

(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
2014 年 10 月 2 日(02.10.2014)



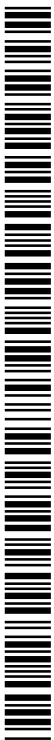
(10) 国際公開番号

WO 2014/157664 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 18/81 (2006.01) G02B 1/04 (2006.01)
C08G 18/38 (2006.01) G02C 7/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/059286
- (22) 国際出願日: 2014 年 3 月 28 日(28.03.2014)
- (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 2013-071284 2013 年 3 月 29 日(29.03.2013) JP
- (71) 出願人: 三井化学株式会社(MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057117 東京都港区東新橋一丁目 5 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 村上 正和(MURAKAMI Masakazu); 〒8368610 福岡県大牟田市浅牟田町 3 0 三井化学株式会社内 Fukuoka (JP).
- (74) 代理人: 速水 進治(HAYAMI Shinji); 〒1410031 東京都品川区西五反田 7 丁目 9 番 2 号 五反田 T Gビル 9 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, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))



WO 2014/157664 A1

(54) Title: POLYMERIZABLE COMPOSITION FOR OPTICAL MATERIAL, OPTICAL MATERIAL, AND METHOD FOR PRODUCING OPTICAL MATERIAL

(54) 発明の名称: 光学材料用重合性組成物、光学材料および光学材料の製造方法

(57) Abstract: This polymerizable composition for an optical material contains a compound (A) having in the molecule a carbon-carbon triple bond and at least one group selected from an isocyanate group and an isothiocyanate group, and a polythiol compound (B).

(57) 要約: 本発明の光学材料用重合性組成物は、分子内に、炭素-炭素三重結合と、イソシアナト基およびイソチオシアナト基から選択される 1 以上の基と、を有する化合物 (A) と、ポリチオール化合物 (B) と、を含む。

明 細 書

発明の名称：

光学材料用重合性組成物、光学材料および光学材料の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、光学材料用重合性組成物、光学材料および光学材料の製造方法に関する。

背景技術

[0002] プラスチックレンズは、無機レンズに比べ軽量で割れ難く、染色が可能なため、近年、眼鏡レンズ、カメラレンズ等の光学素子に急速に普及してきている。特に、レンズの厚みを薄くする観点から高屈折率を有するプラスチック材料が望まれており、さらに色収差を小さくする観点から高アッベ数を有するプラスチック材料が望まれている。その中でも、ポリチオールとポリイソ（チオ）シアネート化合物等と、を反応させて得られるポリチオウレタン系樹脂からなるプラスチックレンズは、高屈折率であり、耐衝撃性、染色性、加工性等に優れる。

また近年ではファッション性の観点から眼鏡レンズを保持するためのフレームが眼鏡レンズの周縁部に設けられていない２ポイントフレームが用いられるようになってきている。２ポイントフレームを用いる場合、眼鏡レンズの両端に穴を開ける加工（２ポイント加工）を施すため、眼鏡レンズは加工性に優れ、高強度である必要があった。

[0003] 特許文献１には、フェニレンジイソシアネートと所定のポリチオール化合物とを含む光学材料用重合性組成物と、該組成物から得られた屈折率１．７以上の超高屈折率ポリチオウレタン系プラスチックレンズが開示されている。

また、特許文献２にはエピスルフィド（チオエポキシド）を含む光学材料重合性組成物が開示されている。そして、該組成物により、屈折率１．７程度のエピスルフィド系プラスチックレンズが得られたことが記載されている。

。

また、特許文献3には、分子内に少なくとも1個のラジカル重合性不飽和二重結合を有する化合物と、所定の脂環族または芳香族系ポリイソシアネート化合物と、所定のポリチオール化合物とを含むプラスチックレンズ用組成物、さらに当該組成物から得られるプラスチックレンズが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開2010/032365号パンフレット

特許文献2：特開平11-322930号公報

特許文献3：特開平5-25240号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、特許文献1に記載の光学材料用重合性組成物から得られるプラスチックレンズは、高屈折率を有するものの、アッペ数が低く色収差が比較的大きくなることがあった。つまり、アッペ数に改善の余地があった。

また、特許文献2に記載のエピスルフィド化合物を含む光学材料用重合性組成物から得られるプラスチックレンズは、高屈折率を有するものの、機械強度が低下する場合があった。

特許文献3に記載された組成物から得られるプラスチックレンズは、屈折率が低く、光学物性の点で改善の余地があった。なお、当該組成物は三つの重合成分を含むものであり、製造工程や製造条件の管理が煩雑になりプラスチックレンズの歩留まりが低下するなど、製造安定性に優れた構成を有しているとは言い難いものであった。

[0006] 本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、屈折率およびアッペ数の光学物性に優れ、さらに機械強度等にも優れたチオウレタン光学材料、つまりこれらの物性のバランスの優れたチオウレタン光学材料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

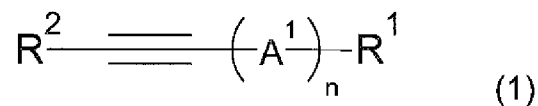
[0007] 本発明は以下に示すことができる。

[1] (A) 分子内に、炭素－炭素三重結合と、イソシアナト基およびイソチオシアナト基から選択される1以上の基と、を有する化合物と、

(B) ポリチオール化合物と、
を含む、光学材料用重合性組成物。

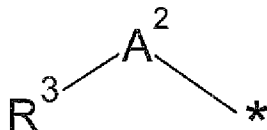
[2] 化合物(A)は、下記一般式(1)

[化1]



(式(1)中、 A^1 は、置換されてもよい炭素数1～4のアルキレン基、または置換されてもよいフェニレン基を示し、 n は0もしくは1の整数であり、 R^1 は、イソシアナト基またはイソチオシアナト基を示し、 R^2 は水素原子、炭素数1～4のアルキル基、または下記式

[化2]

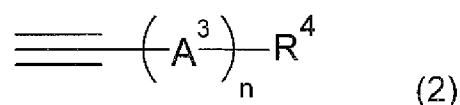


(式中、 A^2 、 R^3 は、それぞれ A^1 、 R^1 と同義であり、これらの基と同一でも異なってもよい。 $*$ は結合手を示す。)で表される基を示す。)

で表される、[1]に記載の光学材料用重合性組成物。

[3] 化合物(A)は、下記一般式(2)

[化3]



(式(2)中、 A^3 は、置換されてもよい炭素数1～4のアルキレン基、または置換されてもよいフェニレン基を示し、 R^4 は、イソシアナト基またはイソチオシアナト基を示し、 n は0もしくは1の整数である。)で表される、[

2]に記載の光学材料用重合性組成物。

[4] ポリチオール化合物(B)は、
ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)、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、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、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、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、1, 1, 3, 3-テトラキス(メルカプトメチルチオ)プロパン、4, 6-ビス(メルカプトメチルチオ)-1, 3-ジチアン、2-(2, 2-ビス(メルカプトメチルチオ)エチル)-1, 3-ジチエタン、1, 1, 2, 2-テトラキス(メルカプトメチルチオ)エタンおよび3-メルカプトメチル-1, 5-ジメルカプト-2, 4-ジチアペンタンよりなる群から選ばれる少なくとも1種である、[1]乃至[3]のいずれかに記載の光学材料用重合性組成物。

[5] 下記式で表される官能基モル比が、0.5~3.0である、[1]乃至[4]のいずれかに記載の光学材料用重合性組成物。

式：
$$\left[\frac{\text{(重合性組成物に含まれるイソシアナト基のモル数} + \text{重合性組成物に含まれるイソチオシアナト基のモル数} + \text{(3重結合の数)} \times 2)}{\text{重合性組成物に含まれるチオール基のモル数}} \right]$$

[6] 化合物(A)とポリチオール化合物(B)とを混合し、[1]乃至[5]のいずれかに記載の光学材料用重合性組成物を調製する工程と、
前記重合性組成物を、注型用鋳型内に注入する工程と、
前記鋳型内で、前記重合性組成物を重合硬化する工程と、
を含む、光学材料の製造方法。

[7] [6]に記載の製造方法で得られた光学材料。

[8] e線の屈折率が1.60~1.80の範囲である[7]に記載の光学材料。

[9] [7]または[8]に記載の光学材料からなる、プラスチック眼鏡

レンズ。

発明の効果

[0008] 本発明の光学材料用重合性組成物によれば、高屈折率を有すると同時に高アッペ数でもあり、さらに機械強度等にも優れた光学材料、すなわちこれらの特性のバランスに優れた光学材料を得ることができる。

