(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
2022年7月28日(28.07.2022)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2022/158324 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 75/08 (2006.01) *G02B 1/04* (2006.01)
G02B 1/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2022/000467

(22) 国際出願日： 2022年1月11日(11.01.2022)

(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 2021-008742 2021年1月22日(22.01.2021) 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：金城 浩太(**KINJO Kota**)；〒5100886 三重県四日市市日永東２丁目４番１６号 三菱瓦斯化学株式会社 四日市工場内 Mie (JP). 並木 康佑(**NAMIKI Kosuke**)；〒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). 古川 喜久夫(**FURUKAWA Kikuo**)；〒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). 奥石 英二(**KOSHIISHI Eiji**)；〒3140102 茨城県神栖市東和田３５ 三菱瓦斯化学株式会社 鹿島工場内 Ibaraki (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, IT, JO, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

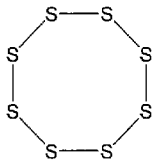
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能)：ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 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)）

WO 2022/158324 A1

(54) **Title:** PHOTOCURABLE COMPOSITION, CURED PRODUCT THEREOF, AND OPTICAL MATERIAL CONTAINING SAID CURED PRODUCT

(54) 発明の名称： 光硬化性組成物及びその硬化物並びに該硬化物を含む光学材料



(1)

(57) **Abstract:** According to the present invention, it is possible to provide a photocurable composition comprising: sulfur (a) having a cyclic structure represented by formula (1); an episulfide compound (b); and a photopolymerization initiator (c), wherein the content of the sulfur (a) is 1-28 parts by mass with respect to 100 parts by mass of the total of the sulfur (a) and the episulfide compound (b).

(57) 要約：本発明によれば、下記式（１）で表される環状構造を有する硫黄（ａ）、エピスルフィド化合物（ｂ）及び光重合開始剤（ｃ）を含有する光硬化性組成物であって、前記硫黄（ａ）及びエピスルフィド化合物（ｂ）の合計１００質量部に対して硫黄（ａ）の含有量が１～２８質量部である、前記光硬化性組成物を提供することができる。

明　細　書

発明の名称 ：

光硬化性組成物及びその硬化物並びに該硬化物を含む光学材料

技術分野

[0001] 本発明は、光学素子接着剤、光学素子用コーティング剤、レジスト材料、プリズム、光ファイバー、情報記録基盤、フィルター、導光板等の光学材料を製造するのに有用な光硬化性組成物に関する。

背景技術

[0002] プラスチック材料は軽量かつ靭性に富み、また染色が容易であることから、各種光学材料に近年多用されている。光学材料の多くに要求される性能の一つとして、高屈折率が挙げられる。高屈折率な光学材料については、屈折率１．７以上の光学材料を可能とするエピスルフィド化合物が多数見いだされている（特許文献１，２，３参照）。プラスチック材料の他の高屈折率化手法としては無機粒子を有機樹脂に分散させる方法が良く知られているが、粒子の光散乱が完全には避けられず曇りが生じるため、光透過性の観点からエピスルフィド化合物を用いる方が好ましい。

エピスルフィド化合物を使用した組成物の硬化方法は、ほとんどが熱硬化であるため用途に大きな制約がある。また、生産性を向上させるためにも光硬化可能な組成物が強く望まれている。例えば、ランタンガラスあるいはサファイアガラスなどの屈折率１．７３を超える透明基板上へ光学機能を付与するため、１．７３を超える屈折率でかつ微細構造付形可能な光硬化性組成物が望まれている。

[0003] 特許文献４では光塩基発生剤を含有させたエピスルフィド組成物の光硬化による高屈折率樹脂硬化物が報告されている。

より高屈折率な樹脂硬化物を得る方法として、硫黄とエピスルフィド化合物を共重合させる手法が知られている。特許文献５では硫黄を含有させたエピスルフィド化合物を熱硬化させることで、屈折率１．７３を超える透明樹

脂が得られることが報告されている。しかしながら、硫黄を高屈折率な光硬化組成物に使用する事は一般的に困難であった。硫黄はその強いＵＶ吸収により光硬化を阻害するためである。特許文献６では硫黄の使用を避け、ＵＶ吸収の小さい環状ポリスルフィド化合物を代替利用することで高屈折率な光硬化組成物が得られることが報告されているが、屈折率は特許文献５で得られる樹脂よりも劣る。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平９－７１５８０号公報

特許文献2：特開平９－１１０９７９号公報

特許文献3：特開平９－２５５７８１号公報

特許文献4：特開２０１１－３８０５０号公報

特許文献5：特許第３７３８８１７号公報

特許文献6：特開２０１５－２５５号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、より高屈折率な光硬化性組成物及びその硬化物並びに該硬化物を含む光学材料を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

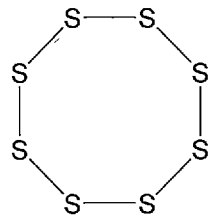
[0006] 本発明者等はこの課題を解決すべく研究を行った結果、特定量の硫黄含有量であれば、屈折率向上への寄与が大きく、かつ、光硬化への阻害性が小さいこと、硫黄（ａ）、エピスルフィド化合物（ｂ）及び光重合開始剤（ｃ）を含有する光硬化性組成物が光硬化性を示し、その光硬化物が高い屈折率を示すことを見出した。さらに波長３６０ｎｍ以上の長波長光を用いることで、光硬化性組成物をより短時間で光硬化可能なことを見出した。

すなわち、本発明は以下の通りである。

[0007] ［１］ 下記式（１）で表される硫黄（ａ）、エピスルフィド化合物（ｂ）

、及び光重合開始剤（ｃ）を含有する光硬化性組成物であって、前記硫黄（ａ）及びエピスルフィド化合物（ｂ）の合計１００質量部に対して硫黄（ａ）の含有量が１～２８質量部である、前記光硬化性組成物。

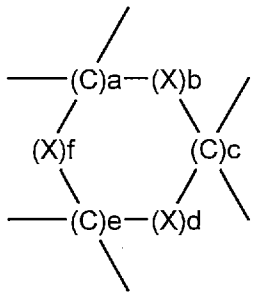
[化1]



（１）

［２］　前記硫黄（ａ）及びエピスルフィド化合物（ｂ）の合計１００質量部に対して、下記式（２）で表される環状化合物（ｄ）を８０質量部以下含有する、［１］に記載の光硬化性組成物。

[化2]



（２）

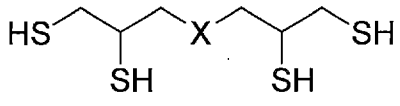
（式（２）中、Ｃは炭素原子、ＸはＳ、Ｓｅ又はＴｅを表す。ａ～ｆは０～３の整数を表し、８≧（ａ＋ｃ＋ｅ）≧１、８≧（ｂ＋ｄ＋ｆ）≧２、及び（ｂ＋ｄ＋ｆ）≧（ａ＋ｃ＋ｅ）である。）

［３］　前記硫黄（ａ）及びエピスルフィド化合物（ｂ）の合計１００質量部に対して、チオール化合物（ｅ）を０．１～２０質量部含有する、［１］または［２］に記載の光硬化性組成物。

［４］　前記チオール化合物（ｅ）が、下記式（３）～（５）で表される化合物群から選ばれる少なくとも１種の多官能チオールである［３］に記載の

光硬化性組成物。

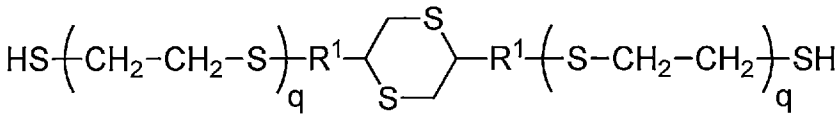
[化3]



（3）

（式（３）中、Ｘはスルフィドもしくはジスルフィドを表す。）

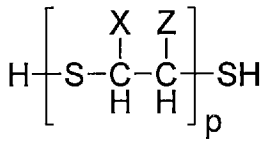
[化4]



（4）

（式（４）中、ｑは０～３の整数を表し、Ｒ１は炭素数０～３のアルキレン基を表す。）

[化5]



