

(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
2015年9月17日(17.09.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/137173 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 22/10 (2006.01) C08G 61/00 (2006.01)
C07C 69/743 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/056017
- (22) 国際出願日: 2015年2月24日(24.02.2015)
- (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 2014-048153 2014年3月11日(11.03.2014) JP
- (71) 出願人: デクセリアルズ株式会社 (DEXERIALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1410032 東京都品川区大崎一丁目11番2号 ゲートシティ大崎イーストタワー8階 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 北爪 宏治 (KITADUME, Koji); 〒1410032 東京都品川区大崎一丁目11番2号 ゲートシティ大崎イーストタワー8F デクセリアルズ株式会社内 Tokyo (JP). 千葉 寛人 (CHIBA, Hiroto); 〒1410032 東京都品川区大崎一丁目11番2号 ゲートシティ大崎イーストタワー8F デクセリアルズ株式会社内 Tokyo (JP). 阿部 哲也 (ABE, Tetsuya); 〒1410032 東京都品川区大崎一丁目11番2号

ゲートシティ大崎イーストタワー8F デクセリアルズ株式会社内 Tokyo (JP). 須永 友康 (SUNAGA, Tomoyasu); 〒1410032 東京都品川区大崎一丁目11番2号 ゲートシティ大崎イーストタワー8F デクセリアルズ株式会社内 Tokyo (JP). 遠藤 剛 (ENDO, Takeshi); 〒2200006 神奈川県横浜市西区宮ヶ谷54-13 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 杉村 憲司 (SUGIMURA, Kenji); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目2番1号 霞が関コモンゲート西館36階 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, 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

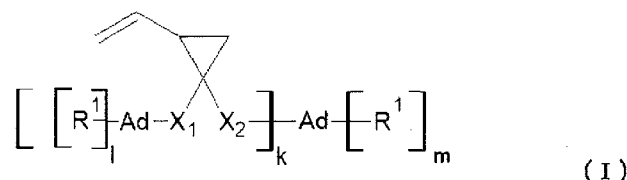
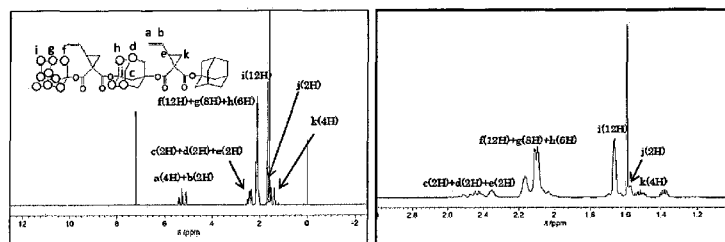
[続葉有]

(54) Title: VINYL CYCLOPROPANE, MONOMER COMPOSITION, POLYMER, POLYMER COMPOSITION, AND ARTICLE

(54) 発明の名称: ビニルシクロプロパン、モノマー組成物、ポリマー、ポリマー組成物、及び物品

[図7]

FIG. 7



(57) Abstract: Provided are a vinylcyclopropane, which exhibits volume expansibility during homopolymerization and which can improve solubility in solvents, a monomer composition that contains the vinylcyclopropane, a polymer that is a polymer of the vinylcyclopropane, a polymer composition that contains the polymer, and an article obtained by curing the monomer composition. The vinylcyclopropane is characterized by being represented by general formula (I).

(57) 要約: 単独重合時において体積膨張性を示し、且つ、溶媒への溶解性を向上させることができるビニルシクロプロパン、該ビニルシクロプロパンを含むモノマー組成物、前記ビニルシクロプロパンの重合体であるポリマー、該ポリマーを含むポリマー組成物、及び前記モノマー組成物を硬化させてなる物品の提供。ビニルシクロプロパンは、下記一般式 (I) で表されることを特徴とする。



WO 2015/137173 A1



ロシア (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:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

ビニルシクロプロパン、モノマー組成物、ポリマー、ポリマー組成物、及び物品

関連出願へのクロスリファレンス

[0001] 本出願は、日本国特許出願2014-048153号（2014年3月1日出願）の優先権を主張するものであり、当該出願の開示全体を、ここに参照のために取り込む。

技術分野

[0002] 本発明は、ビニルシクロプロパン、モノマー組成物、ポリマー、ポリマー組成物、及び物品に関し、特に、ビニルシクロプロパン、該ビニルシクロプロパンを含むモノマー組成物、前記ビニルシクロプロパンの重合体であるポリマー、該ポリマーを含むポリマー組成物、及び前記モノマー組成物を硬化させてなる物品に関する。

背景技術

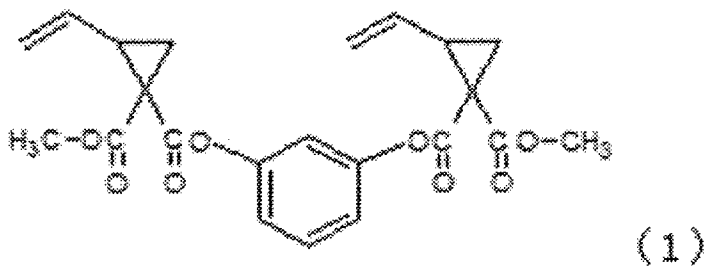
[0003] 従来、接着材料として、ビニルモノマー（アクリル材料等）、熱硬化性樹脂（エポキシ樹脂、フェノール樹脂等）が使用されている。

しかしながら、これらのビニルモノマー、熱硬化性樹脂は、重合の際に体積収縮が生じるため、内部応力が残存して、クラックが発生し、さらに、接着力が低下するという問題がある。

[0004] 斯かる問題を解決するために、接着材料として、環状モノマーを用いることが検討されている。環状モノマーは、同等の分子量のビニルモノマーと比較し、重合収縮性が低いことが知られている。斯かる環状モノマーとしては、例えば、ビニルシクロプロパン、ビニルオキシラン、4-メチレン-1,3-ジオキサラン、環状ケテンアセタール、ベンゾシクロブテン、スピロオルトカーボネート、スピロオルトエステル、ビニルシクロプロパン環状アセタール、環状アリルスルフィド、環状ビニルスルホン、などが知られている。

[0005] 前記環状モノマーの中でも、特に、ビニルシクロプロパンが、注目されている。例えば、多官能のビニルシクロプロパンモノマー（下記構造式（１））の重合体（ホモポリマー、コポリマー）を歯科用材料として用いる技術が検討されている（例えば、特許文献１参照）。特許文献１では、ビニルモノマーとしてのウレタンジメタクリレートと多官能のビニルシクロプロパンとしてのビス（ビニルシクロプロパン）との共重合体が、ウレタンジメタクリレートとドデカンジオールジメタクリレートとの共重合体及びウレタンジメタクリレートと１，１－ビス（フェノキシカルボニル）－２－ビニルシクロプロパンとの共重合体よりも、機械的特性及び重合収縮性が改善されることが、開示されている。

[0006] [化１]



[0007] しかしながら、ビニルモノマー（アクリル材料等）系材料の重合収縮性は著しく大きいため、ビニルモノマー（アクリル材料等）系材料に、特許文献１に記載の多官能のビニルシクロプロパンモノマーを共重合させた場合、重合収縮を十分に抑制できないという問題があり、体積膨張性が大きいモノマーである程有益であると考えられる。

[0008] また、多官能のビニルシクロプロパンとして、下記構造式（２）～（４）で表わされる化合物が知られている（例えば、非特許文献１、２参照）。

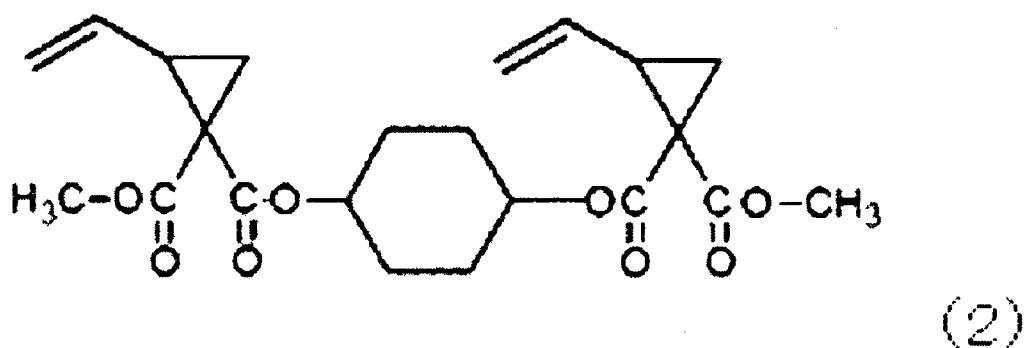
下記構造式（２）で表わされる化合物（単独重合時における体積変化：－２．８％）及び下記構造式（４）で表わされる化合物（単独重合時における体積変化：－３．８％）は、嵩高い置換基で置換されており、下記構造式（３）で表わされる化合物（単独重合時における体積変化：－７．０％）と比

べて、重合収縮性が低くなる。

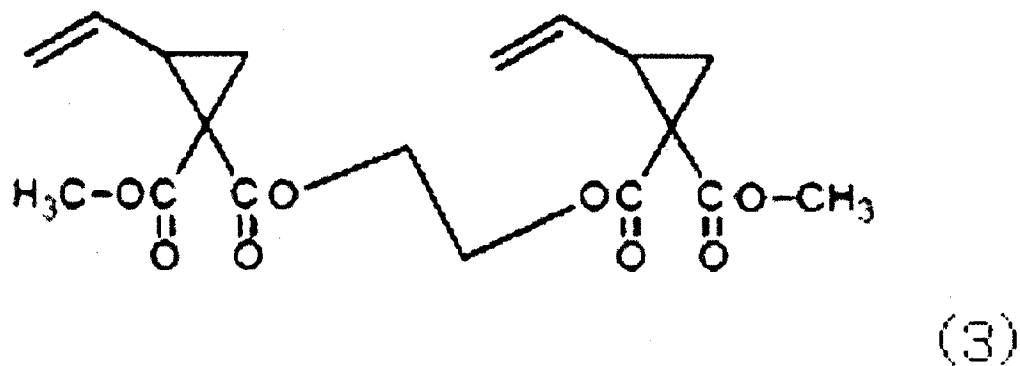
しかしながら、これらの下記構造式（２）で表わされる化合物及び下記構造式（４）で表わされる化合物は、単独重合時において体積膨張性を示さないという問題がある。

これまでに、多官能構造であって、比較的大きな膨張性を示すビニルシクロプロパンは公知ではない。

[0009] [化2]

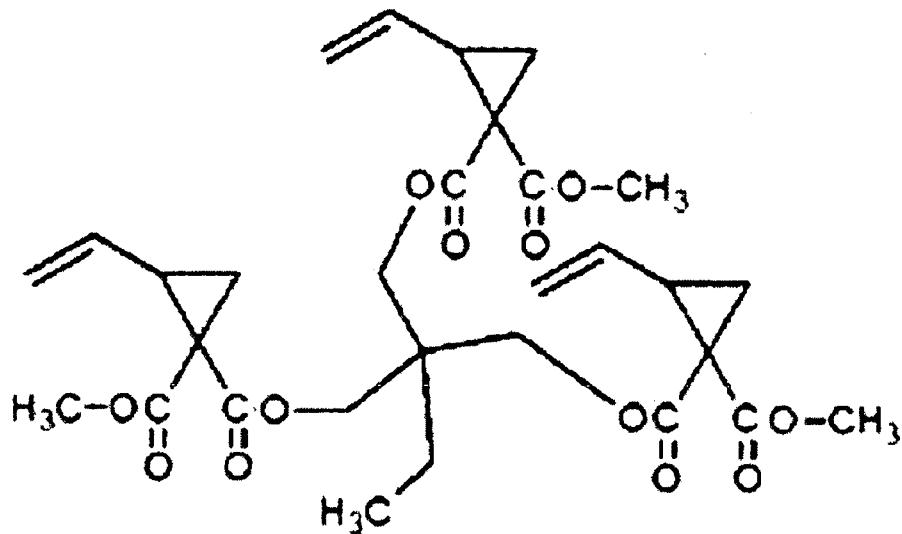


[0010] [化3]



