

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4320120号
(P4320120)

(45) 発行日 平成21年8月26日 (2009. 8. 26)

(24) 登録日 平成21年6月5日 (2009. 6. 5)

(51) Int. Cl. F 1
C O 7 C 323/52 (2006. 01) C O 7 C 323/52
G O 2 B 1/04 (2006. 01) G O 2 B 1/04
G O 2 C 7/02 (2006. 01) G O 2 C 7/02
C O 8 G 75/04 (2006. 01) C O 8 G 75/04

請求項の数 10 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2000-522494 (P2000-522494)	(73) 特許権者	508338762
(86) (22) 出願日	平成10年11月5日 (1998. 11. 5)		エバンス・ケメテイクス・エルピー
(65) 公表番号	特表2001-524494 (P2001-524494A)		アメリカ合衆国ニュージャージー州088
(43) 公表日	平成13年12月4日 (2001. 12. 4)		30イセリン・ウッドアベニューサウス3
(86) 国際出願番号	PCT/US1998/023579		3
(87) 国際公開番号	W01999/027416	(74) 代理人	110000741
(87) 国際公開日	平成11年6月3日 (1999. 6. 3)		特許業務法人小田島特許事務所
審査請求日	平成17年11月4日 (2005. 11. 4)	(72) 発明者	ウッドベリー, リチャード ビー.
(31) 優先権主張番号	08/978, 759		アメリカ合衆国、03031 ニューハン
(32) 優先日	平成9年11月26日 (1997. 11. 26)		プシャー、アムハースト、ウッドランド
(33) 優先権主張国	米国 (US)		ドライブ 9
		(72) 発明者	ストールマン, ジョン ビー.
			アメリカ合衆国、03031 ニューハン
			プシャー、アムハースト、ウッドランド
			ドライブ 14

最終頁に続く

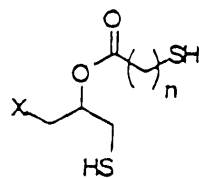
(54) 【発明の名称】 チオグリセリン誘導体および光学材料用ポリスルフィド組成物としてのそれらの用途

