

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6700444号
(P6700444)

(45) 発行日 令和2年5月27日(2020.5.27)

(24) 登録日 令和2年5月7日(2020.5.7)

(51) Int.Cl.

F 1

C08G	18/38	(2006.01)
G02B	1/04	(2006.01)
G02C	7/00	(2006.01)

C08G	18/38	O 5 5
G02B	1/04	
G02C	7/00	

請求項の数 6 外国語出願 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2019-6000 (P2019-6000)
 (22) 出願日 平成31年1月17日 (2019.1.17)
 (65) 公開番号 特開2019-128596 (P2019-128596A)
 (43) 公開日 令和1年8月1日 (2019.8.1)
 審査請求日 平成31年3月6日 (2019.3.6)
 (31) 優先権主張番号 10-2018-0007050
 (32) 優先日 平成30年1月19日 (2018.1.19)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
韓国 (KR)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 504004533
 エスケーシー カンパニー, リミテッド
 大韓民国、16336 京畿道水原市長安
 区長安路309番街84
 84, Jangan-ro 309be
 on-gil, Jangan-gu,
 Suwon-si, Gyeonggi-
 do 440-840, Republic
 of Korea
 (74) 代理人 100108855
 弁理士 蔡田 昌俊
 (74) 代理人 100103034
 弁理士 野河 信久
 (74) 代理人 100153051
 弁理士 河野 直樹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】プラスチック光学レンズ用ポリチオール組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水素結合可能な官能基として少なくとも 4 のメルカプト基のみを有する第 1 のポリチオール化合物と、水素結合可能な官能基として少なくとも 2 のメルカプト基およびメルカブト基以外の少なくとも 1 の水素結合可能な官能基を有する第 2 のポリチオール化合物とを含む、ポリチオール組成物であって、

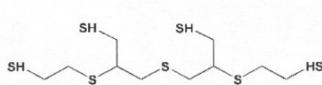
前記第 1 のポリチオール化合物は、下記の式 1ないし 3 で表される化合物であり、

前記第 2 のポリチオール化合物は、下記の式 4 および 5 で表される化合物であり、

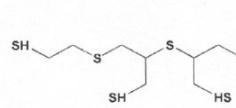
前記ポリチオール組成物は、前記ポリチオール組成物の総重量に基づいて、前記第 1 のポリチオール化合物を 55ないし 99.5 重量 % の量で、および前記第 2 のポリチオール化合物を 0.5ないし 4.5 重量 % の量で含む、ポリチオール組成物。

【化1】

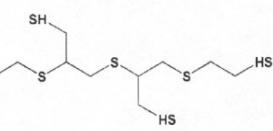
[式1]



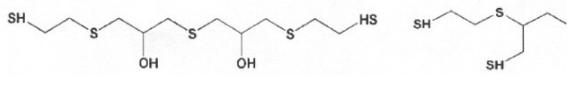
[式2]



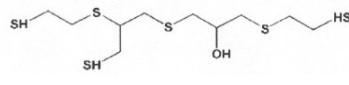
[式3]



[式4]



[式5]



【請求項2】

前記ポリチオール組成物の総重量に基づいて、前記第2のポリチオール化合物を0.5ないし1.2重量%の量で含む、請求項1に記載のポリチオール組成物。

【請求項3】

第1のポリチオール化合物および第2のポリチオール化合物を含むポリチオール組成物と、ポリイソシアネート化合物とを含む、重合性組成物であって、

前記第1のポリチオール化合物は、水素結合可能な官能基として少なくとも4のメルカプト基のみを有し、

前記第2のポリチオール化合物は、水素結合可能な官能基として少なくとも2のメルカプト基およびメルカプト基以外の少なくとも1の水素結合可能な官能基を有し、

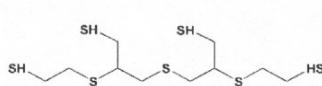
前記第1のポリチオール化合物は、下記の式1ないし3で表される化合物であり、

前記第2のポリチオール化合物は、下記の式4および5で表される化合物であり、

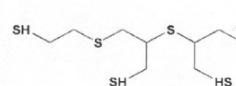
前記ポリチオール組成物は、前記ポリチオール組成物の総重量に基づいて、前記第1のポリチオール化合物を5.5ないし9.9.5重量%の量で、および前記第2のポリチオール化合物を0.5ないし4.5重量%の量で含む、重合性組成物。

【化2】

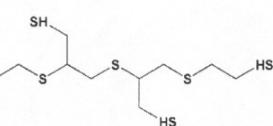
[式1]



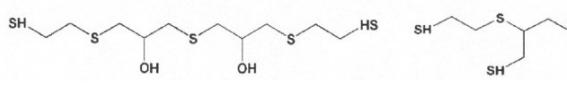
[式2]



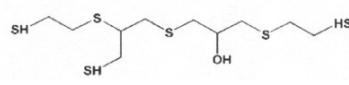
[式3]



[式4]



[式5]



【請求項4】

さらに重合触媒を含み、

下記式1による前記重合性組成物の粘度の変化(D)が0.14ないし0.26である、請求項3に記載の重合性組成物。

[式1]

$$L_n Y = l_n A + D X$$

上記式において、Xは時間(hr)であり、Yは時間に対する10での重合性組成物の粘度(cps)であり、Aは10での重合性組成物の初期粘度である。

【請求項5】

前記ポリイソシアネート化合物は、1,3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、m-キシレンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、およびこれらの混合物からなる群より選択される、請求項3に記載の重合性組成物。

【請求項6】

第1のポリチオール化合物および第2のポリチオール化合物を含むポリチオール組成物

とポリイソシアネート化合物とを含む重合性組成物を硬化させることによって形成されたポリチオウレタン系樹脂を含む、光学レンズであって、

前記第1のポリチオール化合物は、水素結合可能な官能基として少なくとも4のメルカプト基のみを有し、

前記第2のポリチオール化合物は、水素結合可能な官能基として少なくとも2のメルカプト基およびメルカプト基以外の少なくとも1の水素結合可能な官能基を有し、

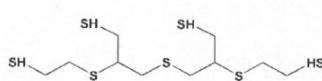
前記第1のポリチオール化合物は、下記の式1ないし3で表される化合物であり、

前記第2のポリチオール化合物は、下記の式4および5で表される化合物であり、

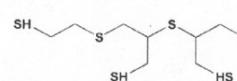
前記ポリチオール組成物は、前記ポリチオール組成物の総重量に基づいて、前記第1のポリチオール化合物を55ないし99.5重量%の量で、および前記第2のポリチオール化合物を0.5ないし4.5重量%の量で含む、光学レンズ。 10

【化3】

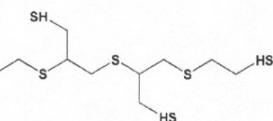
[式1]



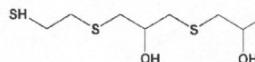
[式2]



