(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
2018年8月23日(23.08.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/150951 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 75/08 (2006.01) *G02B 1/04* (2006.01)
C08L 81/02 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2018/004015

(22) 国際出願日： 2018年2月6日(06.02.2018)

(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 2017-027502 2017年2月17日(17.02.2017) 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：西森 慶彦 (**NISHIMORI Yoshihiko**)；〒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). 今川 陽介(**IMAGAWA Yosuke**)；〒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). 竹村 紘平(**TAKEMURA Kouhei**)；〒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). 堀越 裕(**HORIKOSHI Hiroshi**)；〒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). 山本 良亮(**YAMAMOTO Yoshiaki**)；〒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).

(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, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

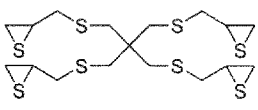
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能)：ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 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 2018/150951 A1

(54) **Title:** OPTICAL MATERIAL COMPOSITION

(54) 発明の名称： 光学材料用組成物



(1)

(57) **Abstract:** Provided is an optical material composition which makes it possible to design an optical material exhibiting a broad range of properties. This optical material composition contains a compound (A) represented by formula (1) and a polythiol (a), and does not contain 1,2,3,5,6-pentathiepane (b).

(57) 要約：広範な物性を持つ光学材料を設計可能となる光学材料用組成物を提供する。本発明の光学材料用組成物は、下記式（１）で表される化合物（Ａ）及びポリチオール（ａ）を含有し、１，２，３，５，６－ペンタチエパン（ｂ）を含有しない、光学材料用組成物。

明　細　書

発明の名称 ： 光学材料用組成物

技術分野

[0001] 本発明は、プラスチックレンズ、プリズム、光ファイバー、情報記録基盤、フィルター、及び、接着剤等の光学部品、中でも眼鏡用プラスチックレンズ等の光学レンズに用いられる光学材料用組成物に関するものである。

背景技術

[0002] 光学材料、中でも眼鏡レンズに要求されるプラスチック材料の主な性能は、耐熱性、低比重、高透明性および低黄色度、ならびに高屈折率および高アッベ数などの光学性能であり、近年、高屈折率と高アッベ数を達成する為にポリエピスルフィド化合物を含有する光学材料用重合性組成物が提案されている（特許文献１～３）。

また、眼鏡レンズ等の光学レンズには意匠性、耐久性、及び光学特性の向上を目的として、染色、ハードコート、及び、反射防止コートが施される。それらを施す工程において光学材料は高温にさらされ、熱変形に起因する問題が起こることがある。そのため光学材料の耐熱性の向上が望まれている。光学材料の高屈折率化や色調安定性を向上する目的で光学材料用組成物に種々のコモノマーの添加が行われている。

しかしながら、コモノマーの添加によって重合後に得られる光学材料の架橋密度が低下して耐熱性が悪化する傾向があり、耐熱性の面からコモノマーの添加量が限られ、光学材料の特性の向上可能な範囲が限定されてしまう課題がある。基準となる耐熱性を向上することでコモノマーの添加許容量を増加させ、広範な物性を持つ光学材料を設計可能となる光学材料用組成物が望まれる。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開平１０－２９８２８７号公報

特許文献2：特開２００１－００２９３３号公報

特許文献3：特開２０１０－２４２０９３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

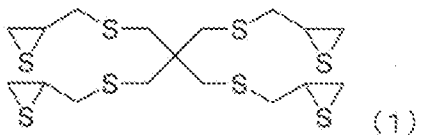
[0004] 耐熱性が向上した、広範な物性を持つ光学材料を設計可能となる光学材料用組成物を提供することが望まれている。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明者らは、下記式（１）で表される化合物及びポリチオール（ａ）を含有する特定の組成物により広範な物性を持つ光学材料を設計可能であることを見出した。すなわち、本発明は以下の通りである。

[0006] ［１］ 下記式（１）で表される化合物（Ａ）及びポリチオール（ａ）を含有し、１，２，３，５，６－ペンタチエパン（ｂ）を含有しない、光学材料用組成物。

[化1]



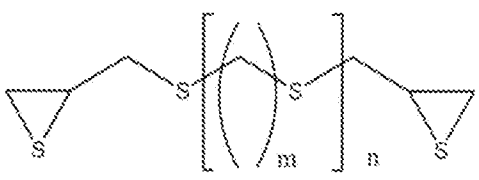
（1）

［２］ 化合物（Ａ）の含有量が、組成物総量に対して、２０～８０質量％である、［１］に記載の化合物。

［３］ さらに硫黄を含有する、［１］または［２］に記載の組成物。

［４］ さらに下記式（２）で表される化合物（Ｂ）を含有する、［１］～［３］のいずれかに記載の組成物。

[化2]