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式を有するチオグリセリン誘導体

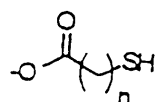
【化 1】



10

ここで、X は - S H または

【化 2】



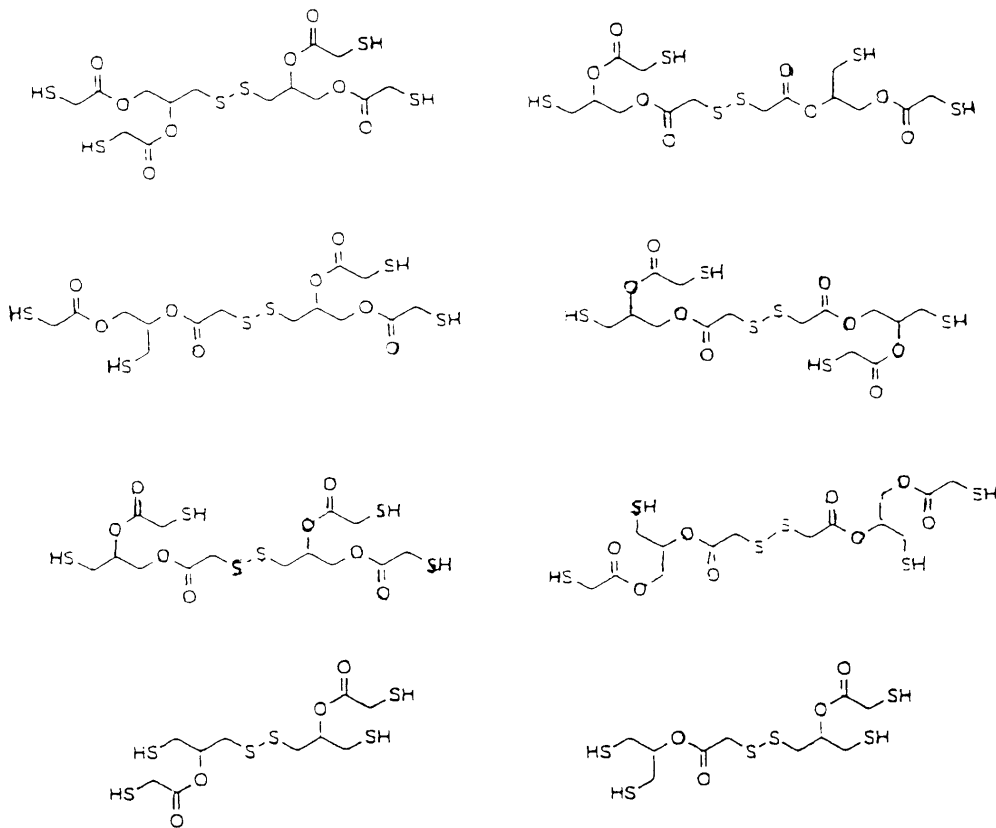
であり、n は 1 ~ 5 の整数である。

【請求項 2】

下記化合物からなる群から選ばれるチオグリセリン誘導体、

20

【化 3】



【請求項 3】

チオグリセリンを式 $\text{HS}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ (ここで、 n は 1～5 である) を有するメルカプト酸と反応させることを含む請求項 2 に記載のチオグリセリンジスフフィド誘導体の製造方法。

【請求項 4】

メルカプト酸は、チオグリコール酸および 3-メルカプトプロピオン酸からなる群から選ばれる請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

得られる誘導体を塩基で洗浄することをさらに含む請求項 3 に記載の方法。

【請求項 6】

塩基はアンモニアまたはアルカリ金属水酸化物である請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

チオグリセリンを酸化し、得られるテトラオールを式 $\text{HS}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ (ここで、 n は 1～5 である) を有するメルカプト酸でエステル化することを含む請求項 2 に記載のチオグリセリンジスルフィド誘導体の製造方法。

【請求項 8】

メルカプト酸は、チオグリコール酸および 3-メルカプトプロピオン酸からなる群から選ばれる請求項 6 に記載の方法。

【請求項 9】

1, 3-ジメルカプト-2-プロパノールを酸化し、得られる化合物を式 $\text{HS}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ (ここで、 n は 1～5 である) を有するメルカプト酸でエステル化することを含む請求項 2 に記載のチオグリセリンジスルフィド誘導体の製造方法。

【請求項 10】

メルカプト酸は、チオグリコール酸および 3-メルカプトプロピオン酸からなる群から選ばれる請求項 9 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

10

20

30

40

50

【0001】

(従来技術)

本発明は、レンズの等の光学材料として有用なチオグリセリン誘導体およびその製造方法を指向する。

眼鏡およびカメラ用プラスチックレンズは、通常のガラスレンズと比較して、その軽量、耐久性、染色性、および加工性により普及してきた。光学レンズの製造に適した樹脂組成物は、高い屈折率、高い表面精度、低い分散性および優れた耐熱性、耐熱衝撃性および引掻き抵抗性を含む幾つかの特性を保有せねばならない。従来、プラスチックレンズにはジェチレングリコールビス(アリル)カーボネート(DAC)およびポリカーボネートが使用されてきた。しかしながら、DACレンズは対応する全厚のガラス製レンズより屈折率が低い、したがって、この点に関し同様な機能を有していない。

10

【0002】

米国特許第4,775,733号および第5,191,055号は、キシリレンジイソシアネート化合物とポリチオール化合物とのポリマーから製造され、DACレンズより高い屈折率を有するポリウレタンレンズを開示している。しかしながら、このようなレンズは一般的に耐熱性が劣るという欠点があり、熱処理加工の工程で高い温度を使用できない。

【0003】

(発明が解決しようとする課題)

したがって、上記種々の欠点を保有せず、優れた機械加工性および加工性を有する光学材料製造用組成物の開発が望まれる。

20

【0004】

(課題を解決するための手段)

