメタンに代えて乾燥クロロベンゼンを使用したことを除き実施例2-2と同様にして化合物111と副生成物の生成比（収率）を算出した。化合物111の収率は表2の通りである。

[0096] （実施例2-4）

ヨウ化亜鉛を塩化亜鉛に変更したことを除き実施例2-1と同様にして化合物111と副生成物の生成比（収率）を算出した。化合物111の収率は表2の通りである。

[0097] （実施例2-5）

ヨウ化亜鉛をZn(Ntf)₂に変更したことを除き実施例2-1と同様にして化合物111と副生成物の生成比（収率）を算出した。化合物111の収率は表2の通りである。

[0098] （比較例2-1）

ヨウ化亜鉛をZn(OTf)₂に変更したことを除き実施例2-1と同様にして化合物111と副生成物の生成比（収率）を算出した。化合物111の収率は表2の通りである。

[0099] （比較例2-2）

ヨウ化亜鉛をヨウ化銅（CuI）に変更したことを除き実施例2-1と同様にして化合物111と副生成物の生成比（収率）を算出した。化合物111の収率は表2の通りである。

[0100] (比較例 2-3)

ヨウ化亜鉛を塩化銅 (CuCl_2) に変更したことを除き実施例 2-1 と同様に化合物 111 と副生成物の生成比 (収率) を算出した。化合物 111 の収率は表 2 の通りである。

[0101] (比較例 2-4)

ヨウ化亜鉛を三フッ化ホウ素錯体である $\text{BF}_3\text{-Et}_2\text{O}$ に変更したことを除き実施例 2-1 と同様に化合物 111 と副生成物の生成比 (収率) を算出した。化合物 111 の収率は表 2 の通りである。

[0102] (比較例 2-5)

ヨウ化亜鉛をテトラフッ化ホウ素錯体である $\text{HBF}_4\text{-Et}_2\text{O}$ に変更したことを除き実施例 2-1 と同様に化合物 111 と副生成物の生成比 (収率) を算出した。化合物 111 の収率は表 2 の通りである。

[0103] [表2]

表2

例		触媒(mol%)	溶媒	収率(%)	
				スピロ環化合物	副生物(重合体)
実施例2-1	化合物111	ZnI_2 (20)	CH_2Cl_2	94	6
実施例2-2	化合物111	ZnI_2 (5)	CH_2Cl_2	94	6
実施例2-3	化合物111	ZnI_2 (5)	PhCl	90	10
実施例2-4	化合物111	ZnCl_2 (20)	CH_2Cl_2	90	10
実施例2-5	化合物111	$\text{Zn}(\text{NTf}_2)_2$ (20)	CH_2Cl_2	93	7
比較例2-1	化合物111	$\text{Zn}(\text{OTf})_2$ (20)	CH_2Cl_2	29	22
比較例2-2	化合物111	CuI (20)	CH_2Cl_2	1	18
比較例2-3	化合物111	CuCl_2 (20)	CH_2Cl_2	5	91
比較例2-4	化合物111	$\text{BF}_3\text{-Et}_2\text{O}$ (20)	CH_2Cl_2	67	30
比較例2-5	化合物111	$\text{HBF}_4\text{-Et}_2\text{O}$ (20)	CH_2Cl_2	68	32

[0104] 表 2 から、亜鉛化合物触媒を用いた本発明の製造方法を用いた実施例 2-1 ~ 2-5 では、簡便な方法により、副生成物の生成が抑制され、目的とするスピロ環化合物が高収率 (高い選択性) で得られることが確認される。

一方、触媒の配位子として酸素原子配位子を用いた場合 (比較例 2-1)、亜鉛以外の金属の錯体触媒を用いた場合 (比較例 2-2, 2-3)、フッ化ホウ素錯体 (比較例 2-4, 2-5) を用いた場合には、副生成物の生成

量が多く、目的とするスピロ環化合物の選択性に劣ることが確認された。

表2から、スピロ環化合物としてヨウ化亜鉛（ ZnI_2 ）を用いた場合には、使用量を0.05当量（5モル%）まで低下させた場合であっても、高い選択性を維持し得ることがわかる。

[0105] <光学材料の製造>

（実施例3-1）

1. 光学材料用組成物の調製

上記実施例1-1で得たテトラチアスピロ化合物（化合物111）について、ポリチオール化合物としての4-メルカプトメチルー1,8-ジメルカプト-3,6-ジチアオクタンを、前記テトラチアスピロ化合物の二重結合（末端のアリル基）と前記ポリチオール化合物のSH基の官能基比が1:1になるように混合し、光学材料用組成物を調製した。

[0106] 2. 重合硬化性組成物の調製

当該組成物にさらにラジカル重合開始剤としてのイルガキュア184（BASF社製）を1wt%添加し、溶解させて、重合硬化性組成物を得た。

[0107] 3. 重合硬化

得られた重合硬化性組成物を0.5mm厚になるように2枚のガラス板で挟み、メタルハライドランプ（30mW/cm²、波長：200～400nm、アイグラフィックス社製）で片面5分間ずつ、計10分間紫外線照射を行い、重合硬化させ、光学材料を得た。結果を表2に示す。

