

(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
2011 年 2 月 10 日(10.02.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/016229 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 18/38 (2006.01) *G02C 7/02* (2006.01)
G02B 1/04 (2006.01) *G02C 7/10* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/004901
- (22) 国際出願日: 2010 年 8 月 4 日(04.08.2010)
- (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 2009-182125 2009 年 8 月 5 日(05.08.2009) JP
特願 2010-020677 2010 年 2 月 1 日(01.02.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 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; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 龍昭憲 (RYU, Akinori) [JP/JP]; 〒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). 小林誠一 (KOBAYASHI, Seiichi) [JP/JP]; 〒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, 外 (HAYAMI, Shinji et al.); 〒1410031 東京都品川区西五反田 7-9-2 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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

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

(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: Disclosed is a polymerizable composition for optical materials, which is characterized by containing a tolylene diisocyanate, a C₄₋₈ aliphatic polyisocyanate, and one or more polythiol selected from pentaerythritol tetrakis(mercaptoacetate) and pentaerythritol tetrakis(mercaptopropionate).

(57) 要約: 本発明は、トリレンジイソシアネートと、炭素数 4~8 の脂肪族ポリイソシアネートと、ペンタエリスリトールテトラキス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メルカプトプロピオネートから選ばれる 1 種以上のポリチオールとを含むことを特徴とする光学材料用重合性組成物である。



WO 2011/016229 A1

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に関し、特に特定のポリイソシアネートと、特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に関する。また、本発明は、この光学材料用重合性組成物から得られる光学材料およびこの光学材料の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、光学部品の用途における無機材料の代替として、プラスチック材料が使用されている。このようなプラスチック材料は、それまで使用されてきた無機材料と比較して、軽量で割れ難く、染色が可能であるため、好適に使用されている。特に、レンズなどの光学部品としては、高屈折率を有するプラスチック材料が望まれており、このような高屈折率を有するプラスチック材料としては、例えば特許文献1～5に記載された含硫黄のウレタン（チオウレタン）系樹脂が提案されている。

先行技術文献

特許文献

- [0003] 特許文献1：特開平02-153302号公報
特許文献2：特開平01-295202号公報
特許文献3：特開平02-000802号公報
特許文献4：特開昭63-046213号公報
特許文献5：特開昭64-045611号公報

発明の概要

[0004] ところで、従来の技術においては、高屈折率な材料ではあったものの、色相の観点から実用化が困難であった芳香族系のチオウレタン系樹脂も、ブルーイング剤などの添加剤の開発などにより、実用化が可能になってきた。一

方で、近年において、高耐久性が要求される用途における光学部品にもプラスチック材料の使用が望まれている。このようなプラスチック材料の中でも、光学特性、特に色相の経時的な変化が小さい性質、すなわち高耐光性を備える材料が求められている。

[0005] 一方で、高屈折率を有するプラスチック材料は、基材の染色性が低いものが多く、高い染色性を要求される光学部品の用途においては不十分であり、染色性の改善を要求されるようになってきた。また、高屈折率化、高耐熱性化が要求されてきているが、耐熱性と染色性はトレードオフの関係で一般に耐熱性が高くなると染色性は低下する。

[0006] 本発明者等は、特定のイソシアネートからなるポリイソシアネートおよび特定のポリチオール化合物を組み合わせる用いることにより、高屈折率を有し、かつ高耐熱性と高染色性を同時に達成する材料が得られることを見出し、本発明を完成させた。

[0007] すなわち、本発明は、以下に記載されるものである。

(1) トリレンジイソシアネートと、炭素数4～8の脂肪族ポリイソシアネートと、ペンタエリスリトールテトラキス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メルカプトプロピオネートから選ばれる1種以上のポリチオールとを含むことを特徴とする光学材料用重合性組成物。

(2) 前記炭素数4～8の脂肪族ポリイソシアネートが1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1, 5-ペンタメチレンジイソシアネートから選ばれる1種以上のポリイソシアネートであることを特徴とする(1)に記載の光学材料用重合性組成物。