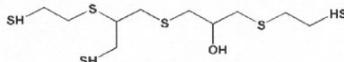
[式3]



[式4]



[式5]



【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

実施形態は、プラスチック光学レンズ用ポリチオール組成物およびそれから製造されたポリチオウレタン系プラスチック光学レンズに関する。

【背景技術】

【0002】

プラスチックを用いた光学材料は、無機材料たとえばガラスからなる光学材料と比較して、軽量で、壊れにくく、染色性に優れている。したがって、種々の樹脂からなるプラスチック材料が眼鏡レンズ、カメラレンズなどのための光学材料として広く用いられている。近年、より高い性能および便益のため、高い透明性、高い屈折率、低い比重、高い耐熱性、および高い衝撃抵抗のような特性を有する光学材料に関する研究が継続している。 30

【0003】

ポリチオウレタン系化合物は、その優れた光学特性と機械的性質のために光学材料として広く用いられている。ポリチオウレタン系化合物は、ポリチオール化合物とイソシアネート化合物とを反応させることによって製造されるであろう。ポリチオール化合物およびイソシアネート化合物の物理的性質は、製造されるポリチオウレタン系化合物の物理的性質にかなり影響する。

【0004】

具体的には、ポリチオール化合物およびイソシアネート化合物を含む重合性組成物が、重合／硬化の初期段階で低い粘度を有するのであれば、組成物の対流によって脈理または気泡が生じるかもしれない。したがって、これから得られた光学材料、たとえばプラスチックレンズは、欠陥があるかもしれない。 40

【0005】

たとえば、特開平7-252207号公報は、テトラチオールとポリイソ(チオ)シアネート化合物とから得られたプラスチックレンズを開示している。上記の特許公報において用いられているテトラチオールは、低温で架橋構造を形成するため、重合中の粘度が過剰に増加しがちであり、脈理をもたらす。

【0006】

10

20

30

40

50

脈理、気泡などの発生を防ぐためには、水素結合可能な官能基を含む化合物を用いて重合の初期段階での組成物の粘度を適切なレベルまで増加させる方法が考えられるであろう。しかし、水素結合可能な官能基を含む化合物を過剰量で用いたならば、粘度の増加の速度が速くなりすぎ、これは脈理の発生を促進するかもしれない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開平7-252207号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0008】

したがって、実施形態は、水素結合可能な官能基を有するポリチオール化合物を適當量用い、それによって重合の初期段階における同じものを含む重合性組成物の粘度の増加速度およびその反応速度を制御し、それによって脈理、気泡などの発生を低減させる、高品質ポリチオウレタン系化合物およびプラスチック光学レンズを提供することをめざしている。

【課題を解決するための手段】

【0009】

一実施形態は、水素結合可能な官能基として少なくとも4のメルカプト基のみを有する第1のポリチオール化合物と、水素結合可能な官能基として少なくとも2のメルカプト基およびメルカプト基以外の少なくとも1の水素結合可能な官能基を有する第2のポリチオール化合物とを含む、ポリチオール組成物を提供する。

20

【0010】

さらに、一実施形態は、第1のポリチオール化合物および第2のポリチオール化合物を含むポリチオール組成物と、ポリイソシアネート化合物とを含む、重合性組成物であって、

前記第1のポリチオール化合物は、水素結合可能な官能基として少なくとも4のメルカプト基のみを有し、前記第2のポリチオール化合物は、水素結合可能な官能基として少なくとも2のメルカプト基およびメルカプト基以外の少なくとも1の水素結合可能な官能基を有する、重合性組成物を提供する。

30

【0011】

また、一実施形態は、第1のポリチオール化合物および第2のポリチオール化合物を含むポリチオール組成物とポリイソシアネート化合物とを含む重合性組成物を硬化させることによって形成されたポリチオウレタン系樹脂を含む、光学レンズであって、

前記第1のポリチオール化合物は、水素結合可能な官能基として少なくとも4のメルカプト基のみを有し、前記第2のポリチオール化合物は、水素結合可能な官能基として少なくとも2のメルカプト基およびメルカプト基以外の少なくとも1の水素結合可能な官能基を有する、光学レンズを提供する。

【発明の効果】

【0012】

40

実施形態においては、水素結合可能な官能基としてメルカプト基のみを有する第1のポリチオール化合物と、水素結合可能な官能基としてのメルカプト基およびメルカプト基以外の水素結合可能な官能基を有する第2のポリチオール化合物とが、適當な量で用いられる。こうして、5～15の低温での重合の初期段階で重合性組成物の粘度を制御して、組成物の粘度の増加の速度およびその反応速度を安定化し、それによって脈理、気泡などの発生を防止することができる。さらに、この組成物から、優れた外観特性（脈理および気泡なし）および優れた光学特性を有する種々のプラスチックレンズたとえば眼鏡レンズ、カメラレンズなどを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

50

【図1】図1は、時間(hr)に対して実施例1の重合性組成物の粘度(Y)を示すグラフであり、粘度(Y)は対数スケール(LnY)で表されている。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、実施形態を参照して本発明を詳細に説明する。実施形態は、以下で説明したものに限定されない。むしろ、本発明の主旨が変更されない限り、実施形態は種々の形態に修正することができるであろう。

【0015】

本明細書において、部材がある要素を「含む」という場合、前記部材は他の要素を含んでいてもよいことを理解すべきである。

10

【0016】

さらに、ここにおいて用いられている成分の量、反応条件などに関するすべての数および表現は、特記しない限り、「約」という用語によって修飾されていると理解すべきである。

【0017】

一実施形態は、水素結合可能な官能基として少なくとも4のメルカプト基のみを有する第1のポリチオール化合物と、水素結合可能な官能基として少なくとも2のメルカプト基およびメルカプト基以外の少なくとも1の水素結合可能な官能基を有する第2のポリチオール化合物とを含む、ポリチオール組成物を提供する。

【0018】

20

より詳細には、第1のポリチオール化合物は水素結合可能な官能基として4ないし10のメルカプト基のみを有し、第2のポリチオール化合物は水素結合可能な官能基として2ないし9のメルカプト基およびメルカプト基以外の1ないし4の水素結合可能な官能基を有する。

【0019】

より詳細には、第1のポリチオール化合物は水素結合可能な官能基として4ないし6のメルカプト基のみを有し、第2のポリチオール化合物は水素結合可能な官能基として2ないし6のメルカプト基およびメルカプト基以外の1ないし3の水素結合可能な官能基を有する。

【0020】

30

より詳細には、第1のポリチオール化合物は水素結合可能な官能基として4のメルカプト基のみを有し、第2のポリチオール化合物は水素結合可能な官能基として2または3のメルカプト基およびメルカプト基以外の1または2の水素結合可能な官能基を有する。