[0108] （実施例3-2）

化合物111に代えて化合物141を用いたこと以外は、上記実施例3-1と同様にして重合硬化性組成物を得、重合硬化処理を行ったが、硬化しなかった。

[0109] [表3]

表3

例	モノマー化合物	屈折率(d線)	アッベ数(d線)
実施例3-1	化合物111	1.639	37
実施例3-2	化合物141	硬化せず	

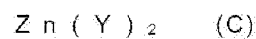
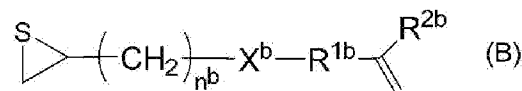
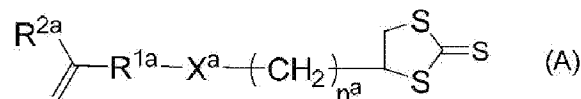
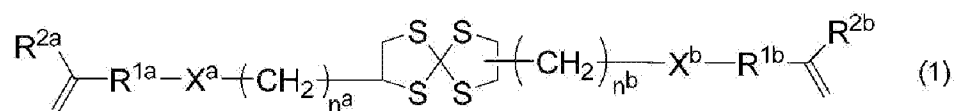
[0110] 表3から、本発明のテトラチアスピロ化合物を用いて製造した光学材料が高屈折率及び高アッベ数を有することが確認される。しかも、化合物111は光分解型ラジカル重合開始剤を用いて紫外線により光重合可能であることが確認される。これに対して、化合物141は紫外線により硬化しなかった。なお、化合物141は熱硬化及び光塩基発生剤を用いた光重合反応が可能である。

請求の範囲

[請求項1] 下記式（１）で表されるテトラチアスピロ化合物の製造方法であって、

下記式（Ａ）で表されるトリチオカーボネート化合物と下記式（Ｂ）で表されるエピスルフィド化合物とを下記式（Ｃ）で表される亜鉛化合物触媒の存在下で反応させることを含む、製造方法：

[化13]



（式（１）、式（Ａ）及び（Ｂ）中、

X^a 及び X^b はそれぞれ独立して、 O または S を表し、

R^{1a} は、 $-\text{CO}-$ 、 $-(\text{CO}-\text{O})_q-$ 、 $-(\text{CH}_2)_p-$ 、または $-(\text{CH}_2)_r-\text{Ar}-(\text{CH}_2)_p-$ からなる群から選択され、

R^{1b} は、 $-\text{CO}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_p-$ 、 $-(\text{O}-\text{CO})_q-$ 、または $-(\text{CH}_2)_p-\text{Ar}-(\text{CH}_2)_r-$ からなる群から選択され、

Ar は、場合により炭素数 1～4 のアルキル、塩素、臭素、ヨウ素、炭素数 1～4 のアルキルチオ、及びシアノからなる群からそれぞれ独立して選択される 1～4 個の置換基で置換されていてもよいフェニレンを表し、

p は、0～4 の整数を表し、

q は、0 または 1 の整数を表し、

r は、0～4 の整数を表し、

R^{2a} 及び R^{2b} はそれぞれ独立して、水素原子または炭素数 1 ～ 3 のアルキルからなる群から選択され、

n^a 及び n^b はそれぞれ独立して、1 ～ 3 の整数を表し；

式 (C) 中、

Y は、ハロゲン原子または NTf_2 からなる群から選択され、

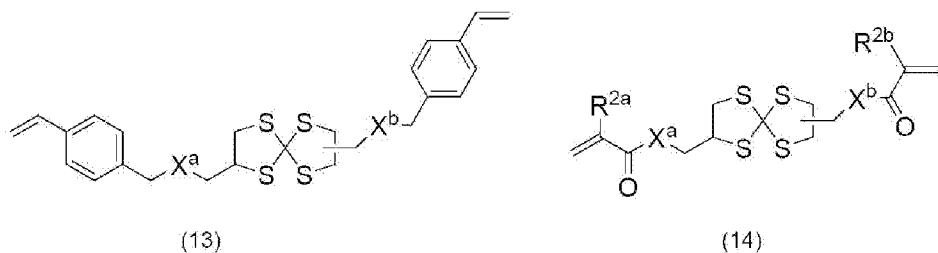
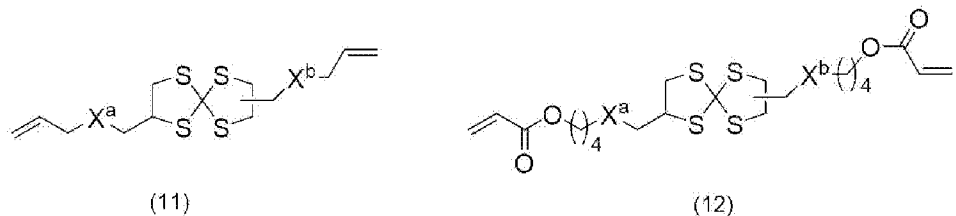
Tf は、トリフルオロメチルスルホニルを表す。）