（5）

（式（５）中、ｐは２～４の整数を表す。Ｘ及びＺは、それぞれ独立に、水素原子、メルカプト基又はメチルチオール基を表し、繰り返し単位ごとに異なる基であっても構わない。分子中のＸ及びＺのうち、少なくとも１つはメルカプト基又はメチルチオール基である。）

［５］　前記硫黄（ａ）及びエピスルフィド化合物（ｂ）の合計１００質量部に対して、酸性化合物（ｆ）を０．００１～１質量部含有する、［１］から［４］のいずれかに記載の光硬化性組成物。

［６］　前記式（２）中、ＸがＳである［２］から［５］のいずれかに記載の光硬化性組成物。

［７］　前記環状化合物（ｄ）が、１，２－ジチエタン、トリチエタン、１

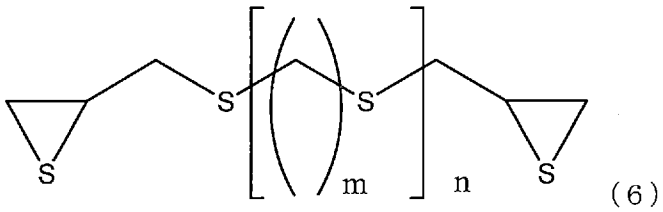
，２－ジチオラン、１，２，３－トリチオラン、１，２，４－トリチオラン、テトラチオラン、１，２－ジチアン、１，２，３－トリチアン、１，２，４－トリチアン、１，３，５－トリチアン、１，２，３，４－テトラチアン、１，２，４，５－テトラチアン、ペンタチアン、１，２，３－トリチエパン、１，２，４－トリチエパン、１，２，５－トリチエパン、１，２，３，４－テトラチエパン、１，２，３，５－テトラチエパン、１，２，４，５－テトラチエパン、１，２，４，６－テトラチエパン、１，２，３，４，５－ペンタチエパン、１，２，３，４，６－ペンタチエパン、１，２，３，５，６－ペンタチエパン、及びヘキサチエパンからなる群より選択される１種以上である［２］から［６］のいずれかに記載の光硬化性組成物。

［８］　前記光重合開始剤（ｃ）を硫黄（ａ）及びエピスルフィド化合物（ｂ）の合計１００質量部に対して０．１～１０質量部含有する［１］から［７］のいずれかに記載の光硬化性組成物。

［９］　前記光重合開始剤（ｃ）が光塩基発生剤である、［１］から［８］のいずれかに記載の光硬化性組成物。

［１０］　前記エピスルフィド化合物（ｂ）が、下記式（６）で表される構造を有する［１］から［９］のいずれかに記載の光硬化性組成物。

[化6]



（６）

（式中、ｍは０～４の整数を示し、ｎは０～２の整数を示す。）

［１１］　アミン化合物で硫黄の一部または全部を反応させてなる、［１］から［１０］のいずれかに記載の光硬化組成物。

［１２］　［１］から［１１］のいずれかに記載の光硬化性組成物を、波長３６０ｎｍ以上の光を用いて光硬化させてなる硬化物。

［１３］　ナトリウムＤ線で測定した屈折率が１．７２以上である、［１２］に記載の硬化物。

［１４］　［１３］に記載の硬化物を含む光学材料。

［１５］　［１］から［１１］のいずれかに記載の光硬化性組成物に対し、波長３６０ｎｍ以上の光を用いて光硬化させて硬化物を得る工程を含む、硬化物の製造方法。

発明の効果

[0008] 本発明の光硬化性組成物は十分な光硬化性を有し、その硬化物は屈折率（ｎＤ）が１．７２以上と高屈折率であるため、高性能な光学材料を提供することが可能となった。

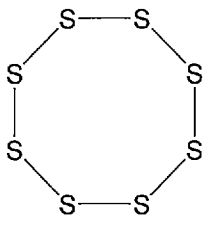
発明を実施するための形態

[0009] 本発明の硬化性組成物は、硫黄（ａ）、エピスルフィド化合物（ｂ）及び光重合開始剤（ｃ）を含有する。

以下、本発明に用いる原料である硫黄（ａ）、エピスルフィド化合物（ｂ）、光重合開始剤（ｃ）及び光硬化性組成物として添加することができる化合物について詳細に説明する。

[0010] 本発明で使用する硫黄（ａ）は、下記式（１）で表される環状構造を有する硫黄である。硫黄（ａ）の入手方法は特に制限されない。市販品を用いてもよく、または公知の方法で合成しても構わない。

[化7]



（１）

[0011] 光硬化性組成物中の硫黄（ａ）の割合は、硫黄（ａ）及びエピスルフィド化合物（ｂ）の合計１００質量部に対し１～２８質量部であり、好ましくは３～２０質量部であり、特に好ましくは５～１８質量部である。硫黄（ａ）

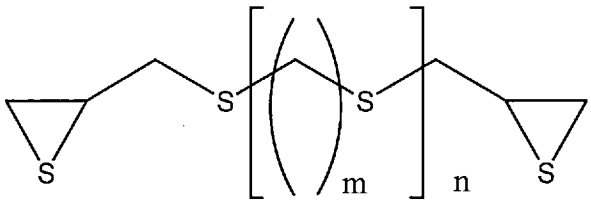
の含有量が２８質量部を超える場合は得られる光硬化物が黄着色する場合がある。

[0012] 本発明で使用するエピスルフィド化合物（ｂ）は、すべてのエピスルフィド化合物を包含する。

以下、エピスルフィド化合物（ｂ）の具体例として鎖状脂肪族骨格、脂肪族環状骨格、芳香族骨格を有する化合物に分けて列挙するが、これらに限定されるものではない。

[0013] 鎖状脂肪族骨格を有する化合物としては、下記式（６）で表される化合物が挙げられる。

[化8]



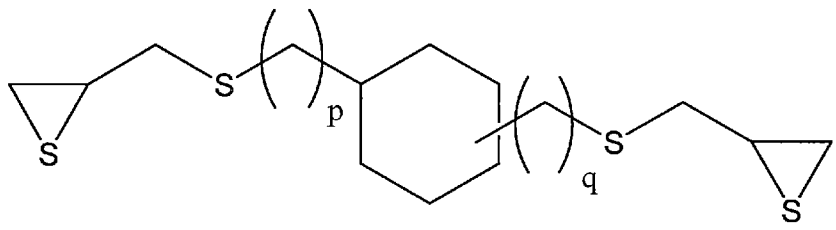
（６）

（式（６）中、ｍは０～４の整数を表し、ｎは０～２の整数を表す。）

[0014] 具体例としては、ビス（β－エピチオプロピル）スルフィド（上記式（６）でｎ＝０）、ビス（β－エピチオプロピル）ジスルフィド（上記式（６）でｍ＝０、ｎ＝１）、ビス（β－エピチオプロピルチオ）メタン（上記式（６）でｍ＝１、ｎ＝１）、１，２－ビス（β－エピチオプロピルチオ）エタン（上記式（６）でｍ＝２、ｎ＝１）、１，３－ビス（β－エピチオプロピルチオ）プロパン（上記式（６）でｍ＝３、ｎ＝１）、１，４－ビス（β－エピチオプロピルチオ）ブタン（上記式（６）でｍ＝４、ｎ＝１）、ビス（β－エピチオプロピルチオエチル）スルフィド（上記式（６）でｍ＝２、ｎ＝２）を挙げることができる。

[0015] 脂肪族環状骨格を有する化合物としては、下記式（７）または（８）で表される化合物が挙げられる。

[化9]