（2）

（式中、ｍは０～４の整数を示し、ｎは０～２の整数を示す。）

［５］　化合物（Ｂ）の含有量が、組成物総量に対して、０～７０質量％である、［４］に記載の化合物。

［６］　ポリチオール（ａ）は、１，２，６，７－テトラメルカプト－４－チアヘプタン、メタンジチオール、（スルファニルメチルジスルファニル）メタンチオール、ビス（２－メルカプトエチル）スルフィド、２，５－ビス（メルカプトメチル）－１，４－ジチアン、１，２－ビス（２－メルカプトエチルチオ）－３－メルカプトプロパン、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、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、１，１，３，３－テトラキス（メルカプトメチルチオ）プロパン、テトラメルカプトペンタエリスリトール、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、及びチイランメタンチオールから選択される少なくとも１種である、［１］～［５］のいずれかに記載の組成物。

［７］　組成物総量に対して、

化合物（Ａ）	２０～８０質量％；
化合物（Ｂ）	０～７０質量％；
ポリチオール（ａ）	０．１～２０質量％；及び
硫黄	０～２５質量％；

を含有する［１］～［６］のいずれかに記載の組成物。

［７ａ］　組成物総量に対して、

化合物（Ａ）	２０～８０質量％；
化合物（Ｂ）	０～７０質量％；
ポリチオール（ａ）	０．１～２０質量％；
硫黄	０～２５質量％；

重合触媒　０～１０質量％；及び

重合調整剤　０～５質量％

を含有する［１］～［７］のいずれかに記載の組成物。

［８］　［１］～［７］、［７ａ］のいずれかに記載の組成物を硬化した光学材料。

［９］　［８］に記載の光学材料を含む光学レンズ。

発明の効果

[0007] 本発明の光学材料用組成物は以下の一以上の効果を有する。

（１）本発明の光学材料用組成物を用いることで耐熱性が向上し、コモノマーの添加許容量を増加させ、広範な物性を持つ光学材料を設計可能となる。

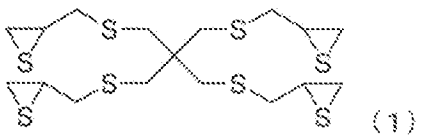
（２）優れた耐熱性および高屈折率を両立する光学材料が得られ得る。

発明を実施するための形態

[0008] 以下、本発明について実施形態及び例示物等を示して詳細に説明するが、本発明は以下に示す実施形態及び例示物等に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において任意に変更して実施できる。

[0009] 本発明の一形態は、下記式（１）で表される化合物（Ａ）及びポリチオール（ａ）を含有し、１，２，３，５，６－ペンタチエパン（ｂ）を含有しない、光学材料用組成物に関する。

[化3]



（1）

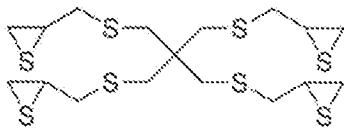
本形態の光学材料用組成物は、必要に応じて、化合物（Ｂ）、硫黄、および重合触媒などの他の成分を含有する。

以下、各構成要素について詳細に説明する。

[0010] ［化合物（Ａ）］

化合物（Ａ）は、下記式（１）で表される４つのチオエポキシ基を有するチオエーテル化合物であり、光学材料の屈折率と耐熱性を高める効果がある。

[化4]


（１）

この化合物の入手方法は特に限定されないが、例えば、テトラメルカプトペンタエリスリトールを原料として特開平０９－１１０９７９記載の方法にて合成可能であり好適に用いることができる。

[0011] 光学材料用組成物中の化合物（Ａ）の割合は、組成物総量に対して、０．１～９９．５質量％であり、好ましくは３～９０質量％、より好ましくは５～９０質量％、さらに好ましくは１０～９０質量％、一層好ましくは２０～９０質量％であり、特に好ましくは２０～８０質量％であり、最も好ましくは３０～８０質量％である。この範囲にあることで、十分な耐熱性向上効果を得ることができる。

[0012] ［ポリチオール（ａ）］

ポリチオール（ａ）は、１分子あたりメルカプト基を２つ以上有するチオール化合物である。ポリチオール（ａ）は本発明の光学材料用組成物から得られる樹脂の加熱時の色調を改善させる効果がある。

本発明において使用されるポリチオールは特に限定されないが、色調改善効果が高いことから、好ましい具体例として、１，２，６，７－テトラメルカプト－４－チアヘプタン、メタンジチオール、（スルファニルメチルジスルファニル）メタンチオール、ビス（２－メルカプトエチル）スルフィド、２，５－ビス（メルカプトメチル）－１，４－ジチアン、１，２－ビス（２－メルカプトエチルチオ）－３－メルカプトプロパン、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、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

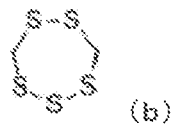
アウンデカン、５，７－ジメルカプトメチル－１，１１－ジメルカプト－３，６，９－トリチアウンデカン、１，１，３，３－テトラキス（メルカプトメチルチオ）プロパン、テトラメルカプトペンタエリスリトール、１，３－ビス（メルカプトメチル）ベンゼン、１，４－ビス（メルカプトメチル）ベンゼン、及びチイランメタンチオールが挙げられ、特にビス（２－メルカプトエチル）スルフィド、１，２，６，７－テトラメルカプト－４－チアヘプタンが好ましい。これらは市販品や公知の方法により合成した物が使用可能であり、また２種以上を併用することができる。これらは市販品や公知の方法により合成した物が使用可能であり、また２種以上を併用することができる。