[請求項2] Y がハロゲン原子である、請求項 1 に記載の製造方法。

[請求項3] 前記亜鉛化合物触媒は ZnI_2 を含む、請求項 1 または 2 に記載の製造方法。

[請求項4] 前記テトラチアスピロ化合物は下記式 (11) ～ (14) のいずれかで表される、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の製造方法。

[化14]

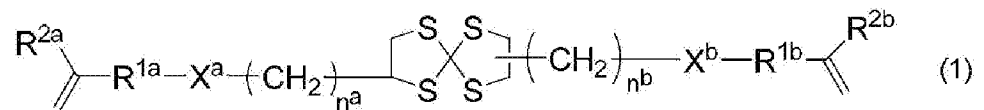


(式中、 X^a 及び X^b ならびに R^{2a} 及び R^{2b} は前記式 (1) と同義である。)

[請求項5] X^a 及び X^b はいずれも S である、請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項6] 下記式 (1) で表されるテトラチアスピロ化合物：

[化15]



(式中、

 X^a 及び X^b はそれぞれ独立して、O または S を表し、 R^{1a} は、 ---CO--- 、 $\text{---(CO---O)}_q \text{---(CH}_2)_p \text{---}$ 、または $\text{---(CH}_2)_r \text{---Ar---(CH}_2)_p \text{---}$ からなる群から選択され、 R^{1b} は、 ---CO--- 、 $\text{---(CH}_2)_p \text{---(O---CO)}_q \text{---}$ 、または $\text{---(CH}_2)_p \text{---Ar---(CH}_2)_r \text{---}$ からなる群から選択され、

Ar は、場合により炭素数 1～4 のアルキル、塩素、臭素、ヨウ素、炭素数 1～4 のアルキルチオ、及びシアノからなる群からそれぞれ独立して選択される 1～4 個の置換基で置換されていてもよいフェニレンを表し、

p は、0～4 の整数を表し、

q は、0 または 1 の整数を表し、

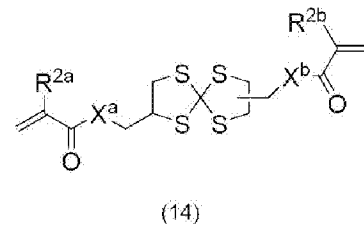
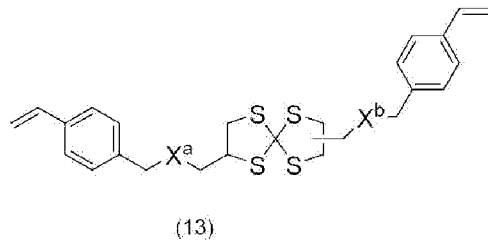
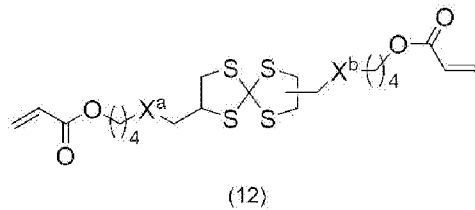
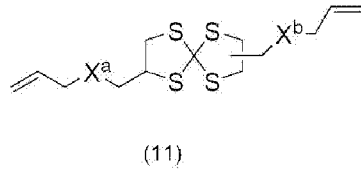
r は、0～4 の整数を表し、

 R^{2a} 及び R^{2b} はそれぞれ独立して、水素原子または炭素数 1～3 のアルキルからなる群から選択され、 n^a 及び n^b はそれぞれ独立して、1～3 の整数を表す。)

[請求項7]

下記式 (11)～(14) のいずれかで表される、請求項 6 に記載の化合物。

[化16]



(式中、 X^a 及び X^b ならびに R^{2a} 及び R^{2b} は前記式 (1) と同義である。)