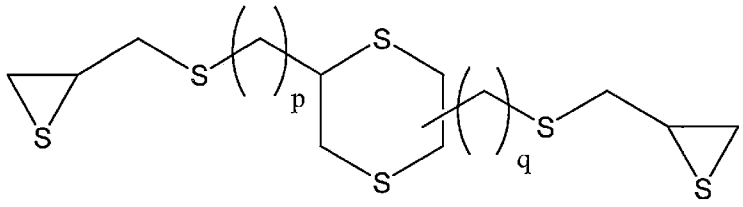


（7）

（式（７）中、ｐ、ｑはそれぞれ独立して０～４の整数を表す。）

[0016] 具体例としては、１，３及び１，４－ビス（β－エピチオプロピルチオ）シクロヘキサン（上記式（７）でｐ＝０、ｑ＝０）、１，３及び１，４－ビス（β－エピチオプロピルチオメチル）シクロヘキサン（上記式（７）でｐ＝１、ｑ＝１）を挙げることができる。

[化10]



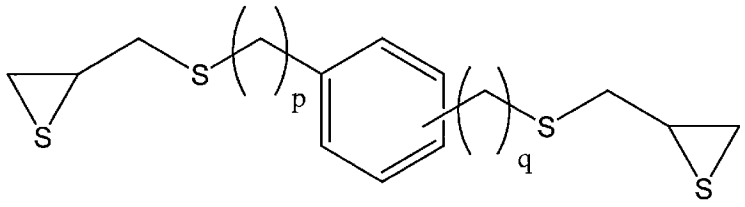
（8）

（式（８）中、ｐ、ｑはそれぞれ独立して０～４の整数を表す。）

[0017] 具体例としては、２，５－ビス（β－エピチオプロピルチオ）－１，４－ジチアン（上記式（８）でｐ＝０、ｑ＝０）、２，５－ビス（β－エピチオプロピルチオエチルチオメチル）－１，４－ジチアン（上記式（８）でｐ＝１、ｑ＝１）、を挙げることができる。

[0018] 芳香族骨格を有する化合物としては、下記式（９）、（１０）または（１１）で表される化合物が挙げられる。

[化11]

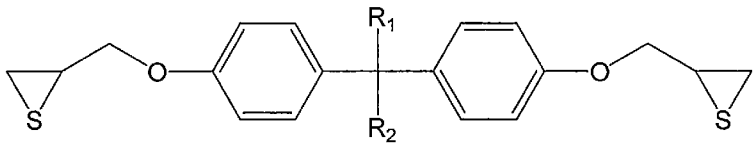


（9）

（式（９）中、ｐ、ｑはそれぞれ独立して０～４の整数を表す。）

[0019] 具体例としては、１，３及び１，４－ビス（β－エピチオプロピルチオ）ベンゼン（上記式（９）でｐ＝０、ｑ＝０）、１，３及び１，４－ビス（β－エピチオプロピルチオメチル）ベンゼン（上記式（９）でｐ＝１、ｑ＝１）を挙げることができる。

[化12]

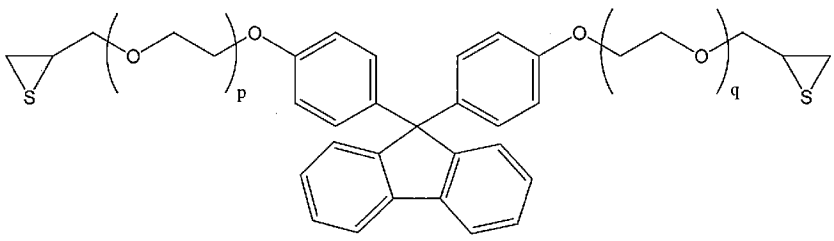


（１０）

（式（１０）中、R_1、R_2はそれぞれ独立して水素原子、メチル基、エチル基又はフェニル基を表す。）

[0020] 具体例としては、R_1、R_2がともに水素原子であるビスフェノールＦ型エピスルフィド化合物、ともにメチル基であるビスフェノールＡ型エピスルフィド化合物を挙げることができる。

[化13]



（１１）

（式（１１）中、ｐ、ｑはそれぞれ独立して０又は１の整数を表す。）

[0021] 具体例としては、上記式（１１）でｐ＝０、ｑ＝０である化合物、上記式（１１）でｐ＝１、ｑ＝１である化合物を挙げることができる。

[0022] これらは単独で用いても、２種類以上を混合して用いてもかまわない。入手性の観点から好ましい化合物は、鎖状脂肪族骨格を有する上記式（６）で表される化合物であり、特に好ましい化合物は、ビス（β－エピチオプロピル）スルフィド（上記式（６）でｎ＝０）、及びビス（β－エピチオプロピル）ジスルフィド（上記式（６）でｍ＝０、ｎ＝１）である。

[0023] エピスルフィド化合物（ｂ）の入手方法は特に制限されない。市販品を用いてもよく、または公知の方法で合成してもかまわない。例えばビス（β－エピチオプロピル）スルフィド（上記式（６）でｎ＝０）は、公知技術（特許第３４９１６６０号公報）に従い合成することが可能である。

[0024] 光硬化性組成物中のエピスルフィド化合物（ｂ）の割合は、硫黄（ａ）及びエピスルフィド化合物（ｂ）の合計１００質量部に対し好ましくは７２質量部以上であり、より好ましくは８０～９７質量部であり、特に好ましくは８２～９５質量部である。エピスルフィド化合物（ｂ）が７２質量部未満であると硫黄（ａ）との反応が不十分となることがある。

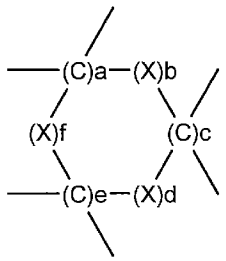
[0025] 本発明で使用する光重合開始剤（ｃ）は、エピスルフィド化合物（ｂ）を光硬化可能なものであれば特に制限は無い。例えば、ラジカル発生剤、酸発生剤、塩基発生剤等が使用可能である。エピスルフィド化合物（ｂ）の重合に対しては塩基触媒が最も活性が高いため、塩基発生剤の使用が最も望ましい。光重合開始剤（ｃ）の好ましい具体例としては、テトラブチルアンモニウム＝ブチルトリフェニルボラート、テトラブチルアンモニウム＝ブチルトリ（４－ｔ－ブチルフェニル）ボラート、テトラブチルアンモニウム＝ブチルトリ（１－ナフチル）ボラート、テトラブチルアンモニウム＝ブチルトリ（４－メチル－１－ナフチル）ボラートなどが挙げられる。エピスルフィド化合物（ｂ）への溶解性や、エピスルフィド化合物（ｂ）の重合性や、組成物のポットライフのバランスが良い、テトラブチルアンモニウム＝ブチルトリ（１－ナフチル）ボラートが最も好ましい。また、他の好ましい光重合開

始剤（ｃ）として、ＤＢＮ（ジアザビシクロノネン）やＤＢＵ（ジアザビシクロウンデセン）等のアミジン類などの塩基を発生させる化合物（光塩基発生剤）が挙げられる。また、本発明におけるエピスルフィド化合物（ｂ）に増感剤を添加し使用することができる。増感剤の添加により低エネルギー量の紫外線照射で硬化が可能となる。

光硬化性組成物中の光重合開始剤（ｃ）の割合は、硫黄（ａ）及びエピスルフィド化合物（ｂ）の合計１００質量部に対し好ましくは０．１～１０質量部であり、より好ましくは０．１～３．０質量部であり、特に好ましくは０．２～１．０質量部である。光重合開始剤（ｃ）が０．１質量部より少ない場合は光硬化性が低くなり、１０質量部を超える場合は硬化物の屈折率が大きく低下することがある。

[0026] 本発明で好ましく使用される環状化合物（ｄ）は、下記式（２）で表される構造を有する。

[化14]



（２）

（式（２）中、Ｃは炭素原子、ＸはＳ、Ｓｅ又はＴｅを表す。ａ～ｆ＝は０～３の整数を表し、８≧（ａ＋ｃ＋ｅ）≧１、８≧（ｂ＋ｄ＋ｆ）≧２、及び（ｂ＋ｄ＋ｆ）≧（ａ＋ｃ＋ｅ）である。）

[0027] 前記式（２）中のＸは、入手性、毒性の観点から好ましくはＳ又はＳｅであり、より好ましくはＳである。

ａ～ｆは、入手性、屈折率、光活性への低阻害性の観点から好ましくは、８≧（ａ＋ｃ＋ｅ）≧１、７≧（ｂ＋ｄ＋ｆ）≧２であり、より好ましくは５≧（ａ＋ｃ＋ｅ）≧１、７≧（ｂ＋ｄ＋ｆ）≧２である。更に好ましいも