[0011]

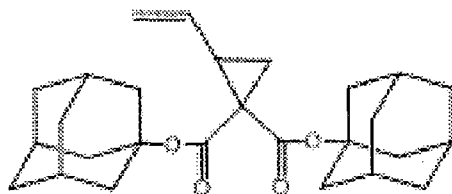
[化4]



(4)

[0012] さらに、嵩高い置換基を有する単官能ビニルシクロプロパンであって、体積膨張性の優れる化合物として、下記構造式(5)で表わされるアダマンチル基を有する単官能ビニルシクロプロパンが知られている(例えば、非特許文献3参照)。

[0013] [化5]



(5)

[0014] しかしながら、前記構造式(5)で表わされる化合物は、アセトン等の溶剤に溶解しにくいことが課題である。よって、重合体を得るために、製造上、煩雑な工程が必要となり、モノマーの利便性の点で、不利であるという問題がある。

[0015] さらに、嵩高い置換基としての脂環式化合物を導入した単官能ビニルシクロプロパンが知られており、環員数を増減した検証がなされている(例えば、特許文献2、3参照)。

特許文献2、3に記載されたモノマーは、重合収縮性が改善されるものの、単独重合時において体積膨張性を示さないという問題がある。

- [0016] 以上のように、単独重合時において体積膨張性を示し、機械的特性が維持され、且つ、製造上利便性の高い化合物は未だ開発されておらず、その開発が強く求められている。

先行技術文献

特許文献

- [0017] 特許文献1：特開平10-45661号公報
特許文献2：特開2010-260945号公報
特許文献3：特開2010-260946号公報

非特許文献

- [0018] 非特許文献1：N. Moszner etc., Journal of Applied Polymer Science, 1999, 72, 1775-1782
非特許文献2：N. Moszner etc., Macromol. Rapid Commun., 1997, 18, 775-780
非特許文献3：Ueda et al., Macromolecules, 27, 5543 (1994)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

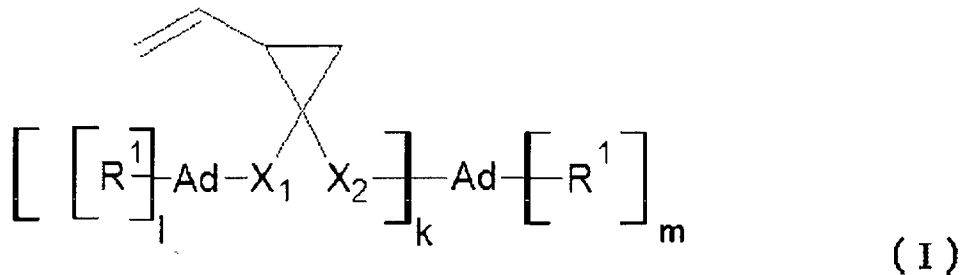
- [0019] 本発明は、従来における前記諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、単独重合時において体積膨張性を示し、且つ、溶媒への溶解性が向上したビニルシクロプロパン、該ビニルシクロプロパンを含むモノマー組成物、前記ビニルシクロプロパンの重合体であるポリマー、該ポリマーを含むポリマー組成物、及び前記モノマー組成物を硬化させてなる物品を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0020] 前記課題を解決するための手段としては以下の通りである。即ち、

<1> 下記一般式(1)で表されることを特徴とするビニルシクロプロパンである。

[化6]



[前記一般式(1)中、

R¹は、-H、-OH、-NH₂、-NO₂、-COOR、-CN、=O、-OCOCH=CH₂、-OCO(CH₃)C=CH₂、ハロゲン、炭素数が1~20のアルキレン基、炭素数が3~20のシクロアルキレン基若しくは炭素数が6~14のアリーレン基、又は、O、S、N若しくはNHにより介在される、炭素数が1~20のアルキレン基、炭素数が3~20のシクロアルキレン基若しくは炭素数が6~14のアリーレン基を表し、

X₁は、CO、CO-O、O-CO、CO-S、S-CO、CO-NR、NR-CO、O、S、SO₂、又は単結合を表し、

X₂は、CO、CO-O、O-CO、CO-S、S-CO、CO-NR、NR-CO、O、S、SO₂、又は単結合を表し、

R¹、X₁及びX₂において、Rは、H、炭素数が1~6のアルキル基、炭素数が3~6のシクロアルキレン基、炭素数が6~14のアリール基、又は炭素数が6~14のヘテロ環基を表し、

kは、2~4のいずれかの整数を表し、

lは、1~9のいずれかの整数を表し、

mは、1~8のいずれかの整数を表し、

Adは、アダマンチル基を表す。]

該<1>に記載のビニルシクロプロパンにおいて、前記一般式(1)で表

される化合物は、単独重合時において体積膨張性を示し、且つ、溶媒への溶解性を向上させることができる。

<2> 前記 X_1 及び X_2 が、エステルである前記<1>に記載のビニルシクロプロパンである。

<3> 前記 k が2である前記<1>から<2>のいずれかに記載のビニルシクロプロパンである。

<4> 前記<1>から<3>のいずれかに記載のビニルシクロプロパンを含むことを特徴とするモノマー組成物である。

<5> 前記<1>から<3>のいずれかに記載のビニルシクロプロパンの重合体であることを特徴とするポリマーである。

<6> 前記ビニルシクロプロパンのモノマー体積に対する体積変化が、+5.0%以上である前記<5>に記載のポリマーである。

<7> 前記重合体が、前記ビニルシクロプロパンと該ビニルシクロプロパン以外の重合性化合物との共重合体である前記<5>に記載のポリマーである。

<8> 前記<5>から<7>のいずれかに記載のポリマーを含むことを特徴とするポリマー組成物である。

<9> 前記<4>に記載のモノマー組成物を硬化させてなることを特徴とする物品である。

発明の効果

[0021] 本発明によれば、従来における前記諸問題を解決し、前記目的を達成することができ、単独重合時において体積膨張性を示し、且つ、溶媒への溶解性を向上させることができるビニルシクロプロパン、該ビニルシクロプロパンを含むモノマー組成物、前記ビニルシクロプロパンの重合体であるポリマー、該ポリマーを含むポリマー組成物、及び前記モノマー組成物を硬化させてなる物品を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]図1は、実施例1におけるO-アダマンチルマロン酸 ($Ad-COOH$)

) の¹H-NMRチャートである。

[図2]図2は、実施例1におけるO-アダマンチルマロン酸 (Ad-COOH) の¹³C-NMRチャートである。

[図3]図3は、実施例1におけるO-アダマンチルマロン酸 (Ad-COOH) の液体クロマトグラフィー/質量分析法 (LC-MS) チャートである。

[図4]図4は、実施例1における1, 3-ビス [(1-アダマンチルオキシ) カルボニルオキシ] アダマンタン (Ad3) の¹H-NMRチャートである。

[図5]図5は、実施例1における1, 3-ビス [(1-アダマンチルオキシ) カルボニルオキシ] アダマンタン (Ad3) の¹³C-NMRチャートである。

[図6]図6は、実施例1における1, 3-ビス [(1-アダマンチルオキシ) カルボニルオキシ] アダマンタン (Ad3) のLC-MSチャートである。

[図7]図7は、実施例1における1, 3-ビス [(1-アダマンチルオキシカルボニル-2-ビニルシクロプロパン-1-イル) カルボニルオキシ] アダマンタン (Ad-MVCP) の¹H-NMRチャートである。

[図8]図8は、実施例1における1, 3-ビス [(1-アダマンチルオキシカルボニル-2-ビニルシクロプロパン-1-イル) カルボニルオキシ] アダマンタン (Ad-MVCP) の¹³C-NMRチャートである。

[図9]図9は、実施例1における1, 3-ビス [(1-アダマンチルオキシカルボニル-2-ビニルシクロプロパン-1-イル) カルボニルオキシ] アダマンタン (Ad-MVCP) のフーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) チャートである。

[図10]図10は、実施例1における1, 3-ビス [(1-アダマンチルオキシカルボニル-2-ビニルシクロプロパン-1-イル) カルボニルオキシ] アダマンタン (Ad-MVCP) のLC-MSチャートである。

[図11]図11は、実施例1における1, 3-ビス [(1-アダマンチルオキシカルボニル-2-ビニルシクロプロパン-1-イル) カルボニルオキシ] アダマンタン (Ad-MVCP) のモノマーと、得られたモノマーを構成成分とする重合体の交差分極マジックアングルスピンング法 (CP-MAS)

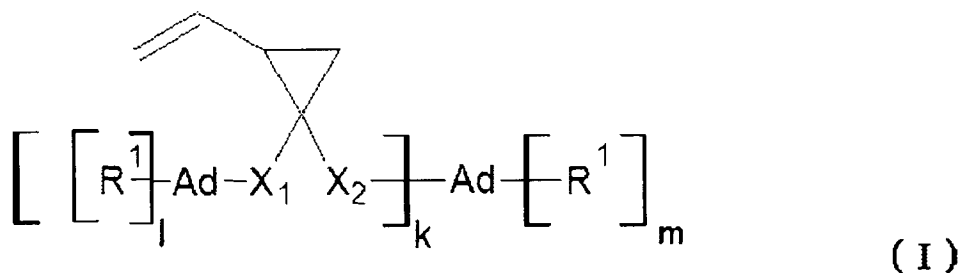
チャートである。

発明を実施するための形態

[0023] (ビニルシクロプロパン)

本発明のビニルシクロプロパンは、下記一般式 (I) で表される化合物である。

[化7]



[0024] 前記一般式 (I) 中の R^1 、 X_1 、 X_2 、 k 、 l 、 m 、 Ad を以下説明する。

[0025] $\langle R^1 \rangle$

前記 R^1 としては、 $-H$ 、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-NO_2$ 、 $-COOR$ 、 $-CN$ 、 $=O$ 、 $-OCOCH=CH_2$ 、 $-OCO(CH_3)C=CH_2$ 、ハロゲン、炭素数が 1～20 のアルキレン基、炭素数が 3～20 のシクロアルキレン基若しくは炭素数が 6～14 のアリーレン基、又は、 O 、 S 、 N 若しくは NH により介在される、炭素数が 1～20 のアルキレン基、炭素数が 3～20 のシクロアルキレン基若しくは炭素数が 6～14 のアリーレン基である限り、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。 R が、 H 、炭素数が 1～6 のアルキル基、炭素数が 3～6 のシクロアルキレン基、炭素数が 6～14 のアリール基、又は炭素数が 6～14 のヘテロ環基であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

[0026] $\langle X_1 \rangle$

前記 X_1 としては、 CO 、 $CO-O$ 、 $O-CO$ 、 $CO-S$ 、 $S-CO$ 、 $CO-NR$ 、 $NR-CO$ 、 O 、 S 、 SO_2 、又は単結合を表し、 R が、 H 、炭素数が 1～6 のアルキル基、炭素数が 3～6 のシクロアルキレン基、炭素数が 6～14 のアリール基、又は炭素数が 6～14 のヘテロ環基であれば、特に制

限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

これらの中でも、エステル（ $\text{CO}-\text{O}$ 、 $\text{O}-\text{CO}$ ）が好ましい。

[0027] $\langle \text{X}_2 \rangle$

前記 X_2 としては、 CO 、 $\text{CO}-\text{O}$ 、 $\text{O}-\text{CO}$ 、 $\text{CO}-\text{S}$ 、 $\text{S}-\text{CO}$ 、 $\text{CO}-\text{NR}$ 、 $\text{NR}-\text{CO}$ 、 O 、 S 、 SO_2 、又は単結合を表し、 R が、 H 、炭素数が 1～6 のアルキル基、炭素数が 3～6 のシクロアルキレン基、炭素数が 6～14 のアリール基、又は炭素数が 6～14 のヘテロ環基であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