(3) さらに分子内に2個以上の活性水素基を含む活性水素化合物を含むことを特徴とする(1)または(2)に記載の光学材料用重合性組成物。

(4) (1)～(3)いずれか1項に記載の光学材料用重合性組成物を硬化して得た光学材料。

(5) (1)～(3)いずれか1項に記載の光学材料用重合性組成物を硬化する光学材料の製造方法。

(6) (5)に記載の製造方法において、注型重合により前記光学材料用重合性組成物を成形することを特徴とする光学材料の製造方法。

[0008] 本発明によれば、高屈折率且つ、高耐熱性を有し、更に染色性良好な光学材料用重合性組成物、およびこの重合性組成物から得られる光学材料を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明の実施の形態について説明する。

本実施形態の光学材料用重合性組成物は、トリレンジイソシアネートと、炭素数4～8の脂肪族ポリイソシアネートと、ペンタエリスリトールテトラキス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メルカプトプロピオネートから選ばれる1種以上のポリチオールとを含むことを特徴としている。

[0010] 本発明で示すトリレンジイソシアネートは、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネートのいずれか単独またはこれらの混合物を用いても良い。2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネートの混合物を用いる場合、2, 4-トリレンジイソシアネートの含有率が60%以上が好ましく、より好ましくは75%以上である。また、混合物を用いない場合は、2, 4-トリレンジイソシアネートが好ましい。市販されているトリレンジイソシアネートとしては、三井化学(株)社製のコスモネートT-100、コスモネートT-80等をあげることができる。

[0011] 本発明で示す炭素数4～8の脂肪族ポリイソシアネートとしては、炭素数4～8の直鎖または分岐の脂肪族ポリイソシアネートであり、好ましくは、直鎖のジイソシアネートが好ましい。炭素数4～8の脂肪族ポリイソシアネートの具体例としては、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、オクタメチレンジイソシアネートがあげられ、入手、取扱い、得られる樹脂の耐熱性の観点から、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネ

ート、1, 5-ペンタメチレンジイソシアネートが好ましい。

[0012] また、トリレンジイソシアネート、炭素数4～8の脂肪族ポリイソシアネートに加えて、他のイソシアネート化合物を用いることもできる（以下、トリレンジイソシアネート、炭素数4～8の脂肪族ポリイソシアネート以外のイソシアネート化合物を「他のイソシアネート化合物」という）。他のイソシアネート化合物としては、例えば、

2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレ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、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（なお、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、及び、2, 6-ビス（イソシアナトメチル）ビスクロー[2, 2, 1]-ヘプタンについては、国際公開第2008/001490号パンフレット、特開平03-095151号公報、特開2003-055327号公報、特開2003-055328号公報、特開平03-081255号公報、特開平03-109361号公報、特開平03-181446号公報、特開2001-089424号公報、特開平07-309827号公報に記載の製造方法で製造することができ、それぞれ単独で用いてもよいし、混合物として用いてもよい。混合物として用いる場合には、その混合比は任意でよい。）；

4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ジフェニルスルフィド-4

、 4-ジイソシアネート、フェニレン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が、これら例示化合物のみに限定されるものではない。

[0013] さらに、トリレンジイソシアネート、炭素数4～8の脂肪族ポリイソシアネートに加えて、上記に例示したイソシアネート化合物のイソシアネート基の一部をイソチオシアネート基に変えたものを用いることができる。

[0014] このようなイソチオシアネート化合物としては、例えば、

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ネートメチルエステル、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）ビシクロ-[2. 2. 1]-ヘプタン、2, 6-ビス（イソチオシアナトメチル）ビシクロ-[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；

トリレンジイソチオシアネート、4, 4-ジフェニルメタンジイソチオシアネート、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ェン、2, 5-ビス(イソチオシアナトメチル)チオフェン、2, 5-イソチオシアナトテトラヒドロチオフェン、2, 5-ビス(イソチオシアナトメチル)テトラヒドロチオフェン、3, 4-ビス(イソチオシアナトメチル)テトラヒドロチオフェン、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が、これら例示化合物のみに限定されるものではない。

[0015] さらに、これらイソ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、ビウレット変性体あるいはダイマー化反応生成物等も、他のイソシアネート化合物として使用することができる。これらイソシアネート化合物は単独でも、2種類以上を混合しても使用することができる。