のは、（ｂ＋ｄ＋ｆ）≧（ａ＋ｃ＋ｅ）の関係も満たす。

また、高屈折率を得るために、環状化合物（ｄ）中のＳ、Ｓｅ及びＴｅの合計が、５０質量％以上であることが好ましい。

[0028] 環状化合物（ｄ）の具体例としては次のものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

ジチイラン、１，２－ジチエタン、１，３－ジチエタン、トリチエタン、１，２－ジチオラン、１，３－ジチオラン、１，２，３－トリチオラン、１，２，４－トリチオラン、テトラチオラン、１，２－ジチアン、１，３－ジチアン、１，４－ジチアン、１，２，３－トリチアン、１，２，４－トリチアン、１，３，５－トリチアン、１，２，３，４－テトラチアン、１，２，４，５－テトラチアン、ビス（１，２，３，５，６－ペンタチエパノ）メタン、トリス（１，２，３，５，６－ペンタチエパノ）メタン、１，２－ジチエパン、１，３－ジチエパン、１，４－ジチエパン、１，２，３－トリチエパン、１，２，４－トリチエパン、１，２，５－トリチエパン、１，３，５－トリチエパン、１，２，３，４－テトラチエパン、１，２，３，５－テトラチエパン、１，２，４，５－テトラチエパン、１，２，４，６－テトラチエパン、１，２，３，４，５－ペンタチエパン、１，２，３，４，６－ペンタチエパン、１，２，３，５，６－ペンタチエパン、ヘキサチエパン、ジセレシクロブタン、トリセレシクロブタン、ジセレシクロペンタン、トリセレシクロペンタン、テトラセレシクロペンタン、ジセレシクロヘキサン、トリセレシクロヘキサン、テトラセレシクロヘキサン、ペンタセレシクロヘキサン、ジセレシクロヘプタン、トリセレシクロヘプタン、テトラセレシクロヘプタン、ペンタセレシクロヘプタン、ヘキサセレシクロヘプタン、ジテルロシクロブタン、トリテルロシクロブタン、ジテルロシクロペンタン、トリテルロシクロペンタン、テトラテルロシクロペンタン、ジテルロシクロヘキサン、トリテルロシクロヘキサン、テトラテルロシクロヘキサン、ペンタテルロシクロヘキサン、ジテルロシクロヘプタン、トリテルロシクロヘプタン、テトラテルロシクロヘプタン、ペンタテルロシクロヘプタン、ヘキサテルロ

シクロヘプタン及びこれらの環状骨格構造を有する誘導体（水素原子のかわりに種々の置換基に変換された化合物）が挙げられる。

[0029] 好ましいものの具体例は、入手や合成が容易であり、高屈折率となる組成物であることから、１，２－ジチエタン、トリチエタン、１，２－ジチオラン、１，２，３－トリチオラン、１，２，４－トリチオラン、テトラチオラン、１，２－ジチアン、１，２，３－トリチアン、１，２，４－トリチアン、１，３，５－トリチアン、１，２，３，４－テトラチアン、１，２，４，５－テトラチアン、ペンタチアン、１，２，３－トリチエパン、１，２，４－トリチエパン、１，２，５－トリチエパン、１，２，３，４－テトラチエパン、１，２，３，５－テトラチエパン、１，２，４，５－テトラチエパン、１，２，４，６－テトラチエパン、１，２，３，４，５－ペンタチエパン、１，２，３，４，６－ペンタチエパン、１，２，３，５，６－ペンタチエパン、ヘキサチエパン及びこれらの環状骨格構造を有する誘導体（水素原子のかわりに種々の置換基がついた化合物）であり、エピスルフィド化合物（ｂ）への溶解性の観点から特に好ましくは１，２，４，５－テトラチアン、１，２，３，５，６－ペンタチエパンである。

[0030] 環状化合物（ｄ）の入手方法は特に制限されない。市販品を用いてもよく、原油や動植物等の天然物から採取抽出してもよく、または公知の方法で合成してもかまわない。

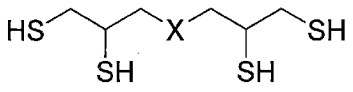
合成法の一例としては、Ｎ．　Ｔａｋｅｄａ等，Ｂｕｌｌ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．Ｊｐｎ．，６８，２７５７（１９９５）、Ｆ．Ｆｅｈｅｒら，Ａｎｇｅｗ．Ｃｈｅｍ．Ｉｎｔ．Ｅｄ．，７，３０１（１９６８）、Ｇ．Ｗ．Ｋｕｔｎｅｙら，Ｃａｎ．Ｊ．Ｃｈｅｍ，５８，１２３３（１９８０）が挙げられる。

[0031] 光硬化性組成物中の環状化合物（ｄ）の割合は、硫黄（ａ）及びエピスルフィド化合物（ｂ）の合計１００質量部に対し好ましくは８０質量部以下であり、より好ましくは１２～７５質量部であり、特に好ましくは２０～７０質量部である。環状化合物（ｄ）の割合が８０質量部を超える場合は得られ

る光硬化物が黄着色することがある。

[0032] 本発明において好ましく使用されるチオール化合物（ｅ）の構造は特に限定されないが、入手性と光硬化性組成物の高屈折率化の観点から、下記式（３）から（５）で表される多官能チオール化合物が好ましい。

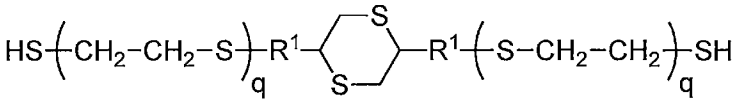
[化15]



（３）

（式（３）中、Ｘはスルフィドもしくはジスルフィドを表す。）

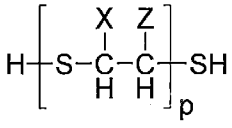
[化16]



（４）

（式（４）中、ｑは０～３の整数を表し、Ｒ１は炭素数０～３のアルキレン基を表す。）

[化17]



（５）

（式（５）中、ｐは２～４の整数を表し、Ｘ及びＺは、それぞれ独立に、水素原子、メルカプト基またはメチルチオール基を表し、繰り返し単位ごとに異なる基であっても構わない。分子中のＸ及びＺのうち、少なくとも１つはメルカプト基又はメチルチオール基である。）

[0033] 式（３）で表される化合物の例としては、１，２，６，７－テトラメルカプト－４－チアヘプタン、ビス（２，３－ジメルカプトプロパニル）ジスルフィドが挙げられる。

式（４）で表される化合物の例としては、２，５－ジメルカプト－１，４

－ジチアン、２，５－ジメルカプトメチル－１，４－ジチアン、２，５－ジメルカプトエチル－１，４－ジチアン等が挙げられる。

式（５）で表される化合物の例としては、１，５－ジメルカプト－３－チアペンタン、２－メルカプトメチル－１，５－ジメルカプト－３－チアペンタン、２，４－ビス（メルカプトメチル）－１，５－ジメルカプト－３－チアペンタン、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、４，８－ビス（メルカプトメチル）－１，１１－ジメルカプト－３，６，９－トリチアウンデカン、４，７－ビス（メルカプトメチル）－１，１１－ジメルカプト－３，６，９－トリチアウンデカン、５，７－ビス（メルカプトメチル）－１，１１－ジメルカプト－３，６，９－トリチアウンデカン等が挙げられる。

[0034] 本発明においてチオール化合物（ｅ）を添加することで光硬化物の色調を良化することが可能である（特許文献６）。チオール化合物（ｅ）の添加量は、硫黄（ａ）及びエピスルフィド化合物（ｂ）の合計１００質量部に対し好ましくは０．１～２０質量部であり、より好ましくは１～１０質量部である。０．１質量部未満の場合は色調が十分良化せず、２０質量部を超える場合は得られる硬化物が軟質になることがある。