【0021】

前記ポリチオール組成物の総重量に基づいて、前記第1のポリチオール化合物を55ないし99.5重量%、60ないし99.5重量%、80ないし99.5重量%、55ないし90重量%、60ないし90重量%、75ないし90重量%、80ないし90重量%、88ないし90重量%、88ないし99.5重量%、またはないし99.8重量%の量で用いてよい。また、前記第1のポリチオール化合物は重量平均分子量(Mw)が300ないし500g/molまたは300ないし400g/molであってもよい。

40

【0022】

前記第2のポリチオール化合物において、メルカプト基以外の水素結合可能な置換基は、ヒドロキシル基、アミン基、アミド基、カルボキシル基などでもよい。具体的には、それはヒドロキシル基であろう。

【0023】

前記ポリチオール組成物の総重量に基づいて、前記第2のポリチオール化合物を0.5ないし4.5重量%、0.5ないし4.0重量%、0.5ないし3.0重量%、0.5ないし2.0重量%、1.0ないし2.0重量%、0.5ないし1.2重量%、0.4ないし1.2重量%、または0.2ないし1.2重量%の量で用いてよい。上記の量の範囲内では、ポリチオール組成物を含む重合性組成物の粘度を適切に制御でき、重合の初期段階での粘度の増加お

50

および重合速度を安定化でき、それによって脈理および気泡の発生を防止する。

【0024】

また、前記第2のポリチオール化合物は重量平均分子量(Mw)が100ないし500g/molまたは150ないし400g/molであってもよい。

【0025】

さらに、前記第2のポリチオール化合物は、前記第2のポリチオール化合物の総モル量に基づいて、酸素原子を0.1ないし1.5モル%、または0.5ないし1.0モル%の量で含んでいてもよい。

【0026】

一実施形態によれば、前記ポリチオール組成物は、水素結合可能な官能基として4のメルカプト基のみを有する第1のポリチオール化合物と、水素結合可能な官能基として2または3のメルカプト基および1または2のヒドロキシル基を有する第2のポリチオール化合物とを含んでいてもよい。10

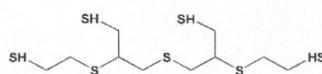
【0027】

一実施形態によれば、前記第1のポリチオール化合物は下記の式1、2および/または3で表される化合物であり、前記第2のポリチオール化合物は下記の式4および/または5で表される化合物であってもよい。

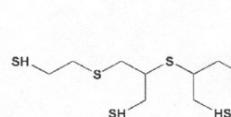
【0028】

【化1】

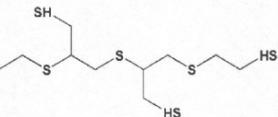
[式1]



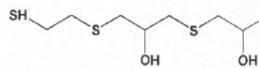
[式2]



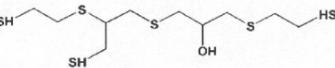
[式3]



[式4]



[式5]



【0029】

具体的には、一実施形態による前記ポリチオール組成物は、上記の式1、2または3で表される第1のポリチオール化合物と、上記の式4または5で表される第2のポリチオール化合物とを含んでいてもよい。さらに、前記ポリチオール組成物の総重量に基づいて、上記の式1、2および3で表される第1のポリチオール化合物を55ないし99.5重量%または80ないし90重量%の量で用いてもよく、上記の式4および5で表される第2のポリチオール化合物を0.5ないし45重量%、0.5ないし40重量%、10ないし20重量%、または0.5ないし12重量%の量で用いてもよい。30

【0030】

前記ポリチオール組成物は、上記の式1または2で表される第1のポリチオール化合物と、上記の式4または5で表される第2のポリチオール化合物とを含んでいてもよい。さらに、前記ポリチオール組成物の総重量に基づいて、上記の式1および2で表される第1のポリチオール化合物を55ないし99.5重量%または80ないし90重量%の量で用いてもよく、上記の式4および5で表される第2のポリチオール化合物を0.5ないし45重量%、0.5ないし40重量%、10ないし20重量%、または0.5ないし12重量%の量で用いてもよい。40

【0031】

前記ポリチオール組成物は、以下の方法によって製造されるポリチオール組成物を含んでいてもよい。

【0032】

式1ないし5で表されるポリチオール化合物の製造方法

一実施形態は、以下を含む、ポリチオール化合物の製造方法を提供する。(1)以下の50

式6で表される化合物およびメルカプトエタノールに非ヒドロ縮合反応を受けさせて以下の式7で表される化合物を得る、(2)式7で表される化合物を金属硫化物と反応させて以下の式8で表される化合物を製造する、(3)以下の式8で表される化合物をチオ尿素と塩化水素の存在中で反応させてイソチオウロニウム塩を得る、および(4)イソチオウロニウム塩を加水分解して以下の式1ないし5で表される化合物からなる群より選択される化合物を得る。

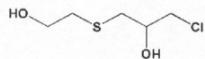
【0033】

【化2】

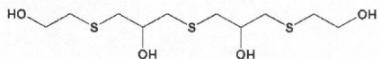
[式6]



[式7]



[式8]



[式1]

[式2]

[式4]

[式3]

[式5]

[式6]

[式7]

[式8]

【0034】

上記の式6において、Xはハロゲン原子たとえばF、Cl、Br、Iなどでよく、好ましくはClであろう。

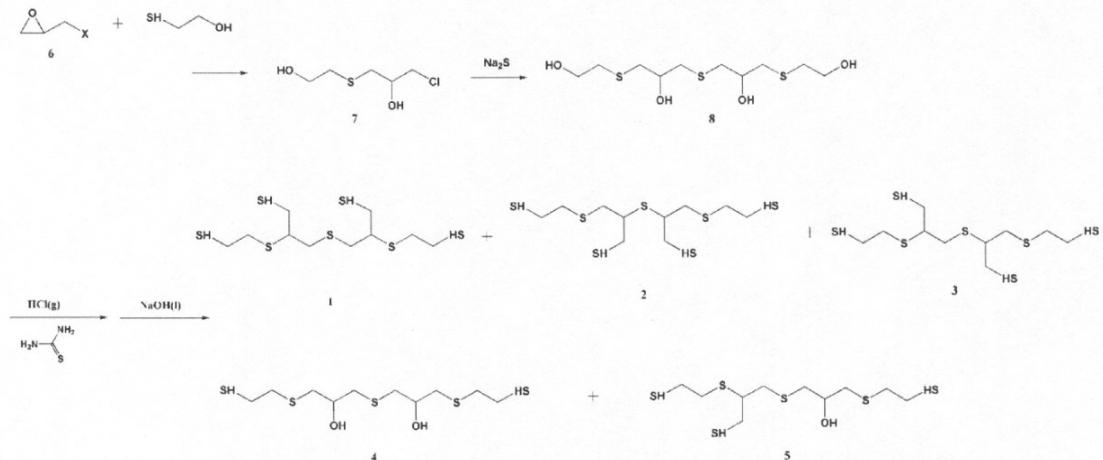
【0035】

上記の製造方法を、下記の反応スキーム1を参照してより詳細に説明する。

【0036】

【化3】

[反応スキーム1]