[0016] トリレンジイソシアネート(A)と炭素数4~8の脂肪族ポリイソシアネート(B)との重量組成比に関しては、特には限定されないが、この重量比(A/B)は、58~98/42~2であり、より好ましくは58~90/42~10、さらに好ましくは58~85/42~15である。この範囲内では、耐熱性、染色性のバランスに優れる光学材料を得ることができる。

[0017] また、本発明では、さらに活性水素化合物を加えることもできる。本発明で用いる活性水素化合物とは、少なくとも2以上の活性水素基を有する化合物である。活性水素基としては、ヒドロキシル基、メルカプト基があげられる。活性水素化合物としては、好ましくは炭素数1~12の脂肪族、芳香族

の活性水素化合物であり、より好ましくは1～8の脂肪族、芳香族の活性水素化合物であり、さらに好ましくは炭素数1～8の脂肪族の活性水素化合物である。活性水素化合物にはその分子内に、エーテル結合、エステル結合、スルフィド結合、ジスルフィド結合を含んでいても良い。

具体的には、2-メルカプトエタノール、3-メルカプトプロパノール、4-メルカプトブタノール、5-メルカプトペンタノール、6-メルカプトヘキサノール、7-メルカプトヘプタノール、8-メルカプトオクタノール、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-プロパノール等のメルカプト基とヒドロキシ基を含有する化合物、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 4-ペンタンジオール、1, 3-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 5-ヘキサジオール、1, 4-ヘキサジオール、1, 3-ヘキサジオール、1, 2-シクロヘキサジオール、1, 3-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、キシリトール、1, 2-ジヒドロキシベンゼン、1, 3-ジヒドロキシベンゼン、1, 4-ジヒドロキシベンゼン、m-キシリレングリコール、p-キシリレングリコール、o-キシリレングリコール、等のヒドロキシ基を含有する化合物、

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-シクロヘキサジチオール、ビス（2-メルカプトエチル）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）、

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）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-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）ベンゼン等のメルカプト基を含有する化合物が挙げられる。

得られる樹脂の高屈折率および高耐熱性、更には高染色性の観点から、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、トリメチロールプロパン、2-メルカプトエタノール、3-メルカプトプロパノール、1, 2-エタンジチオール、1, 3-ビス（メルカプトメチル）ベンゼン等が好ましく、さらに好ましくはエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、トリメチロールプロパン、2-メルカプトエタノールである。これらの活性水素化合物は、単独でも、2種類以上を混合しても使用することができる。また、これらの活性水素化合物は、オリゴマーの状態であってもよい。

[0018] また、ペンタエリスリトールテトラキス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メルカプトプロピオネートに加えて、他のポリチオール化合物を用いることもできる（以下、ペンタエリスリトールテトラキス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メルカプトプロピオネート以外のポリチオール化合物を「他のポリチオール化合物」という）。他のポリチオール化合物としては、例えば、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）、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、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－１，４－ジチアン、２，５－ジメルカプトメチルー２，５－ジメチルー１，４－ジチアン、およ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－ジチアシクロヘキサン、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）メタンの脂肪族ポリチオール化合物；

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、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が、これら例示化合物のみに限定されるものではない。

[0019] さらにペンタエリスリトールテトラキス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メルカプトプロピオネート、活性水素化合物、他の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、本発明の光学材料用重合組成物に加えてもよい。これら化合物は単独でも、2種類以上を混合しても使用することができる。

[0020] また、本実施形態において使用されるトリレンジイソシアネート、炭素数4～8の脂肪族ポリイソシアネート、および必要に応じて加える他のイソシアネート化合物（以下、「イソシアネート化合物類」という）は、予めポリチオール、および必要に応じて加える活性水素化合物、他のポリチオール化合物の一部と予備的に反応させたものでもよい。また、本発明において使用されるポリチオール類は、予めイソシアネート化合物類の一部を予備的に反応させたものでもよい。