[0035] また、本発明において光硬化性組成物に酸性化合物（ｆ）を添加することができる。酸性化合物（ｆ）の添加により光硬化性組成物の可使用時間が長くなる。本発明で用いられる酸性化合物（ｆ）は、光硬化性組成物に溶解するものであれば特に制限はない。

[0036] 酸性化合物（ｆ）としては、各種のプロトン酸やルイス酸が使用可能である。

プロトン酸としては、組成液への溶解性の観点から、特にスルホン酸基、カルボン酸基、もしくはリン酸基を持つ有機酸が好ましい。特に好ましい化合物の具体例は、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、カンファースルホン酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、安息香酸、フタル酸

、しゅう酸、リン酸エチル、リン酸ジエチル、リン酸ブチル、リン酸ジブチル、リン酸エチル、リン酸ジエチル、リン酸ブトキシエチル、リン酸ジブトキシエチルである。

ルイス酸として好ましい化合物の具体例は、ジブチルスズジクロライド、ブチルスズトリクロライド、ジオクチルスズジクロライド、オクチルスズトリクロライド、ジブチルジクロロゲルマニウム、ブチルトリクロロゲルマニウム、ジフェニルジクロロゲルマニウム、フェニルトリクロロゲルマニウム、トリフェニルアンチモンジクロライドであり、特に好ましい化合物は、ジブチルスズジクロライドである。酸性化合物（ｆ）は、単独でも、２種類以上を混合して使用しても良い。

[0037] 酸性化合物（ｆ）の使用量は、硫黄（ａ）及びエピスルフィド化合物（ｂ）の合計１００質量部に対して０．００１～１質量部が好ましく、より好ましくは０．００１～０．２質量部である。添加量が０．００１質量部より少ない場合は安定化効果が小さく、１質量部より多い場合は光硬化性が低下することがある。

[0038] また、本発明において光硬化性組成物に増感剤（ｇ）を添加することができる。光硬化性組成物に増感剤（ｇ）を配合することによって、光重合開始剤（ｃ）からより効率的に塩基を遊離させることが可能になる。その結果、露光時間の短縮化や光硬化性組成物の重合促進が図れる。

好ましい増感剤（ｇ）は、置換または非置換のベンゾフェノン、チオキサントン、アントラキノンなどの芳香族ケトンまたはオキサジン、アクリジン、フェナジン及びローダミンなどの染料、及びフルオレン、フルオレノン、ナフタレンなどの共役複素環をもつ化合物である。特に好ましくは、置換または非置換のベンゾフェノン、チオキサントン、及びフルオレンである。

具体的には、ベンゾフェノン、４，４’－ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノン、４，４’－ビス－（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン、４，４’－ビス（エチルメチルアミノ）ベンゾフェノン、４，４’－ジフェニルベンゾフェノン、４，４’－ジフェノキシベンゾフェノン、４，４’－ビス（ｐ

－イソプロピルフェノキシ）ベンゾフェノン、４－メチルベンゾフェノン、２，４，６－トリメチルベンゾフェノン、４－フェニルベンゾフェノン、２－メトキシカルボニルベンゾフェノン、４－ベンゾイル－４’－メチルジフェニルスルフィド、４－メトキシ－３，３’－メチルベンゾフェノン、イソプロピルチオキサントン、クロロチオキサントン、１－クロロ－４－プロポキシチオキサントン、２－（トリフルオロメチル） チオキサントン、２，４－ジメチルチオキサントン、２，４－ジエチルチオキサントン、１，３－ジメチル－２－（２－エチルヘキシルオキシ）チオキサントン、フルオレン、９，９－ジメチルフルオレン、９，９－ビス[４－（２－ヒドロキシエトキシ）フェニル]フルオレンが挙げられ、これらは単独でも２種類以上を混合して使用してもかまわない。

増感剤（ｇ）の使用量は、硫黄（ａ）及びエピスルフィド化合物（ｂ）の合計１００質量部に対して０．０５～１０質量部が好ましく、より好ましくは０．０５～３質量部であり、最も好ましくは０．１～１質量部である。

[0039] また、本発明の光硬化性組成物には、耐候性、耐酸化性、強度、表面硬度、基材との密着性、屈折率、染色性等の各種性能改良を目的として、エポキシ化合物類、イソ（チオ）シアネート類、フェノール類、アミン類等を添加しても構わない。この場合は、必要に応じて公知の重合硬化触媒を別途加えることが出来る。更に、本発明の光学材料を製造するために、必要に応じて熱硬化触媒、酸化防止剤、ブルーイング剤、紫外線吸収剤、各種性能改良添加剤等を添加することができる。これらの添加剤の添加量は通常、光硬化性組成物全量に対して０．０００１～５質量部である。

[0040] 硫黄（ａ）及びエピスルフィド化合物（ｂ）の合計１００質量部に対して硫黄（ａ）が７質量％以上の場合は、光硬化性組成物にアミン系化合物を添加して硫黄を予備反応させ、硫黄の溶解性を向上させることが好ましい。添加するアミン化合物としては、ヒンダートアミン化合物やイミダゾール化合物が好ましく、具体例として１－メチル－２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジルメタクリレイトや２－メルカプト－１－メチル－４，５－ジ

ヒドロイミダゾールといった化合物が挙げられる。

[0041] 本発明の光硬化性組成物は、紫外線や可視光線を照射することにより硬化される。その際に使用する光源は、紫外線や可視光線を発生させる装置であれば特に制限はない。具体的には、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、ハイパワーメタルハライドランプ、キセノンランプ、発光ダイオード（紫外線ＬＥＤ）等を挙げることができる。３６０～４１０ｎｍの発光強度が高い光源を用いると光硬化組成物の硬化速度が速く好ましく、３８０ｎｍ以上の光源がより好ましい。また、３６０ｎｍ未満の光をロングパスフィルタ等でカットすることで、光硬化物の色調を良化することが可能である。

[0042] 本発明の光硬化性組成物は、光硬化させる際に、空気中の酸素の影響で重合阻害を受ける場合がある。従って、露光時間を短縮するためや光硬化性組成物を十分に重合させるために低酸素濃度の雰囲気にて露光を行うことが好ましい。具体的には、窒素ガスやアルゴンガス、ヘリウムガス等の不活性ガスで置換して露光を行う方法や、減圧下で露光を行う方法が挙げられる。その際の酸素濃度としては１０％以下が好ましく、５％以下が更に好ましい。

また、光硬化性組成物の表面をポリプロピレンフィルム等の透明なフィルムで被覆して露光を行う方法や光硬化性組成物をガラス等で構成される透明なモールド内に密封注入して露光を行う方法も挙げられる。

[0043] 光硬化性組成物に紫外線や可視光を照射した後、加熱処理を行うことにより、硬化を更に促進することができる。紫外線照射後に、光学材料に求められる硬化度に応じて加熱温度並びに時間を適宜選択できるが、加熱温度は室温から１５０℃、加熱時間は１分から３日が好ましい。

[0044] 本発明の硬化物は、ナトリウムＤ線で測定した屈折率（ｎＤ）が、１．７２以上であることが好ましく、１．７３以上であることがより好ましく、１．７４以上であることが更に好ましく、１．７５以上であることが特に好ましい。本発明における屈折率の測定方法は、後述する実施例で記載された方法を採用することができる。

実施例

[0045] 以下、実施例等により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

なお、実施例中において、１，２，３，５，６－ペンタチエパンは文献（Ｈ．Ｃ．Ｈａｎｓｅｎら，Ｔｅｔｒａｈｅｄｒｏｎ，４１，５１４５（１９８５））記載の方法に準じて、ビス（β－エピチオプロピル）スルフィドは特許第３４９１６６０号公報に記載の方法に準じて、１，２，６，７－テトラメルカプト－４－チアヘプタンは特許第４６４５９７９号公報に準じて、２，５－ビス（メルカプトメチル）－１，４－ジチアンは特許第２８９５９８７号公報に準じて、４，８－ジメルカプトメチル－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－１，１１－ジメルカプト－３，６，９－トリチアウンデカン、及び５，７－ジメルカプトメチル－１，１１－ジメルカプト－３，６，９－トリチアウンデカンを主成分とするポリチオールはＷＯ２００７／１２９４５０号公報に準じてそれぞれ合成した。テトラブチルアンモニウム＝ブチルトリ（１－ナフチル）ボラートは昭和電工株式会社より入手し、そのまま用いた。４－ベンゾイル－４’－メチルジフェニルスルフィドは、ＤＫＳＨジャパン社より製品名Ｌｕｎａｃｕｒｅ ＢＭＳを入手し、そのまま用いた。硫黄は細井化学工業株式会社から入手し、そのまま用いた。