[0013] 光学材料用組成物においてポリチオール（ａ）の割合は、組成物総量に対して、好ましくは０．１～２５質量％、より好ましくは０．１～２０質量％であり、さらに好ましくは０．５～２０質量％であり、特に好ましくは０．５～１５質量％であり、最も好ましくは０．５～１０質量％である。この範囲にあることで、色調安定効果と耐熱性とのバランスがよくなる。

[0014] ［１，２，３，５，６－ペンタチエパン（ｂ）］

本発明の光学材料用組成物は１，２，３，５，６－ペンタチエパン（ｂ）を含有しない。１，２，３，５，６－ペンタチエパン（ｂ）は、下記式（ｂ）で表される化合物である。

[化5]



(b)

なお、「１，２，３，５，６－ペンタチエパン（ｂ）を含有しない」とは、１，２，３，５，６－ペンタチエパン（ｂ）を光学材料用組成物に意図的に添加しないことを意味し、以下の態様を含む：

１）本発明の光学材料用組成物中に１，２，３，５，６－ペンタチエパン（ｂ）が全く存在しない；及び

２）本発明の光学材料用組成物中に１，２，３，５，６－ペンタチエパン（ｂ）が実質的に存在しない。

「１，２，３，５，６－ペンタチエパン（ｂ）が実質的に存在しない」とは、典型的には、高速液体クロマトグラフィー（ＨＰＬＣ）による分析において、１，２，３，５，６－ペンタチエパン（ｂ）の含有量が、組成物総量に対して１ｐｐｍ未満であることをいい、好ましくは、１，２，３，５，６－ペンタチエパン（ｂ）の存在が検出されない（検出限界以下である）ことをいう。ＨＰＬＣによる分析は、例えば下記方法により行うことができる。

［ＨＰＬＣ分析方法］

カラムオーブン温度：４０℃

カラム：一般財団法人化学物質評価研究機構製　ＶＰ－ＯＤＳ、カラムサイズ４．６φ×１５０ｍｍ）

溶離液：アセトニトリル／蒸留水（容積比）＝５０／５０

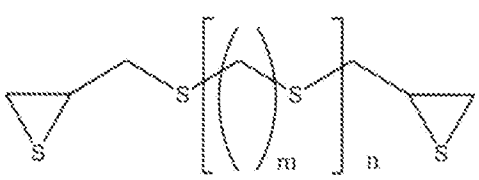
溶液調製：サンプル５ｍｇを０．１％ギ酸溶液（アセトニトリル溶媒）１０ｍｌで希釈し分析試料とする。

[0015] １，２，３，５，６－ペンタチエパン（ｂ）を含有せず、化合物（Ａ）とポリチオール（ａ）とを含有する構成とすることにより、耐熱性が向上した硬化物が得られる。

[0016] ［化合物（Ｂ）］

光学材料用組成物は必要に応じて化合物（Ｂ）を含んでもよい。化合物（Ｂ）は、下記式（２）で表される、２つのエピスルフィド基を有するエピスルフィド化合物である。化合物（Ｂ）は化合物（Ａ）と共重合可能であり、化合物（Ａ）とともに用いることで硬化反応性を高める効果がある。

[化6]



(2)

（式中、ｍは０～４の整数を示し、ｎは０～２の整数を示す。）

[0017] 中でもビス（β－エピチオプロピル）スルフィドおよびビス（β－エピチオプロピル）ジスルフィドが好ましく、ビス（β－エピチオプロピル）スルフィドが特に好ましい。ビス（β－エピチオプロピル）スルフィドは上記式（２）においてｍ＝ｎ＝０の化合物に相当し、ビス（β－エピチオプロピル）ジスルフィドは上記式（２）においてｍ＝０かつｎ＝１である化合物に相当する。

[0018] 光学材料用組成物中の化合物（Ｂ）の含有量は、組成物総量に対して、０～７０質量％であり、好ましくは０～６０質量％、より好ましくは０～５０質量％である。この範囲にあることで、耐熱性を確保しつつ、硬化反応性を向上し得る。

[0019] 化合物（Ａ）と化合物（Ｂ）のと質量比（化合物（Ａ）：化合物（Ｂ））は、２０：８０～１００：０であることが好ましく、３０：７０～１００：０であることがより好ましく、４０：６０～１００：０であることがさらに好ましい。この範囲にあることで、高い屈折率を維持しつつ耐熱性を向上し得る。

[0020] ［硫黄］

光学材料用組成物は必要に応じて硫黄を含んでもよい。硫黄は本発明の光学材料用組成物から得られる光学材料（樹脂）の屈折率を向上させる効果がある。

本発明で用いる硫黄の形状はいかなる形状でもかまわない。具体的には、硫黄としては、微粉硫黄、コロイド硫黄、沈降硫黄、結晶硫黄、昇華硫黄等が挙げられ、溶解速度の観点から好ましくは、粒子の細かい微粉硫黄である。