[0021] 樹脂改質剤として添加することができるエポキシ化合物としては、例えば、

ビスフェノールAグリシジルエーテル等の多価フェノール化合物とエピハロヒドリン化合物との縮合反応により得られるフェノール系エポキシ化合物

水添ビスフェノールAグリシジルエーテル等の多価アルコール化合物とエピハロヒドリン化合物との縮合により得られるアルコール系エポキシ化合物

3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート等の多価有機酸化合物とエピハロヒドリン化合物との縮合により得られるグリシジルエステル系エポキシ化合物

一級および二級ジアミン化合物とエピハロヒドリン化合物との縮合により得られるアミン系エポキシ化合物

ビニルシクロヘキセンジエポキシド等の脂肪族多価エポキシ化合物等を挙げることができるが、これら例示化合物のみに限定されるものではない。

[0022] 樹脂改質剤として添加することができるエプスルフィド化合物としては、例えば、

ビス(2, 3-エピチオプロピルチオ)スルフィド、ビス(2, 3-エピチオプロピルチオ)ジスルフィド、ビス(2, 3-エピチオプロピルチオ)メタン、1, 2-ビス(2, 3-エピチオプロピルチオ)エタン、1, 5-ビス(2, 3-エピチオプロピルチオ)-3-チアペンタン等の鎖状脂肪族の2, 3-エピチオプロピルチオ化合物

1, 3-ビス(2, 3-エピチオプロピルチオ)シクロヘキサン、2, 5-ビス(2, 3-エピチオプロピルチオメチル)-1, 4-ジチアン等の環状脂肪族、複素環を有する2, 3-エピチオプロピルチオ化合物

1, 3-ビス(2, 3-エピチオプロピルチオ)ベンゼン、1, 4-ビス(2, 3-エピチオプロピルチオ)ベンゼン等の芳香族2, 3-エピチオプロピルチオ化合物等

を挙げることができるが、これら例示化合物のみに限定されるものではない

。

[0023] 樹脂改質剤として添加することができる有機酸およびその無水物としては、例えば、

チオジグリコール酸、チオジプロピオン酸、ジチオジプロピオン酸、無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水マレイン酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸等を挙げることができるが、これら例示化合物のみに限定されるものではない。

[0024] 樹脂改質剤として添加することができるオレフィン化合物としては、例えば、

ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシメチルメタクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、フェノキシエチルアクリレート、フェノキシエチルメタクリレート、フェニルメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、エチレングリコールビスグリシジルアクリレート、エチレングリコールビスグリシジルメタクリレート、ビスフェノールAジアクリレート、ビスフェノールAジメタクリレート、ビスフェノールFジアクリレート、ビスフェノールFジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、グリセロールジアクリレート、グリセロールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、キシリレンジチオールジアクリレート、キシリレンジチオールジメタクリレート、メルカプトエチルスルフィドジアクリレート、メルカプト

エチルスルフィドジメタクリレート等の（メタ）アクリレート化合物；

アリルグリシジルエーテル、ジアリルフタレート、ジアリルテレフタレート、ジアリルイソフタレート、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート等のアリル化合物；

スチレン、クロロスチレン、メチルスチレン、ブロモスチレン、ジブロモスチレン、ジビニルベンゼン、3，9－ジビニルスピロビ（m－ジオキサン）等のビニル化合物等

を挙げることができるが、これら例示化合物のみに限定されるものではない。

[0025] これら樹脂改質剤は、単独でも、2種類以上を混合しても使用することができる。

[0026] 本発明において使用されるイソシアネート化合物類、および活性水素化合物の使用割合は、通常、光学材料用重合性組成物において、 $(\text{NCO} + \text{NCS}) / (\text{SH} + \text{OH})$ の官能基モル比が、通常、0.8～1.5の範囲、好ましくは、0.8～1.2の範囲、より好ましくは0.8～1.1の範囲、さらに好ましくは0.85～1.05の範囲である。

[0027] また、本発明は、上述した光学材料用重合性組成物を硬化して得た光学材料を提供する。

[0028] ここで光学材料の屈折率は、所望に応じて重合性組成物中のイソシアネート化合物類および活性水素化合物類の種類および組成比にて調節することができる。特に、本実施形態の光学材料は高屈折率であることが求められており、この観点から、例えばe線で測定した屈折率で、通常1.55以上、好ましくは1.59以上の屈折率を有する樹脂が得られるイソシアネート化合物類および活性水素化合物類の組合せおよびその組成比が好ましい。