[0046] [評価方法]

光硬化性組成物に露光を行う際の光源にはＵＶ－ＬＥＤ光照射装置３６５（フォセオン テクノロジー ジャパン株式会社製、ピーク波長３６５ｎｍ、光強度６００ｍＷ／ｃｍ^2）、ＵＶ－ＬＥＤ光照射装置３８５（フォセオン テクノロジー ジャパン株式会社製、ピーク波長３８５ｎｍ、光強度６００ｍＷ／ｃｍ^2）、ＵＶ－ＬＥＤ光照射装置３９５（シーシーエス株式会社製、ピーク波長３９５ｎｍ、光強度７２０ｍＷ／ｃｍ^2）、及びＵＶ－ＬＥＤ光照射装置４０５（シーシーエス株式会社製、ピーク波長４０５ｎｍ、光強度７２０ｍＷ／ｃｍ^2）を使用した。ＵＶ－ＬＥＤ光照射装置３１５に関しては、購

入したピーク波長３１５ｎｍのＬＥＤ（ＴＨＯＲＬＡＢＳ、ＬＥＤ３１５Ｗ）　を基盤に配列、直流電流を流し、ＵＶ照射器として使用した。

光硬化性組成物の硬化速度は、光硬化性組成物を２枚のスライドガラス（松浪硝子工業株式会社製Ｓ９２１３）で挟み厚さ４００～５００μｍとして、ＵＶ－ＬＥＤ光照射装置で照射した際、未反応モノマーを５％未満にするために要する照射時間で評価した。未反応モノマー量はＦＴ／ＩＲ測定装置（ＪＡＳＣＯ　Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎ製、ＦＴ／ＩＲ－４２００）で得られたスペクトルの、波数６１０ｃｍ$^{-1}$のピーク面積から算出した。照射時間が１分未満は硬化速度「Ａ」、１分以上３分未満は「Ｂ」、３分以上は「Ｃ」として評価した。

硬化物の屈折率（ｎＤ）は、アッベ屈折計（アタゴ社製「ＮＡＲ－４Ｔ」）を用いて、ナトリウムＤ線での値を測定した。測定用の硬化物は、光硬化性組成物をスペーサーとともに２枚のスライドガラスで挟み厚さ４００～５００μｍとして、ＵＶ－ＬＥＤ光照射装置で５分間光照射して作製した。測定温度は２０℃とした。

[0047] ［実施例１］

硫黄（ａ）として、硫黄を５質量部（以下、ａ－１化合物）、エピスルフィド化合物（ｂ）としてビス（β－エピチオプロピル）スルフィド９５質量部（以下、ｂ－１化合物）、これらの合計１００質量部に対し、光重合開始剤としてテトラブチルアンモニウム＝ブチルトリ（１－ナフチル）ボラート（以下、ｃ－１化合物）０．５質量部、増感剤として４－ベンゾイル－４’－メチルジフェニルスルフィド（以下、ｇ－１化合物）０．５質量部を加えて３０℃で撹拌し、均一液とした。これを孔径０．４５μｍのＰＴＦＥフィルターで濾過して光硬化性組成物を得た。これを厚さ０．５０ｍｍのスペーサーを介して対向させた２枚のガラス板で挟み、ＵＶ－ＬＥＤ光照射装置３６５で光照射して硬化させ、ガラス板を取り除いて樹脂硬化物を得た。評価結果を表１に示す。

[0048] ［実施例２］

硫黄としてａ－１化合物５．３質量部、エピスルフィド化合物としてｂ－１化合物９４．７質量部、これらの合計１００質量部に対し、チオール化合物（ｅ）として、４，８－ビス（メルカプトメチル）－１，１１－ジメルカプト－３，６，９－トリチアウンデカン、４，７－ビス（メルカプトメチル）－１，１１－ジメルカプト－３，６，９－トリチアウンデカン、及び５，７－ビス（メルカプトメチル）－１，１１－ジメルカプト－３，６，９－トリチアウンデカンの混合物（以下、ｅ－１化合物）５．３質量部、光重合開始剤としてテトラブチルアンモニウム＝ブチルトリ（１－ナフチル）ボラート（以下、ｃ－１化合物）０．５質量部、増感剤として４－ベンゾイル－４’－メチルジフェニルスルフィド（以下、ｇ－１化合物）０．５質量部を加えて３０℃で撹拌し、均一液とした。これを孔径０．４５μｍのＰＴＦＥフィルターで濾過して光硬化性組成物を得た。これを厚さ０．５０ｍｍのスペーサーを介して対向させた２枚のガラス板で挟み、ＵＶ－ＬＥＤ光照射装置３６５で光照射して硬化させ、ガラス板を取り除いて樹脂硬化物を得た。評価結果を表１に示す。

[0049] ［実施例３］

実施例２と同様の方法で光硬化性組成物を作製し、評価した。表１に示す硬化条件とする以外は実施例２と同様の方法で樹脂硬化物を得た。評価結果を表１に示す。

[0050] ［実施例４］

硫黄としてａ－１化合物１２．６質量部、エピスルフィド化合物としてｂ－１化合物８７．４質量部、これらの合計１００質量部に対し、予備反応触媒として１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジルメタクリレイト（以下、ＬＡ－８２）を１０ｐｐｍ投入し、６０℃で５時間攪拌してａ－１化合物とｂ－１化合物を溶解させ均一液とした。その後、この組成液を３０℃まで冷却し、ａ－１化合物とｂ－１化合物の合計１００質量部に対し、光重合開始剤としてｃ－１化合物０．５質量部、増感剤としてｇ－１化合物０．５質量部、チオール化合物としてe－１化合物５．３質量部を加えて３０

℃で撹拌し、均一液とした。これを孔径０．４５μｍのＰＴＦＥフィルターで濾過して光硬化性組成物を得た。これを厚さ０．５０ｍｍのスペーサーを介して対向させた２枚のガラス板で挟み、ＵＶ－ＬＥＤ光照射装置３６５で光照射して硬化させ、ガラス板を取り除いて樹脂硬化物を得た。評価結果を表１に示す。

[0051] ［実施例５、６］

実施例４と同様の方法で光硬化性組成物を作製し、評価した。表１に示す硬化条件とする以外は実施例４と同様の方法で樹脂硬化物を得た。評価結果を表１に示す。

[0052] ［実施例７］

硫黄としてａ－１化合物１０．８質量部、エピスルフィド化合物としてｂ－１化合物８９．２質量部、これらの合計１００質量部に対し、環状化合物１，２，３，５，６－ペンタチエパン化合物を主成分とするポリチオール（以下、ｄ－１化合物）を２４．８質量部、光重合開始剤としてｃ－１化合物０．５質量部、増感剤としてｇ－１化合物０．５質量部、チオール化合物としてe－１化合物１０．０質量部を加えて３０℃で撹拌し、均一液とした。これを孔径０．４５μｍのＰＴＦＥフィルターで濾過して光硬化性組成物を得た。これを厚さ０．５０ｍｍのスペーサーを介して対向させた２枚のガラス板で挟み、ＵＶ－ＬＥＤ光照射装置３８５で光照射して硬化させ、ガラス板を取り除いて樹脂硬化物を得た。評価結果を表１に示す。