[請求項8] X^a 及び X^b はいずれも S である、請求項 6 または 7 に記載の化合物。

[請求項9] 請求項 6 ～ 8 のいずれか一項に記載のテトラチアスピロ化合物と、ポリチオール化合物とを含む、光学材料用組成物。

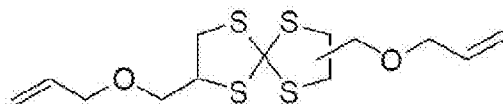
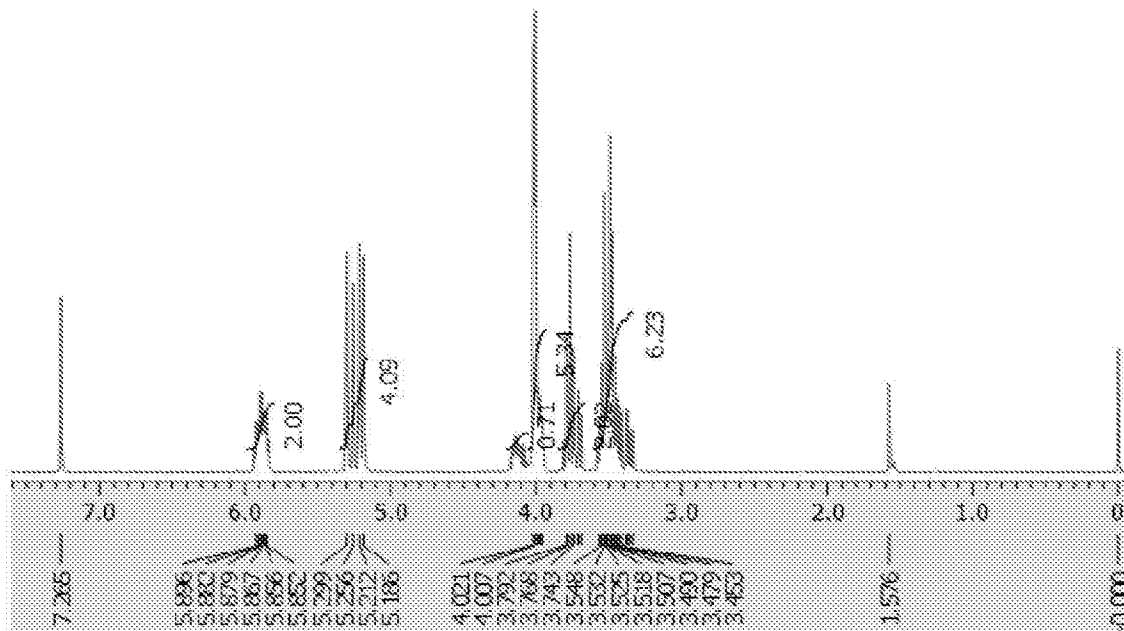
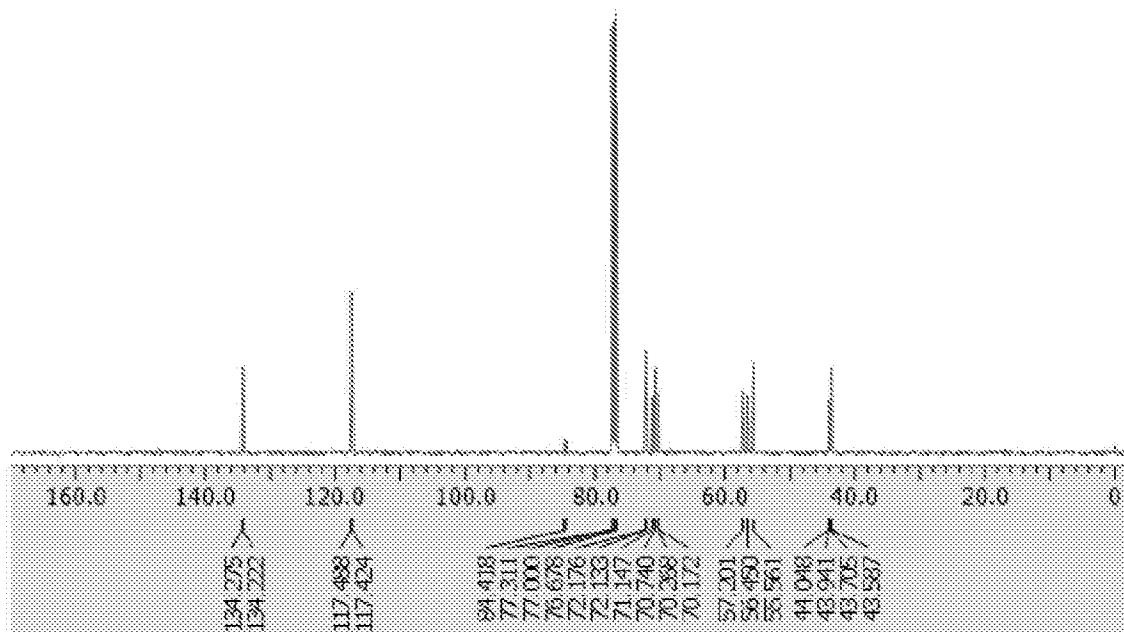
[請求項10] テトラチアスピロ化合物が上記式 (11) ～ (13) のいずれかで表される化合物から選択される、請求項 9 に記載の光学材料用組成物。

[請求項11] 請求項 10 に記載の光学材料用組成物と重合触媒とを含む重合硬化性組成物を、紫外線または可視光の照射により硬化させることを特徴とする硬化物の製造方法。