また、本発明の光学材料は、耐光性についても優れる。ここで、耐光性とは、例えば48時間光照射後におけるQUV試験機による黄色度（以下「YI」という）の変化（以下、「 ΔYI 」という）の測定値で評価することができる。光学材料の ΔYI 値は、耐光性に優れるという観点から、できるだ

け小さい方が好ましいが、通常、10.0以下、好ましくは、7.0以下、より好ましくは、6.0以下である。下限は、特にないが、例えば、0.1以上とする。

[0029] 本発明の光学材料の耐熱性は、90℃以上が好ましく、95℃以上がより好ましく、100℃以上がさらに好ましい。

[0030] 本発明の光学材料は、染色性に優れる。本発明で示す染色性とは、純水に、染色剤を添加し調整した染料分散液に光学材料を浸漬し、染色させた場合における染色されやすさを示す。具体的には染色した後のレンズ片を、UV分光計（島津製作所製UV-1600）を使用し、波長400～800nmまでスキャンし、最大吸収波長である565nmにおける透過率（%T）の数値が小さいことを示す。

[0031] ここで、本発明の光学材料の染色性は、後述する透過率（%T）の値として、60%T以下が好ましく、50%T以下がより好ましく、45%T以下がさらに好ましい。

[0032] また、別の観点からは、重合性組成物を硬化する光学材料の製造方法、例えばレンズ注型用鋳型を用いる注型重合により前記重合性組成物を成形する光学材料の製造方法を提供する。

[0033] 前述した光学材料用重合性組成物であるイソシアネート化合物類および活性水素化合物類の混合物を硬化成形する際には、必要に応じ、公知の成形法における手法と同様に、国際公開第2010/001550号パンフレットに記載された重合触媒、ジアルキル錫ジクロライド（具体的には、アルキル基が炭素数1～4であるジアルキル錫ジクロライド、例えば、ジメチル錫ジクロライド、ジブチル錫ジクロライド）などの触媒（以下、「硬化触媒」ともいう。）、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、光安定剤、酸化防止剤、ラジカル反応開始剤などの反応開始剤、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。

[0034] イソシアネート化合物類および活性水素化合物類に反応触媒や離型剤、そ

の他添加剤を混合して注入液を調製する場合、触媒や離型剤その他の添加剤の添加は、イソシアネート化合物類および活性水素化合物類への溶解性にも左右されるが、あらかじめイソシアネート化合物類に添加溶解させるか、また、活性水素化合物類に添加溶解させるかあるいはイソシアネート化合物類および活性水素化合物類の混合物に添加溶解させてもよい。あるいは、使用するイソシアネート化合物類または活性水素化合物類の一部に溶解させてマスター液を調製した後、これを添加しても構わない。添加順序については、これら例示の方法に限定されず、操作性、安全性、便宜性等を踏まえ、適宜選ばれる。

[0035] 混合は、通常、30℃以下の温度で行われる。混合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、イソシアネート化合物類および活性水素化合物類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、イソシアネート化合物類、活性水素化合物類やその混合物に溶解させる場合もある。

更に、得られるプラスチック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行うことが好ましい場合が多い。

[0036] 次いで、イソシアネート化合物類および活性水素化合物類の混合物が注入された偏光フィルムが固定された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型する。

重合硬化の温度は、混合物の組成、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、-50～200℃の温度で1～100時間かけて行われる。

通常、5℃～40℃の範囲の温度で開始し、その後徐々に80℃～130℃の範囲にまで昇温させ、その温度で1時間～4時間加熱するのが一般的である。

硬化成形終了後、レンズ注型用鋳型から取り出すことで、プラスチックレ

ンズを得ることができる。

[0037] 本実施形態の光学材料から得られるプラスチックレンズは、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80～150℃の範囲、好ましくは100～130℃の範囲、更に好ましくは110～130℃の範囲である。アニール時間は、通常0.5～5時間の範囲、好ましくは1～4時間の範囲である。