[0053] ［実施例８］

硫黄としてａ－１化合物１０．８質量部、エピスルフィド化合物としてｂ－１化合物８９．２質量部、これらの合計１００質量部に対し、環状化合物１，２，３，５，６－ペンタチエパン化合物を主成分とするポリチオール（以下、ｄ－１化合物）を２４．８質量部、予備反応触媒としてＬＡ－８２を１．０ｐｐｍ投入し、６０℃で５時間攪拌してａ－１化合物とｂ－１化合物とｄ－１化合物を溶解させ均一液とした。その後、この組成液を３０℃まで冷却し、ａ－１化合物とｂ－１化合物の合計１００質量部に対し、光重合開

始剤としてｃ－１化合物０．５質量部、増感剤としてｇ－１化合物０．５質量部、チオール化合物としてe－１化合物１０．０質量部を加えて３０℃で撹拌し、均一液とした。これを孔径０．４５μｍのＰＴＦＥフィルターで濾過して光硬化性組成物を得た。これを厚さ０．５０ｍｍのスペーサーを介して対向させた２枚のガラス板で挟み、ＵＶ－ＬＥＤ光照射装置３８５で光照射して硬化させ、ガラス板を取り除いて樹脂硬化物を得た。評価結果を表１に示す。

[0054] ［実施例９］

表１に示す組成比とする以外は、実施例８と同様の方法で光硬化性組成物を作製し、評価した。評価結果を表１に示す。

[0055] ［実施例１０、１１］

実施例９と同様の方法で光硬化性組成物を作製し、評価した。表１に示す硬化条件とする以外は実施例８と同様の方法で樹脂硬化物を得た。評価結果を表１に示す。

[0056] ［実施例１２、１３］

表１に示す化合物及び組成比とする以外は、実施例８と同様の方法で光硬化性組成物を作製し、評価した。表１に示す硬化条件とする以外は実施例８と同様の方法で樹脂硬化物を得た。評価結果を表１に示す。

[0057] ［実施例１４］

表１に示す組成比とする以外は、実施例８と同様の方法で光硬化性組成物を作製し、評価した。表１に示す硬化条件とする以外は実施例８と同様の方法で樹脂硬化物を得た。評価結果を表１に示す。

[0058] ［参考例１］

硫黄としてａ－１化合物５．０質量部、エピスルフィド化合物としてｂ－１化合物９５質量部、これらの合計１００質量部に対し、チオール化合物（ｅ）としてe－１化合物５．０質量部、光重合開始剤としてｃ－１化合物０．５質量部、増感剤としてｇ－１化合物０．５質量部を加えて３０℃で撹拌し、均一液とした。これを孔径０．４５μｍのＰＴＦＥフィルターで濾過して

光硬化性組成物を得た。これを厚さ０．５０ｍｍのスペーサーを介して対向させた２枚のガラス板で挟み、ＵＶ－ＬＥＤ光照射装置３１５で光照射して硬化させ、ガラス板を取り除いて樹脂硬化物を得た。評価結果を表１に示す。

[0059]

[表1]

	硬化性組成液の組成						予備反応条件				硬化条件			硬化速度	硬化後屈折率 (nD)
	硫黄 (a)	エピスルフィド化合物 (b)	環状化合物 (d)	チオール化合物 (e)	硬化剤 (c)	増感剤 (g)	予備反応温度 (℃)	予備反応時間 (h)	予備反応触媒	予備反応触媒添加量 (ppm)	照射波長 (nm)	照射強度 (mW/cm²)	加熱温度 (℃)		
実施例1	(a-1) 5.0	(b-1) 95.0			(c-1) 0.5	(g-1) 0.5					365	300		C	1.72
実施例2	(a-1) 5.3	(b-1) 94.7		(e-1) 5.3	(c-1) 0.5	(g-1) 0.5					365	300		B	1.72
実施例3	(a-1) 5.3	(b-1) 94.7		(e-1) 5.3	(c-1) 0.5	(g-1) 0.5					365	300	100	A	1.72
実施例4	(a-1) 12.6	(b-1) 87.4		(e-1) 5.3	(c-1) 0.5	(g-1) 0.5	60	5	LA-82	10.0	365	300		C	1.73
実施例5	(a-1) 12.6	(b-1) 87.4		(e-1) 5.3	(c-1) 0.5	(g-1) 0.5	60	5	LA-82	10.0	365	300	100	B	1.73
実施例6	(a-1) 12.6	(b-1) 87.4		(e-1) 5.3	(c-1) 0.5	(g-1) 0.5	60	5	LA-82	10.0	385	300	100	A	1.73
実施例7	(a-1) 10.8	(b-1) 89.2	(d-1) 24.8	(e-1) 10.0	(c-1) 0.5	(g-1) 0.5					385	300	100	A	1.74
実施例8	(a-1) 10.8	(b-1) 89.2	(d-1) 24.8	(e-1) 10.0	(c-1) 0.5	(g-1) 0.5	60	5	LA-82	1.0	385	300	100	A	1.74
実施例9	(a-1) 17.9	(b-1) 82.1	(d-1) 14.9	(e-1) 4.2	(c-1) 0.5	(g-1) 0.5	60	5	LA-82	1.0	385	300	100	B	1.75
実施例10	(a-1) 17.9	(b-1) 82.1	(d-1) 14.9	(e-1) 4.2	(c-1) 0.5	(g-1) 0.5	60	5	LA-82	1.0	395	300	100	A	1.75
実施例11	(a-1) 17.9	(b-1) 82.1	(d-1) 14.9	(e-1) 4.2	(c-1) 0.5	(g-1) 0.5	60	5	LA-82	1.0	405	300	100	A	1.75
実施例12	(a-1) 17.9	(b-1) 82.1	(d-1) 14.9	(e-2) 4.2	(c-1) 0.5	(g-1) 0.5	60	5	LA-82	1.0	395	300	100	A	1.75
実施例13	(a-1) 17.9	(b-1) 82.1	(d-1) 14.9	(e-3) 4.2	(c-1) 0.5	(g-1) 0.5	60	5	LA-82	1.0	395	300	100	A	1.75
実施例14	(a-1) 18.2	(b-1) 81.8	(d-1) 72.7	(e-1) 9.1	(c-1) 0.5	(g-1) 0.5	60	5	LA-82	1.0	395	300	100	B	1.76
参考例1	(a-1) 5.0	(b-1) 95.0		(e-1) 5	(c-1) 0.5	(g-1) 0.5					315	300		不可	

a－1：硫黄

b－1：ビス（β－エピチオプロピル）スルフィド

c－1：テトラブチルアンモニウム＝ブチルトリ（1－ナフチル）ボラート

ｄ－１：１，２，３，５，６－ペンタチエパンを主成分とするポリチオール

ｅ－１：４，８－ビス（メルカプトメチル）－１，１１－ジメルカプト－３，６，９－トリチアウンデカン、４，７－ビス（メルカプトメチル）－１，１１－ジメルカプト－３，６，９－トリチアウンデカン、及び５，７－ビス（メルカプトメチル）－１，１１－ジメルカプト－３，６，９－トリチアウンデカンの混合物

ｅ－２：２，５－ビス（メルカプトメチル）－１，４－チジアン

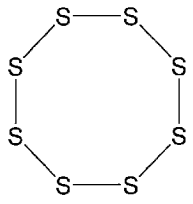
ｅ－３：１，２，６，７－テトラメルカプト－４－チアヘプタン

ｇ－１：４－ベンゾイル－４’－メチルジフェニルスルフィド

請求の範囲

[請求項1] 下記式（１）で表される環状構造を有する硫黄（ａ）、エピスルフィド化合物（ｂ）及び光重合開始剤（ｃ）を含有する光硬化性組成物であって、前記硫黄（ａ）及びエピスルフィド化合物（ｂ）の合計１００質量部に対して硫黄（ａ）の含有量が１～２８質量部である、前記光硬化性組成物。

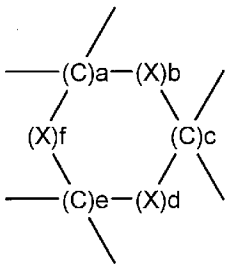
[化1]



（１）

[請求項2] 前記硫黄（ａ）及びエピスルフィド化合物（ｂ）の合計１００質量部に対して、下記式（２）で表される環状化合物（ｄ）を８０質量部以下含有する、請求項１に記載の光硬化性組成物。