発明を実施するための形態

[0009] 本発明の光学材料用重合性組成物は、(A) 分子内に、炭素－炭素三重結合と、イソシアナト基およびイソチオシアナト基から選択される 1 以上の基と、を有する化合物と、(B) ポリチオール化合物と、を含む。

本発明者らは、このような構成のうちでも、特に、分子量が比較的小さく、イソシアナト基と炭素－炭素三重結合を分子内に有する化合物 (A) を用いることにより、高い屈折率を有する光学材料が得られることを見出した。さらに、化合物 (A) とポリチオール化合物 (B) と組み合わせて用いることにより、高屈折率、高アッペ数を有するとともに、機械強度等にも優れた光学材料が得られることを見出した。本発明はこのような知見に基づき完成されたものである。

[0010] 以下、本発明の光学材料用重合性組成物を、実施形態により説明する。

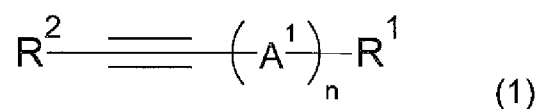
まず、各成分について説明する。

[0011] [化合物 (A)]

本実施形態において用いられる化合物 (A) は、炭素－炭素三重結合と、イソシアナト基およびイソチオシアナト基から選択される 1 以上の基と、を有する。

化合物 (A) は、下記一般式 (1) で表すことができる。

[0012] [化4]



[0013] 式 (1) 中、 A^1 は、置換されてもよい炭素数 1～4 のアルキレン基、また

は置換されてもよいフェニレン基を示す。

置換されてもよい炭素数 1～4 のアルキレン基の置換基としては、モノメチル基、ジメチル基等を挙げることができる。置換されてもよいフェニレン基の置換基としては、メチル基等を挙げることができる。

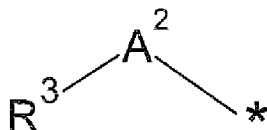
A¹として好ましくは、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、*o*-フェニレン基、*p*-フェニレン基、*m*-フェニレン基である。

式(1)中、nは0もしくは1の整数である。

式(1)中、R¹は、イソシアナト基またはイソチオシアナト基を示し、好ましくはイソシアナト基である。

式(1)中、R²は水素原子、炭素数 1～4 のアルキル基、または下記式で表される基である。

[0014] [化5]

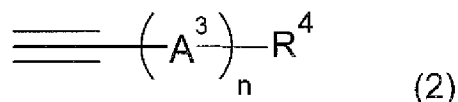


[0015] 式中、A²、R³は、それぞれA¹、R¹と同義であり、これらの基と同一でも異なってもよい。*は結合手を示す。

一般式(1)のR²として、好ましくは、水素原子、メチル基、またはイソシアナトメチレン基である。

[0016] 化合物(A)として、好ましくは下記一般式(2)で表される化合物を用いることができる。

[0017] [化6]



[0018] 式(2)中、A³は、置換されてもよい炭素数 1～4 のアルキレン基、または置換されてもよいフェニレン基を示す。

置換されてもよい炭素数 1～4 のアルキレン基の置換基としては、モノメチル基、ジメチル基等を挙げることができる。置換されてもよいフェニレン

基の置換基としては、メチル基等を挙げることができる。A³として好ましくは、メチレン基、エチレン基、フェニレン基である。

R⁴は、イソシアナト基またはイソチオシアナト基を示し、好ましくはイソシアナト基である。

nは0もしくは1の整数である。

[0019] 一般式(2)で表される化合物としては、プロパギルイソシアネート、エチニルイソシアネート、3-ブチニルイソシアネート、エチニルフェニレンイソシアネート、プロパルギルイソチオシアネート、エチニルイソチオシアネート、3-ブチニルイソチオシアネート、エチニルフェニレンイソチオシアネート等を挙げることができる。本実施形態においては、プロパルギルイソシアネート、プロパルギルイソチオシアネート、エチニルフェニレンイソシアネート、エチニルフェニレンイソチオシアネートを好ましく用いることができる。

[0020] 上記一般式(1)で示される化合物は、対応するアミン化合物もしくはアミン化合物の塩酸塩を溶媒中でホスゲンもしくはトリホスゲンなどのホスゲン等価体と反応させることで得ることができる。

[0021] [ポリチオール化合物(B)]

ポリチオール化合物(B)としては、メタンジチオール、1,2-エタンジチオール、1,2,3-プロパントリチオール、1,2-シクロヘキサンジチオール、ビス(2-メルカプトエチル)チオエーテル、テトラキス(メルカプトメチル)メタン、ジエチレングリコールビス(2-メルカプトアセテート)、ジエチレングリコールビス(3-メルカプトプロピオネート)、エチレングリコールビス(2-メルカプトアセテート)、エチレングリコールビス(3-メルカプトプロピオネート)、トリメチロールプロパントリス(2-メルカプトアセテート)、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトプロピオネート)、トリメチロールエタントリス(2-メルカプトアセテート)、トリメチロールエタントリス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(2-メルカプトアセテート)、ペンタエリスリトールテトラ

キス（3-メルカプトプロピオネート）、ビス（メルカプトメチル）スルフィド、ビス（メルカプトメチル）ジスルフィド、ビス（メルカプトエチル）スルフィド、ビス（メルカプトエチル）ジスルフィド、ビス（メルカプトプロピル）スルフィド、ビス（メルカプトメチルチオ）メタン、ビス（2-メルカプトエチルチオ）メタン、ビス（3-メルカプトプロピルチオ）メタン、1, 2-ビス（メルカプトメチルチオ）エタン、1, 2-ビス（2-メルカプトエチルチオ）エタン、1, 2-ビス（3-メルカプトプロピルチオ）エタン、1, 2, 3-トリス（メルカプトメチルチオ）プロパン、1, 2, 3-トリス（2-メルカプトエチルチオ）プロパン、1, 2, 3-トリス（3-メルカプトプロピルチオ）プロパン、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、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、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、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、テトラキス（メルカプトメチルチオメチル）メタン、テトラキス（2-メルカプトエチルチオメチル）メタン、テトラキス（3-メルカプトプロピルチオメチル）メタン、ビス（2, 3-ジメルカプトプロピル）スルフィド、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-1, 4-ジチアン、2, 5-ジメルカプトメチル-2, 5-ジメチル-1, 4-ジチアン、及びこれらのチオグリコール酸およびメルカプトプロピオン酸のエステル、ヒドロキシメチルスルフィドビス（2-メルカプトアセテート）、ヒドロキシメチルスルフィドビス（3-メルカプトプロピオネート）、ヒドロキシエチルスルフィドビス（2-メルカプトアセテート）、ヒドロキシエチルスルフィドビス（3-メルカプトプロピオネート）、ヒドロキシメチルジスルフィドビス（2-メルカプトアセテート）、ヒドロキシメチルジスルフィドビス（3-メルカプトプロピオネート）、ヒドロキシエチルジスルフィドビス（2-メルカプトアセテート）、ヒドロキシエチルジスルフィドビス（3-メルカプトプロピネート）、2-メルカプトエチルエーテルビス（2-メルカプトアセテート）、2-メルカプトエチ

ルエーテルビス（3-メルカプトプロピオネート）、チオジグリコール酸ビス（2-メルカプトエチルエステル）、チオジプロピオン酸ビス（2-メルカプトエチルエステル）、ジチオジグリコール酸ビス（2-メルカプトエチルエステル）、ジチオジプロピオン酸ビス（2-メルカプトエチルエステル）、1, 1, 3, 3-テトラキス（メルカプトメチルチオ）プロパン、1, 1, 2, 2-テトラキス（メルカプトメチルチオ）エタン、4, 6-ビス（メルカプトメチルチオ）-1, 3-ジチアン、トリス（メルカプトメチルチオ）メタン、トリス（メルカプトエチルチオ）メタン等の脂肪族ポリチオール化合物；