これらの中でも、エステル（ $\text{CO}-\text{O}$ 、 $\text{O}-\text{CO}$ ）が好ましい。

[0028] $\langle k \rangle$

前記 k としては、2～4 のいずれかの整数である限り、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、2 が好ましい。

前記 k が、1 であると、溶媒に対する溶解性が低く、前記 k が 2 以上であると溶解性の点で有利である。しかし、 k が 4 を超えると合成上、煩雑な工程が必要となる。

[0029] $\langle l \rangle$

前記 l としては、1～9 のいずれかの整数である限り、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

[0030] $\langle m \rangle$

前記 m としては、1～8 のいずれかの整数である限り、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

[0031] $\langle \text{Ad} \rangle$

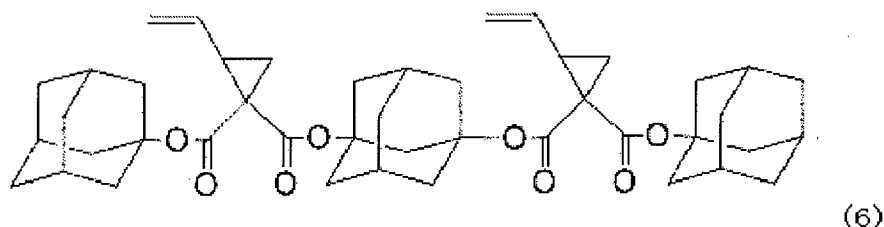
前記 Ad は、アダマンチル基を表わす。前記アダマンチル基は、アダマンタンの官能基である。

本発明のビニルシクロプロパンは、アダマンチル基が導入されているため、重合条件に左右されにくく、高転化率で開環重合がおこるという利点がある。

[0032] 前記ビニルシクロプロパンの具体例としては、前記一般式（1）で表され

る化合物である限り、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、1, 3-ビス〔(1-アダマンチルオキシカルボニル-2-ビニルシクロプロパン-1-イル)カルボニルオキシ〕アダマンタン (Ad-MVCP) (下記構造式(6)で表される化合物)、1, 3, 5-トリス〔(1-アダマンチルオキシカルボニル-2-ビニルシクロプロパン-1-イル)カルボニルオキシ〕アダマンタン、1, 3, 5, 7-テトラ〔(1-アダマンチルオキシカルボニル-2-ビニルシクロプロパン-1-イル)カルボニルオキシ〕アダマンタン、などが挙げられる。

[0033] [化8]



[0034] (モノマー組成物)

本発明のモノマー組成物は、少なくとも、前記ビニルシクロプロパンを含み、さらに、必要に応じて、その他の成分を含む。

[0035] <その他の成分>

前記その他の成分としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ビニルシクロプロパン以外の重合性化合物、溶媒、重合開始剤、フィラー、安定剤、UV吸収剤、難燃剤、可塑剤、染料、顔料、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0036] ービニルシクロプロパン以外の重合性化合物ー

前記ビニルシクロプロパン以外の重合性化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ビニル系化合物、ジエン系化合物、非ビニル系化合物、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0037] ーービニル系化合物ー

前記ビニル系化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸フルフリル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸プロピル、メタクリル酸メシチル、2-(メトキシメチル)アクリル酸、2-(エトキシメチル)アクリル酸、2-(ヒドロキシメチル)アクリル酸、N-エチルアクリルアミド、N,N'-ジメタクリルアミド、N-(2-ヒドロキシエチル)アクリルアミド、N-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)アクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、N-(2-ヒドロキシエチル)メタクリルアミド、N-ビニルピロリドン、アリルエーテル、ビスフェノール-A-ジ(メタ)アクリレート、ビス-GMA(メタクリル酸とビスフェノール-A-ジグリシジルエーテルとの付加生成物)、UDMA(メタクリル酸2-ヒドロキシエチルと2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートとの付加生成物)、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリトリールテトラ(メタ)アクリレート、ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,10-デカンジオールジ(メタ)アクリレート、1,12-ドデカンジオールジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジメタクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌル酸又はアクリル酸エステル、9,9-ビス[4-(2-アクリロイルエトキシ)フェニル]フルオレン、N-(2-ヒドロキシエチル)アクリルアミド、エチレン、スチレン、塩化ビニル、ブタジエン、酢酸ビニル、アリルアルコール、アリルアミン臭化アリル、塩化アリル、アリルエーテル、硫化アリル、アリシン、二硫化アリル、アリルイソチオシアネート、アリルアルコール、アリルアミン、臭化アリル、塩化アリル、アリルエーテル、硫化アリル、アリシン、二硫化アリル、アリルイソチオシアネート、

などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0038] ―ジエン系化合物―

前記ジエン系化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、天然ゴム（NR）、イソプレングム（IR）、ブタジエンゴム（BR）、スチレンブタジエンゴム（SBR）、クロロプレングム（CR）、アクリルニトリルブタジエンゴム（ABR）、ブタジエン系ラテックス、アクリロニトリルブタジエンスチレン樹脂（ABS樹脂）、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0039] ―溶媒―

前記溶媒としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、低級アルコール、芳香族炭化水素、脂環式炭化水素、脂肪族炭化水素、エステル類、ケトン類、アミド類、エーテル類、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

これらの中でも、芳香族炭化水素が、転化率が良好である点で、好ましい。

[0040] ―重合開始剤―

前記重合開始剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、アゾ系化合物、有機過酸化物、光開始剤などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0041] ―アゾ系化合物―

前記アゾ系化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、アゾビス（イソブチロニトリル）（AIBN）、アゾビス（4-シアノ吉草酸）、などが挙げられる。

[0042] ―有機過酸化物―

前記有機過酸化物としては、特に制限はなく、目的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、過酸化ジラウロイル、tert-

ブチルパーオキシド、ベンゾピナコール、2,2'-ジアルキルベンゾピナコール、などが挙げられる。

[0043] ー光開始剤ー

前記光開始剤としては、UVもしくは可視領域光に適している限り、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ベンゾインエーテル、ジアルキルベンゼンケタール、ジアルコキシアセトフェノン、アシルもしくはビスアシルホスフィンオキシド、 α -ジケトン（例えば、9,10-フェナントラキノン）、ジアセチル、フリル、アニシル、4,4'-ジクロロベンジル、4,4'-ジアルコキシベンジル、カンファークイノン、などが挙げられる。

[0044] 前記重合開始剤は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。例えば、重合反応を促進するために、有機過酸化物（例えば、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル）、 α -ジケトン（例えば、カンファークイノン）、及び芳香族アミン（例えば、N,N'-ジメチル-p-トルイジン、N,N'-ジヒドロキシエチル-p-トルイジン、p-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステルまたはその誘導体）を組み合わせる用いることが好ましい。また、必要に応じて、還元剤（例えば、アスコルビン酸、バルツレート、スルフィン酸）を併用してもよい。

[0045] ーフィラーー

前記フィラーは、機械的特性を改良するためのものである。

前記フィラーとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、無機粒子フィラー（例えば、酸化物をベースにした非晶質球状物質）、微細フィラー（例えば、熱分解シリカ、沈降シリカ）、マクロまたはミニフィラー（例えば、0.01 μm ~5 μm の平均粒子サイズを有する石英粉末、ガラスセラミック粉末、またはガラス粉末）、X線不透過性フィラー（例えば、三フッ化イッテルビウム）、ガラス繊維、ポリアミド繊維、炭素繊維、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0046] ー安定剤ー

前記安定剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ヒドロキノン（HQ）；ヒドロキノンモノメチルエーテル（HQME）；4-tert-ブチルカテコール（TBC）；アデカスタブルA62、アデカスタブルA67（以上、株式会社ADEKA製）等のヒンダードアミン系光安定剤；チヌビン765、チヌビン144、チヌビン770、チヌビン622（以上、BASFジャパン株式会社製）等のヒンダードアミン系光安定剤；チヌビンB75、チヌビンPUR866（以上、BASFジャパン株式会社製）等のブレンド系光安定剤；などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0047] ーUV吸収剤ー

前記UV吸収剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ベンゾフェノン系UV吸収剤；ベンゾトリアゾール系UV吸収剤；トリアジン系UV吸収剤；シアノアクリレート系UV吸収剤；チヌビン213、チヌビン234、チヌビン326、チヌビン571等（以上、BASFジャパン株式会社製）；アデカスタブルA29、アデカスタブルA31、LA31RG、LA31G、LA-32、LA36、LA36RG、LA-46、1413、LA-F70等（以上、アデカ・アーガス化学株式会社製）；などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0048] ーその他の成分ー

前記その他の成分としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、難燃剤、可塑剤、染料、顔料、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0049] （ポリマー）

本発明のポリマーは、本発明のビニルシクロプロパンの重合体である。

[0050] <重合体>

前記重合体としては、前記ビニルシクロプロパンの単独重合体（ホモポリ

マー)、前記ビニルシクロプロパンと該ビニルシクロプロパン以外の重合性化合物との共重合体(コポリマー)のいずれであってもよい。

本発明のポリマーが前記ビニルシクロプロパンと該ビニルシクロプロパン以外の重合性化合物との共重合体(コポリマー)である場合において、前記ビニルシクロプロパン以外の重合性化合物は、前述したものと同様である。

[0051] <モノマー体積に対する体積変化>

前記モノマー体積に対する体積変化は、ポリマーの構成成分であるモノマー体積に対するポリマーの体積変化であり、重合前のモノマーの25℃における密度(モノマー密度)と、重合後のポリマーの25℃における密度(ポリマー密度)をそれぞれ測定し、下記式により求めたものである。

$$\left((\text{モノマー密度}) - (\text{ポリマー密度}) \right) / (\text{モノマー密度}) \times 100 (\%)$$

得られた体積変化(%)の値が正の値であれば、重合に伴い体積膨張が生じる(重合において体積膨張性を示す)。一方、得られた体積変化(%)の値が負の値であれば、重合に伴い体積収縮が生じる(重合において体積収縮性を示す)。

前記ポリマーが前記ビニルシクロプロパンの単独重合体(ホモポリマー)である場合における前記モノマー体積に対する体積変化としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、+5.0%以上が好ましい。

前記モノマーの体積に対する体積変化が、+5.0%未満であると、前記ポリマーが共重合体(コポリマー)である場合に体積収縮が大きいことがある。一方、前記モノマーの体積に対する体積変化が、前記より好ましい範囲内又は前記特に好ましい範囲内であると、前記ビニルシクロプロパンとビニル系化合物等のような体積収縮性の高い重合性化合物とを共重合することにより、体積変化率を所望の範囲に調整することが容易となる点で有利である。

[0052] (ポリマー組成物)

本発明のポリマー組成物は、少なくとも、本発明のポリマーを含み、さらに、必要に応じて、その他の成分を含む。

[0053] <その他の成分>

前記その他の成分としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ビニルシクロプロパン以外の重合性化合物、溶媒、重合開始剤、フィラー、安定剤、UV吸収剤、難燃剤、可塑剤、染料、顔料、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0054] (物品)

本発明の物品は、本発明のモノマー組成物を硬化させて得られるものである。

前記物品としては、本発明のモノマー組成物を硬化させて得られるものである限り、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、光学材料、成形材料、複合材料、注型材料、封止材料、医用材料、歯科材料、記録材料、セメント、塗料、接着剤、ホログラム光記録媒体の材料、などが挙げられる。

[0055] <硬化>

前記硬化としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、熱硬化、光硬化、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0056] ー熱硬化ー

前記熱硬化における加熱温度としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、60℃～180℃が好ましい。前記加熱温度が、60℃未満であると、転化率が低いことがあり、180℃を超えると、徐々に熱分解が生じうる。前記熱硬化における加熱時間としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

実施例

[0057] 次に、実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発

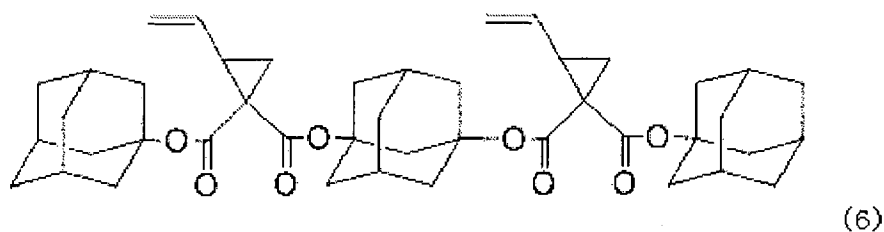
明は下記実施例に制限されるものではない。

[0058] (実施例 1)