[0038] 本実施形態の光学材料から得られるプラスチックレンズは、必要に応じ、片面また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。

[0039] 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。

[0040] プライマー層は、一般的には、ハードコート層の密着性やプラスチックレンズの耐衝撃性の向上を目的に、レンズ基材（本実施形態の重合性組成物から得られる光学材料）とハードコート層との間に形成され、その膜厚は、通常、0.1～10μm程度である。

[0041] プライマー層は、例えば、塗布法や乾式法にて形成される。塗布法では、プライマー組成物をスピコート、ディップコートなど公知の塗布方法で塗布した後、固化させることによりプライマー層が形成される。乾式法では、

CVD法や真空蒸着法などの公知の乾式法で形成される。プライマー層を形成するに際し、密着性の向上を目的として、必要に応じて、レンズの表面をアルカリ処理、プラズマ処理、紫外線処理などの前処理を行ってもよい。

[0042] プライマー組成物としては、固化したプライマー層がレンズ基材（本実施形態の重合性組成物から得られる光学材料）と密着性の高い素材が好ましく、通常、ウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリエステル系樹脂、メラニン系樹脂、ポリビニルアセタールを主成分とするプライマー組成物などが使用される。プライマー組成物は、無溶剤での使用も可能であるが、組成物の粘度を調整する等の目的でレンズに影響を及ぼさない適当な溶剤を用いてもよい。

[0043] ハードコート層は、レンズ表面に耐擦傷性、耐摩耗性、耐湿性、耐温水性、耐熱性、耐候性等の機能を与えることを目的としたコーティング層であり、その膜厚は、通常、0.3～30μm程度である。

[0044] ハードコート層は、通常、ハードコート組成物をスピコート、ディップコートなど公知の塗布方法で塗布した後、硬化して形成される。硬化方法としては、熱硬化、紫外線や可視光線などのエネルギー線照射による硬化方法等が挙げられる。ハードコート層を形成するに際し、密着性の向上を目的として、必要に応じて、被覆表面（レンズ基材あるいはプライマー層）に対し、アルカリ処理、プラズマ処理、紫外線処理などの前処理を行ってもよい。

[0045] ハードコート組成物としては、一般的には、硬化性を有する有機ケイ素化合物とSi, Al, Sn, Sb, Ta, Ce, La, Fe, Zn, W, Zr, InおよびTi等の酸化物微粒子（複合酸化物微粒子を含む）の混合物が使用されることが多い。更にこれらの他に、アミン類、アミノ酸類、金属アセチルアセトネート錯体、有機酸金属塩、過塩素酸類、過塩素酸類の塩、酸類、金属塩化物および多官能性エポキシ化合物等を使用してもよい。ハードコート組成物は、無溶剤での使用も可能であるが、レンズに影響を及ぼさない適当な溶剤を用いてもよい。

[0046] 反射防止層は、必要に応じて、通常、ハードコート層の上に形成される。

反射防止層には無機系と有機系があり、無機系の場合は、一般的には、 SiO_2 、 TiO_2 等の無機酸化物を用いて真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、イオンビームアシスト法、CVD法等の乾式法により形成されることが多い。有機系の場合は、一般的には、有機ケイ素化合物と、内部空洞を有するシリカ系微粒子とを含む組成物を用いて湿式により形成されることが多い。

[0047] 反射防止層は単層であっても多層であってもよいが、単層で用いる場合はハードコート層の屈折率よりも屈折率が少なくとも0.1以上低くなることが好ましい。効果的に反射防止機能を発現するには多層膜反射防止膜とすることが好ましく、その場合、通常は、低屈折率膜と高屈折率膜とを交互に積層する。この場合も低屈折率膜と高屈折率膜との屈折率差は0.1以上であることが好ましい。高屈折率膜としては、例えば、 ZnO 、 TiO_2 、 CeO_2 、 Sb_2O_5 、 SnO_2 、 ZrO_2 、 Ta_2O_5 等の膜が、低屈折率膜としては、 SiO_2 膜等が挙げられる。膜厚は、通常、50～150nm程度である。

[0048] さらに、本実施形態の光学材料から得られるプラスチックレンズは、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。