1, 2-ジメルカプトベンゼン、1, 3-ジメルカプトベンゼン、1, 4-ジメルカプトベンゼン、1, 2-ビス（メルカプトメチル）ベンゼン、1, 3-ビス（メルカプトメチル）ベンゼン、1, 4-ビス（メルカプトメチル）ベンゼン、1, 2-ビス（メルカプトエチル）ベンゼン、1, 3-ビス（メルカプトエチル）ベンゼン、1, 4-ビス（メルカプトエチル）ベンゼン、1, 3, 5-トリメルカプトベンゼン、1, 3, 5-トリス（メルカプトメチル）ベンゼン、1, 3, 5-トリス（メルカプトメチレンオキシ）ベンゼン、1, 3, 5-トリス（メルカプトエチレンオキシ）ベンゼン、2, 5-トルエンジチオール、3, 4-トルエンジチオール、1, 5-ナフタレンジチオール、2, 6-ナフタレンジチオール等の芳香族ポリチオール化合物；

2-メチルアミノ-4, 6-ジチオール-sym-トリアジン、3, 4-チオフレンジチオール、ビスムチオール、4, 6-ビス（メルカプトメチルチオ）-1, 3-ジチアン、2-（2, 2-ビス（メルカプトメチルチオ）エチル）-1, 3-ジチエタン等の複素環ポリチオール化合物等を挙げることができる、少なくとも一種を用いることができる。

さらにこれらポリチオール化合物のオリゴマーや塩素置換体、臭素置換体等のハロゲン置換体を使用することもできる。

[0022] ポリチオール化合物（B）として、好ましくは、ペンタエリスリトールテトラキス（3-メルカプトプロピオネート）、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、5, 7-ジメルカプトメチル-1, 1

1-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、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、1, 1, 3, 3-テトラキス（メルカプトメチルチオ）プロパン、4, 6-ビス（メルカプトメチルチオ）-1, 3-ジチアン、2-（2, 2-ビス（メルカプトメチルチオ）エチル）-1, 3-ジチエタン、1, 1, 2, 2-テトラキス（メルカプトメチルチオ）エタンおよび3-メルカプトメチル-1, 5-ジメルカプト-2, 4-ジチアペンタンよりなる群から選ばれる少なくとも1種を用いることができる。

[0023] [その他の成分]

本実施形態の光学材料用重合性組成物は、上記の化合物（A）およびポリチオール化合物（B）以外に、反応触媒、ラジカル重合開始剤、ポリイソシアネート化合物、イソチオシアナト基を有するイソシアネート化合物、またはポリイソチオシアネート化合物、ヒドロキシ基を有するチオール化合物等を含むことができる。

[0024] 反応触媒としては、ジブチルチンジラウレート、ジブチルチンジクロライド、ジメチルチンジクロライド等のスズ化合物、3級アミンなどのアミン化合物等を挙げることができ、1種または2種以上を併用することができる。公知のウレタン化触媒、もしくはチオウレタン化触媒を用いることもできる。

反応触媒の使用量は、特に限定されるものではないが、通常、重合性成分100重量部に対して0～10重量部の範囲である。

[0025] ラジカル重合開始剤は、熱、または紫外線などの活性エネルギー線で感応するものであればよく、特に限定されるものではない。加熱重合にあつては従来公知の有機過酸化物やアゾ化合物が使用できる。尚、加熱条件にもよるが通常は10時間半減期温度が120℃以下の化合物が好ましく、例えば、クミルパーオキシネオデカノエート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジ（2-エチルヘキシル）パーオキシジカーボネート、t-ブチル

パーオキシネオデカノエート、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、アセチルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ベンゾイルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート、*t*-ブチルパーオキシラウレート、*t*-ブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、*t*-ブチルパーオキシアセテート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、メチルエチルケトンパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、*t*-ブチルクミルパーオキサイドなどである。また、アゾ化合物としては、アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、アゾビス(メチルブチルニトリル)等を挙げることができる。これらの触媒は1種を単独使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

反応触媒とラジカル重合開始剤とは、単独で使用してもよいし、両方を併用してもよい。

[0026] ポリイソシアネート化合物としては、ヘキサメチレ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、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンイソシアナトメチルエステル、リジントリイソシアネート、*m*-キシリレンジイソシアネート、 α , α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ビス(イソシアナトメチル)ナフタリン、メシチリレントリイソシアネート、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(イソシアナトエチルチオ)エタン、ビス(イソシアナトメチルチオ)エタン等の脂肪族ポリイソシアネート化合物；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）ビスクロー [2, 2, 1] -ヘプタン、2, 6-ビス（イソシアナトメチル）ビスクロー [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）トリシクロデカン等の脂環族ポリイソシアネート化合物；

ジフェニルスルフィド-4, 4-ジイソシアネート等の芳香族ポリイソシアネート化合物；

2, 5-ジイソシアナトチオフェン、2, 5-ビス（イソシアナトメチル）チオフェン、2, 5-ジイソシアナトテトラヒドロチオフェン、2, 5-ビス（イソシアナトメチル）テトラヒドロチオフェン、3, 4-ビス（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-ビス（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-ジチオラン等の複素環ポリイソシアネート化合物等を挙げることができる。

[0027] イソチオシアナト基を有するイソシアネート化合物としては、上記に例示したポリイソシアネート化合物のイソシアナト基の一部をイソチオシアナト基に変えたものを挙げることができる。

[0028] ポリイソチオシアネート化合物としては、ヘキサメチレンジイソチオシアネート、リジンジイソチオシアナトメチルエステル、リジントリイソチオシアネート、m-キシリレンジイソチオシアネート、ビス（イソチオシアナトメチル）スルフィド、ビス（イソチオシアナトエチル）スルフィド、ビス（イソチオシアナトエチル）ジスルフィド等の脂肪族ポリイソチオシアネート化合物；

イソホロンジイソチオシアネート、ビス（イソチオシアナトメチル）シクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタンジイソチオシアネート、シクロヘキサンジイソチオシアネート、メチルシクロヘキサンジイソチオシアネート、2,

5-ビス（イソチオシアナトメチル）ビスクロー〔2, 2, 1〕-ヘプタン、2, 6-ビス（イソチオシアナトメチル）ビスクロー〔2, 2, 1〕-ヘプタン、3, 8-ビス（イソチオシアナトメチル）トリシクロデカン、3, 9-ビス（イソチオシアナトメチル）トリシクロデカン、4, 8-ビス（イソチオシアナトメチル）トリシクロデカン、4, 9-ビス（イソチオシアナトメチル）トリシクロデカン等の脂環族ポリイソチオシアネート化合物、；ジフェニルジスルフィド-4, 4-ジイソチオシアネート等の芳香族ポリイソチオシアネート化合物；

2, 5-ジイソチオシアナトチオフエン、2, 5-ビス（イソチオシアナトメチル）チオフエン、2, 5-ジイソチオシアナトテトラヒドロチオフエン、2, 5-ビス（イソチオシアナトメチル）テトラヒドロチオフエン、3, 4-ビス（イソチオシアナトメチル）テトラヒドロチオフエン、2, 5-ジイソチオシアナト-1, 4-ジチアン、2, 5-ビス（イソチオシアナトメチル）-1, 4-ジチアン、4, 5-ジイソチオシアナト-1, 3-ジチオラン、4, 5-ビス（イソチオシアナトメチル）-1, 3-ジチオラン等の含硫複素環ポリイソチオシアネート化合物等を挙げることができる。

[0029] さらに、これらポリイソシアネート化合物、イソチオシアナト基を有するイソシアネート化合物、またはポリイソチオシアネート化合物の塩素置換体、臭素置換体等のハロゲン置換体、アルキル置換体、アルコキシ置換体、ニトロ置換体や、多価アルコールとのプレポリマー型変性体、カルボジイミド変性体、ウレア変性体、ビウレット変性体、ダイマー化あるいはトリマー化反応生成物等も使用することができる。

ヒドロキシ基を有するチオール化合物としては、例えば、2-メルカプトエタノール、3-メルカプト-1, 2-プロパンジオール、グルセリンビス（メルカプトアセテート）、4-メルカプトフェノール、2, 3-ジメルカプト-1-プロパノール、ペンタエリスリトールトリス（3-メルカプトプロピオネート）、ペンタエリスリトールトリス（チオグリコレート）等を挙げることができる。

[0030] さらに、本実施形態の光学材料用重合性組成物は、必要に応じ、公知の成形法における手法と同様に、ベンゾトリアゾール系などの紫外線吸収剤、酸性リン酸エステルなどの内部離型剤、樹脂改質剤、光安定化剤、酸化防止剤、鎖延長剤、架橋剤、着色防止剤、油溶染料、充填剤などの物質を添加してもよい。