<1, 3-ビス [(1-アダマンチルオキシカルボニル-2-ビニルシクロプロパン-1-イル) カルボニルオキシ] アダマンタン (Ad-MVCP) の合成>

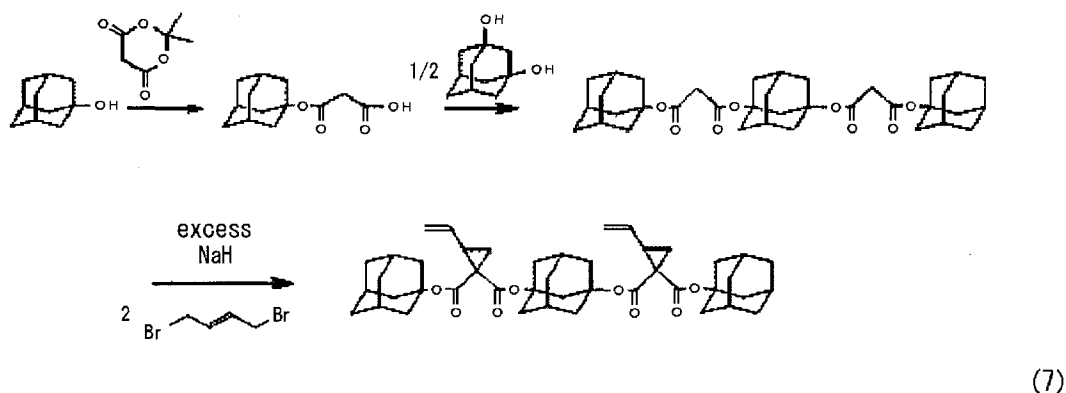
下記構造式 (6) で表わされる化合物を、以下の反応スキームに示すように、第一段階反応、第二段階反応、及び第三段階反応を経て製造した。

[0059] [化9]



[0060] <<反応スキーム>>

[化10]



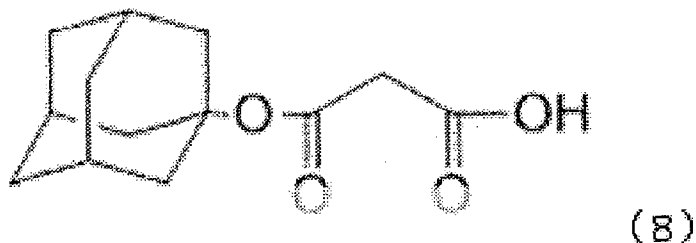
[0061] 以下、第一段階反応、第二段階反応、及び第三段階反応を説明する。

<<第一段階反応 (1-アダマンチルマロン酸 (Ad-COOH) の合成)>>

主管に三方コックを取り付けたジムロート冷却管を備え、側管をラバーセプタムキャップで封をし、内部に攪拌子を入れた二口フラスコ (100 mL) をヒートガンで加熱しながら、真空ポンプで脱気乾燥を行い器具表面に付着している水分を完全に除去した。その後、窒素を封入したガス捕集袋 (ま

たは風船)を三方コックに繋ぎ、反応器内に窒素を導入した。その後、側管から、1-アダマンタノール9.14 g (60 mmol)と、メルドラム酸8.65 g (60 mmol)を投入した。その際、一時的に開封状態となるため、窒素を導入したガス捕集袋を押して窒素を流しながら投入し空気の混入を防いだ。投入後、再びラバーセプタムで密封し、トルエン(脱水)60 mLを加え、スターラーで攪拌を行いながらオイルバスを120℃まで昇温した。トルエンの還流が確認できた時点から4時間保持し反応を行った。反応後は室温まで冷却し、抽出を行うため分液ロートに移した。そこへ炭酸水素ナトリウム飽和水溶液600 mLを加え、分液操作を行った。分液後、生成物はNa塩となるため水層側に存在する。この水層を1 Nの塩酸900 mLに滴下した。生成物のNa塩を塩酸へ投入することで末端をカルボン酸ナトリウム塩からカルボン酸にした。この際、炭酸ガスが発生するため、ガスの発生が落ち着くまで1時間ほど静置する。この溶液は1500 mLと大容量になるため、500 mLずつ分液ロートに移しジクロロメタン200 mLで3回抽出を行い、有機層を三角フラスコに回収した。得られた有機層1200 mLは硫酸マグネシウム(無水)で30分間乾燥し、ろ過後、エバポレーターで溶媒を留去した。その後、真空ポンプを用いて溶媒を完全に留去、冷蔵庫で冷却することで白色固体として生成物(1-アダマンチルマロン酸(Ad-COOH); 下記構造式(8)で表わされる化合物)を得た。生成物はNMR(図1及び2)、液体クロマトグラフィー/質量分析法(LC/MS)(図3)で構造を評価し、LC/MSの面積比より純度を求めた(収率93.7%、純度100.0%)。

[0062] [化11]

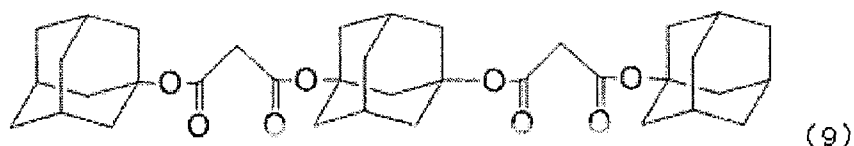


[0063] <<第二段階反応（1，3-ビス〔（1-アダマンチルオキシ）カルボニルオキシ〕アダマンタン（Ad3）の合成）>>

主管に上部をラバーセプタムで蓋をした滴下ロート、側管に三方コックを備えたジムロート冷却管、もう一方の側管をラバーセプタムで蓋をし、内部に攪拌子を備えた三口フラスコ（1000 mL）をヒートガンで加熱しながら、真空ポンプで脱気乾燥を行い器具表面に付着している水分を完全に除去した。その後、窒素を封入したガス捕集袋（または風船）を三方コックに繋ぎ、反応器内に窒素を導入した。その後、側管から AdCOOH 12.0 g（50.39 mmol）、1，3-アダマンタンジオール 4.236 g（25.18 mmol）を投入した。その際、一時的に開封状態となるため、窒素を導入したガス捕集袋を押して窒素を流しながら投入し空気の混入を防いだ。投入後、再びラバーセプタムで密封し、テトラヒドロフラン（THF）（超脱水）を 540 mL 加え、室温下で 2 時間、強く攪拌した。攪拌の際、1，3-アダマンタンジオールが非常に溶解しにくいため、目視で溶解したか確認し、溶解していなければ溶解するまで攪拌を行った。三口フラスコは 1，3-アダマンタンジオール溶解後、10 分間氷浴を行い、氷浴を保持したまま 21 分間かけて攪拌しながら、別途脱気乾燥した容器内で調製した N,N' -ジシクロヘキシルカルボジイミド（DCC）10.40 g（50.41 mmol）の THF（120 mL）溶液を滴下ロートから滴下した。滴下後、氷浴をはずし、室温下で 3 時間攪拌し反応を行った。反応は薄層クロマトグラフィー（TLC）および LC/MS を用いて反応追跡を行った。反応後、フラスコ内には大量に析出したウレア体が存在するため、ろ過を行って溶液を回収した。回収した溶液はエバポレーターおよび真空ポンプを用いて完全に溶媒を留去した。得られた粗生成物はカラムクロマトグラフィー（シリカゲル）を行い精製した。カラムは直径 90 cm のカラム管を用いオープンカラムで行った。シリカゲルの高さを 300 mm（シリカゲル質量約 1200 g）とし、展開溶媒にはトルエン：ジエチルエーテル＝9：1 を用いた。粗生成物は展開溶媒 80 mL で溶解した。カラムの流速 100 mL/3

0分間で行った。溶液はTLCで生成物の有無を確認した。カラム後の溶液は、エバポレーターおよび真空ポンプを用いて完全に溶媒を留去し、冷蔵庫で冷却することで生成物の白色固体を得た。生成物（1, 3-ビス〔（1-アダマンチルオキシ）カルボニルオキシ〕アダマンタン（Ad3）；下記構造式（9）で表わされる化合物）はNMR（図4及び5）、LC/MS（図6）で構造を評価し、LC/MSの面積比より純度を求めた（収率56.7%、純度100.0%）。

[0064] [化12]



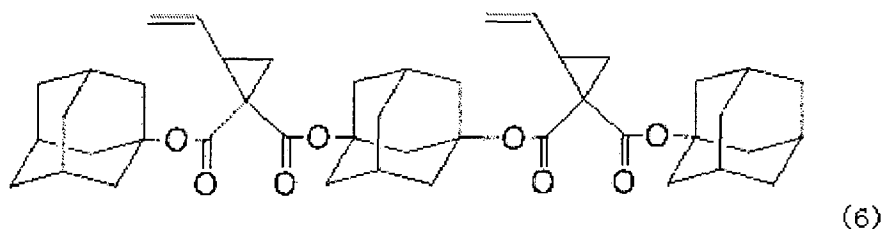
[0065] <<第三段階反応（1, 3-ビス〔（1-アダマンチルオキシカルボニル-2-ビニルシクロプロパン-1-イル）カルボニルオキシ〕アダマンタン（Ad-MVCP）の合成）>>

主管に上部をラバーセプタムで蓋をした滴下ロート、側管に三方コックを備えたジムロート冷却管、もう一方の側管をラバーセプタムで蓋をし、内部に攪拌子を備えた三口フラスコ（1000mL）をヒートガンで加熱しながら、真空ポンプで脱気乾燥を行い器具表面に付着している水分を完全に除去した。その後、窒素を封入したガス捕集袋（または風船）を三方コックに繋ぎ、反応器内に窒素を導入した。その後、側管からNaH（流動パラフィンに分散）を3.848g（NaH量2.336g、97.36mmol）投入した。その際、一時的に開封状態となるため、窒素を導入したガス捕集袋を押して窒素を流しながら投入し空気の混入を防いだ。投入後、NaHの流動パラフィンを除去するためデカンテーションを行った。方法はフラスコへn-ヘキサン（超脱水）480mLを加え、30分間攪拌した。その後、5分間静置することで流動パラフィンが洗浄されたNaHが沈殿するので、その上澄みをシリンジで除去した。この洗浄操作を3回繰り返した。続いて、真空ポンプで減圧下NaHを乾燥させた。デカンテーション後、trans

ー1, 4-ジブromo-2-ブテンを5.624 g (26.29 mmol)、THF (超脱水) 240 mLを加え30分間攪拌した。その後、攪拌したまま氷浴を15分間行い十分に冷却した。続いて氷浴を保持しながら200分間かけて、別途脱気乾燥した容器内で調製した1, 3-ビス[(1-アダマンチルオキシ)カルボニルオキシ]アダマンタン (Ad3) 8.0 g (13.14 mmol)のTHF (120 mL)溶液を滴下ロートから滴下した。(注: 滴下時間は仕込み量に比例する。例: 1, 3-ビス[(1-アダマンチルオキシ)カルボニルオキシ]アダマンタン (Ad3) 1.0 gなら25分間)。滴下後、氷浴をはずし、70℃で3時間攪拌を行い反応させた。反応はTLCおよびLC/MSを用いて反応追跡を行った。反応後、室温まで冷却し、水360 mLを少量ずつ加え過剰の水素化ナトリウムを失活させた。この際、水素ガスが多量に発生し、さらに発熱が起こり非常に危険であるため大気開放および氷浴下で操作を行った。ろ過後、エバポレーターでTHFのみを留去し、ジエチルエーテル360 mLを加え、分液ロート(1000 mL)へ移して抽出を行った。はじめに水層を除去し、炭酸水素ナトリウム飽和水溶液400 mLで3回、塩化ナトリウム飽和水溶液400 mLで4回抽出操作を行った。有機層は回収し、硫酸マグネシウム(無水)で30分間乾燥し、ろ過後、エバポレーター、真空ポンプで溶媒を留去し粗生成物の固体を得た。得られた粗生成物はカラムクロマトグラフィー(シリカゲル)を行い精製した。カラムは直径90 cmのカラム管を用いフラッシュカラムで行った。シリカゲルの高さを250 mm(シリカゲル質量約900 g)、展開溶媒にはn-ヘキサン: 酢酸エチル=10:1を用いた。粗生成物は展開溶媒30 mLで溶解した。加圧には二連球を用いた。溶液はTLCで生成物の有無を確認した。カラム後の溶液は、エバポレーターおよび真空ポンプを用いて完全に溶媒を留去し、白色固体として生成物(1, 3-ビス[(1-アダマンチルオキシカルボニル-2-ビニルシクロプロパン-1-イル)カルボニルオキシ]アダマンタン (Ad-MVCP); 下記構造式(6)で表わされる化合物)を得た。生成物はNMR(図7及び8)、フーリエ変換赤