【0037】

具体的には、上記の工程(1)において、2-メルカプトエタノールを式6の化合物と反応触媒としての塩基の存在中で反応させて式7のジオール化合物を得るであろう。この場合、反応中に水を用いてはならない。反応は、-5ないし15、0ないし12、または5ないし10で、2ないし10時間、2ないし8時間、または2ないし5時間行われるであろう。さらに、2-メルカプトエタノールの量は、式6の化合物1モルあたり、0.5モルないし3モル、好ましくは0.7モルないし2モル、より好ましくは0.9モルないし1.1モルであろう。また、塩基は触媒量で用いられるであろう。具体的には、触媒の量は、式6の化合物1モルあたり、0.001モルないし0.1モルであろう。こ

10

20

30

40

50

ここで、反応触媒としての塩基は、三級アミン、四級アンモニウム塩、トリフェニルホスフィン、および三価クロム化合物からなる群より選択される少なくとも1であろう。たとえば、塩基は、トリエチルアミン、トリフェニルホスフィン、トリエチルアンモニウムクロリド、クロム(II)オクトエートなどであろう。

【0038】

上記の工程(2)において、式7のジオール化合物を金属硫化物と溶媒中で反応させて式8で表されるテトラオール化合物を得るであろう。反応は、10ないし50、特に20ないし40で、1ないし10時間、1ないし8時間、または1ないし5時間行われるであろう。金属硫化物は、たとえば、硫化ナトリウム水和物($\text{Na}_2\text{S}\times\text{H}_2\text{O}$)、具体的には硫化ナトリウム5水和物($\text{Na}_2\text{S}_5\text{H}_2\text{O}$)または硫化ナトリウム9水和物($\text{Na}_2\text{S}_9\text{H}_2\text{O}$)であろう。金属硫化物は水溶液または固体の状態で用いられるであろう。金属硫化物は、式7のジオール化合物1モルあたり、0.4ないし0.6モル、特に0.45ないし0.57モル、さらに特に0.47ないし0.55モルであろう。

【0039】

上記に工程(3)において、こうして得た式8のテトラオール化合物をチオ尿素と反応させてイソチオウロニウム塩を製造し、次にこれを加水分解して式1の化合物を製造する。この場合、上記の式1で表されるポリチオール化合物の構造異性体(すなわち式2および3で表されるポリチオール化合物)を得るであろう。しかし、これらの含有量は、12重量%未満、10重量%未満、0.5ないし12重量%、または0.5ないし10重量%であろう。具体的には、式8のテトラオール化合物をチオ尿素と還流しながら酸性条件下で混合してイソチオウロニウム塩を製造するであろう。チオ尿素は、上記の式8で表される化合物の水素結合可能な置換基1モルあたり、1ないし2モル、または1ないし1.5モルの量で用いられるであろう。酸性条件については、塩化水素酸溶液、塩化水素ガスなどが、上記の式8で表される化合物の水素結合可能な置換基1モルあたり、1.0ないし2.5モル、または1.1ないし2.3モルの量で用いられるであろう。塩化水素の使用は、十分な反応速度を保証し、生成物の着色を防止するであろう。還流は、90ないし120、特に100ないし110で、1ないし10時間行われるであろう。

【0040】

一方、上記の工程(3)において、塩化水素およびチオ尿素の含有量を変化させたならば、最終生成物は異なるであろう。

【0041】

具体的には、上記の工程(3)において、チオ尿素を、上記の式8で表される化合物の水素結合可能な置換基1モルあたり、0.5ないし0.99モル、または0.65ないし0.99モルの量で用いたならば、かつ酸(たとえば塩化水素)を、上記の式8で表される化合物の水素結合可能な置換基1モルあたり、0.8ないし1.5モル、または1ないし1.5モルの量で用いたならば、上記の式4および5で表される化合物、すなわちヒドロキシル基を含むポリチオール化合物が製造されるであろう。

【0042】

一実施形態は、上述したポリチオール化合物と、ポリイソシアネート化合物と、重合触媒とを含む、重合性化合物を提供する。具体的には、前記重合性組成物は、第1のポリチオール化合物および第2のポリチオール化合物を含むポリチオール組成物と、ポリイソシアネート化合物とを含み、前記第1のポリチオール化合物は、水素結合可能な官能基として少なくとも4のメルカブト基のみを有し、前記第2のポリチオール化合物は、水素結合可能な官能基として少なくとも2のメルカブト基およびメルカブト基以外の少なくとも1の水素結合可能な官能基を有する。

【0043】

前記重合性組成物はさらに、重合触媒を含むであろう。たとえば、それはさらに、ジブチルスズジクロリド、ジメチルスズジクドリドなどのような重合触媒を含むであろう。

【0044】

重合性組成物を5ないし15および0.1ないし10トールの圧力で0.5ないし3

10

20

30

40

50

時間脱気した後、それは、5ないし15 の温度でまたは10 の温度で、50ないし100 cps、60ないし100 cps、70ないし100 cps、または75ないし100 cpsの粘度を有するであろう。前記重合性組成物が上記範囲内の粘度を有する場合のみ、重合中に反応性を維持することができ、それによって気泡の発生を防止し、その硬化時に脈理のような不均一硬化を防止する。

【0045】

下記の数式1による前記重合性組成物の粘度の変化(D)は、0.14ないし0.26または0.14ないし0.24であろう。

【0046】

[数式1]