本発明に用いる硫黄の粒径（直径）は１０メッシュより小さいことが好ましい。硫黄の粒径が１０メッシュより大きい場合、硫黄が完全に溶解しにくい。硫黄の粒径は、３０メッシュより小さいことがより好ましく、６０メッシュより小さいことが最も好ましい。

本発明に用いる硫黄の純度は、好ましくは９８％以上であり、より好ましくは９９．０％以上であり、さらに好ましくは９９．５％以上であり、最も好ましくは９９．９％以上である。硫黄の純度が９８％以上であると、９８％未満である場合に比べて、得られる光学材料の色調がより改善する。

上記条件を満たす硫黄は、市販品を容易に入手可能であり、好適に用いることができる。

[0021] 光学材料用組成物において硫黄の割合は、組成物総量に対して、０～４０質量％（例えば１～４０質量％）であり、好ましくは０～３０質量％（例えば５～３０質量％、１０～３０質量％）、より好ましくは０～２５質量％（例えば５～２５質量％）であり、特に好ましくは０～２０質量％（例えば５～２０質量％）である。この範囲にあることで、屈折率向上効果と溶解性のバランスに優れるためである。

[0022] 好ましい光学材料用組成物の組成の一例は、以下の通りである。

組成物総量に対して、

化合物（Ａ） ２０～８０質量％（より好ましくは３０～８０質量％）；

化合物（Ｂ） ０～７０質量％（より好ましくは０～６０質量％）；

ポリチオール（ａ） ０．１～２０質量％（より好ましくは０．５～１０質量％）；及び

硫黄 ０～２５質量％（より好ましくは０～２０質量％）；

を含有し、

１，２，３，５，６－ペンタチエパン（ｂ）を含有しない（例えば、ＨＰＬＣによる分析において１ｐｐｍ未満）、

光学材料用組成物。

好ましい光学材料用組成物の組成の他の一例は、以下の通りである。

組成物総量に対して、

化合物（Ａ）　２０～８０質量％（より好ましくは３０～８０質量％）；

化合物（Ｂ）　０～７０質量％（より好ましくは０～６０質量％）；

ポリチオール（ａ）　０．１～２０質量％（より好ましくは０．５～１０質量％）；

硫黄　０～２５質量％（より好ましくは０～２０質量％）；

重合触媒　０～１０質量％（より好ましくは０～５質量％）；及び

重合調整剤　０～５質量％（より好ましくは０．０００１～５．０質量％）

を含有し、

１，２，３，５，６－ペンタチエパン（ｂ）を含有しない（例えば、ＨＰＬＣによる分析において１ｐｐｍ未満）、

光学材料用組成物。

[0023] ［その他の成分］

また、本発明の光学材料用組成物は、化合物（Ａ）と共重合可能な他の重合性化合物を含んでも良い。

他の重合性化合物としては、化合物（Ａ）および化合物（Ｂ）以外のエピスルフィド化合物、ビニル化合物、メタクリル化合物、アクリル化合物、及びアリル化合物が挙げられる。

他の重合性化合物の添加量は、本発明の効果を阻害しない範囲であれば特に制限されず、例えば、組成物総量に対して、０～３０質量％である。

[0024] また、耐酸化性、耐候性、染色性、強度及び屈折率等の各種性能改良を目的として、各種性能改良剤として、本発明の組成成分（組成成分を予備重合反応させて得られる重合物を含む）の一部もしくは全部と反応可能な化合物を添加して、重合硬化する事も可能である。

このような組成成分の一部もしくは全部と反応可能な化合物の具体例としては、エポキシ化合物類、イソ（チオ）シアネート類、カルボン酸類、カルボン酸無水物類、フェノール類、アミン類、ビニル化合物類、アリル化合物類、アクリル化合物類、及びメタクリル化合物類が挙げられる。これらの化合物の添加量は、本発明の効果を阻害しない範囲であれば特に制限されず、例えば、組成物総量に対して、０～１０質量％である。

[0025] また、重合硬化のために光学材料用組成物は公知の重合触媒および／または重合調節剤を含んでもよい。一形態の光学材料用組成物は重合触媒をさらに含む。

一形態の光学材料用組成物は重合触媒をさらに含む。

重合触媒としては、例えば、アミン類、ホスフィン類、第４級アンモニウム塩類、第４級ホスホニウム塩類、第３級スルホニウム塩類、第２級ヨードニウム塩類、鉱酸類、ルイス酸類、有機酸類、ケイ酸類、四フッ化ホウ酸類、過酸化物、アゾ化系合物、アルデヒドとアンモニア系化合物の縮合物、グアニジン類、チオ尿素類、チアゾール類、スルフェンアミド類、チウラム類、ジチオカルバミン酸塩類、キサントゲン酸塩類、酸性リン酸エステル類等を挙げることができる。好ましくは、アミン類、ホスフィン類、第４級アンモニウム塩類、第４級ホスホニウム塩類である。重合触媒は単独でも２種類以上を混合して使用してもかまわない。