外分光光度計 (FT-IR) (図9)、LC/MS (図10) で構造を評価し、LC/MSの面積比より純度を求めた (収率49.6%、純度100.0%)。

[0066] [化13]



[0067] 上述したように得られた1,3-ビス [(1-アダマンチルオキシカルボニル-2-ビニルシクロプロパン-1-イル) カルボニルオキシ] アダマンタン (Ad-MVCP) について、(i) 重合時における体積変化、(ii) 得られたモノマーを構成成分とする重合体の動的粘弾性、(iii) 得られたモノマーの溶解性、(iv) 得られたモノマーを構成成分とする重合体の耐熱性を、以下の方法により、評価した。評価結果を下記表1～表4に示す。

[0068] <(i) 重合時における体積変化の評価>

まず、得られたモノマー (構造式 (6) の化合物) の重合を下記のように行った。

凍結アンプル管 (20 mL) に AIBN 4.03 mg (4 mol %)、Ad-MVCP 440.2 mg (0.61 mmol)、トルエン 0.267 g (0.31 mL) を投入し、モノマーを溶解させた。その後、凍結乾燥を3回行い溶存酸素の除去を行った。凍結アンプル管をオイルバスに浸し、60℃、48時間加熱し、モノマーの重合を行った。重合後、液体窒素で冷却し、ラジカルを失活させた。そこへトルエン 50 mL を加え、ポリマー以外の不溶成分を溶解させ、吸引ろ過を行った。ろ紙上のポリマーはトルエン、アセトンで洗浄し、100℃、48時間、真空乾燥させ、白色固体のポリマーを回収した。回収したポリマーを評価サンプルとした。

前記重合体 (ポリマー) はネットワークを形成しており溶媒に溶けない。

このため前記ポリマーが1, 5-開環構造であるかの判断は、 ^{13}C NMR (CP-MAS) により確認した (図11)。

[0069] <<重合時における体積変化の算出>>

前記の操作で作製した各サンプルのモノマー密度及びポリマー密度を乾式自動密度計 (アキュピック I I 1340、株式会社島津製作所製) を用いて測定し、下記式を用いて、重合時における体積変化を算出した。

$$\left((\text{モノマー密度}) - (\text{ポリマー密度}) \right) / (\text{モノマー密度}) \times 100 (\%)$$

得られた値が、正の値であれば体積膨張を示し、負の値であれば体積収縮を示す。

[0070] <(ii) 重合体の動的粘弾性の評価>

得られたモノマーに、パーヘキサHCO. 5質量部 (製造会社名: 日油株式会社)、及びアセトン0. 2mLを添加し、均一にした後、アルミ板上に作製した10mm×40mm×0. 5mmのシリコンゴムシートの型に流し、真空オープン内に移動させた。室温で20~40cmHgに保ち、アセトン溶媒を気化させた後、常圧状態に戻し、140℃で5時間硬化させ、硬化物を作製した。作製した硬化物は、動的粘弾性測定装置 (DMA) の引っ張りモードで下記に示すように測定し、評価した。

[0071] 動的粘弾性測定装置 (製造会社名: ティー・エイ・インスツルメント株式会社、商品名: RSA3) を用い、作製した硬化物を装着し、昇温速度10. 0℃/minの条件下で、30℃~300℃の温度範囲の貯蔵弾性率 (E') を測定した。また、周波数11. 0Hzの測定条件で得られた $\tan \delta$ (損失弾性率/貯蔵弾性率) の最大点における温度をガラス転移温度 (T_g) とした。

[0072] <(iii) モノマーの溶解性の評価>

得られたモノマー40mgの各種溶剤 (メチルエチルケトン (MEK)、アセトン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA)、シクロヘキサノン) 1. 0mLに対する溶解性を評価した。

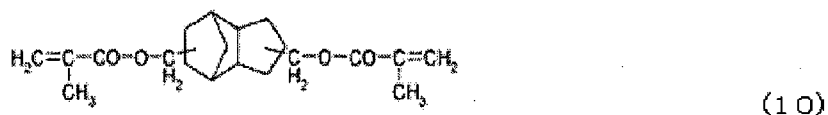
[0073] < (i v) 重合体の耐熱性の評価 >

前記 (i) 重合時における体積変化の評価で用いた重合体 (ポリマー) について、熱重量分析装置 (製造会社名: セイコーインスツルメント株式会社、商品名: EXSTAR 6000) を用いて、耐熱性評価を行った。さらに、前記得られた重合体 (ポリマー) の熱重量変化を測定し、重量が 10% 減少した温度を求め、10% 重量損失温度を熱分解温度 (T_d^{10}) とした。

[0074] (比較例 1)

実施例 1 において、合成した (1, 3-ビス [(1-アダマンチルオキシカルボニル-2-ビニルシクロプロパン-1-イル) カルボニルオキシ] アダマンタン (Ad-MVCP)) を用いる代わりに、下記構造式 (10) で表されるトリシクロデカンジメタノールジメタクリレート (製造会社名: 新中村化学工業株式会社、商品名: NK エステル DCP) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、(i) 重合時における体積変化及び (i i) 重合体の動的粘弾性を評価した。評価結果を下記表 1 ~ 表 3 に示す。

[化 14]



なお、比較例 1 では、得られた重合体 (ポリマー) をジクロロメタン 20 mL に溶解させ、メタノール 200 mL に注いで沈殿を生成させ、生成した白色ポリマーを 3 回の再沈殿操作によって精製し、100℃で加熱しながら 48 時間真空乾燥を行い、白色固体のポリマーを回収した。回収したポリマーを評価サンプルとした。

[0075] (比較例 2)

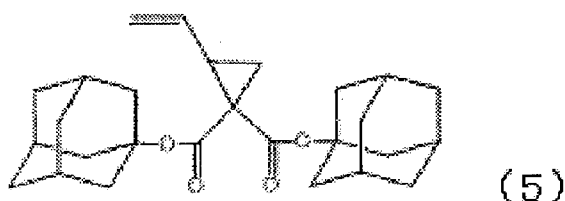
実施例 1 において、合成した (1, 3-ビス [(1-アダマンチルオキシカルボニル-2-ビニルシクロプロパン-1-イル) カルボニルオキシ] アダマンタン (Ad-MVCP)) を用いる代わりに、下記構造式 (5) で表わされる 1, 1-ビス [(1-アダマンチルオキシ) カルボニル] -2-ビニルシクロプロパン (Ad-VCP) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様に

して、(i) 重合時における体積変化、(ii) 重合体の動的粘弾性、(iii) モノマーの溶解性、及び(iv) 重合体の耐熱性を、評価した。評価結果を下記表1、3、及び4に示す。

ここで、Ad-VCPは、Ueda et al., *Macromolecules*, 27, 5543 (1994) の記載に基づいて合成した。

なお、比較例2では、得られた重合体(ポリマー)をジクロロメタン20 mLに溶解させ、メタノール200 mLに注いで沈殿を生成させ、生成した白色ポリマーを3回の再沈殿操作によって精製し、100℃で加熱しながら48時間真空乾燥を行い、白色固体のポリマーを回収した。回収したポリマーを評価サンプルとした。

[化15]



[0076] (比較例3)

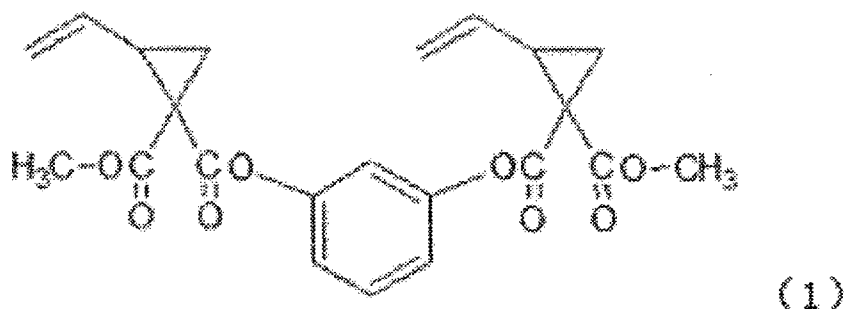
実施例1において、合成した(1, 3-ビス[(1-アダマンチルオキシカルボニル-2-ビニルシクロプロパン-1-イル)カルボニルオキシ]アダマンタン(Ad-MVCP)を用いる代わりに、下記構造式(1)で表される1, 3-ビス[(1-メトキシカルボニル-2-ビニルシクロプロパン-1-イル)カルボキシ]ベンゼン(Me-MVCP)を用いた以外は、実施例1と同様にして、(i) 重合時における体積変化を評価した。評価結果を下記表1に示す。

ここで、Me-MVCPは、N. Moszner et al., *Journal of Applied Polymer Science*, 72, 1775 (1999) の記載に基づいて合成した。

なお、比較例3では、モノマーの重合は上記文献に基づき、バルク重合でおこなった。凍結アンプル管(20 mL)にAIBN15.8 mg(0.0

96 mmol)、Me-MVCP 1.000 g (2.41 mmol) を投入し、モノマーを溶解させた。その後、凍結乾燥を3回行い溶存酸素の除去を行った。凍結アンプル管をオイルバスに浸し、60℃、48時間加熱し、モノマーの重合を行った。重合後、液体窒素で冷却し、ラジカルを失活させた。そこへトルエン50 mLを加え、ポリマー以外の不溶成分を溶解させ、吸引ろ過を行った。ろ紙上のポリマーはトルエン、アセトンを用いて十分に洗浄し、100℃で加熱しながら48時間真空乾燥を行い、白色固体のポリマーを回収した。回収したポリマーを評価サンプルとした。

[化16]



[0077] (実施例2)

実施例1において、合成した(1,3-ビス[(1-アダマンチルオキシカルボニル-2-ビニルシクロプロパン-1-イル)カルボニルオキシ]アダマンタン(Ad-MVCP))を単独で用いる代わりに、Ad-MVCPとトリシクロデカンジメタノールジメタクリレート(DCP)(製造会社名:新中村化学工業株式会社、商品名:NKエステルDCP)との2種類のモノマーを等量(mmol)用いたこと以外は、実施例1と同様にして、(i)重合時における体積変化を評価した。評価結果を下記表2に示す。

なお、実施例2では、DCP 0.159 g (0.479 mmol)、Ad-MVCP 0.341 g (0.479 mmol)、トルエン(脱水) 0.2 mL、及び攪拌子をアンプル管に入れて70℃に加熱し、攪拌して均一にさせた。室温まで冷却させた後、AIBNの希釈溶液(AIBN 6.3 mgをトルエン(脱水) 0.28 mLに溶解(0.038 mmol))をアンプル

管に入れ、凍結脱気後、ガスバーナでアンプル管を封管させた。アンプル管をオイルバスに浸し、60℃、48時間反応させた。反応後、アンプル管を液体窒素に浸し、重合体（ポリマー）を回収した。得られた重合体（ポリマー）はトルエンおよびアセトンで十分洗浄し、100℃で加熱しながら48時間真空乾燥を行い、白色固体のポリマーを回収した。回収したポリマーを評価サンプルとした。