[0031] (紫外線吸収剤)

紫外線吸収剤としては、2, 2'-ジヒドロキシー-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシー-4-アクリロイルオキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシー-4-アクリロイルオキシ-5-tert-ブチルベンゾフェノン、2-ヒドロキシー-4-アクリロイルオキシ-2', 4'-ジクロロベンゾフェノン、2-ヒドロキシー-4-メトキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン系紫外線吸収剤、

2-[4-[(2-ヒドロキシー-3-ドデシルオキシプロピル)オキシ]-2-ヒドロキシフェニル]-4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2-[4-(2-ヒドロキシー-3-トリデシルオキシプロピル)オキシ]-2-ヒドロキシフェニル]-4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2-[4-[(2-ヒドロキシー-3-(2'-エチル)ヘキシル)オキシ]-2-ヒドロキシフェニル]-4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ビス(2-ヒドロキシー-4-ブチルオキシフェニル)-6-(2, 4-ビス-ブチルオキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(2-ヒドロキシー-4-[1-オクチルオキシカルボニルエトキシ]フェニル)-4, 6-ビス(4-フェニルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン等のトリアジン系紫外線吸収剤、

2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-メチルフェノール、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-tert-オクチルフェノール、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4, 6-ビス(1-メチル-1-フェニルエチル)フェノール、2-(2H-ベンゾトリア

ゾール-2-イル)-4, 6-ジ-tert-ペンチルフェノール、2-(5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-メチル-6-tert-ブチルフェノール、2-(5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-2, 4-tert-ブチルフェノール、2, 2'-メチレンビス[6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)フェノール]等のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤などが挙げられるが、好ましくは2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-tert-オクチルフェノールや2-(5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-メチル-6-tert-ブチルフェノールのベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤や2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノンといったベンゾフェノン系紫外線吸収剤が挙げられる。これらの紫外線吸収剤は単独でも2種以上を併用することもできる。

[0032] (内部離型剤)

内部離型剤としては、酸性リン酸エステルを用いることができる。酸性リン酸エステルとしては、リン酸モノエステル、リン酸ジエステルを挙げることができ、それぞれ単独または2種類以上混合して使用することができる。

例えば、STEPAN社製のZelec UN、三井化学社製のMR用内部離型剤、城北化学工業社製のJPシリーズ、東邦化学工業社製のフォスファノールシリーズ、大八化学工業社製のAP、DPシリーズ等、を用いることができる。

[0033] (樹脂改質剤)

また、本実施形態の重合性組成物には、得られる樹脂の光学物性、耐衝撃性、比重等の諸物性の調節及び、当該組成物の粘度やポットライフの調整を目的に、樹脂改質剤を本発明の効果を損なわない範囲で加えることができる。

樹脂改質剤としては、例えば、エピスルフィド化合物、アルコール化合物、アミン化合物、エポキシ化合物、有機酸及びその無水物、(メタ)アクリレート化合物等を含むオレフィン化合物等が挙げられる。

[0034] (光安定化剤)

光安定化剤としては、ヒンダードアミン系化合物を用いることができる。ヒンダードアミン系化合物は、市販品としてChemtura社製のLowillite 76、Lowillite 92、BASF社製のTinuvin 144、Tinuvin 292、Tinuvin 765、ADEKA社製のアデカスタブ LA-52、LA-72、城北化学工業社製のJF-95等を挙げることができる。

[0035] (ブルーイング剤)

ブルーイング剤としては、可視光領域のうち橙色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相を調整する機能を有するものが挙げられる。ブルーイング剤は、さらに具体的には、青色から紫色を示す物質を含む。

[0036] 光学材料用重合性組成物は、上記の成分を所定の方法で混合することにより得ることができる。

組成物中の各成分の混合順序や混合方法は、各成分を均一に混合することができれば特に限定されず、公知の方法で行うことができる。公知の方法としては、例えば、添加物を所定量含むマスターバッチを作製して、このマスターバッチを溶媒に分散・溶解させる方法などがある。

[0037] <光学材料の製造方法>

本実施形態の光学材料は、以下の工程により製造することができる。以下においては、光学材料が、プラスチック眼鏡レンズである場合により説明する。なお、本実施形態の光学材料の製造方法は、光学材料用重合性組成物の製造方法を工程(a)として含む。

工程(a)：化合物(A)とポリチオール化合物(B)とを混合して、光学材料用重合性組成物を調製する。

工程(b)：前記重合性組成物を、レンズ注型用の鋳型内に注入する。

工程(c)：前記鋳型内で、前記重合性組成物を重合硬化する。

[0038] [工程(a)]

工程（a）においては、化合物（A）とポリチオール化合物（B）とを混合して、さらに必要に応じて種々のポリイソシアネート化合物、イソチオシアナト基を有するイソシアネート化合物、またはポリイソチオシアネート化合物、ヒドロキシ基を有するチオール化合物等を併用して、調整した混合液に、触媒、必要に応じて種々の添加剤を加えた後、混合、溶解させる方法が挙げられる。

[0039] 化合物（A）およびポリチオール化合物（B）、さらに必要に応じて加えられるポリイソシアネート化合物、イソチオシアナト基を有するイソシアネート化合物、またはポリイソチオシアネート化合物、ヒドロキシ基を有するチオール化合物等を含む重合性組成物は、本発明の効果の観点から、 $\left[\left(\text{重合性組成物に含まれるイソシアナト基のモル数} + \text{重合性組成物に含まれるイソチオシアナト基のモル数} + \left(3 \times \text{重結合の数} \right) \times 2 \right) / \text{重合性組成物に含まれるチオール基のモル数} \right]$ が、0.5～3.0の範囲、好ましくは、0.5～1.5の範囲となるように用いることができる。

上記範囲であれば、硬化時にゴム状となったり、色相の悪化などが抑制され、光学材料用途に適した成形体を得ることができる。

[0040] 必要に応じて加えられるポリイソシアネート化合物、イソチオシアナト基を有するイソシアネート化合物、またはポリイソチオシアネート化合物としては、得られた成形体に要求される屈折率などの光学特性や物理的な物性を満たすという観点から、選択することができる。具体的には、2,5-ビス（イソシアナトメチル）ピシクロー〔2,2,1〕-ヘプタン、2,6-ビス（イソシアナトメチル）ピシクロー〔2,2,1〕-ヘプタンを挙げることができる。

[0041] 混合は、通常、30℃以下の温度で行われる。重合性組成物のポットライフの観点から、さらに低温にすると好ましい場合がある。また、触媒や離型剤などの添加剤が、化合物（A）およびポリチオール化合物（B）、さらに必要に応じて加えられるポリイソシアネート化合物、イソチオシアナト基を有するイソシアネート化合物、またはポリイソチオシアネート化合物、ヒド

ロキシ基を有するチオール化合物等に対して良好な溶解性を示さない場合は、あらかじめ加温して、化合物（A）およびポリチオール化合物（B）やその混合物に溶解させる場合もある。

[0042] [工程（b）]

工程（b）においては、ガスケットまたはテープ等で保持されたレンズ注型用鋳型内に、工程（a）で得られた光学材料用重合性組成物を注入する。

得られるプラスチック眼鏡レンズに要求される物性によっては、必要に応じて、減圧下での脱泡処理や加圧、減圧等での濾過処理等を予め行っておくことが好ましい。

[0043] [工程（c）]

工程（c）においては、組成物が注入された後、レンズ注型用鋳型をオーブン中または水中等の加熱可能装置内で所定の温度プログラムにて数時間から数十時間かけて加熱して硬化成形する。

[0044] 重合硬化の温度は、重合性組成物の組成、触媒の種類、モールドの形状等によって条件が異なるため限定できないが、およそ、 $-50\sim 200^{\circ}\text{C}$ の温度で $1\sim 100$ 時間かけて行われる。通常、 5°C から 40°C の範囲の温度で開始し、その後徐々に 80°C から 130°C の範囲にまで昇温させ硬化させる。

[0045] 硬化成形終了後、レンズ注型用鋳型から取り出すことにより、本実施形態のプラスチック眼鏡レンズを得ることができる。本実施形態のプラスチック眼鏡レンズは、重合による歪みを緩和することを目的として、離型したレンズを加熱してアニール処理を施すことが望ましい。アニール温度は通常 $80\sim 150^{\circ}\text{C}$ の範囲、好ましくは $100\sim 130^{\circ}\text{C}$ の範囲、更に好ましくは $110\sim 130^{\circ}\text{C}$ の範囲である。アニール時間は、通常 $0.5\sim 5$ 時間の範囲、好ましくは $1\sim 4$ 時間の範囲である。