$$\ln Y = \ln A + D X$$

10

上記数式において、Xは時間(hr)であり、Yは時間に対する10 での重合性組成物の粘度(cps)であり、Aは10 での重合性組成物の初期粘度である。

【0047】

ポリイソシアネート化合物は、分子中に少なくとも2のイソシアナト基を有する化合物であれば特に限定されない。

【0048】

具体的には、ポリイソシアネート化合物の例は、脂肪族ポリイソシアネート化合物たとえばヘキサメチレンジイソシアネート、1,5-ペンタンジイソシアネート、2,2-ジメチルペンタンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサンジイソシアネート、ブテンジイソシアネート、1,3-ブタジエン-1,4-ジイソシアネート、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1,6,11-ウンデカントリイソシアネート、1,3,6-ヘキサメチレントリイソシアネート、1,8-ジイソシアナト-4-イソシアナトメチルオクタン、ビス(イソシアナトエチル)カーボネート、ビス(イソシアナトエチル)エーテル、リシンジイソシアナトメチルエーテル、リシントリイソシアネート、1,2-ジイソシアナトエタン、1,6-ジイソシアナトヘキサン、イソホロンジイソシアネート、ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、メチルシクロヘキサンジイソシアネート、ジシクロヘキシルジメチルメタンイソシアネート、2,5-ビス(イソシアナトメチル)-ビシクロ[2.2.1]ヘプタン、2,6-ビス(イソシアナトメチル)-ビシクロ[2.2.1]ヘプタン、3,8-ビス(イソシアナトメチル)トリシクロデカン、3,9-ビス(イソシアナトメチル)トリシクロデカン、4,8-ビス(イソシアナトメチル)トリシクロデカン、4,9-ビス(イソシアナトメチル)トリシクロデカン、ビス(4-イソシアナトシクロヘキシル)メタン、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、およびシクロヘキサンジイソチオシアナー；芳香族ポリイソシアネート化合物たとえば1,2-ジイソシアナトベンゼン、1,3-ジイソシアナトベンゼン、1,4-ジイソシアナトベンゼン、トリレンジイソシアネート、2,4-ジイソシアナトルエン、2,6-ジイソシアナトルエン、エチルフェニレンジイソシアネート、イソプロピルフェニレンジイソシアネート、ジメチルフェニレンジイソシアネート、ジエチルフェニレンジイソシアネート、ジイソプロピルフェニレンジイソシアネート、トリメチルベンゼントリイソシアネート、ベンゼントリイソシアネート、ビフェニルジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、トルイジンジイソシアネート、4,4'-メチレン-ビス(フェニルイソシアネート)、4,4'-ジイソシアネート、ビス(イソソアナトフェニル)エチレン、ビス(イソシアナトメチル)ベンゼン、m-キシリレンジイソシアネート、ビス(イソシアナトエチル)ベンゼン、ビス(イソシアナトプロピル)ベンゼン、'，'，'，'，' - テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ビス(イソシアナトブチル)ベンゼン、ビス(イソシアナトメチル)ナフタレン、ビス(イソシアナトメチルフェニル)エーテル、ビス(イソシアナトエチル)フタレート、2,5-ジ(イソシアナトメチル)フラン、1,2-ジイソチオシアナ

20

30

40

50

トベンゼン、1, 3 - ジイソチオシアナトベンゼン、1, 4 - ジイソチオシアナトベンゼン、2, 4 - ジイソチオシアナトルエン、2, 5 - ジイソチオシアナト - m - キシレン、4, 4' - メチレン - ビス(フェニルイソチオシアネート)、4, 4' - メチレン - ビス(2 - メチルフェニルイソチオシアネート)、4, 4' - メチレン - ビス(3 - メチルフェニルイソチオシアネート)、4, 4' - ジイソチオシアナトベンゾフェノン、4, 4' - ジイソチオシアナト - 3, 3' - ジメチルベンゾフェノンおよびビス(4 - イソチオシアナトフェニル)エーテル；硫黄を含む脂肪族ポリイソシアネート化合物たとえばビス(イソシアナトメチル)スルフィド、ビス(イソシアナトエチル)スルフィド、ビス(イソシアナトプロピル)スルフィド、ビス(イソシアナトヘキシリ)スルフィド、ビス(イソシアナトメチル)スルホン、ビス(イソシアナトメチル)ジスルフィド、ビス(イソシアナトエチル)ジスルフィド、ビス(イソシアナトプロピル)ジスルフィド、ビス(イソシアナトメチルチオ)メタン、ビス(イソシアナトエチルチオ)メタン、ビス(イソシアナトメチルチオ)エタン、ビス(イソシアナトエチルチオ)エタン、1, 5 - ジイソシアナト - 2 - イソシアナトメチル - 3 - チアペンタン、1, 2, 3 - トリス(イソシアナトメチルチオ)プロパン、1, 2, 3 - トリス(イソシアナトエチルチオ)プロパン、3, 5 - ジチア - 1, 2, 6, 7 - ヘプタンテトライソシアネート、2, 6 - ジイソシアナトメチル - 3, 5 - ジチア - 1, 7 - ヘプタンジイソシアネート、2, 5 - ジイソシアネトメチルチオフェン、4 - イソシアナトエチルチオ - 2, 6 - ジチア - 1, 8 - オクタンジイソシアネート、チオビス(3 - イソチオシアネートプロパン)、チオビス(2 - イソチオシアナトエタン)、ジチオビス(2 - イソチオシアナトエタン)、2, 5 - ジイソシアナトテトラヒドロチオフェン、2, 5 - ジイソシアナトメチルテトラヒドロチオフェン、3, 4 - ジイソシアナトメチルテトラヒドロチオフェン、2, 5 - ジイソシアナト - 1, 4 - ジチアン、2, 5 - ジイソシアナトメチル - 1, 4 - ジチアン、4, 5 - ジイソシアナト - 1, 3 - ジチオラン、4, 5 - ビス(イソシアナトメチル) - 1, 3 - ジチオランおよび4, 5 - ジイソシアナトメチル - 2 - メチル - 1, 3 - ジチオラン；芳香族スルフィド系ポリイソシアネート化合物たとえば2 - イソシアナトフェニル - 4 - イソシアナトフェニルスルフィド、ビス(4 - イソシアナトフェニル)スルフィド、およびビス(4 - イソシアナトメチルフェニル)スルフィド；芳香族ジスルフィド系ポリイソシアネート化合物たとえばビス(4 - イソシアナトフェニル)ジスルフィド、ビス(2 - メチル - 5 - イソシアナトフェニル)ジスルフィド、ビス(3 - メチル - 5 - イソシアナトフェニル)ジスルフィド、ビス(3 - メチル - 6 - イソシアナトフェニル)ジスルフィド、ビス(4 - メチル - 5 - イソシアナトフェニル)ジスルフィド、およびビス(4 - メトキシ - 3 - イソシアナトフェニル)ジスルフィドを含んでいてもよい。

【0049】

より具体的には、前記ポリイソシアネート化合物は、1, 3 - ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、m - キシレンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、またはこれらの混合物であってもよい。

【0050】

また、上述したようなポリイソシアネート化合物の、ハロゲン置換形たとえば塩素置換形、ヨウ素置換形など、アルキル置換形、アルコキシ置換形、ニトロ置換形、多価アルコールによるプレポリマータイプ修飾形、カルボジイミド修飾形、尿素修飾形、ビウレット修飾形、または二量化もしくは三量化反応生成物を用いることができる。この場合、上記で例示した化合物を、単独またはそれらの2以上の組合せで用いてもよい。

【0051】

前記重合性組成物はさらに、それらの目的に応じて、内部離型剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、および青味剤のような添加剤を含んでいてもよい。

【0052】

内部離型剤の例は、パーカルオロアルキル基、ヒドロキシアルキル基、またはリン酸エステル基を有するフッ素系非イオン界面活性剤；ジメチルポリシロキサン基、ヒドロキシ

10

20

30

40

50

アルキル基、またはリン酸エステル基を有するシリコーン系界面活性剤；アルキル四級アンモニウム塩たとえばトリメチルセチルアンモニウム塩、トリメチルステアリルアンモニウム塩、ジメチルエチルセチルアンモニウム塩、トリエチルトデシルアンモニウム塩、トリオクチルメチルアンモニウム塩、およびジエチルシクロヘキサドデシルアンモニウム塩；ならびに酸性リン酸エステルを含む。それは、単独または2以上の組合せで用いてよい。