また、実施例2では、下記に示すように、モノマー密度評価サンプルを作製した。

[0078] <モノマー密度評価サンプルの作製>

Ad-MVCP 0.153 g (0.215 mmol) と DCP 0.072 g (0.216 mmol) をアセトン 0.3 mL に溶解し、均一にした。アセトンを除去後、室温で72時間、真空乾燥させ、得られたモノマーを密度評価サンプルとした。

[0079] (実施例3)

実施例2において、DCPとAd-MVCPのモノマーを等量で用いる代わりに、DCPとAd-MVCPとのモノマー比を1:2としたこと以外は、実施例2と同様にして、(i) 重合時における体積変化を評価した。評価結果を下記表2に示す。

[0080] (実施例4)

実施例2において、DCPとAd-MVCPのモノマーを等量で用いる代わりに、DCPとAd-MVCPとのモノマー比を1:3としたこと以外は、実施例2と同様にして、(i) 重合時における体積変化を評価した。評価結果を下記表2に示す。

[0081] (単独重合による体積変化の評価結果)

比較例1～3、実施例1の単独重合による体積変化の評価結果を表1に示す。

[0082]

[表1]

	DCP (%)	Ad -VCP (%)	Me -MVCP (%)	Ad -MVCP (%)	転化率 (%)	モノマー 密度 (g/cm ³)	ポリマー 密度 (g/cm ³)	体積 変化 (%)
比較例1	100	0	0	0	89.4	1.101	1.194	-8.5
比較例2	0	100	0	0	99.0	1.178	1.127	+4.3
比較例3	0	0	100	0	83.5	-	-	-9.5
実施例1	0	0	0	100	98.0	1.275	1.198	+6.1

[0083] 比較例1のDCPの単独重合における体積変化が-8.5%であり、収縮を示すのに対し、実施例1のビニルシクロプロパン(Ad-MVCP)の単独重合における体積変化は+6.1%であり、体積膨張性を示すことが確認された。比較例2のアダマンチル基を置換基とする単官能ビニルシクロプロパンAd-VCPは、文献で公知のように、単独重合における体積変化が+4.3%であり、体積膨張性を示したが、多官能化構造の実施例1はそれを上回る+6.1%を示した。なお、実施例1のように大きな体積膨張性を示す多官能ビニルシクロプロパンは公知ではない。

[0084] (共重合による体積変化の評価結果)

実施例1は+6.1%の体積膨張性を発現することが確認できたため、収縮性を示す比較例1のDCP(-8.5%)に対して1~3倍等量の実施例1のビニルシクロプロパン(Ad-MVCP)を共重合させて得た実施例2~4の共重合体において、実施例1のビニルシクロプロパン(Ad-MVCP)を共重合体の構成成分として含むことで、収縮の緩和を認めるかを確認した。比較例1及び実施例1~4の共重合による体積変化の結果を表2に示す。

[0085] [表2]

	DCP (%)	Ad -VCP (%)	Me -MVCP (%)	Ad -MVCP (%)	転化率 (%)	モノマー 密度 (g/cm ³)	ポリマー 密度 (g/cm ³)	体積 変化 (%)
比較例1	100	0	0	0	89.4	1.101	1.194	-8.5
実施例1	0	0	0	100	98.0	1.275	1.198	+6.1
実施例2 (等量)	50	0	0	50	98.0	1.134	1.187	-4.7
実施例3 (2倍等量)	33	0	0	67	99.5	1.140	1.189	-4.3
実施例4 (3倍等量)	25	0	0	75	99.8	1.144	1.185	-3.6

[0086] 実施例2~4の比較により、ビニルシクロプロパン(Ad-MVCP)を

共重合体の構成成分として多く含む程、重合収縮性が緩和することを確認できた。

[0087] (動的粘弾性の評価結果)

実施例 1 と比較例 1、2 の重合体の動的粘弾性の結果を表 3 に示す。

[0088] [表3]

	E'(Pa)				T _g (°C)
	50°C	120°C	140°C	160°C	
比較例1	1.70×10^9	9.60×10^8	8.00×10^8	6.60×10^8	>271.1
比較例2	—	—	—	—	23
実施例1	1.10×10^9	7.40×10^8	6.60×10^8	7.00×10^8	235

[0089] 実施例 1 のビニルシクロプロパン (A d-M V C P) の単独重合体は、室温付近では比較例 1 の D C P の単独重合体と同等の特性を示し、高温条件下では比較例 1 の D C P の単独重合体より優れた特性を示した。このことより、実施例 1 のビニルシクロプロパン (A d-M V C P) の単独重合体は、重合収縮性を示すアクリル化合物の代替、添加材料として収縮緩和の目的で利用が可能であることが分かった。

[0090] (モノマー溶解性の評価結果)

アダマンチル基を有するモノマー化合物 (比較例 2 及び実施例 1) のモノマー溶解性の評価結果を表 4 に示す。

[0091] [表4]

溶解性	比較例2	実施例1
MEK	×	◎
アセトン	×	◎
PGMEA	×	◎
シクロヘキサノン	△	◎

[0092] 比較例 2 の A d-V C P (単官能モノマー) では溶解しなかった溶剤に対し、実施例 1 のビニルシクロプロパン (A d-M V C P) (多官能モノマー) は優れたモノマー溶解性を示した。

[0093] (耐熱性の評価結果)

比較例 2 及び実施例 1 の重合体について耐熱性を評価したところ、比較例 2 の A d-V C P の単独重合体の T d₁₀ が 361°C であるのに対し、実施例 1

のビニルシクロプロパン (Ad-MVCP) の単独重合体の T_d^{10} は 399°C を示し、実施例 1 のビニルシクロプロパン (Ad-MVCP) の単独重合体は、比較例 2 の Ad-VCP の単独重合体よりも耐熱性が優れることが分かった。実施例 1 のビニルシクロプロパン (Ad-MVCP) の単独重合体は、アダマンチル基とネットワーク構造形成による効果で耐熱性が向上したものと考えられる。

[0094] < ^1H -NMR 分析結果、図 1 参照>

^1H -NMR (CDCl_3) δ 1.66 ppm (m, 6H, adamantyl), 2.10–2.20 ppm (m, 9H, adamantyl), 3.50 ppm (s, 2H, $-\text{OOCCH}_2\text{COO}-$), 11.34 ppm (s, 1H, $-\text{COOH}$).

[0095] < ^{13}C -NMR 分析結果、図 2 参照>

^{13}C -NMR (CDCl_3) δ 30.77 ppm (C-f), 35.90 ppm (C-g), 40.95 ppm (C-e), 42.03 ppm (C-d), 82.85 ppm (C-c), 165.77 ppm (C-b), 171.94 ppm (C-a).

[0096] <LC-MS 分析結果、図 3 参照>

m/z -237.4 (M-H)

[0097] < ^1H -NMR 分析結果、図 4 参照>

^1H -NMR (CDCl_3) δ 1.57 ppm (s, 2H, adamantyl), 1.60–1.70 ppm (m, 12H, adamantyl), 2.00–2.20 ppm (m, 26H, adamantyl), 2.36 ppm (s, 2H, adamantyl), 2.48 ppm (s, 2H, adamantyl), 3.18 ppm (s, $-\text{OOCCH}_2\text{COO}-$, 4H).

[0098] < ^{13}C -NMR 分析結果、図 5 参照>

^{13}C -NMR (CDCl_3) δ 30.08 ppm (C-k), 31.10 (C-l), 34.64 ppm (C-j), 36.08 ppm (C-i), 39.77 ppm (C-h), 41.13 ppm (C-g), 44.32 ppm

m (C-e), 45.01 ppm (C-f), 81.77 and 81.85 ppm (C-c/d), 165.07 ppm (C-a/b).

[0099] <LC-MS分析結果、図6参照>

m/z-1234.9 (2M+NH₄), 625.5 (M+NH₄).

[0100] <¹H-NMR分析結果、図7参照>

¹H-NMR (CDCl₃) δ 1.35-1.54 ppm (m, HCH<of cyclopropane, 4H), 1.57 ppm (s, 2H, adamantly), 1.60-1.70 ppm (m, adamantly, 12H), 2.00-2.20 ppm (m, adamantly and CH< of cyclopropane, 6H+12H+8H), 5.08-5.50 ppm (m, HCH=CH 及び CH₂=CH, 6H).

[0101] <¹³C-NMR分析結果、図8参照>

¹³C-NMR (CDCl₃) δ 20.09 ppm (C-o), 30.02 ppm (C-p), 30.95 ppm (C-m), 31.27 ppm (C-n), 34.90 ppm (C-l), 36.28 ppm (C-k), 37.80 ppm (C-j), 40.09 ppm (C-i), 41.41 ppm (C-h), 45.36 ppm (C-g), 81.71及び82.02 ppm (C-e/f), 117.95 ppm (C-d), 133.62 ppm (C-c), 166.57及び168.89 ppm (C-a/b).

[0102] <IR分析結果 (cm⁻¹)、図9参照>

FT-IR (KBr): 1702 cm⁻¹ (C=O), 1639 cm⁻¹ (C=C).

[0103] <LC-MS分析結果、図10参照>

m/z-1444.7 (2M+NH₄), 730.4 (M+NH₄), 713.6 (M+H).

[0104] <CP-MAS分析結果、図11参照>

モノマー: 14.34-24.78 ppm, 24.78-52.03 ppm, 78.60-85.24 ppm, 113.83-123.61 ppm,

130.80-139.54 ppm, 162.51-170.0 ppm.

ポリマー: 17.77-24.02 ppm, 24.02-50.98 ppm, 56.10-64.84 ppm, 77.54-84.96 ppm, 114.45-139.06 ppm, 164.84-173.44 ppm.

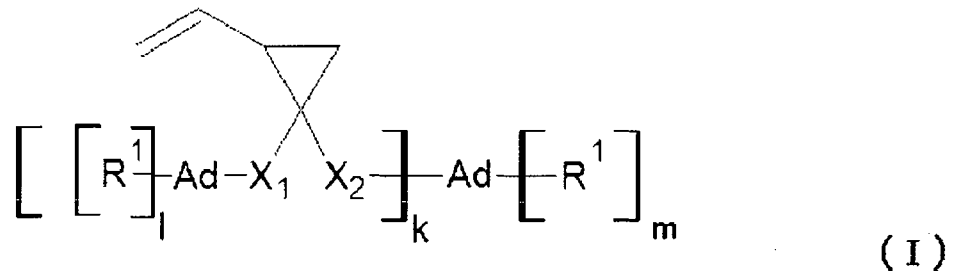
産業上の利用可能性

[0105] 本発明のビニルシクロプロパンは、例えば、光学材料、成形材料、複合材料、注型材料、封止材料、医用材料、歯科材料、記録材料、セメント、塗料、接着剤、ホログラム光記録媒体の材料、などの製造に好適に利用可能である。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（I）で表されることを特徴とするビニルシクロプロパン。

[化1]



[前記一般式（I）中、

R^1 は、 $-\text{H}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{COOR}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $=\text{O}$ 、 $-\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{OCO}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}_2$ 、ハロゲン、炭素数が1～20のアルキレン基、炭素数が3～20のシクロアルキレン基若しくは炭素数が6～14のアリーレン基、又は、O、S、N若しくはNHにより介在される、炭素数が1～20のアルキレン基、炭素数が3～20のシクロアルキレン基若しくは炭素数が6～14のアリーレン基を表し、

X_1 は、 CO 、 $\text{CO}-\text{O}$ 、 $\text{O}-\text{CO}$ 、 $\text{CO}-\text{S}$ 、 $\text{S}-\text{CO}$ 、 $\text{CO}-\text{N}$ 、 $\text{NR}-\text{CO}$ 、 O 、 S 、 SO_2 、又は単結合を表し、