重合触媒の添加量は、特に制限されず、例えば、組成物総量に対して、０．０００１～１０質量％である。

一形態の光学材料用組成物は重合調整剤をさらに含む。

重合調整剤は、長期周期律表における第１３～１６族のハロゲン化物を挙げることができる。これらのうち好ましいものは、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、アンチモンのハロゲン化物であり、より好ましいものはアルキル基を有するゲルマニウム、スズ、アンチモンの塩化物である。重合調整剤は単独でも２種類以上を混合して使用してもかまわない。

重合調整剤の添加量は、特に制限されず、例えば、組成物総量に対して、

０．０００１～５．０質量％である。

[0026] また、公知の酸化防止剤、ブルーイング剤、紫外線吸収剤、消臭剤、密着性改善剤及び離型性改善剤等の添加剤を添加することもできる。これらの添加剤の量は、本発明の効果を阻害しない範囲であれば特に制限されず、例えば、組成物総量に対して、０～１０質量％である。

[0027] ［光学材料用組成物］

本発明の光学材料用組成物は、化合物（Ａ）、ポリチオール（ａ）、及び、必要に応じて、化合物（Ｂ）、硫黄、及びその他の成分を均一な状態に混合することにより調製される。

[0028] ［光学材料用組成物の硬化］

光学材料用組成物はモールド等の型に注型し、重合させることで光学材料とすることができる。光学材料用重合性組成物をモールドに注入する前にあらかじめ脱気処理を行うことは、光学材料の高度な透明性を達成する面から好ましい。

本発明の光学材料用組成物の注型に際し、０．１～５μｍ程度の孔径のフィルター等で不純物を濾過し除去することは、本発明の光学材料の品質を高める点から好ましい。

[0029] 本発明の光学材料用組成物の重合（硬化）は通常以下の条件で行われる。

硬化時間は通常１～１００時間であり、硬化温度は通常－１０℃～１４０℃である。重合（硬化）は所定の重合温度で所定時間保持する工程、０．１℃～１００℃／ｈの昇温を行う工程、０．１℃～１００℃／ｈの降温を行う工程によって、又はこれらの工程を組み合わせて行う。なお、硬化時間とは昇温過程・降温過程等を含めた重合硬化時間をいい、所定の重合(硬化)温度で保持する工程に加えて、所定の重合(硬化)温度へと昇温・冷却する工程を含む。

また、硬化終了後、得られた光学材料を５０～１５０℃の温度で１０分～５時間程度アニール処理を行うことは、本発明の光学材料の歪を除くために好ましい。さらに得られた光学材料に対して、必要に応じて染色、ハードコ

ート、耐衝撃性コート、反射防止、防曇性付与等の表面処理を行ってもよい。

[0030] 上記のとおり、上記光学材料用組成物を重合硬化することで光学材料を製造することができる。本発明は、上記光学材料用組成物を重合硬化することを含む光学材料の製造方法をも包含するものである。

さらに、上記光学材料用組成物を硬化して得られる光学材料（成形体；硬化物；硬化樹脂）もまた、本発明に包含される。

[0031] 本発明の光学材料用組成物は、化合物（Ａ）およびポリチオール（ａ）を含有し、かつ、１，２，３，５，６－ペンタチエパン（ｂ）を含有しないことにより、優れた耐熱性を達成でき、その他のコモノマーの添加による耐熱性低下の影響を低減できる。したがって、光学材料用組成物に種々のコモノマーを配合し、かつ、その配合量を増加させることが可能であり、これにより広範な物性を持つ光学材料の設計が可能となる。

特に、本発明の一実施形態の光学材料用組成物は、高い屈折率を維持しつつ、耐熱性に特に優れた光学材料を与えることができる。

[0032] 光学材料用組成物を硬化させた際の光学材料の屈折率は、１．７０以上であることが好ましく、１．７２以上であることがより好ましく、１．７３以上であることが特に好ましい。屈折率は屈折率計により測定することができ、２５℃、ｅ線（波長５４６．１ｎｍ）で測定した値である。

光学材料の耐熱性としては、光学材料を昇温した際に軟化点が存在しないか、あるいは軟化点が、５０℃以上であることが好ましく、６０℃以上がより好ましく、６５℃以上が特に好ましい。軟化点はＴＭＡ（熱機械分析）により測定できる。ＴＭＡ曲線の温度微分曲線であるＤＴＭＡのピーク値が小さいほど熱による軟化が起こりにくいため好ましく、ＤＴＭＡのピーク値が、１．５μｍ／℃以下であることが好ましく、１μｍ／℃以下であることがより好ましい。