[化2]



（２）

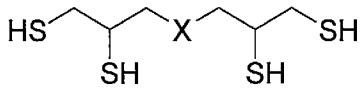
（式中、Ｃは炭素原子、ＸはＳ、Ｓｅ又はＴｅを表す。ａ～ｆは０～３の整数を表し、８≧（ａ＋ｃ＋ｅ）≧１、８≧（ｂ＋ｄ＋ｆ）≧２、及び（ｂ＋ｄ＋ｆ）≧（ａ＋ｃ＋ｅ）である。）

[請求項3] 前記硫黄（ａ）及びエピスルフィド化合物（ｂ）の合計１００質量部に対して、チオール化合物（ｅ）を０．１～２０質量部含有する、請求項１または２に記載の光硬化性組成物。

[請求項4] 前記チオール化合物（ｅ）が、下記式（３）～（５）で表される化

合物群から選ばれる少なくとも１種の多官能チオールである請求項３に記載の光硬化性組成物。

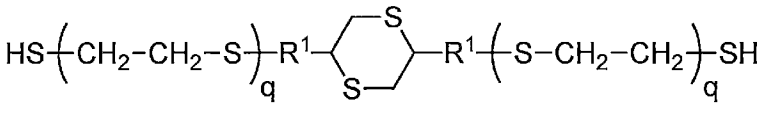
[化3]



（３）

（式（３）中、Ｘはスルフィドもしくはジスルフィドを表す。）

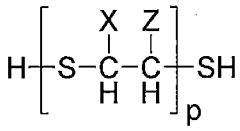
[化4]



（４）

（式（４）中、ｑは０～３の整数を表し、Ｒ[1]は炭素数０～３のアルキレン基を表す。）

[化5]



（５）

（式（５）中、ｐは２～４の整数を表す。Ｘ及びＺは、それぞれ独立に、水素原子、メルカプト基又はメチルチオール基を表し、繰り返し単位ごとに異なる基であっても構わない。分子中のＸ及びＺのうち、少なくとも１つはメルカプト基又はメチルチオール基である。）

[請求項5] 前記硫黄（ａ）及びエピスルフィド化合物（ｂ）の合計１００質量部に対して、酸性化合物（ｆ）を０．００１～１質量部含有する、請求項１から４のいずれかに記載の光硬化性組成物。

[請求項6] 前記式（２）中、ＸがＳである請求項２から５のいずれかに記載の光硬化性組成物。

[請求項7] 前記環状化合物（ｄ）が、１，２－ジチエタン、トリチエタン、１

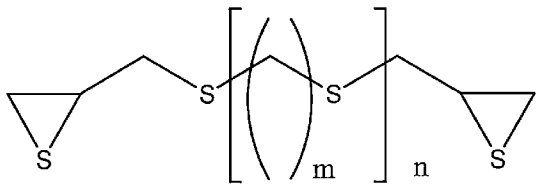
，２－ジチオラン、１，２，３－トリチオラン、１，２，４－トリチオラン、テトラチオラン、１，２－ジチアン、１，２，３－トリチアン、１，２，４－トリチアン、１，３，５－トリチアン、１，２，３，４－テトラチアン、１，２，４，５－テトラチアン、ペンタチアン、１，２，３－トリチエパン、１，２，４－トリチエパン、１，２，５－トリチエパン、１，２，３，４－テトラチエパン、１，２，３，５－テトラチエパン、１，２，４，５－テトラチエパン、１，２，４，６－テトラチエパン、１，２，３，４，５－ペンタチエパン、１，２，３，４，６－ペンタチエパン、１，２，３，５，６－ペンタチエパン、及びヘキサチエパンからなる群より選択される１種以上である請求項２から６のいずれかに記載の光硬化性組成物。

[請求項8] 前記光重合開始剤（ｃ）を硫黄（ａ）及びエピスルフィド化合物（ｂ）の合計１００質量部に対して０．１～１０質量部の含有する請求項１から７のいずれかに記載の光硬化性組成物。

[請求項9] 前記光重合開始剤（ｃ）が光塩基発生剤である、請求項１から８のいずれかに記載の光硬化性組成物。

[請求項10] 前記エピスルフィド化合物（ｂ）が、下記式（６）で表される構造を有する請求項１から９のいずれかに記載の光硬化性組成物。

[化6]



（６）

（式中、ｍは０～４の整数を示し、ｎは０～２の整数を示す。）

[請求項11] アミン化合物で硫黄の一部または全部を反応させてなる、請求項１から１０のいずれかに記載の光硬化性組成物。

[請求項12] 請求項１から１１のいずれかに記載の光硬化性組成物を、波長３６

０ｎｍ以上の光を用いて光硬化させてなる硬化物。

[請求項13] ナトリウムＤ線で測定した屈折率が１．７２以上である、請求項１２に記載の硬化物。

[請求項14] 請求項１３に記載の硬化物を含む光学材料。

[請求項15] 請求項１から１１のいずれかに記載の光硬化性組成物に対し、波長３６０ｎｍ以上の光を用いて光硬化させて硬化物を得る工程を含む、硬化物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/000467

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 75/08(2006.01)i; ***G02B 1/00***(2006.01)i; ***G02B 1/04***(2006.01)i
FI: C08G75/08; G02B1/00; G02B1/04

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)

G02B1/00; G02B1/04; C08G75/08

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022
Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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	JP 2012-233044 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO INC) 29 November 2012 (2012-11-29) claims, paragraphs [0013]-[0015], [0020], examples	1, 3-4, 8-15
Y		11
X	WO 2017/098798 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO INC) 15 June 2017 (2017-06-15) claims, paragraphs [0002], [0021], [0040]-[0048], examples	1-10, 12-15
Y		11
A	JP 2017-114972 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO INC) 29 June 2017 (2017-06-29) entire text	1-15
A	JP 2019-210358 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO INC) 12 December 2019 (2019-12-12) entire text	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	Date of mailing of the international search report
07 March 2022	**15 March 2022**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2022/000467

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2012-233044 A	29 November 2012	WO 2012/147708 A1 TW 201311847 A CN 103562273 A	
WO 2017/098798 A1	15 June 2017	US 2018/0265638 A1 claims, [0005], [0035], [0067]-[0080], examples CN 107735429 A TW 201734133 A	
JP 2017-114972 A	29 June 2017	(Family: none)	
JP 2019-210358 A	12 December 2019	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/000467

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08G 75/08(2006.01)i; G02B 1/00(2006.01)i; G02B 1/04(2006.01)i
FI: C08G75/08; G02B1/00; G02B1/04

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））

G02B1/00; G02B1/04; C08G75/08

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	１９７１－２０２２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２２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	JP 2012-233044 A (三菱瓦斯化学株式会社) 29.11.2012 (2012-11-29) 特許請求の範囲, [0013]-[0015],[0020], 実施例	1,3-4,8-15
Y		11
X	WO 2017/098798 A1 (三菱瓦斯化学株式会社) 15.06.2017 (2017-06-15) 請求の範囲, [0002],[0021],[0040]-[0048], 実施例	1-10,12-15
Y		11
A	JP 2017-114972 A (三菱瓦斯化学株式会社) 29.06.2017 (2017-06-29) 全文	1-15
A	JP 2019-210358 A (三菱瓦斯化学株式会社) 12.12.2019 (2019-12-12) 全文	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抵触するものではなく、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	国際調査報告の発送日
07.03.2022	15.03.2022

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
櫛引　智子 4J 3235
電話番号 03-3581-1101 内線 3457

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2022/000467

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2012-233044 A	29.11.2012	WO 2012/147708 A1 TW 201311847 A CN 103562273 A	
WO 2017/098798 A1	15.06.2017	US 2018/0265638 A1 請求の範囲，[0005],[0035],[0067]-[0080]，実施例 CN 107735429 A TW 201734133 A	
JP 2017-114972 A	29.06.2017	（ファミリーなし）	
JP 2019-210358 A	12.12.2019	（ファミリーなし）	