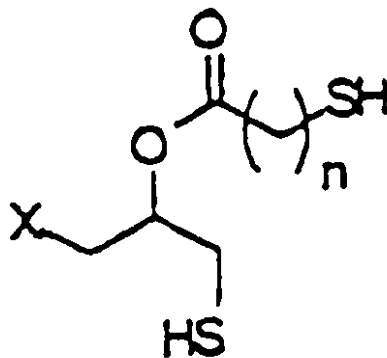
従来技術の諸問題を解決するために、本発明は、チオグリセリン誘導体、その製造方法およびこのような化合物から製造される光学材料を提供する。チオグリセリン誘導体は従来光学材料に使用されてきた化合物と比較して高い硫黄濃度を有し、加工性等の重要な性質を失うことなく高い屈折率を示す。

チオグリセリン($\text{HSCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$)および1,3-ジメルカプト-2-プロパノールは、本発明化合物の原料である。それらは式 $\text{HS}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ (ここで、 n は1~5であり、チオグリコール酸、3-メルカプトプロパン酸等を含む)で示され、通常メルカプト酸で容易にエステル化され、下記一般式を有する化合物を生成する。

30

【0005】

【化4】

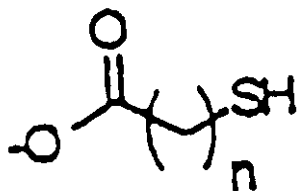


40

ここで、Xは-SHまたは

【0006】

【化5】



であり、 n は 1 ～ 5 である。

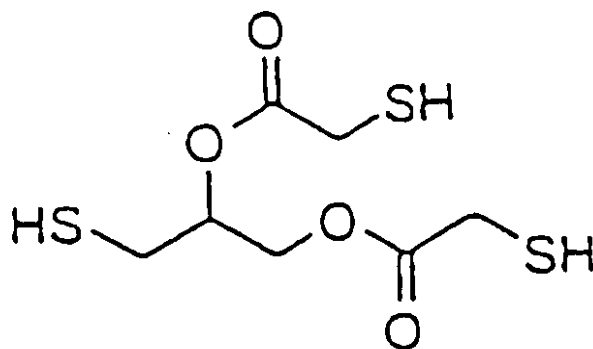
【0007】

10

当業者は、メルカプト酸の鎖長が増加するとき（即ち、 n が 1 から 5 そして 5 を超えて増加するとき）、組成物中の硫黄百分率が減少し、それにより得られる誘導体の屈折率が減少することを理解するであろう。したがって、チオグコール酸によるエステル化が特に好ましく、就中、2当量のチオグコール酸を用いれば、下式に示すチオグリセリンビスメルカプトアセタート（TGBMA）が得られる。