[請求項12] 請求項 9 または 10 に記載の光学材料用組成物と重合触媒とを含む重合硬化性組成物を硬化した光学材料。

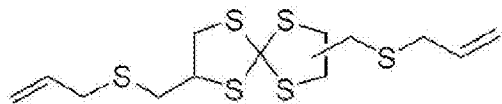
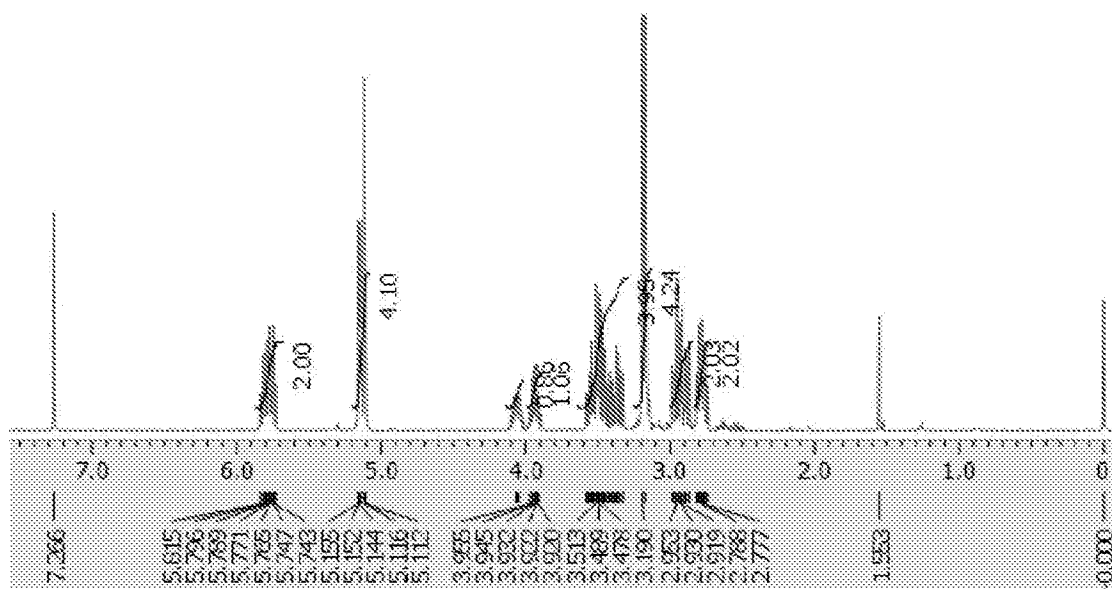
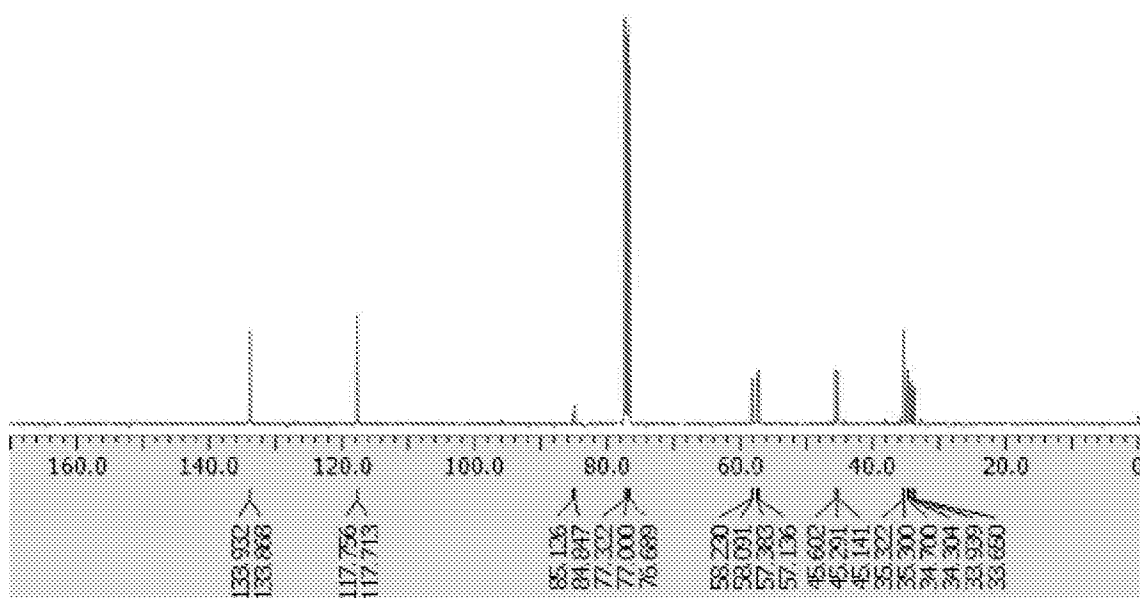
[図1]

1, 2, 7-及び 2, 8-ビス(アリルオキシメチル)-1, 4, 6, 9-テトラチアスピロ[4.4]ノナン

 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C)

[図2]

2, 2, 7-及び 2, 8-ビス(アリルチオメチル)-1, 4, 6, 9-テトラチアスピロ[4.4]ノナン

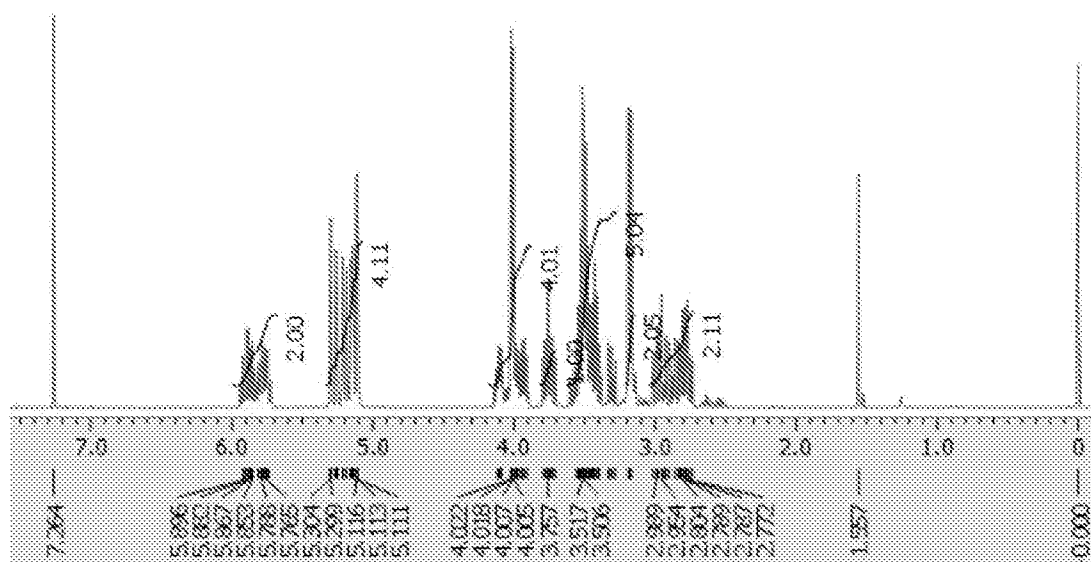
 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C)