[0046] 本実施形態のプラスチック眼鏡レンズは、必要に応じ、片面又は両面にコーティング層を施して用いられる。コーティング層としては、プライマー層、ハードコート層、反射防止膜層、防曇コート層、防汚染層、撥水層等が挙

げられる。これらのコーティング層は、それぞれ単独で使用しても複数のコーティング層を多層化して使用してもよい。両面にコーティング層を施す場合、それぞれの面に同様なコーティング層を施しても異なるコーティング層を施してもよい。

[0047] これらのコーティング層には、それぞれ、紫外線からレンズや目を守る目的で紫外線吸収剤、赤外線から目を守る目的で赤外線吸収剤、レンズの耐候性を向上させる目的で光安定化剤や酸化防止剤、レンズのファッション性を高める目的で染料や顔料、さらにフォトクロミック染料やフォトクロミック顔料、帯電防止剤、その他、レンズの性能を高める目的で公知の添加剤を併用してもよい。塗布性の改善を目的として各種レベリング剤を使用してもよい。

さらに、本実施形態のプラスチック眼鏡レンズは、必要に応じ、裏面研磨、帯電防止処理、染色処理、調光処理等を施してもよい。

このようにして得られた本実施形態のプラスチック眼鏡レンズは高屈折率であり、e線の屈折率が1.60～1.80の範囲にある。

[0048] 以上、本実施形態の光学材料をプラスチック眼鏡レンズとして用いる例によって説明したが、例えば、視力矯正用眼鏡レンズ、偏光レンズ、調光レンズ、撮像機器用レンズ、液晶プロジェクター用フレネルレンズ、レンチキュラーレンズ、コンタクトレンズなどの各種プラスチックレンズ、発光ダイオード（LED）用封止材、光導波路、光学レンズや光導波路の接合に用いる光学用接着剤、光学レンズなどに用いる反射防止膜、液晶表示装置部材（基板、導光板、フィルム、シートなど）に用いる透明性コーティングまたは透明性基板などとして用いることもできる。

実施例

[0049] 以下、製造例および実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

重合により得られたレンズは性能試験を行い評価した。性能試験は、屈折率・アッペ数、比重、曲げ強度、引張り強度とし、以下の試験法により評価

した。

[0050] ・ 屈折率 (n_d) アッベ数 (ν_d) : 島津製作所社製、プルフリッヒ屈折計 K P R - 3 0 を用いて、20℃で測定した。

・ 比重 : 20℃にてアルキメデス法により測定した。

・ 曲げ試験 : 島津製作所製 A U T O G R A P H A G S - J により測定した。厚さ 3.0 mm、長さ 75 mm、幅 25.0 mm の樹脂試験片を用いて、試験片中央に下降速度 1.2 mm/min にて荷重を負荷させた時の最大点応力 (N/mm^2) を測定した。

・ 引張り強度試験 : レンズ径 45 mm、厚さ 2.5 mm に調製された樹脂平板に、ツーポイントフレーム加工を想定して、ドリルにて両端の 2 箇所に直径 1.6 mm の穴を開けた。そして、島津製作所製 A U T O G R A P H A G S - J を用いて、1.6 mm の金属製シャフトを穴に通し、サンプルの両端を固定治具に取り付けた後、5 の速度で引張り、最大点の試験力を測定した。得られた最大点試験力を樹脂平板の厚さで割った値 (kgf/mm) を算出した。

[0051] [参考製造例 1]

攪拌装置と温度計を備えた反応器中に、プロパルギルアミン 11.2 g、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 300 ml およびジクロロメタン 300 ml を装入して、攪拌している溶液を、氷水浴を用いて 5℃まで冷却した。この反応液に対して、トリホスゲン 19.6 g を一度に装入した。5℃から 10℃の間で 1 時間、攪拌して反応を行った後、減圧ろ過をおこない不溶固体を除去した。残った混合溶液を静置した後に分液操作をおこない、有機層（下層）を取り出した。同様の反応を 5 回おこない、得られた反応溶液をあわせて常圧で蒸留、溶媒を留去した後に減圧下で蒸留をおこなった。沸点 50℃ / 160 Pa の留分を集めて無色透明液体状の目的物であるプロパルギルイソシアネート（化合物 No. 1-1）を純度 97.7% で 31.3 g 得た。
収率 37.1%

[0052] [参考製造例 2]

特開 2004-2820 号公報の製造例 2 に記載の方法に準拠して、1, 1, 3, 3-テトラキス（メルカプトメチルチオ）プロパン、4, 6-ビス（メルカプトメチルチオ）-1, 3-ジチアン、2-（2, 2-ビス（メルカプトメチルチオ）エチル）-1, 3-ジチエタンを主成分として含むポリチオール A を合成した。

攪拌羽根、温度計、蒸留塔、窒素導入用キャピラリーを設置した 2 リットル底抜きコック付きフラスコに、1, 1, 3, 3-テトラメトキシプロパン 164.2 g（1 mol）、アセチルチオメチルチオール 488.8 g（4 mol）およびパラトルエンスルホン酸 7.6 g（0.04 mol）を加え、1 kPa 以下の真空度を保ち且つ攪拌しながら 40℃ に加熱した。メタノールの留出が停止するまで 18 時間程加熱を続けた。冷却後、真空を解除し、蒸留塔の代わりにコンデンサーを取り付けた後、メタノール 400 ml とクロロホルム 400 ml および 36% 塩酸 200 ml を加え、60℃ に加熱してアルコリシスを行い、目的化合物である 1, 1, 3, 3-テトラキス（メルカプトメチルチオ）プロパンを主成分として含むポリチオール A を合成した。

適量の水およびクロロホルムを加えて分液させ、クロロホルム層を数回水洗した。脱溶媒してクロロホルムおよび低沸分を除いた後、3 μm テフロン（登録商標）フィルターで濾過後 340.0 g のポリチオール A を得た。ポリチオール A の LC 分析により、その他ポリチオール化合物成分が 2 成分検出された（クロマトグラム面積比でそれぞれ 9.8%、9.8%）。これらの成分を分取 LC によって精製し分析したところ、それぞれ 4, 6-ビス（メルカプトメチルチオ）-1, 3-ジチアン、2-（2, 2-ビス（メルカプトメチルチオ）エチル）-1, 3-ジチエタンであった。以下に分析結果を示す。

また、ポリチオール A のチオール当量を以下の方法により測定した。ポリチオール A 95.1 mg のクロロホルム 30 ml、メタノール 30 ml 混合溶媒溶液に 0.05 mol/L ヨウ溶液を徐々に滴下した。9.7 ml を滴

下した時点で、滴下したヨウ素の褐色が消失しなくなり、この点を当量点としてポリチオールAに含まれるSH基の量を算出した結果、 9.64 meq/g であった。

[0053] i) 1, 1, 3, 3-テトラキス(メルカプトメチルチオ)プロパン

$^1\text{H-NMR}$ δ (CDCl_3) : 2.18 (t, 4H)、2.49 (t, 2H)、3.78-3.90 (m, 8H)、4.64 (t, 2H)

$^{13}\text{C-NMR}$ δ (CDCl_3) : 26.7, 41.3, 48.7

FT-IR : 538cm^{-1}

MS : $m/z=356$ (M^+)

[0054] ii) 4, 6-ビス(メルカプトメチルチオ)-1, 3-ジチアン

$^1\text{H-NMR}$ δ (CDCl_3) : 2.02 (t, 2H)、2.56 (t, 2H)、3.77-3.91 (m, 8H)、3.97 (s, 2H)、4.66 (t, 2H)

$^{13}\text{C-NMR}$ δ (CDCl_3) : 27.1, 28.8, 38.1, 44.6

FT-IR : 2538cm^{-1}

MS : $m/z=276$ (M^+)

[0055] iii) 2-(2, 2-ビス(メルカプトメチルチオ)エチル)-1, 3-ジチエタン

$^1\text{H-NMR}$ δ (CDCl_3) : 2.03 (t, 2H)、2.13-2.21 (m, 1H)、2.75-2.80 (m, 1H)、3.79-3.84 (m, 1H)、3.90-3.96 (m, 3H)、4.32-4.35 (m, 2H)