【0053】

熱安定剤としては、金属脂肪酸塩、リン化合物、鉛化合物、または有機スズ化合物を単独または2以上の組合せで用いてよい。

【0054】

紫外線吸収剤としては、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、サイチレート系、シアノアクリレート系、オキサンリド系などを用いてよい。

【0055】

青味剤は、可視光領域の橙から黄色の波長域に吸収帯を有し、樹脂からなる光学材料の色を調整する機能を有する。具体的には、青味剤は、青色ないし紫色を示す材料を含むであろうが、特にこれらに限定されるわけではない。また、青味剤の例は、色素、蛍光美白剤、蛍光顔料、および無機顔料を含む。それは、製造すべき光学部品に要求される性質および樹脂の色に従って適当に選択されるであろう。青味剤は、単独または2以上の組合せで用いてよい。

【0056】

重合性組成物への溶解度および製造すべき光学材料の透明性を考慮して、青味剤として色素が好ましく用いられる。吸収波長の観点から、色素は、特に520ないし600nmの最大吸収波長、さらに特に540ないし580nmの最大吸収波長を有していてよい。また、化合物の構造の点から、色素としてアントラキノン系色素が好ましい。青味剤を添加する方法は特に限定されず、青味剤をあらかじめモノマーに添加してもよい。具体的には、種々の方法を用いることができる。たとえば、青味剤を、モノマーに溶解してもよいし、またはマスター溶液に高濃度で含ませ、後にマスター溶液をモノマーもしくは他の添加剤で希釈させて添加してもよい。

【0057】

一実施形態は、上述した重合性組成物から製造されたポリチオウレタン系化合物を提供する。具体的には、一実施形態において、上述した重合性組成物を5ないし15の低温で予備的に重合させた後に硬化させて、ポリチオウレタン系化合物を製造する。

【0058】

より具体的には、重合性組成物を減圧下で脱気した後、レンズを成形するためにモールドに注入する。このような脱気および注型は、たとえば0ないし30または5ないし15の低温範囲で行われるであろう。いったん組成物をモールドに注入すると、予備重合を、同じ温度条件下で（すなわち低温で）行い、重合速度を安定化させる。具体的には、予備重合を、0ないし30または5ないし15の温度で、1ないし30時間、または1ないし20時間行い、熱硬化の間の高い反応速度を防止する、すなわち急速な硬化によって引き起こされるであろう対流現象およびレンズの欠陥のある外観、たとえば対流現象によって発生する脈理を防止する。

【0059】

予備重合に際し、重合を通常の方法によって行う。たとえば、重合を通常、組成物を低温から高温に徐々に加熱することによって行う。重合温度は、たとえば20ないし150、特に25ないし130でよい。

【0060】

その後、ポリチオウレタン系プラスチック光学レンズをモールドから離形する。

【0061】

前記ポリチオウレタン系プラスチック光学レンズは、その製造に用いられるモールドを変化させることによって種々の形状を有するであろう。具体的には、それはメガネレンズ

10

20

30

40

50

、カメラレンズなどの形態にあるであろう。

【0062】

一実施形態は、上述した方法によってポリチオウレタン系化合物から製造されたポリチオウレタン系プラスチック光学レンズを提供することができる。

【0063】

必要であれば、プラスチック光学レンズに、それに反射防止、硬度、耐摩耗性、耐薬品性、防曇性、またはファッショニ性を付与する目的で、表面研磨、帯電防止処理、ハードコート処理、反射防止コート処理、染色処理、および調光処理を施してもよい。

【0064】

前記プラスチック光学レンズは、1.6620ないし1.6700または1.6630 10ないし1.6690の屈折率を有するであろう。

【0065】

上述したように、実施形態においては、水素結合可能な官能基として少なくとも4のメルカプト基のみを有する第1のポリチオール化合物と、水素結合可能な官能基として少なくとも2のメルカプト基およびメルカプト基以外の少なくとも1の水素結合可能な官能基を有する第2のポリチオール化合物とを適切な量で用いる。したがって、5~15の低温での重合の初期段階で重合性組成物の粘度を制御し、組成物の粘度の増加の速度およびその反応速度を安定化できるだけでなく、低温での粘度の変化も低く、それによって脈理、気泡などの発生を防止することができる。さらに、前記組成物から、優れた外観特性(脈理および気泡なし)ならびに優れた光学特性を有する種々のプラスチックレンズたとえば眼鏡レンズ、カメラレンズなどを得ることができる。 20

【0066】

以下、本発明を実施例によって詳細に説明する。以下の実施例は、本発明をさらに例証することを意図しており、実施例の範囲はこれらに限定されない。

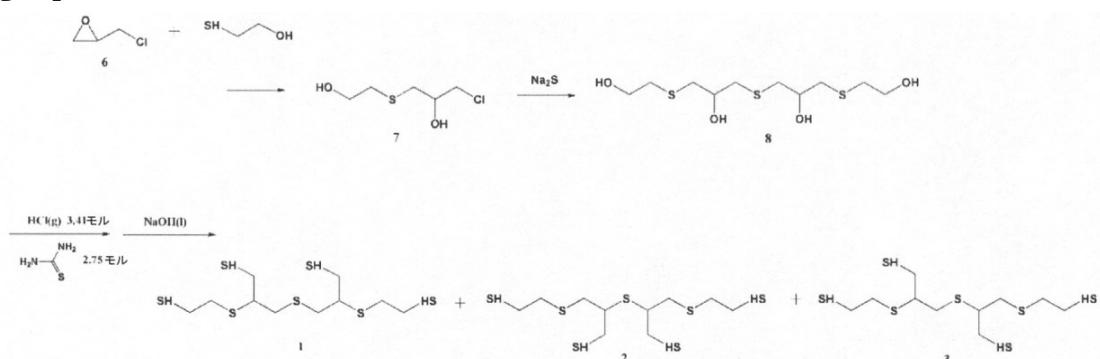
【0067】

実施例

合成例1：ポリチオール組成物の製造

【0068】

【化4】



【0069】

攪拌機、温度計、還流コンデンサ、および窒素ラインを備えた反応フラスコに、51.5 g の水、1.86 g のトリエチルアミン、および 102.4 g (1.31 モル) の 2 - メルカプトエタノールを仕込んだ。これに、123.7 g (1.34 モル) のエピクロルヒドリンを 10 で 6 時間にわたって滴下して加え、続いて混合物を 1 時間攪拌した。次いで、これに、78.1 g の硫化ナトリウム水溶液 (25%) を 23 で 4.5 時間にわたりて滴下して加え、続いて混合物を 3 時間さらに攪拌した。 40