【0008】

【化6】



20

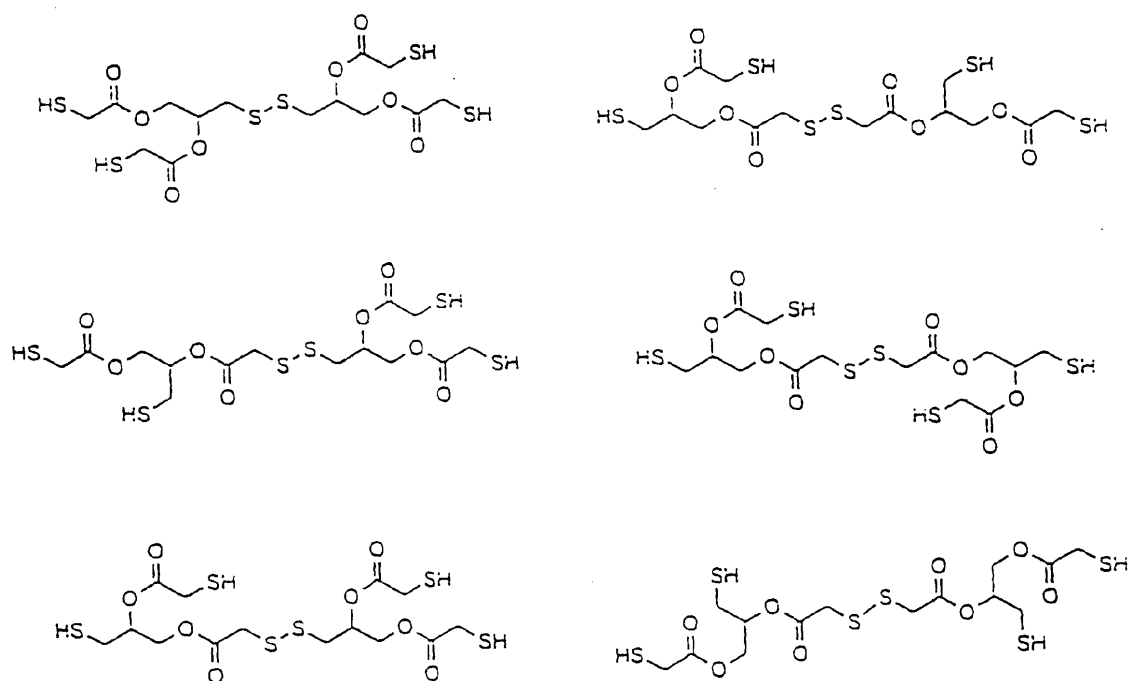
TGBMA

30

加えて、得られる TGBMA は、当業者に知られる過酸化剤または他の適当な酸化剤等で、さらに酸化され、種々のジスルフィドを生成する。そのようなジスルフィドの例を以下に示す。

【0009】

【化7】



10

【0010】

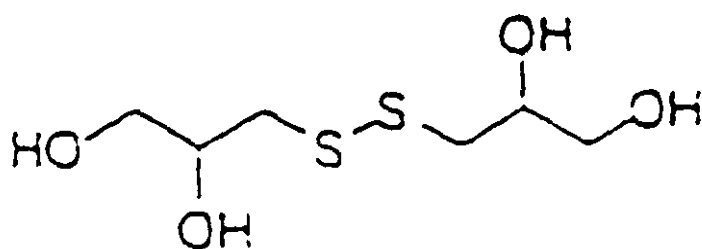
20

エステル化生成物は、適当な塩基、好ましくはアンモニアまたは水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物等で洗浄することにより、残存するメルカプト酸を除去することができる。

他の態様において、チオグリセリンは適当な酸化剤により酸化されて対応するジスルフィドとなる。

【0011】

【化8】



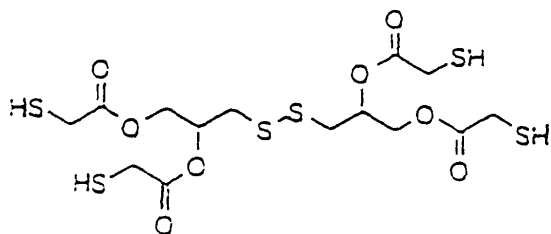
30

得られるテトラオールは上記メルカプト酸で容易にエステル化され、チオグリセリンビスメルカプトアセタートより若干硫黄含有量の高い、多官能メルカプタンを生成する。

【0012】

【化9】

40

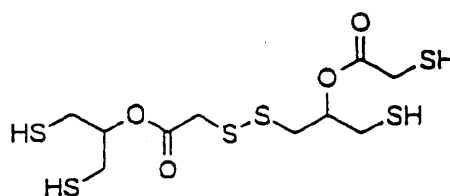
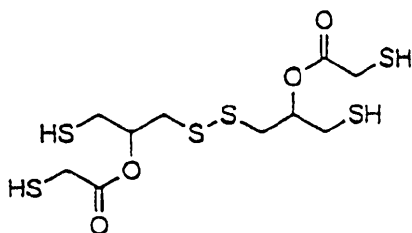


本発明のさらに他の態様において、1, 3-ジメルカプト-2-プロパノールはチオグリコール酸によりエステル化され、ジメルカプトプロパノールメルカプトアセタートを生成する。上記と同様の方法で、このメルカプトアセタートのジスルフィドを製造することが