[図3]

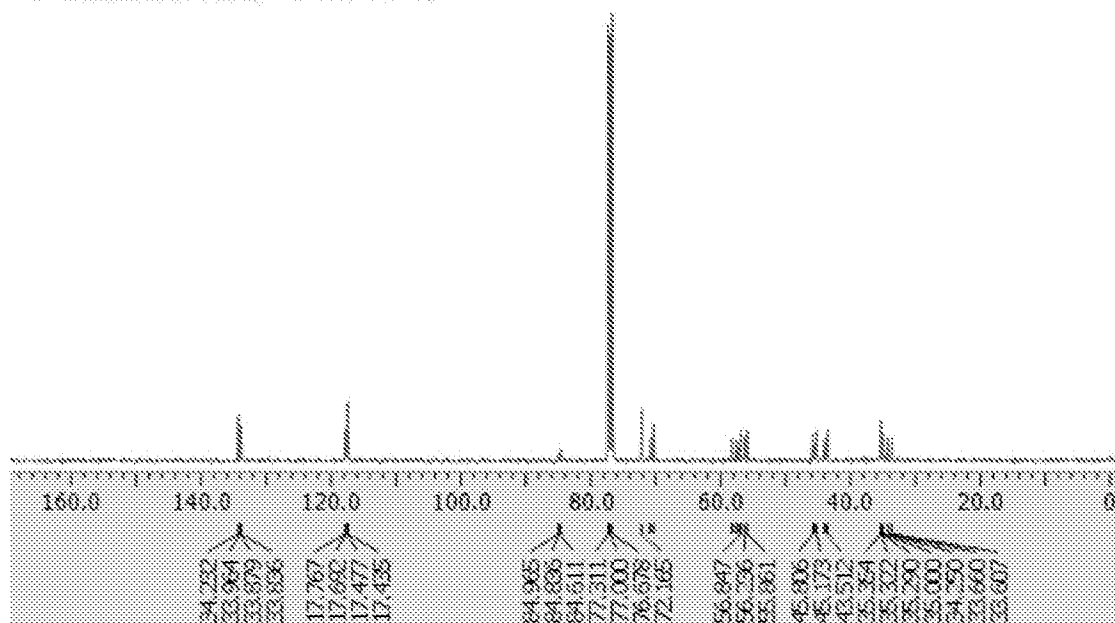
3, 2-アリルオキシメチル-7-アリルチオメチル-及び2-アリルオキシメチル-8-アリルチオメチル-1,4,6,9-テトラチアスピロ[4.4]ノナン



^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C)