【0070】

その後、345.5 g (3.41 モル) の塩化水素酸 (36%) および 209.5 g (2.75 モル) のチオ尿素をこれに加え、続いて反応のために混合物を 110 で還流しながら 8.5 時間攪拌してチオウロニウム塩を生成した。 50

【0071】

反応混合物を50℃に冷却した後、295gのトルエンを加え、393.2gの水酸化カリウム水溶液(40%)を2.5時間にわたって滴下して加え、続いて加水分解反応を行うために混合物を2時間さらに攪拌した。次に、酸洗および水洗を行い、続いて加熱および減圧下でトルエンおよび微量の水の除去を行い、それによって、465.5gの、主成分として式1で表される化合物を含むポリチオール組成物を得た。

【0072】

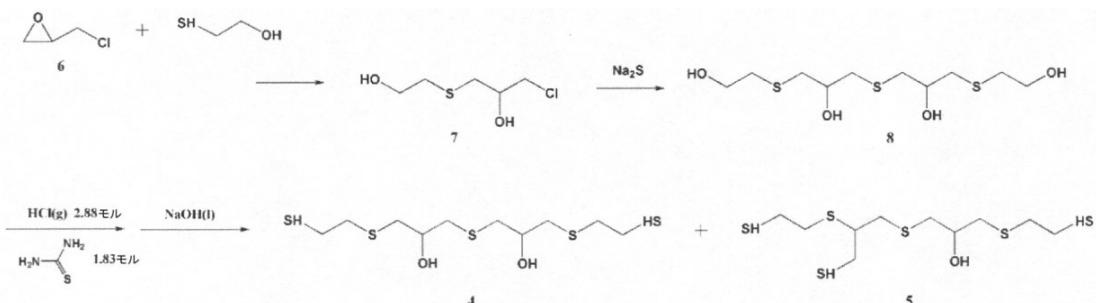
こうして得たポリチオール組成物を、液体クロマトグラフ(Shimadzu, Nexera SR、検出器：フォトダイオードアレイ(PDA))を用い、絶対検量線法によって定量し、組成物中に含まれる化合物を分析した。結果として、こうして得たポリチオール組成物は、86.0重量%の式1、2、および3で表されるポリチオール化合物(第1のポリチオール化合物)、3.5重量%の式5で表されるポリチオール化合物(第2のポリチオール化合物)、および10.5重量%の式1ないし5以外のオリゴマー化合物を含んでいた。ここで、上記の式1、2、および3は構造異性体である。

【0073】

合成例2：ポリチオール組成物の製造

【0074】

【化5】



10

20

30

【0075】

292.3g(2.88モル)の塩化水素酸(36%)および139.7g(1.83モル)のチオ尿素をチオウロニウム塩のための反応に用いたこと、および281gのトルエンを用いたことを除いて、合成例1におけるのと同じ操作を行った。

【0076】

上記の反応の結果、412.6gの、主成分として上記の式5で表されるポリチオール化合物を含むポリチオール組成物を得た。こうして得た組成物の絶対検量線法による分析の結果、こうして得たポリチオール組成物は、62重量%の式5で表されるポリチオール化合物(第2のポリチオール化合物)、17重量%の式4で表されるポリチオール化合物(第2のポリチオール化合物)、20重量%の式1ないし3で表されるポリチオール化合物(第1のポリチオール化合物)、および1重量%の式1ないし5以外のオリゴマー化合物を含んでいた。

【0077】

プラスチック光学レンズの製造

40

実施例1

201.4gのm-キシレンジイソシアネート、2.4gの2-(2-ヒドロキシ-5-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、および0.22gのZelec(登録商標)UN(酸性リン酸アルキルエステル離型剤、Stepan社)を均一に混合した。176.6gの合成例1のポリチオール組成物および19.8gの合成例2のポリチオール組成物を15℃で混合し、それによって196.4gのポリチオール組成物を製造した。

【0078】

この場合、ポリチオール組成物を、合成例1および2の含有量に基づいて、それが79.4重量%の式1ないし3で表されるポリチオール化合物(第1のポリチオール化合物)

50

および 1 . 1 重量 % の式 4 および 5 で表されるポリチオール化合物（第 2 のポリチオール化合物）を含むように製造した。

【 0 0 7 9 】

実施例 2 および 3 ならびに比較例 1 および 2

第 1 のポリチオール化合物および第 2 のポリチオール化合物の含有量を下記の表 1 に示したように変化させたことを除いて、実施例 1 におけるのと同じ操作を行った。

【 0 0 8 0 】

評価例

評価例 1 : 重合性組成物の粘度 (Y) および粘度の変化 (D)

実施例 1 ないし 3 ならびに比較例 1 および 2 の重合性組成物を各々脱気してろ過した。
非接触粘度計 (EMS - 1000、京都電子工業株式会社) を用いて 10 °C で、初期粘度 (Y, cps) および 5 時間後の粘度 (Y, cps) を測定した。粘度の変化 (D) を数式 1 により計算した。

【 0 0 8 1 】

一方、時間に対して実施例 1 の重合性組成物の粘度 (Y) を測定し、図 1 に粘度 (Y) を対数スケール (Ln Y) で表した。

【 0 0 8 2 】

評価例 2 : レンズの性質の測定

実施例 1 ないし 3 ならびに比較例 1 および 2 において製造されたプラスチックレンズの性質を、下記に説明した方法に従って、各々測定した。測定結果を下記の表 1 に示す。

【 0 0 8 3 】

(1) 屈折率

実施例 1 ないし 3 ならびに比較例 1 および 2 において製造したレンズの各々の屈折率を、株式会社アタゴによって製造された屈折率計 DR - M 4 を用いて 20 °C で測定した。

【 0 0 8 4 】

(2) 脈理の発生率

実施例 1 ないし 3 ならびに比較例 1 および 2 において製造した 100 のレンズについて、光源として水銀ランプを用い、光をレンズを通して透過させた。透過光を白板上に投影させ、コントラストの有無を目視で検査し、脈理の発生を決定した。脈理の発生率を、(脉理を有するレンズの数 / 測定したレンズの数 (100)) * 100 として評価した。

【 0 0 8 5 】

【表 1】

[表1]

	ポリチオール化合物の種類と含有量(重量%)				D	脈理の発生率	屈折率
	第1のポリチオール	第2のポリチオール					
実施例1	式1ないし3	79.4%	式4および5	11.1%	0.2012	6	1.6657
実施例2	式1ないし3	78.7%	式4および5	3.4%	0.1945	3	1.6667
実施例3	式1ないし3	82.7%	式4および5	1.1%	0.1667	2	1.6676
比較例1	式1ないし3	60.4%	式4および5	22.8%	0.3109	21	1.6619
比較例2	式1ないし3	85.1%	式4および5	0.3%	0.1217	14	1.6679