$^{13}\text{C-NMR}$ δ (CDCl_3) : 27.2, 32.3, 38.9, 46.2

FT-IR : 2538cm^{-1}

MS : $m/z=276$ (M^+)

[0056] [実施例1]

参考製造例1で製造した化合物No. 1-1で表される化合物21重量部、ポリチオールとして参考製造例2で製造した1, 1, 3, 3-テトラキス(メルカプトメチルチオ)プロパン、4, 6-ビス(メルカプトメチルチオ)-1, 3-ジチアン、2-(2, 2-ビス(メルカプトメチルチオ)エチル)-1, 3-ジチエタンを主成分とするポリチオール化合物Aを79重量部

、ジメチル錫ジクロリド 100 ppm、日本油脂株式会社製「パーブチル（R）O」 2500 ppm、モノブチルリン酸とジブチルリン酸の 1：9 混合物 1500 ppm を室温にて混合溶解させて PTFE 製フィルターで減圧濾過した後、150 kPa～200 kPa の減圧下に発泡が認められなくなるまで十分脱気させた。続いて、ガラスモールドとテープよりなるモールド中へ該重合性組成物を注入した後、加熱オーブン中へ入れ 25～120℃まで徐々に昇温し 22 時間重合を行った。この重合性組成物の〔（重合性組成物に含まれるイソシアナト基のモル数+重合性組成物に含まれるイソチオシアナト基のモル数+（3 重結合の数）×2）／重合性組成物に含まれるチオール基のモル数〕の値は 1.0 であった。

得られた樹脂の成形片は透明性良好であり、歪みのない外観良好なものであった。評価結果を表 1 に示す。

[0057] [実施例 2～3]

表 1 に示した組成に変更した以外は実施例 1 と同様な操作を行った。組成および評価結果を表 1 に示す。

[0058] [比較例 1]

ガラス製ビーカーに触媒のジメチル錫ジクロリド 100 ppm、Zeleece-UN（商品名 Step an 社製品；酸性リン酸エステル）1500 ppm、m-キシレンジイソシアネート（化合物（a））を 44 重量部、1, 1, 3, 3-テトラキス（メルカプトメチルチオ）プロパン、4, 6-ビス（メルカプトメチルチオ）-1, 3-ジチアン、2-（2, 2-ビス（メルカプトメチルチオ）エチル）-1, 3-ジチエタンを主成分とするポリチオール A を 56 重量部装入し、室温で攪拌し混合した。混合した化合物を減圧下、脱気操作をおこない、ガラスモールドとテープよりなるモールド中へ該重合性組成物を注入した後、加熱オーブン中へ入れ 25～120℃まで徐々に昇温し 20 時間重合を行った。

得られた樹脂の成形片は透明性良好であり、歪みのない外観良好なものであったが、アッペ数は 30 であった。評価結果を表 1 に示す。

[0059] [表1]

表-1

	組成(括弧内は重量部)		官能基モル比*	評価項目		
	イソシアネート 化合物	チオール 化合物 1		光学物性		比重d
				屈折率	アッペ数	
比較例1	化合物(a) (44)	A (56)	0.9	1.695	30	1.43
実施例1	No.1-1 (21)	A (79)	1.0	1.730	34	1.47
実施例2	No.1-1 (28)	A (72)	1.5	1.721	35	1.46
実施例3	No.1-1 (18)	A (82)	0.8	1.733	33	1.44

No.1-1: 参考製造例1の化合物

A: 1, 1, 3, 3-テトラキス(メルカプトメチルチオ)プロパン、4, 6-ビス(メルカプトメチルチオ)-1, 3-ジチアン、2-(2, 2-ビス(メルカプトメチルチオ)エチル)-1, 3-ジチエタンを主成分とするポリチオール

化合物(a): m-キシレンジイソシアネート

*: (重合性組成物に含まれるイソシアナト基のモル数+重合性組成物に含まれるイソチオシアナト基のモル数+(3重結合の数)×2)/重合性組成物に含まれるチオール基のモル数

[0060] 上記表-1の結果から、イソシアネート化合物として、分子内に炭素-炭素三重結合とイソシアナト基を有するNo. 1-1の化合物を用いて得られた実施例1～3の成形体は、m-キシレンジイソシアネートを用いて得られた比較例1の成形体と比較して、アッペ数、屈折率のいずれにも優れた成形体を得られることが分かった

[0061] [実施例4]

参考製造例1で製造した化合物No. 1-1で表される化合物23重量部、ポリチオール化合物として4, 8-ジメルカプトメチルー1, 11-ジメルカプト-3, 6, 9-トリチアウンデカン、4, 7-ジメルカプトメチルー1, 11-ジメルカプト-3, 6, 9-トリチアウンデカン、5, 7-ジメルカプトメチルー1, 11-ジメルカプト-3, 6, 9-トリチアウンデカンを主成分とするポリチオールB 77重量部、ジメチル錫ジクロリド100ppm、日本油脂株式会社製「パーブチル(R)O」2500ppm、モノブチルリン酸とジブチルリン酸の1:9混合物1500ppmを室温にて混合溶解させてPTFE製フィルターで減圧濾過した後、150kPa～200kPaの減圧下に発泡が認められなくなるまで十分脱気させた。続いて、ガラスモールドとテープよりなるモールド中へ該重合性組成物を注入した

後、加熱オーブン中へ入れ25～120℃まで徐々に昇温し22時間重合を行った。

得られた樹脂の成形片は透明性良好であり、歪みのない外観良好なものであった。評価結果を表-2に示す。

[0062] [実施例5～7]

ペンタエリスリトールテトラキスメルカプトプロピオネート（ポリチオールC）を加え、表-2に示した組成に変更した以外は実施例4と同様な操作を行った。組成および評価結果を表-2に示す。

[0063] [比較例2]

ガラス製ビーカーに触媒のジメチル錫ジクロリド100ppm、Zelec-UN（商品名、Stepan社製品；酸性リン酸エステル）1500ppm、m-キシレンジイソシアネート（化合物（a））を51重量部、4,8-ジメルカプトメチルー1,11-ジメルカプト-3,6,9-トリチアウンデカン、4,7-ジメルカプトメチルー1,11-ジメルカプト-3,6,9-トリチアウンデカン、5,7-ジメルカプトメチルー1,11-ジメルカプト-3,6,9-トリチアウンデカンを主成分とするポリチオールBを49重量部装入し、室温で攪拌し混合した。混合した化合物を減圧下、脱気操作をおこない、ガラスモールドとテープよりなるモールド中へ該重合性組成物を注入した後、加熱オーブン中へ入れ25～120℃まで徐々に昇温し20時間重合を行った。

得られた樹脂の成形片は透明性良好であり、歪みのない外観良好なものであったが、アッベ数は31であった。評価結果を表-2に示す。

[0064]

[表2]

表-2

	組成(括弧内は重量部)			官能基モル比*	評価項目		
	イソシアネート化合物	チオール化合物 1	チオール化合物 2		光学物性		比重d
					屈折率	アッベ数	
比較例2	化合物(a) (51)	B (49)	-	1.0	1.668	31	1.37
実施例4	No1-1 (23)	B (77)	-	1.0	1.697	35	1.40
実施例5	No1-1 (25)	B (59)	C (16)	1.2	1.665	36	1.39
実施例6	No1-1 (22)	B (62)	C (16)	1.0	1.670	37	1.36
実施例7	No1-1 (19)	B (64)	C (17)	0.8	1.673	35	1.38

No.1-1: 参考製造例1の化合物

B: 4, 8-ジメルカプトメチルー1, 11-ジメルカプト-3, 6, 9-トリチアウンデカン、4, 7-ジメルカプトメチルー1, 11-ジメルカプト-3, 6, 9-トリチアウンデカン、5, 7-ジメルカプトメチルー1, 11-ジメルカプト-3, 6, 9-トリチアウンデカンを主成分とするポリチオール

C: ペンタエリスリトールテトラキスメルカプトプロピオネート

化合物(a): m-キシレンジイソシアネート

*: (重合性組成物に含まれるイソシアナト基のモル数+重合性組成物に含まれるイソチオシアナト基のモル数+(3重結合の数)×2)/重合性組成物に含まれるチオール基のモル数