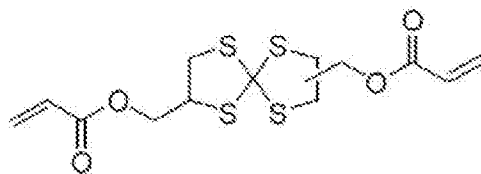
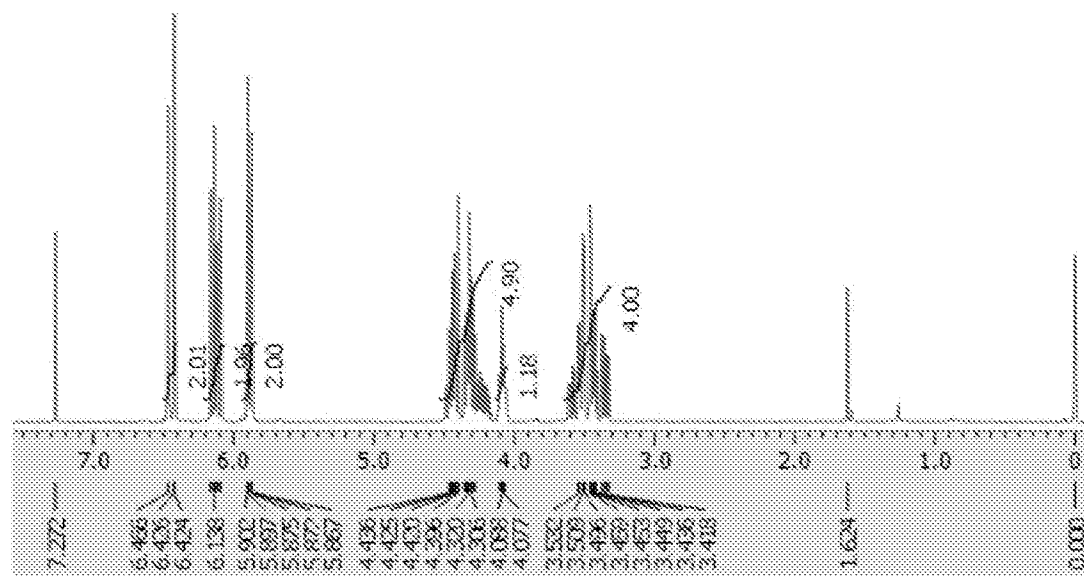
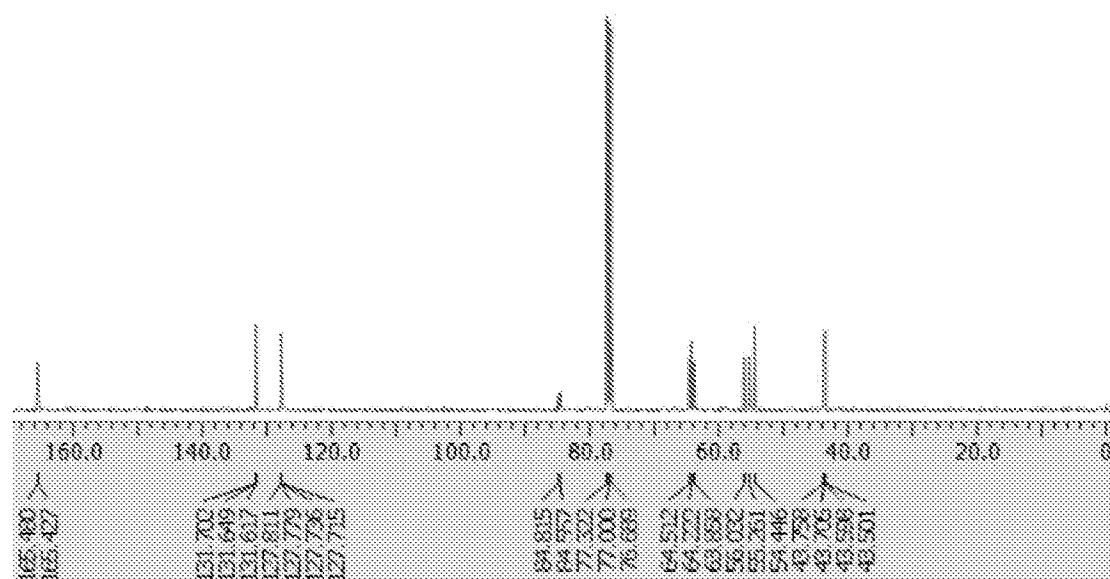


^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C)



[図4]

2,2,7-及び2,8-ビス(アクリルオキシメチル)-1,4,6,9-テトラチアスピロ[4.4]ノナレ

 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/015094

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D495/10(2006.01)i, B01J27/08(2006.01)i, B01J27/10(2006.01)i, B01J31/12(2006.01)i, C08F12/30(2006.01)i, C08F16/30(2006.01)i, C08F20/38(2006.01)i, C08F28/04(2006.01)i, G02B1/04(2006.01)i, G02C7/00(2006.01)i,
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D495/10, B01J27/08, B01J27/10, B01J31/12, C08F12/30, C08F16/30,
C08F20/38, C08F28/04, G02B1/04, G02C7/00, C07B61/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2017 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2006-511569 A (Essilor International Compagnie Generale d'Optique), 06 April 2006 (06.04.2006), example 16 & US 2008/0103230 A1 example 16 & WO 2004/056879 A2 & EP 1581561 A2 & KR 10-2005-0085852 A & CN 1753899 A	6-12 1-5
X Y	JP 2011-148719 A (JSR Corp.), 04 August 2011 (04.08.2011), compound 12 (Family: none)	6-12 1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 June 2017 (05.06.17)Date of mailing of the international search report
20 June 2017 (20.06.17)Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/015094

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2004-323702 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 18 November 2004 (18.11.2004), example 2 (Family: none)	1-5
Y	JP 1-278529 A (Cemedine Co., Ltd.), 08 November 1989 (08.11.1989), claims; page 3, upper left column to upper right column (Family: none)	1-5
A	OREMUS, V. et al, 1,3-Oxathiolane synthesis: spirocyclic 1,3-oxathiolanes from the Lewis acid-catalyzed reaction of cyclic trithiocarbonates and oxiranes, Helvetica Chimica Acta, 1991, Vol.74, No.7, pp.1500-1510	1-5
A	US 3124596 A (UNION CARBIDE CORP.), 10 March 1964 (10.03.1964), example 8 (Family: none)	1-5
A	US 3359248 A (THIOKOL CHEMICAL CORP.), 19 December 1967 (19.12.1967), column 1 (Family: none)	1-5
A	ORTIZ, R. A. et al, Synthesis of glycerol- derived diallyl spiroorthocarbonates and the study of their antishrinking properties in acrylic dental resins, Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2013, Vol.24, No.8, pp.2077-2084	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/015094

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
(International Patent Classification (IPC))

C07B61/00(2006.01)n

(According to International Patent Classification (IPC) or to both national
classification and IPC)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/015094

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
See extra sheet.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/015094

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

Document 1: P 2006-511569 A (Essilor International Compagnie Generale d'Optique), 06 April 2006 (06.04.2006)

Claims are classified into the following two inventions.