【 0 0 8 6 】

表 1 に示したように、実施例および比較例のポリチオール組成物は、メルカプト基以外の水素結合可能な官能基を有する第 2 のポリチオール化合物 (式 4 および 5) の含有量が増加するにつれ、初期粘度および 5 時間後の粘度が増加したこと、および増加した粘度とともに脈理の発生率が増加したことを示した。しかし、実施例における第 2 のポリチオール化合物の含有量、0 . 5 ないし 1 2 重量 % よりも、第 2 のポリチオール化合物の含有量が少ない、または多い、比較例 1 および 2 においては、脈理の発生率が高く、粘度の変化率も大きかった。このように、メルカプト基以外の水素結合可能な官能基を有する第 2 の

10

20

40

50

ポリチオール化合物の含有量が増加するにつれ、脈理の発生率がいくぶん減少するであろうことが確認された。しかし、第2のポリチオール化合物のレベルが適切なレベルを超えた場合には、粘度の変化大きくなるかまたは脈理の発生率が高くなるであろう。

以下、本願の出願当初の特許請求の範囲に記載した発明を付記する。

[1] 水素結合可能な官能基として少なくとも4のメルカプト基のみを有する第1のポリチオール化合物と、

水素結合可能な官能基として少なくとも2のメルカプト基およびメルカプト基以外の少なくとも1の水素結合可能な官能基を有する第2のポリチオール化合物とを含む、ポリチオール組成物。

[2] 前記ポリチオール組成物の総重量に基づいて、前記第1のポリチオール化合物を55ないし99.5重量%の量で、および前記第2のポリチオール化合物を0.5ないし4.5重量%の量で含む、[1]に記載のポリチオール組成物。 10

[3] 前記ポリチオール組成物の総重量に基づいて、前記第2のポリチオール化合物を0.5ないし1.2重量%の量で含む、[2]に記載のポリチオール組成物。

[4] 前記第1のポリチオール化合物は、水素結合可能な官能基として4のメルカプト基のみを有し、

前記第2のポリチオール化合物は、水素結合可能な官能基として2または3のメルカプト基および1または2のヒドロキシル基を有する、[1]に記載のポリチオール組成物。

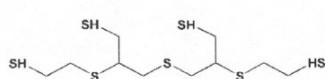
[5] 前記第2のポリチオール化合物は、前記第2のポリチオール化合物の総モル量に基づいて、酸素原子を0.1ないし1.5モル%の量で含む、[1]に記載のポリチオール組成物。 20

[6] 前記第1のポリチオール化合物は下記の式1、2または3で表される化合物であり、

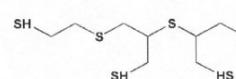
前記第2のポリチオール化合物は下記の式4または5で表される化合物である、[1]に記載のポリチオール組成物。

【化6】

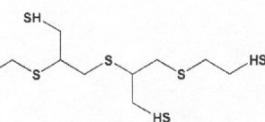
[式1]



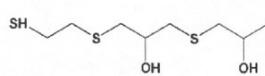
[式2]



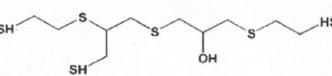
[式3]



[式4]



[式5]



[7] 前記第1のポリチオール化合物は、水素結合可能な官能基として少なくとも4のメルカプト基のみを有し、

前記第2のポリチオール化合物は、水素結合可能な官能基として2または3のメルカプト基および1または2のヒドロキシル基を有する、[1]に記載のポリチオール組成物。

[8] 第1のポリチオール化合物および第2のポリチオール化合物を含むポリチオール組成物と、ポリイソシアネート化合物とを含む、重合性組成物であって、

前記第1のポリチオール化合物は、水素結合可能な官能基として少なくとも4のメルカプト基のみを有し、

前記第2のポリチオール化合物は、水素結合可能な官能基として少なくとも2のメルカプト基およびメルカプト基以外の少なくとも1の水素結合可能な官能基を有する、重合性組成物。

[9] さらに重合触媒を含み、

下記式1による前記重合性組成物の粘度の変化(D)が0.14ないし0.26である、[8]に記載の重合性組成物。

[式1]

10

20

30

40

50

$$\ln Y = \ln A + D X$$

上記数式において、Xは時間(hr)であり、Yは時間に対する10での重合性組成物の粘度(cps)であり、Aは10での重合性組成物の初期粘度である。

[10] 前記ポリイソシアネート化合物は、1,3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、ヘキサメチレンジイソシアネート、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、トルエンジイソシアネート、およびこれらの混合物からなる群より選択される、[8]に記載の重合性組成物。

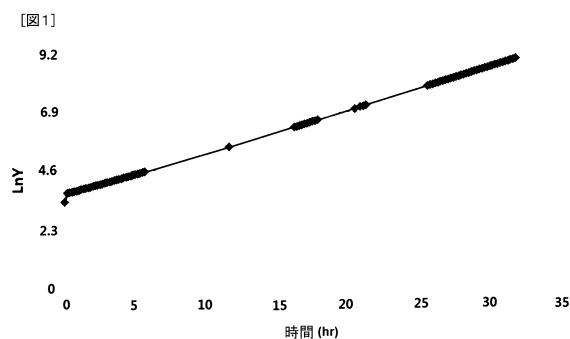
[11] 第1のポリチオール化合物および第2のポリチオール化合物を含むポリチオール組成物とポリイソシアネート化合物とを含む重合性組成物を硬化させることによって形成されたポリチオウレタン系樹脂を含む、光学レンズであって、

10

前記第1のポリチオール化合物は、水素結合可能な官能基として少なくとも4のメルカブト基のみを有し、

前記第2のポリチオール化合物は、水素結合可能な官能基として少なくとも2のメルカブト基およびメルカブト基以外の少なくとも1の水素結合可能な官能基を有する、光学レンズ。

【図1】



フロントページの続き

(74)代理人 100179062
弁理士 井上 正

(74)代理人 100199565
弁理士 飯野 茂

(74)代理人 100162570
弁理士 金子 早苗

(72)発明者 沈 じょん みん
大韓民国、18319 京畿道華城市峰潭邑洞化駅マル街22 508-1503

(72)発明者 明 正煥
大韓民国、14963 京畿道始興市月串海岸路161番街25 103-1702

(72)発明者 洪 承模
大韓民国、21994 仁川広域市延寿区新松路6番街7 112-1203

(72)発明者 韓 ひゅく 熙
大韓民国、13589 京畿道城南市盆唐区中央公園路54 218-109

(72)発明者 慎 政煥
大韓民国、16663 京畿道水原市勸善区東水原路145番街74 103-1403

(72)発明者 徐 賢明
大韓民国、44679 蔚山広域市南区新亭路203番街61 102-3803

審査官 工藤 友紀

(56)参考文献 特開2003-212843 (JP, A)
特開平07-252207 (JP, A)
特開平09-194558 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 18/00 - 18/87
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)