[0033] 本発明の光学材料は、例えば、光学部材、機械部品材料、電気・電子部品材料、自動車部品材料、土木建築材料、成形材料等の他、塗料や接着剤の材

料等の各種用途に有用である。中でも、光学材料、例えば、眼鏡レンズ、（デジタル）カメラ用撮像レンズ、光ビーム集光レンズ、光拡散用レンズ等のレンズ、ＬＥＤ用封止材、光学用接着剤、光伝送用接合材料、光ファイバー、プリズム、フィルター、回折格子、ウォッチガラス、表示装置用のカバーガラス等の透明ガラスやカバーガラス等の光学用途；ＬＣＤや有機ＥＬやＰＤＰ等の表示素子用基板、カラーフィルター用基板、タッチパネル用基板、情報記録基板、ディスプレイバックライト、導光板、ディスプレイ保護膜、反射防止フィルム、防曇フィルム等のコーティング剤（コーティング膜）などの表示デバイス用途等が好適である。上記光学材料としては、特に、光学レンズ、プリズム、光ファイバー、情報記録基盤、フィルター等の光学材料、中でも光学レンズが好適である。

本発明の光学材料用組成物を用いて製造される光学レンズは、安定性、色相、透明性などに優れるため、望遠鏡、双眼鏡、テレビプロジェクター等、従来、高価な高屈折率ガラスレンズが用いられていた分野に用いることができ、極めて有用である。必要に応じて、非球面レンズの形で用いることが好ましい。

実施例

[0034] 以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明の効果を奏する限りにおいて適宜実施形態を変更することができる。

[0035] 光学材料の分析・評価は以下の方法で行った。

［光学材料の屈折率］

光学材料の屈折率はデジタル精密屈折率計（株式会社島津製作所製、ＫＰＲ－２０００）を用い、２５℃におけるｅ線の屈折率を測定した。

［光学材料の耐熱性評価］

サンプルを厚さ３ｍｍに切り出し、０．５ｍｍφのピンに５０ｇの荷重を与え、１０℃／分で昇温してＴＭＡ測定（セイコーインスツルメンツ製、ＴＭＡ／ＳＳ６１００）を行って、得られたＴＭＡ曲線の温度微分曲線であるＤＴＭＡのピーク温度、及びＤＴＭＡピーク値により評価を行った。

このＤＴＭＡピーク値が小さいほど熱による軟化が起こりにくく耐熱性が高いと評価される。特にピーク値が負、またはピークが無い場合は軟化点無しとした。ＤＴＭＤＴＭＡピーク値が１．０以下のものをＡ、１．０を超えて１．５以下であるものをＢ、ＤＴＭＡピーク値が１．５を超えるものＣとして評価した。

[0036] ［合成例１］

テトラメルカプトペンタエリスリトール１０．０ｇ（０．０５０ｍｏｌ）にメタノール５０ｍＬを加え、５℃に冷却した。その溶液に４８％水酸化ナトリウム水溶液０．４２ｇ（０．００４９ｍｏｌ）を加えた後、溶液を１５℃以下に保ちながらエピクロロヒドリン２０．３ｇ（０．２２ｍｏｌ）を滴下した。滴下終了後、更に１時間５℃で撹拌を行った。

その後、溶液を５℃に冷却しつつ、４８％水酸化ナトリウム水溶液１６．３ｇ（０．２０ｍｏｌ）をメタノール２０ｍＬに溶かした溶液を滴下した。滴下終了後更に２時間撹拌を行い、トルエン１００ｍＬおよび水１００ｍＬを加えた。トルエン層を３回水洗し、溶媒を留去してテトラキス（β－エポキシプロピルチオメチル）メタン２０．１ｇ（０．０４７ｍｏｌ）を得た。

得られたテトラキス（β－エポキシプロピルチオメチル）メタン２０．１ｇ（０．０４７ｍｏｌ）にトルエン１００ｍＬ、メタノール１００ｍＬ、無水酢酸１．２４ｇ（０．０１２ｍｏｌ）、およびチオ尿素３０．５ｇ（０．４０ｍｏｌ）を加えて、２０℃で２４時間撹拌を行った。その後、トルエン４００ｍＬおよび５％硫酸４００ｍＬを加えてトルエン層を３回水洗し、溶媒を留去することで１６．８ｇのテトラキス（β－エピチオプロピルチオメチル）メタンの粗製物を得た。粗製物を更にシリカゲルカラム精製を行うことで１１．２ｇ（０．０２３ｍｏｌ）のテトラキス（β－エピチオプロピルチオメチル）メタン（以下、化合物Ａ１と称する）を得た。

以下の実験で用いた化合物Ａ１はこの方法で合成したものである。

[0037] ［実施例１］

化合物（Ａ）であるテトラキス（β－エピチオプロピルチオメチル）メタ

ン（化合物Ａ１）８０質量部、（ａ）化合物としてビス（２－メルカプトエチル）スルフィド（化合物ａ１）２０質量部及び重合触媒としてテトラ－ｎ－ブチルホスホニウムブロマイド０．０２質量部及び重合調整剤としてジ－ｎ－ブチルスズジクロライド０．０５質量部を混合しながら真空脱気を行い、光学材料用組成物を得た。

得られた光学材料用組成物を３０℃で１０時間加熱し、１００℃まで１０時間かけて昇温させ、最後に１００℃で５時間加熱し、重合硬化させた。放冷後、１２０℃で３０分アニール処理を行った。得られた光学材料の評価を表１にまとめた。