X_2 は、 CO 、 $\text{CO}-\text{O}$ 、 $\text{O}-\text{CO}$ 、 $\text{CO}-\text{S}$ 、 $\text{S}-\text{CO}$ 、 $\text{CO}-\text{N}$ 、 $\text{NR}-\text{CO}$ 、 O 、 S 、 SO_2 、又は単結合を表し、

R^1 、 X_1 及び X_2 において、 R は、 H 、炭素数が1～6のアルキル基、炭素数が3～6のシクロアルキレン基、炭素数が6～14のアリール基、又は炭素数が6～14のヘテロ環基を表し、

k は、2～4のいずれかの整数を表し、

l は、1～9のいずれかの整数を表し、

m は、1～8のいずれかの整数を表し、

Ad は、アダマンチル基

を表す。]

- [請求項2] 前記 X_1 及び X_2 が、エステルである請求項1に記載のビニルシクロプロパン。
- [請求項3] 前記 k が2である請求項1から2のいずれかに記載のビニルシクロプロパン。
- [請求項4] 請求項1から2のいずれかに記載のビニルシクロプロパンを含むことを特徴とするモノマー組成物。
- [請求項5] 請求項3に記載のビニルシクロプロパンを含むことを特徴とするモノマー組成物。
- [請求項6] 請求項1から2のいずれかに記載のビニルシクロプロパンの重合体であることを特徴とするポリマー。
- [請求項7] 請求項3に記載のビニルシクロプロパンの重合体であることを特徴とするポリマー。
- [請求項8] 前記ビニルシクロプロパンのモノマー体積に対する体積変化が、+5.0%以上である請求項6に記載のポリマー。
- [請求項9] 前記重合体が、前記ビニルシクロプロパンと該ビニルシクロプロパン以外の重合性化合物との共重合体である請求項6に記載のポリマー。
- [請求項10] 請求項6に記載のポリマーを含むことを特徴とするポリマー組成物。
- [請求項11] 請求項7に記載のポリマーを含むことを特徴とするポリマー組成物。
- [請求項12] 請求項8に記載のポリマーを含むことを特徴とするポリマー組成物。
- [請求項13] 請求項9に記載のポリマーを含むことを特徴とするポリマー組成物。
- [請求項14] 請求項4に記載のモノマー組成物を硬化させてなることを特徴とする物品。

[請求項15] 請求項5に記載のモノマー組成物を硬化させてなることを特徴とする物品。

1 / 4

[図1]

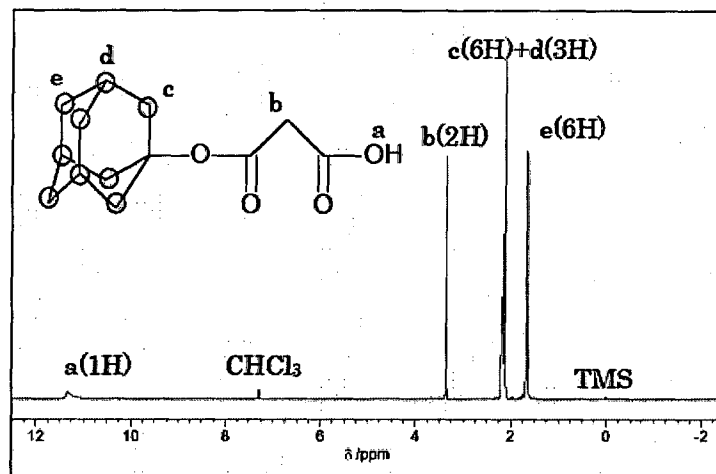


FIG. 1

[図2]

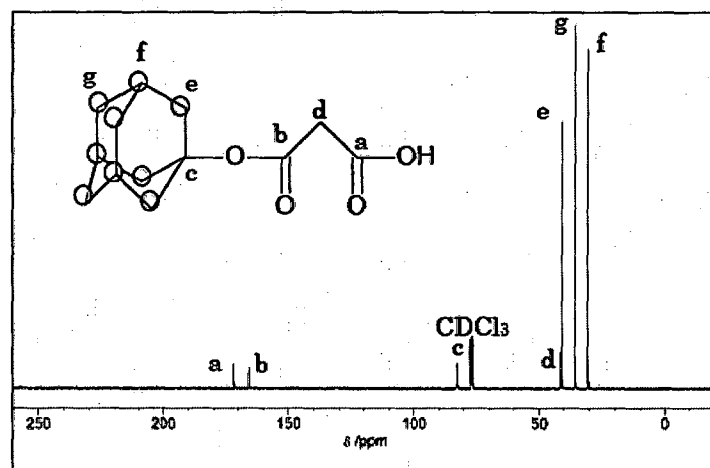


FIG. 2

[図3]

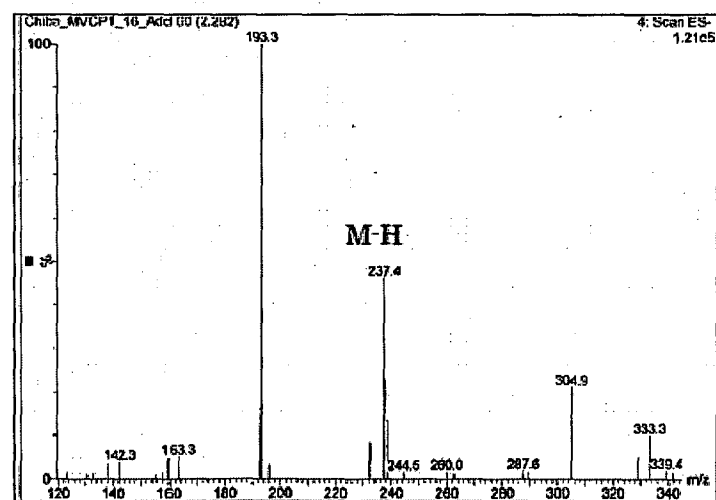
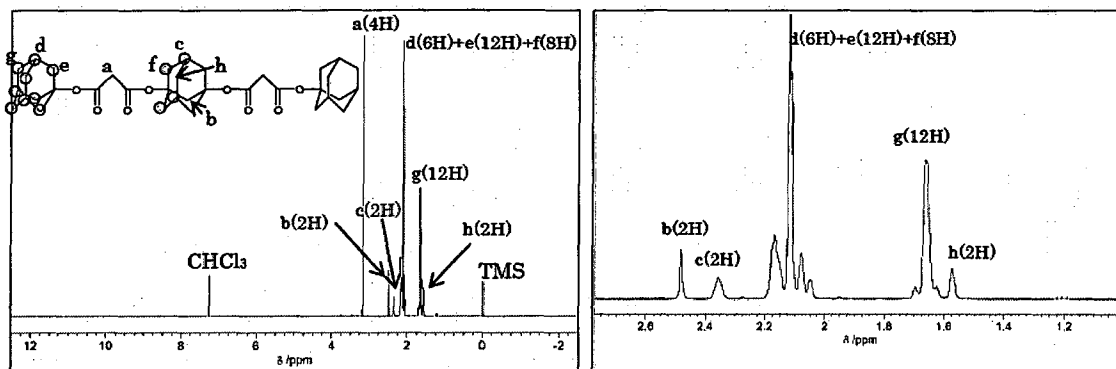


FIG. 3

2 / 4

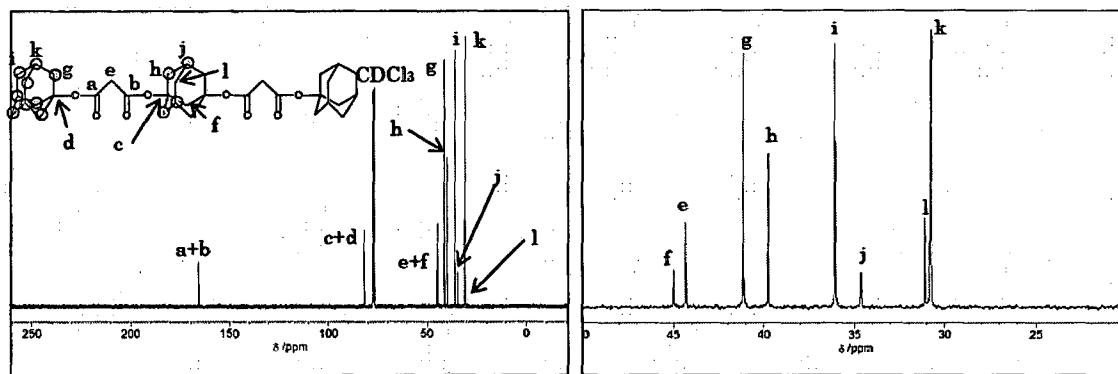
[図4]

FIG. 4



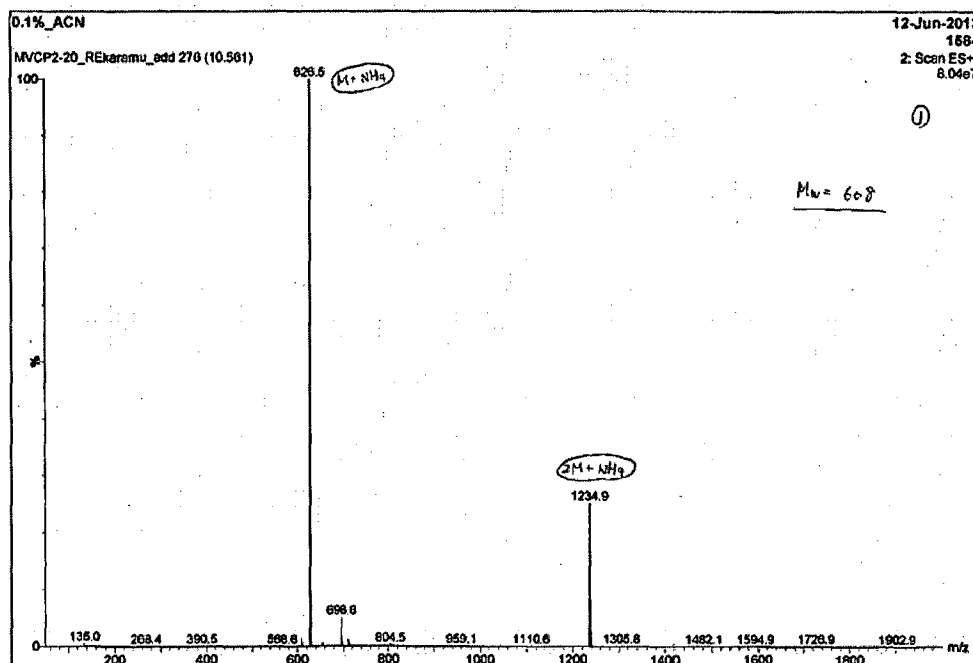
[図5]

FIG. 5



[図6]