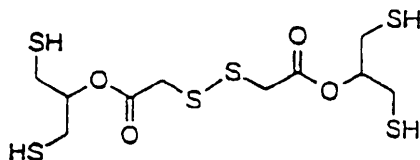
10

【0013】

【化10】



20



【0014】

本発明の誘導体から、通常の方法により、レンズ等の光学材料を製造することができる。その場合、界面活性剤等、適当な添加剤を使用することができる。必要に応じて、得られるレンズに表面研磨、帯電防止処理、ホトクロミズム処理等、当業者によく知られた種々の物理的、化学的処理を行うことができる。

30

【0015】

下記の非限定的実施例により、本発明をさらに説明する。

実施例 1

電磁攪拌機、熱伝対、真空取出口付き蒸留ヘッドを装着した5 L三首フラスコにチオグリセリン(1994.60 g、7.78 mol)とチオグリコール酸(2332.96 g、24.82 mol)を入れた。

メタンスルホン酸(14.16 g、0.15 mol)を加え、減圧し(5~10 mmHg)、反応混合物を70 °Cに加熱した。反応温度が約40 °Cに達したとき水の留出が始まった。反応混合物を70 °Cで4~5時間加熱、室温に冷却した。次いで、反応混合物を頭上攪拌機付き6 Lエルレンマイヤーフラスコに移した。

40

アンモニア水溶液(4218.00 g、5%、12.41 mol)を加えた、反応混合物を30~45分攪拌した。アンモニアの添加により発熱し約35~40 °Cとなる。これはアンモニアの添加に先立って反応混合物を10~15 °Cに冷却することにより調節することができる。次いで、上部のアンモニア層を除去し、反応混合物を水3×2 lで洗浄した。洗浄完了後、反応混合物を真空蒸留またはロータリー蒸発によりストリップして無水とし、淡黄色油のTGBMA 1994.6 g、69%を得た。屈折率は1.5825であった。

【0016】

50

実施例 2

コンデンサ、温度計、電磁攪拌機および定量添加用漏斗を装着した 250 ml 三首フラスコにチオグリセリン (42.00 g、0.39 mol)、水 (32.40 g、1.80 mol) および硫酸第一鉄 (0.02 g、0.3 mmol) を入れた。温度を 50 °C 未満に保ちながら、過酸化水素 (42.00 g、0.30 mol) を徐々に添加した。過酸化水素の添加が早過ぎないように注意し、過剰の過酸化物の蓄積を防止した。

未反応のチオグリセリンを除去するため、反応混合物をメチルイソブチルケトンで抽出した。水層を濃縮、乾固、未反応の過酸化物を試験した後、ジスルフィド生成物 41.90 g (収率 > 99%) を得た。屈折率は 1.5670 であった。

【0017】

10

実施例 3

化学量論的に調整した後、実施例 1 に記載した方法で、ジチオグリセリンテトラメルカプトアセタートを製造した。

実施例 4

1, 3-ジメルカプト-2-プロパノール (12.8 g、0.1 mol)、チオグリコール酸 (9.5 g、0.1 mol) およびメタンスルホン酸 (0.13 g、1.30 mmol) を混合し、約 4 mm の真空下で 70 °C に加熱した。反応混合物から水が留出するまで、反応混合物をこの温度と圧力に 2 ~ 3 時間保持した。反応の完結は滴定で酸価を求めることにより監視することができる。

過剰のチオグリコール酸を除去するため、反応混合物を 3.7 % アンモニア水溶液で洗浄、次いで、水で 1 ~ 2 回洗浄した。最終生成物をストリップ、乾固、収率 79% を得た。屈折率は 1.6200 であった。

20

フロントページの続き

- (72)発明者 ウィンターソン, ジョージ エフ.
アメリカ合衆国、01854 マサチューセッツ、ロウエル、エンディコット ストリート 40
- (72)発明者 エィベリー, ケネス エル.
アメリカ合衆国、03054 ニューハンプシャー、メリマック、ホワイトウッド レーン 11

審査官 前田 憲彦

- (56)参考文献 特開昭50-035497 (JP, A)
特開昭50-031194 (JP, A)
特表平06-508099 (JP, A)
特表平06-502652 (JP, A)
特開平06-065190 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 323/00
G02B 1/00
G02C 7/00
C08G 75/00
CA/REGISTRY(STN)