[0065] 上記表-2の結果から、イソシアネート化合物として、分子内に炭素-炭素三重結合とイソシアナト基を有するNo. 1-1の化合物を用いて得られた実施例4~7の成形体は、m-キシレンジイソシアネートを用いて得られた比較例2の成形体と比較して、アッベ数がより優れた成形体を得られることが分かった。

[0066] [実施例8]

参考製造例1で製造した化合物No. 1-1で表される化合物14重量部、イソシアネート化合物として2, 5-ビス(イソシアナトメチル)ピシクロ-[2, 2, 1]-ヘプタン、2, 6-ビス(イソシアナトメチル)ピシクロ-[2, 2, 1]-ヘプタンの混合物(化合物(b))を21重量部、ポリチオール化合物として4, 8-ジメルカプトメチルー1, 11-ジメルカプト-3, 6, 9-トリチアウンデカン、4, 7-ジメルカプトメチルー1, 11-ジメルカプト-3, 6, 9-トリチアウンデカン、5, 7-ジメルカプトメチルー1, 11-ジメルカプト-3, 6, 9-トリチアウンデカン、5, 7-ジメルカプトメチルー1, 11-ジメルカプト-3, 6, 9-トリチアウンデカンを主成分とするポリチオールB 65重量部、ジメチル錫ジクロリド100ppm、日本油脂株式会社製「パーブチル(R)O」2500ppm、モノ

ブチルリン酸とジブチルリン酸の 1 : 9 混合物 1 5 0 0 p p m を室温にて混合溶解させて P T F E 製フィルターで減圧濾過した後、1 5 0 k P a ~ 2 0 0 k P a の減圧下に発泡が認められなくなるまで十分脱気させた。続いて、ガラスモールドとテープよりなるモールド中へ該重合性組成物を注入した後、加熱オーブン中へ入れ 2 5 ~ 1 2 0 ° C まで徐々に昇温し 2 2 時間重合を行った。

得られた樹脂の成形片は透明性良好であり、歪みのない外観良好なものであった。評価結果を表-3 に示す。

[0067] [実施例 9 ~ 1 4]

表-3 に示した組成に変更した以外は実施例 8 と同様な操作を行った。組成および評価結果を表-3 に示す。

[0068] [比較例 3]

ガラス製ビーカーに触媒のジメチル錫ジクロリド 1 0 0 p p m、Z e l e c - U N (商品名、S t e p a n 社製品；酸性リン酸エステル) 1 5 0 0 p p m、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] - ヘプタンの混合物 (化合物 (b)) を 5 3 重量部、ポリチオール化合物として 4, 8 - ジメルカプトメチルー 1, 1 1 - ジメルカプト - 3, 6, 9 - トリチアウンデカン、4, 7 - ジメルカプトメチルー 1, 1 1 - ジメルカプト - 3, 6, 9 - トリチアウンデカン、5, 7 - ジメルカプトメチルー 1, 1 1 - 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 B を 4 7 重量部装入し、室温で攪拌し混合した。混合した化合物を減圧下、脱気操作をおこない、ガラスモールドとテープよりなるモールド中へ該重合性組成物を注入した後、加熱オーブン中へ入れ 2 5 ~ 1 2 0 ° C まで徐々に昇温し 2 0 時間重合を行った。評価結果を表-3 に示す。

[0069]

[表3]

表-3

	組成(括弧内は重量部)			官能基モル比*	評価項目		
	イソシアネート化合物		チオール化合物		光学物性		比重d
					屈折率	アッベ数	
比較例3	-	化合物(b) (53)	B (47)	1.0	1.629	37	1.31
実施例8	No.1-1 (14)	化合物(b) (21)	B (65)	1.0	1.668	38	1.33
実施例9	No.1-1 (16)	化合物(b) (16)	B (68)	1.0	1.665	37	1.36
実施例10	No.1-1 (11)	化合物(b) (27)	B (62)	1.0	1.657	37	1.34
実施例11	No.1-1 (9)	化合物(b) (24)	B (67)	1.1	1.665	38	1.33
実施例12	No.1-1 (13)	化合物(b) (20)	B (67)	0.9	1.663	37	1.34
実施例13	No.1-1 (13)	化合物(b) (21)	B (66)	1.0	1.662	37	1.33
実施例14	No.1-1 (11)	化合物(b) (25)	B (64)	0.9	1.658	37	1.35

No.1-1: 参考製造例1の化合物

B: 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、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

化合物(b): 2,5-ビス(イソシアナトメチル)-ビスクロ[2, 2, 1]ヘプタンと2,6-ビス(イソシアナトメチル)-ビスクロ[2, 2, 1]ヘプタンとの混合物

*: (重合性組成物に含まれるイソシアナト基のモル数+重合性組成物に含まれるイソチオシアナト基のモル数+(3重結合の数)×2)÷重合性組成物に含まれるチオール基のモル数

[0070] 上記表-3の結果から、イソシアネート化合物として、分子内に炭素-炭素三重結合とイソシアナト基を有するNo. 1-1の化合物と化合物(b)とを用いて得られた実施例8~14の成形体と、化合物(b)のみを用いて得られた比較例3の成形体とを比較すると、No. 1-1の化合物を添加することにより、同程度のアッベ数を示しながら、屈折率がより優れた成形体を得られることが分かった。

[0071] [実施例15]

イソチオシアネート化合物としてNo. 1-2で表されるプロパルギルイソチオシアネート(Fluorochem社製) 24重量部、ポリチオール化合物として1, 1, 3, 3-テトラキス(メルカプトメチルチオ)プロパン、4, 6-ビス(メルカプトメチルチオ)-1, 3-ジチアン、2-(2, 2-ビス(メルカプトメチルチオ)エチル)-1, 3-ジチエタンを主成分とするポリチオールA 76重量部、ジメチル錫ジクロリド100ppm、日本油脂株式

会社製「パーブチル（R）O」 2500ppm、モノブチルリン酸とジブチルリン酸の1：9混合物1500ppmを室温にて混合溶解させてPTFE製フィルターで減圧濾過した後、150kPa～200kPaの減圧下に発泡が認められなくなるまで十分脱気させた。続いて、ガラスモールドとテープよりなるモールド中へ該重合性組成物を注入した後、加熱オーブン中へ入れ25～120℃まで徐々に昇温し22時間重合を行った。

得られた樹脂の成形片は透明性良好であり、歪みのない外観良好なものであった。評価結果を表－4に示す。

[0072] [表4]

表－4

	組成(括弧内は重量部)		官能基モル比 *	評価項目	
	イソチオシアネート 化合物	チオール 化合物 1		光学物性	
				屈折率	アッベ数
実施例15	No.1-2 (24)	A (76)	1.0	1.759	28

No.1-2: プロパルギルイソチオシアネート

A: 1, 1, 3, 3-тетрахис(メルкаптометилтио)пропан, 4, 6-бис(メルкаптометилтио)-1, 3-ジチан, 2-(2, 2-бис(メルкаптометилтио)этил)-1, 3-ジэтанを主成分とするポリチオール

*: (重合性組成物に含まれるイソシアナト基のモル数+重合性組成物に含まれるイソチオシアナト基のモル数+(3重結合の数)×2)/重合性組成物に含まれるチオール基のモル数

[0073] [比較例4]

ビス(2, 3-エピチオプロピル)ジスルフィド(化合物(E-1)) 90.9重量部、紫外線吸収剤(商品名: Tinuvin PS) 1重量部を20℃にて混合溶解して均一溶液とした。この溶液にポリチオール化合物として4, 8-ジメルカプトメチルー1, 11-ジメルカプト-3, 6, 9-トリチアウンデカン、4, 7-ジメルカプトメチルー1, 11-ジメルカプト-3, 6, 9-トリチアウンデカン、5, 7-ジメルカプトメチルー1, 11-ジメルカプト-3, 6, 9-トリチアウンデカンを主成分とするポリチオールB 9.1重量部を添加、混合溶解させた後、3μm PTFE製フィルターで濾過を行なった。続いて、この溶液にジシクロヘキシルメチルアミン 910ppmおよびジメチルシクロヘキシルアミン 190ppmを添加、混合溶解させた後、ガラスモールドとテープからなるモールド型へ注入し、3

0℃～80℃まで21時間かけて徐々に昇温して重合させた。重合終了後、ガラスモールド型を離型させて樹脂成形体を得た。得られた樹脂成形体をさらに120℃で3時間アニール処理を行った。樹穴開け引張り試験のデータを表－5に示す。