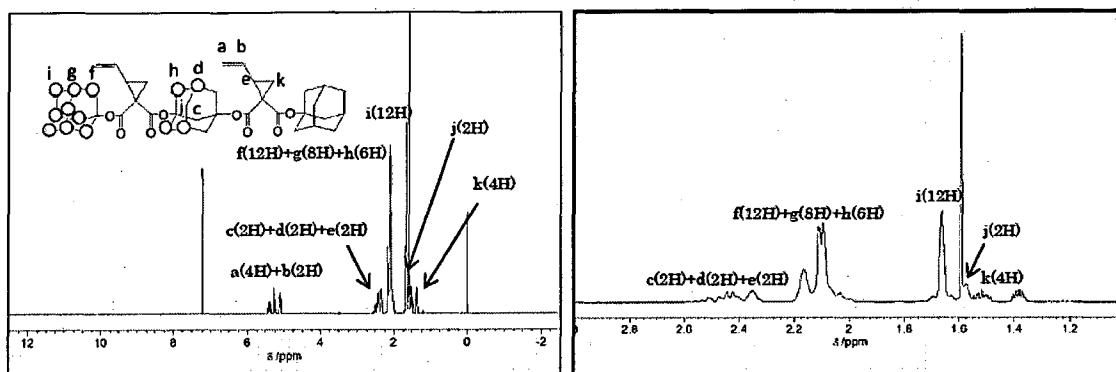
FIG. 6



3 / 4

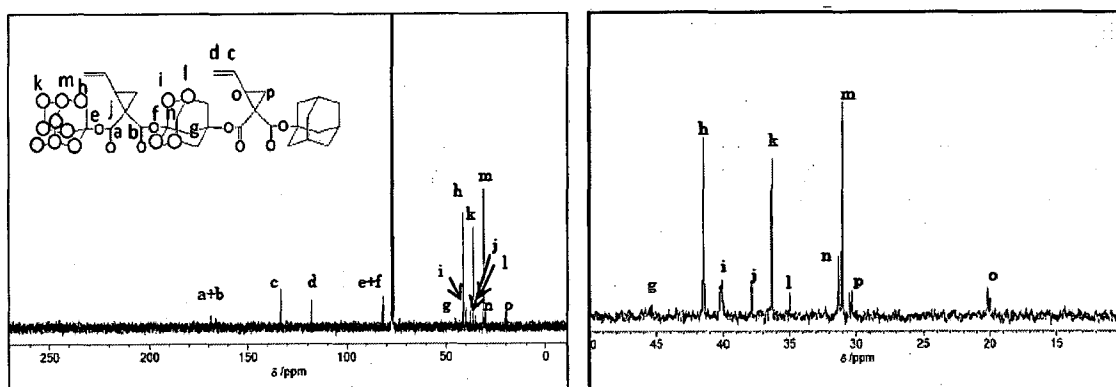
[図7]

FIG. 7



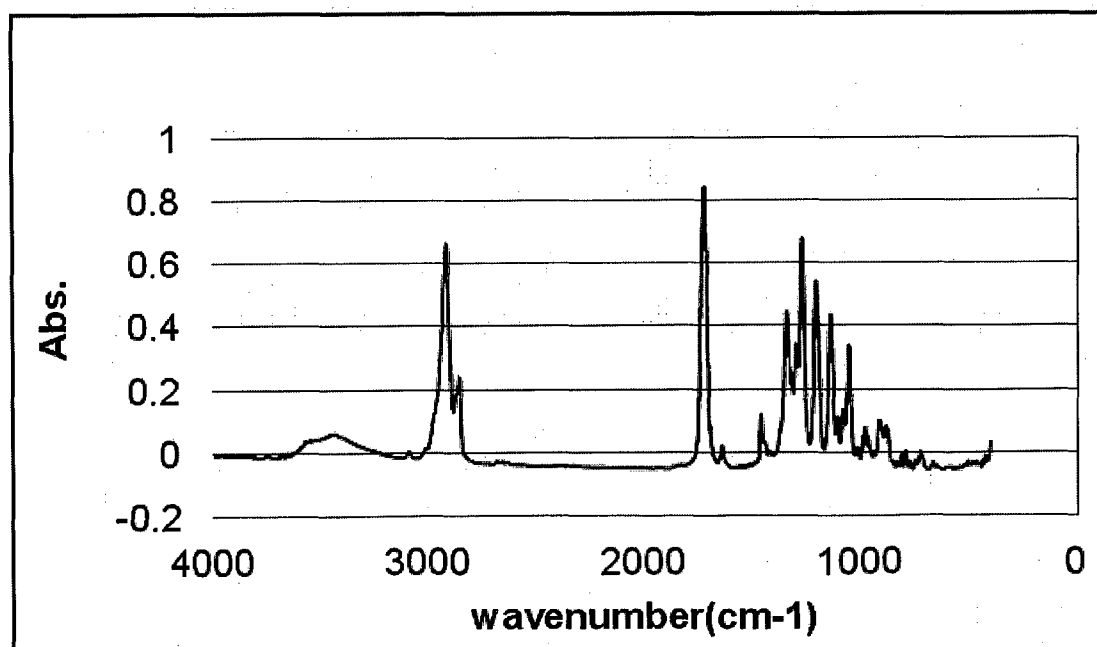
[図8]

FIG. 8



[図9]

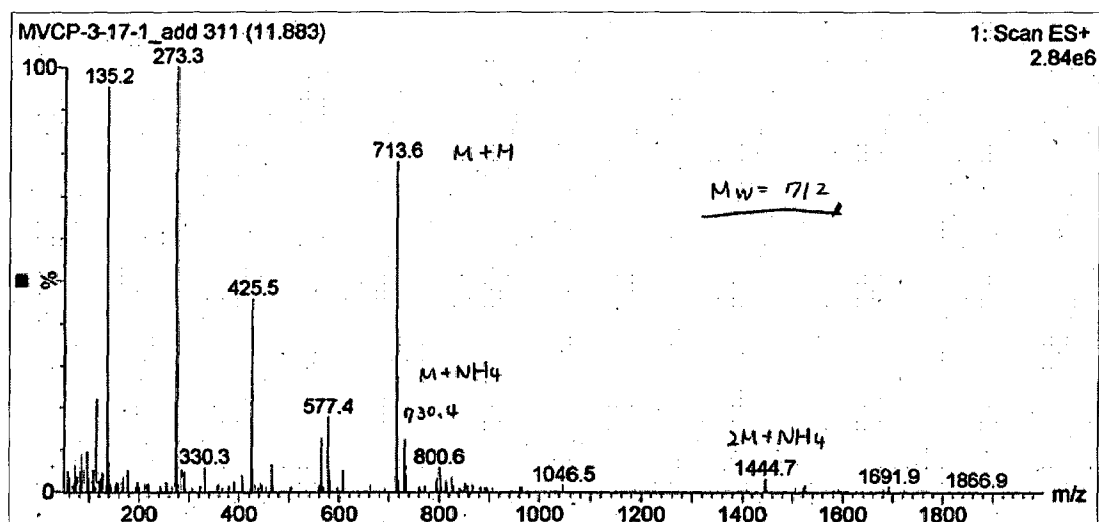
FIG. 9



4 / 4

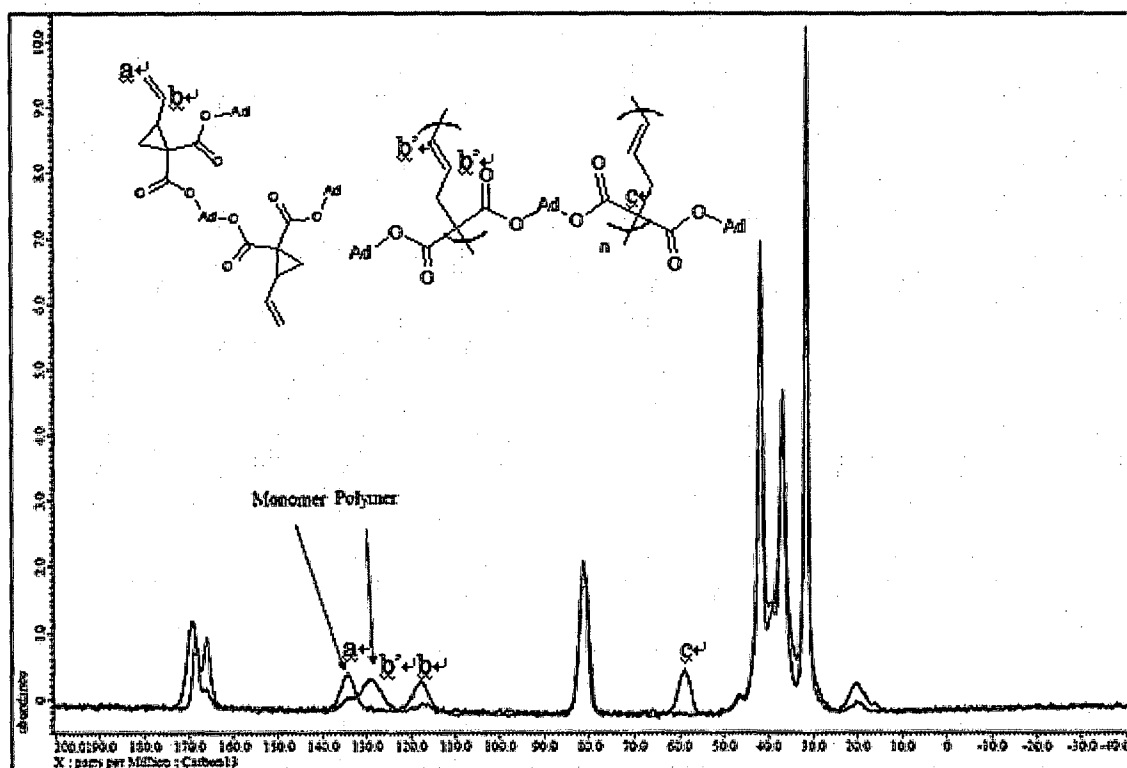
[図10]

FIG. 10



[図11]

FIG. 11



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/056017

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F22/10(2006.01)i, C07C69/743(2006.01)i, C08G61/00(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)

C08F22/10, C07C69/743, C08G61/00

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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.
A	US 4391823 A (Boxler et al.), 05 July 1983 (05.07.1983), entire text (Family: none)	1-15
A	JP 10-45661 A (Ivoclaer AG.), 17 February 1998 (17.02.1998), entire text & US 5886212 A & EP 798286 A1 & DE 19612004 A & DE 59704097 D & CA 2199568 A & AT 203510 T & CA 2199568 A1	1-15

☒ 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

"T" 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
11 May 2015 (11.05.15)

Date of mailing of the international search report
02 June 2015 (02.06.15)

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/JP2015/056017

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-260945 A (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 18 November 2010 (18.11.2010), entire text (Family: none)	1-15
A	JP 2010-260946 A (The University of Electro-Communications), 18 November 2010 (18.11.2010), entire text; all drawings (Family: none)	1-15
A	Jun-ichi Sugiyama et al., Free Radical Ring-Opening Polymerization of 1,1-Bis[(1-adamantyloxy)carbonyl]-2-vinylcyclopropane, Macromolecules, 1996, Vol.29, No.6, 1943-1950	1-15
A	NORBERT MOSZNER et al., Polymerization of Cyclic Monomers. VII. Synthesis and Radical Polymerization of 1,3-Bis[(1-alkoxycarbonyl-2-vinylcyclopropane-1-yl)carboxy]benzenes, Journal of Applied Polymer Science, 1999, Vol.72, 1775-1782	1-15

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08F22/10(2006.01)i, C07C69/743(2006.01)i, C08G61/00(2006.01)i

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（I P C））

Int.Cl. C08F22/10, C07C69/743, C08G61/00

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	1971-2015年
日本国実用新案登録公報	1996-2015年
日本国登録実用新案公報	1994-2015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
A	US 4391823 A (Boxler et al.) 1983.07.05, 全文（ファミリーなし）	1-15
A	JP 10-45661 A（イフォクレール アクチェンゲゼルシャフト） 1998.02.17, 全文 & US 5886212 A & EP 798286 A1 & DE 19612004 A & DE 59704097 D & CA 2199568 A & AT 203510 T & CA 2199568 A1	1-15
A	JP 2010-260945 A（日産化学工業株式会社）2010.11.18, 全文（フ ァミリーなし）	1-15

☒ 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

「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

「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

「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）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「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

「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

「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

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11.05.2015

国際調査報告の発送日

02.06.2015

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A/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）

藤井 勲

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

9121

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
A	JP 2010-260946 A (国立大学法人電気通信大学) 2010.11.18, 全文全図 (ファミリーなし)	1-15
A	Jun-ichi Sugiyama et al., Free Radical Ring-Opening Polymerization of 1,1-Bis[(1-adamantyloxy)carbonyl]-2-vinylcyclopropane, Macromolecules, 1996, Vol.29, No.6, 1943-1950	1-15
A	NORBERT MOSZNER et al., Polymerization of Cyclic Monomers. VII. Synthesis and Radical Polymerization of 1,3-Bis[(1-alkoxycarbonyl-2-vinylcyclopropane-1-yl)carboxy]benzenes, Journal of Applied Polymer Science, 1999, Vol.72, 1775-1782	1-15