(Invention 1) claims 1-5

Since claims 1-5 have a special technical feature that is "a method for producing a tetrathiaspiro compound represented by formula (1), which comprises causing a reaction between a trithiocarbonate compound represented by formula (A) and an episulfide compound represented by formula (B) in the presence of a zinc compound catalyst represented by formula (C)", claims 1-5 are placed in invention group 1.

(Invention 2) claims 6-12

Claims 6-12 and claims 1-5 placed in invention group 1 have a common technical feature that is a tetrathiaspiro compound represented by formula (1).

However, the above-said technical feature cannot be considered to be a special technical feature, since the technical feature does not make a contribution over the prior art in the light of the contents disclosed in the document 1.

Further, there is no other same or corresponding special technical feature between these inventions.

Further, claims 6-12 are not dependent on claims 1-5.

In addition, claims 6-12 have no relationship such that these claims are substantially same as or equivalent to any claim classified into Invention 1.

Consequently, claims 6-12 cannot be classified into Invention 1, and are classified into Invention 2.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C07D495/10(2006.01)i, B01J27/08(2006.01)i, B01J27/10(2006.01)i, B01J31/12(2006.01)i, C08F12/30(2006.01)i, C08F16/30(2006.01)i, C08F20/38(2006.01)i, C08F28/04(2006.01)i, G02B1/04(2006.01)i, G02C7/00(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C07D495/10, B01J27/08, B01J27/10, B01J31/12, C08F12/30, C08F16/30, C08F20/38, C08F28/04, G02B1/04, G02C7/00, C07B61/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2006-511569 A (エシロール アテルナジオナール カンパニー ジェネラーレ デ オプティック) 2006.04.06, 例 16 & US 2008/0103230 A1 ; 例 16 & WO 2004/056879 A2 & EP 1581561 A2 & KR 10-2005-0085852 A & CN 1753899 A	6-12 1-5
X Y	JP 2011-148719 A (J S R株式会社) 2011.08.04, 化合物 12 (ファミリーなし)	6-12 1-5

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 05.06.2017	国際調査報告の発送日 20.06.2017
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 安藤 倫世 電話番号 03-3581-1101 内線 3492

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2004-323702 A (日立化成工業株式会社) 2004. 11. 18, 実施例 2 (ファミリーなし)	1-5
Y	JP 1-278529 A (セメダイン株式会社) 1989. 11. 08, 特許請求の範囲、3 頁左上欄ー右上欄 (ファミリーなし)	1-5
A	OREMUS, V. et al, 1,3-Oxathiolane synthesis: spirocyclic 1,3-oxathiolanes from the Lewis acid-catalyzed reaction of cyclic trithiocarbonates and oxiranes, Helvetica Chimica Acta, 1991, Vol. 74, No. 7, pp. 1500-1510	1-5
A	US 3124596 A (UNION CARBIDE CORPORATION) 1964. 03. 10, 実施例 8 (ファミリーなし)	1-5
A	US 3359248 A (THIOKOL CHEMICAL CORPORATION) 1967. 12. 19, 第 1 欄 (ファミリーなし)	1-5
A	ORTIZ, R. A. et al, Synthesis of glycerol-derived diallyl spiroorthocarbonates and the study of their antishrinking properties in acrylic dental resins, Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2013, Vol. 24, No. 8, pp. 2077-2084	1-12

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（P C T 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってP C T 規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。
特別ページ参照。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

〈第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見〉

文献 1： JP 2006-511569 A（エシロール アテルナジオナール カンパニー ジェネラーレ デ オプティック） 2006.04.06

請求の範囲は、以下の 2 つの発明に区分される。

（発明 1）請求項 1－5

請求項 1－5 は、「式（A）で表されるトリチオカーボネート化合物と式（B）で表されるエピスルフィド化合物とを式（C）で表される亜鉛化合物触媒の存在下で反応させることを含む、式（1）で表されるテトラチアスピロ化合物の製造方法」という特別な技術的特徴を有しているので、発明 1 に区分する。

（発明 2）請求項 6－12

請求項 6－12 は、発明 1 に区分された請求項 1－5 と、式（1）で表されるテトラチアスピロ化合物という共通の技術的特徴を有している。しかしながら、当該技術的特徴は、文献 1 の開示内容に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、当該技術的特徴は、特別な技術的特徴であるとはいえない。

また、これらの発明の間には、他に同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しない。

さらに、請求項 6－12 は、請求項 1－5 の従属請求項ではない。また、請求項 6－12 は、発明 1 に区分されたいずれの請求項に対しても実質同一又はそれに準ずる関係にはない。

したがって、請求項 6－12 は発明 1 に区分できず、発明 2 に区分する。