[0038] ［実施例２～１１、比較例１～４］

表１に示される組成に従い、実施例１と同様の操作を行うことにより、光学材料を得た。

得られた光学材料の評価を表１にまとめた。

[0039]

[表1]

表1

	組成(質量%)							光学材料評価			
	化合物(A)	ポリチオール(a)		ペンタチエノパン(b)	硫黄	化合物(B)		屈折率	DTMAピーク		耐熱評価
		種類	含有量			種類	含有量		温度[℃]	値[μm/℃]	
実施例1	80	a1	20	0	0	-	0	1.710	軟化点なし		A
実施例2	80	a1	10	0	10	-	0	1.730	軟化点なし		A
実施例3	40	a1	20	0	0	B1	40	1.709	64	0.13	A
実施例4	20	a1	20	0	0	B1	60	1.708	53	1.1	B
実施例5	40	a1	10	0	10	B1	40	1.726	70	0.52	A
実施例6	40	a1	10	0	10	B2	40	1.729	69	0.66	A
実施例7	10	a1	10	0	10	B1	70	1.728	69	1.3	B
実施例8	78	a1	8	0	14	-	0	1.740	77	0.71	A
実施例9	78	a2	8	0	14	-	0	1.741	77	0.82	A
実施例10	78	a3	8	0	14	-	0	1.742	78	0.26	A
実施例11	70	a1	6	0	24	-	0	1.765	68	0.5	A
比較例1	0	a1	20	0	0	B1	80	1.705	22	9.1	C
比較例2	40	a1	20	40	0	-	0	1.740	室温以下		C
比較例3	0	a1	10	0	10	B1	80	1.727	68	1.65	C
比較例4	0	a1	8	0	14	B1	78	1.734	75	1.46	C

[0040] なお、表中の数値は、組成物中の化合物の含有量（質量部）を示す。また、表中の数値と併記したａ１～ａ３およびＢ１、Ｂ２の表記は使用した化合物を示す。表中の化合物としては、以下のものを使用した。

Ａ１：テトラキス（β－エピチオプロピルチオメチル）メタン

ａ１：ビス（２－メルカプトエチル）スルフィド

ａ２：１，３－ビス（メルカプトメチル）ベンゼン

ａ３：１，２，６，７－テトラメルカプト－４－チアヘプタン

Ｂ１：ビス（β－エピチオプロピル）スルフィド

Ｂ２：ビス（β－エピチオプロピル）ジスルフィド

なお、化合物ａ３は、例えば、特開２００５－２６３７９１号記載の方法で合成可能である。

[0041] 上記表１から、式（１）で表される化合物（Ａ）およびポリチオール（ａ）、ならびに必要に応じて化合物（Ｂ）および／または硫黄を含み、１，２，３，５，６－ペンタチエパン（ｂ）を含まない光学材料用組成物を用いた場合（実施例１～１１）には、高い屈折率を維持しつつ優れた耐熱性を有する光学材料が得られることが確認される。

一方、化合物（Ａ）を含まない比較例１，３，４や１，２，３，５，６－ペンタチエパン（ｂ）を含む比較例２では、耐熱性に劣ることが確認される。

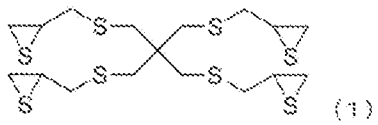
産業上の利用可能性

[0042] 本発明の光学材料用組成物を重合硬化した硬化物は、プラスチックレンズ、プリズム、光ファイバー、情報記録基盤、フィルター、及び、接着剤などの光学材料として好適に用いることができる。

請求の範囲

[請求項1] 下記式（１）で表される化合物（Ａ）及びポリチオール（ａ）を含有し、１，２，３，５，６－ペンタチエパン（ｂ）を含有しない、光学材料用組成物。

[化7]



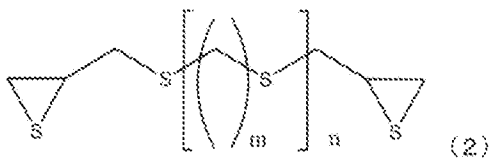
(1)

[請求項2] 化合物（Ａ）の含有量が、組成物総量に対して、２０～８０質量％である、請求項１に記載の化合物。

[請求項3] さらに硫黄を含有する、請求項１または２に記載の組成物。

[請求項4] さらに下記式（２）で表される化合物（Ｂ）を含有する、請求項１～３のいずれか一項に記載の組成物。

[化8]



(2)

（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5] 化合物（Ｂ）の含有量が、組成物総量に対して、０～７０質量％である、請求項４に記載の化合物。

[請求項6] ポリチオール（ａ）は、１，２，６，７－テトラメルカプト－４－チアヘプタン、メタンジチオール、（スルファニルメチルジスルファニル）メタンチオール、ビス（２－メルカプトエチル）スルフィド、２，５－ビス（メルカプトメチル）－１，４－ジチアン、１，２－ビス（２－メルカプトエチルチオ）－３－メルカプトプロパン、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、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、１，１，３，３－テトラキス（メルカプトメチルチオ）プロパン、テトラメルカプトペンタエリスリトール、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、及びチイランメタンチオールから選択される少なくとも１種である、請求項１～５のいずれか一項に記載の組成物。