[0074] [表5]

表－5

	組成(括弧内は重量部)			評価項目			
	モノマー		チオール化合物	官能基モル比*	光学物性		穴開け引張り試験
					屈折率	アッベ数	
比較例4	E-1 (90.9)		B (9.1)	-	1.737	32	121
実施例1	No.1-1 (21)		A (79)	1.0	1.730	34	163
実施例9	No.1-1 (16)	化合物(b) (16)	B (68)	1.0	1.665	37	160

E-1: ビス(2, 3-エピチオプロピル)ジスルフィド

No.1-1: 参考製造例1の化合物

A: 1, 1, 3, 3-テトラキス(メルカプトメチルチオ)プロパン, 4, 6-ビス(メルカプトメチルチオ)-1, 3-ジチアン, 2-(2, 2-ビス(メルカプトメチルチオ)エチル)-1, 3-ジチエタンを主成分とするポリチオール

B: 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, 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

化合物(b): 2,5-ビス(イソシアナトメチル)-ビスクロ[2, 2, 1]ヘプタンと2,6-ビス(イソシアナトメチル)-ビスクロ[2, 2, 1]ヘプタンとの混合物

*: $(\text{重合性組成物に含まれるイソシアナト基のモル数} + \text{重合性組成物に含まれるイソチオシアナト基のモル数} + (\text{3重結合の数}) \times 2) / \text{重合性組成物に含まれるチオール基のモル数}$

[0075] 上記表－5の結果から、イソシアネート化合物として、分子内に、炭素－炭素三重結合と、イソシアナト基を有するNo. 1-1の化合物を用いて得られた実施例1および9の成形体は、ビス(2, 3-エピチオプロピル)ジスルフィドを用いて得られた比較例4の成形体と比較して、屈折率、アッベ数、さらに曲げ強度、引張り強度の物性に優れたバランスの良いチオウレタン光学材料を得ることができていることが分かった。

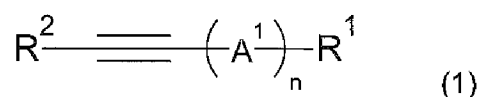
[0076] この出願は、2013年3月29日に出願された日本出願特願2013-071284号を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

請求の範囲

- [請求項1] (A) 分子内に、炭素－炭素三重結合と、イソシアナト基およびイソチオシアナト基から選択される1以上の基と、を有する化合物と、
(B) ポリチオール化合物と、
を含む、光学材料用重合性組成物。

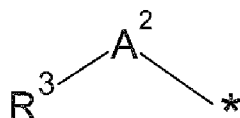
- [請求項2] 化合物(A)は、下記一般式(1)

[化1]



(式(1)中、 A^1 は、置換されてもよい炭素数1～4のアルキレン基、または置換されてもよいフェニレン基を示し、 n は0もしくは1の整数であり、 R^1 は、イソシアナト基またはイソチオシアナト基を示し、 R^2 は水素原子、炭素数1～4のアルキル基、または下記式

[化2]

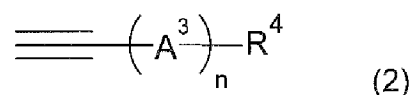


(式中、 A^2 、 R^3 は、それぞれ A^1 、 R^1 と同義であり、これらの基と同一でも異なってもよい。 $*$ は結合手を示す。)で表される基を示す。)

で表される、請求項1に記載の光学材料用重合性組成物。

- [請求項3] 化合物(A)は、下記一般式(2)

[化3]



(式(2)中、 A^3 は、置換されてもよい炭素数1～4のアルキレン基、または置換されてもよいフェニレン基を示し、 R^4 は、イソシアナト基またはイソチオシアナト基を示し、 n は0もしくは1の整数で

ある。)で表される、請求項2に記載の光学材料用重合性組成物。

[請求項4]

ポリチオール化合物(B)は、

ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)、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、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、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、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、1, 1, 3, 3-テトラキス(メルカプトメチルチオ)プロパン、4, 6-ビス(メルカプトメチルチオ)-1, 3-ジチアン、2-(2, 2-ビス(メルカプトメチルチオ)エチル)-1, 3-ジチエタン、1, 1, 2, 2-テトラキス(メルカプトメチルチオ)エタンおよび3-メルカプトメチル-1, 5-ジメルカプト-2, 4-ジチアペンタンよりなる群から選ばれる少なくとも1種である、請求項1乃至3のいずれかに記載の光学材料用重合性組成物。

[請求項5]

下記式で表される官能基モル比が、0.5~3.0である、請求項1乃至4のいずれかに記載の光学材料用重合性組成物。

式：
$$\left[\frac{\text{(重合性組成物に含まれるイソシアナト基のモル数} + \text{重合性組成物に含まれるイソチオシアナト基のモル数} + \text{(3重結合の数)} \times 2}{\text{重合性組成物に含まれるチオール基のモル数}} \right]$$

[請求項6]

化合物(A)とポリチオール化合物(B)とを混合し、請求項1乃至5のいずれかに記載の光学材料用重合性組成物を調製する工程と、
前記重合性組成物を、注型用鋳型内に注入する工程と、
前記鋳型内で、前記重合性組成物を重合硬化する工程と、
を含む、光学材料の製造方法。

[請求項7]

請求項6に記載の製造方法で得られた光学材料。

[請求項8]

e線の屈折率が1.60~1.80の範囲である請求項7に記載の光学材料。

[請求項9] 請求項 7 または 8 に記載の光学材料からなる、プラスチック眼鏡レンズ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/059286

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G18/81(2006.01)i, C08G18/38(2006.01)i, G02B1/04(2006.01)i, G02C7/02(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)

C08G18/00-18/87, C08G71/00-71/04, G02B1/00-1/08, G02B3/00-3/14, G02C1/00-13/00

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

CAPLUS/REGISTRY (STN), JSTPLUS/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 62-257937 A (Showa Highpolymer Co., Ltd.), 10 November 1987 (10.11.1987), claims; examples (Family: none)	1-9
A	JP 1-306424 A (Showa Highpolymer Co., Ltd.), 11 December 1989 (11.12.1989), claims; examples & US 5115032 A & EP 429701 A1	1-9
A	US 4380647 A (Tad H. Koch et al.), 19 April 1983 (19.04.1983), claims; examples (Family: none)	1-9

☒ 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
02 June, 2014 (02.06.14)

Date of mailing of the international search report
10 June, 2014 (10.06.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/059286

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Miura T. et al., Synthesis of Stereodefined 3-Alkylideneoxindoles by Palladium-catalyzed Reactions of 2-(Alkynyl)aryl Isocyanates with Thiols and Alchols, Chemistry Letters, 2009, Vol.38, No.12, p.1174-1175	1-9
A	WO 2010/001550 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.), 07 January 2010 (07.01.2010), claims; examples & US 2011/0112269 A1 & EP 2295484 A1 & CN 102066450 A & KR 10-2011-0021950 A	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08G18/81(2006.01)i, C08G18/38(2006.01)i, G02B1/04(2006.01)i, G02C7/02(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. C08G18/00-18/87, C08G71/00-71/04, G02B1/00-1/08, G02B3/00-3/14, G02C1/00-13/00

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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), JSTPlus/JST7580(JDreamIII)

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	JP 62-257937 A（昭和高分子株式会社）1987. 11. 10, 特許請求の範囲、実施例（ファミリーなし）	1-9
A	JP 1-306424 A（昭和高分子株式会社）1989. 12. 11, 特許請求の範囲、実施例 & US 5115032 A & EP 429701 A1	1-9
A	US 4380647 A（Tad H. Koch et al.）1983. 04. 19, Claims, Examples（ファミリーなし）	1-9

☒ 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

0 2 . 0 6 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 0 . 0 6 . 2 0 1 4

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 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

松本 淳

4 J

4 6 7 5

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

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	Miura T. et al., Synthesis of Stereodefined 3-Alkylideneoxindoles by Palladium-catalyzed Reactions of 2-(Alkynyl)aryl Isocyanates with Thiols and Alchols, Chemistry Letters, 2009, Vol.38, No.12, p.1174-1175	1-9
A	WO 2010/001550 A1 (三井化学株式会社) 2010.01.07, 特許請求の範囲、実施例 & US 2011/0112269 A1 & EP 2295484 A1 & CN 102066450 A & KR 10-2011-0021950 A	1-9