[請求項7] 組成物総量に対して、

化合物（Ａ） ２０～８０質量％；

化合物（Ｂ） ０～７０質量％；

ポリチオール（ａ） ０．１～２０質量％；

及び

硫黄 ０～２５質量％；

を含有する請求項１～６のいずれか一項に記載の組成物。

[請求項8] 請求項１～７のいずれか一項に記載の組成物を硬化した光学材料。

[請求項9] 請求項８に記載の光学材料を含む光学レンズ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/004015

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. C08G75/08(2006.01)i, C08L81/02(2006.01)i, G02B1/04(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)
Int.Cl. C08G75/08, C08L81/02, G02B1/04

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 1971-2018
Registered utility model specifications of Japan 1996-2018
Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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.
Y	WO 2011/105320 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) 01 September 2011, claims, paragraphs [0007]-[0016], examples & US 2012/0309932 A1, claims, paragraphs [0025]-[0041], examples & US 2015/0203633 A1 & EP 2540762 A1 & CN 102762637 A & KR 10-2012-0130000 A	1-9
Y	WO 2010/073613 A1 (NIKON-ESSILOR CO., LTD.) 01 July 2010, claims, paragraphs [0018]-[0036], 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	Date of mailing of the international search report
27.04.2018	15.05.2018
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/004015

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2010/131631 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) 18 November 2010, claims, paragraphs [0015]-[0026], examples & US 2012/0142889 A1, claims, paragraphs [0023]-[0031], examples & EP 2431401 A1 & CN 102459418 A & KR 10-2012-0031169 A & CN 104017216 A	1-9
Y	JP 2011-231185 A (NIKON-ESSILOR CO., LTD.) 17 November 2011, claims, paragraphs [0013]-[0040], examples (Family: none)	1-9
Y	JP 09-071580 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) 18 March 1997, claims, paragraphs [0001], [0003], [0010], examples, particularly, example 3 & US 5807975 A, claims, example 8 & EP 0761665 A2	1-9
A	JP 2000-128988 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) 09 May 2000, claims, examples, particularly, example 6 & US 6180753 B1, claims, example 6 & EP 980696 A1	1-9
A	JP 09-255781 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) 30 September 1997, claims, examples & JP 2004-307868 A & JP 2006-257421 A & US 5945504 A, claims, examples & EP 785194 A1	1-9
A	WO 2016/204080 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) 22 December 2016, claims, examples & TW 201710397 A	1-9

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１８／００４０１５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G75/08(2006.01)i, C08L81/02(2006.01)i, G02B1/04(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G75/08, C08L81/02, G02B1/04

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	１９７１－２０１８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１８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
Y	WO 2011/105320 A1（三菱瓦斯化学株式会社）2011.09.01, 特許請求の範囲、［０００７］－［００１６］、実施例 & US 2012/0309932 A1; claims、［００２５］－［００４１］、examples & US 2015/0203633 A1 & EP 2540762 A1 & CN 102762637 A & KR 10-2012-0130000 A	1-9
Y	WO 2010/073613 A1（株式会社ニコン・エシロール）2010.07.01, 特許請求の範囲、［００１８］－［００３６］、実施例 （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	国際調査報告の発送日
２７．０４．２０１８	１５．０５．２０１８

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｊ　３３４６
大▲わき▼　弘子
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

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
Y	WO 2010/131631 A1（三菱瓦斯化学株式会社）2010.11.18, 特許請求の範囲、［００１５］－［００２６］、実施例 & US 2012/0142889 A1; claims, ［００２３］－［００３１］、examples & EP 2431401 A1 & CN 102459418 A & KR 10-2012-0031169 A & CN 104017216 A	1-9
Y	JP 2011-231185 A（株式会社ニコン・エシロール）2011.11.17, 特許請求の範囲、［００１３］－［００４０］、実施例（ファミリーなし）	1-9
Y	JP 09-071580 A（三菱瓦斯化学株式会社）1997.03.18, 特許請求の範囲、［０００１］、［０００３］、［００１０］、実施例、特に実施例３ & US 5807975 A ; claims, example 8 & EP 0761665 A2	1-9
A	JP 2000-128988 A（三菱瓦斯化学株式会社）2000.05.09, 特許請求の範囲、実施例、特に実施例６ & US 6180753 B1 ; claims ,example 6 & EP 980696 A1	1-9
A	JP 09-255781 A（三菱瓦斯化学株式会社）1997.09.30, 特許請求の範囲、実施例 & JP 2004-307868 A & JP 2006-257421 A & US 5945504 A ; claims, examples & EP 785194 A1	1-9
A	WO 2016/204080 A1（三菱瓦斯化学株式会社）2016.12.22, 特許請求の範囲、実施例 & TW 201710397 A	1-9