このようなプラスチックレンズは、薄型化が可能であることから、メガネ用のレンズ、特に視力補正用レンズとして有用であり、染色性に優れることからファッション性に富む。

実施例

[0049] 以下に、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

重合により得られたレンズは性能試験を行い評価した。性能試験は色相、屈折率・アッベ数、耐熱性、比重、染色性とし、以下の試験法により評価した。

- ・ 色相：厚さ9mmの樹脂平板を作製し、色彩色差計（ミノルタ社製CR-200）において黄色度（YI）を測定した。
- ・ 屈折率（ n_e ）アッベ数（ ν_e ）： 島津製作所製プルフリッヒ屈折計

KPR-30を用いて、20℃で測定した。

- ・ 耐熱性： 島津製作所製TMA-60を使用し、TMAペネトレーション法（50g荷重、ピン先0.5mmφ）でのガラス転移温度（T_g）を耐熱性とした。

- ・ 比重：20℃にてアルキメデス法により測定した。

- ・ 染色性：純水995gに、染色剤として三井化学（株）社製眼鏡レンズ用分散染料「MLP-Blue」1.5g、「MLP-Yellow」2.0g、「MLP-Red」1.5gを添加し、染料分散液を調整した。これを90℃に加熱した後に、厚さ9mmのプラスチックレンズ片を90℃にて5分間浸漬、染色させた。染色した後のレンズ片を、UV分光計（島津製作所製UV-1600）を使用し、波長400～800nmまでスキャンし、最大吸収波長である565nmにおける透過率（%T）を測定した。

- ・ 耐光性試験：厚さ2mmの樹脂平板を作製し、QUV試験機（Q-Lab社製）において48時間照射後、照射前後の樹脂色相からΔYIを測定した。（QUVの試験条件として、光源としてUVB-340を用い、照度0.35W/m²、ブラックパネル温度50℃で実施した。）

[0050] （実施例1）

トリレンジイソシアネート（三井化学社製コスモネート T-80（Lot No. : K09B26302））を26.4gとヘキサメチレンジイソシアネート13.7gを混合溶解させ、更に硬化触媒としてジメチル錫ジクロライド0.01gと、紫外線吸収剤としてバイオソープ583を1.50g、内部離型剤としてZelec UN（酸性リン酸エステル：登録商標、Stepan社製）0.10gを添加し、20℃で混合溶解させた。溶解後、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59.9gを加え、混合溶解させ均一溶液とした。この均一溶液を、600Paにて1時間脱泡を行った後、1μmテフロン（登録商標）フィルターにてろ過を行った後、ガラスモールドとテープからなるモールド型へ注入した。このモールド型をオープンへ投入し、25℃～120℃までおよそ24時間かけて徐々に

昇温して重合した。重合終了後、オープンからモールド型を取り出し、離型して樹脂を得た。得られた樹脂を更に120℃において4時間アニールを行った。得られた樹脂は、 γ I値7.9、屈折率(n_e)1.595、アッベ数(ν_e)32、耐熱性98℃、樹脂比重1.34、耐光性(48時間) Δ γ I値6.6であった。また、得られた樹脂の染色後の565nmにおける透過率は29%Tであった。

[0051] (実施例2～8、比較例1～3)

硬化触媒および紫外線吸収剤、内部離型剤の種類および添加量、硬化条件は実施例1と同じにし、表1に示すモノマー組成にて重合を行った。得られた樹脂の物性を表1にまとめた。

[0052] (実施例9)

硬化触媒として、ジブチル錫ジクロライド0.01gを用いた以外は、内部離型剤の種類および添加量、硬化条件は実施例1と同じにし、表1に示すモノマー組成にて重合を行った。トリレンジイソシアネートとして、三井化学社製コスモネート T-100 (Lot No. : K09B04505)を用いた。得られた樹脂の物性を表1にまとめた。

[0053]

[表1]

(表1)

	モノマー組成(g)	色相 [YI]	屈折率 [n _e]	アッベ数 [ν _e]	耐熱性 [°C]	比 重	染色性 [565nm/%T]	耐光性[48HR] ΔYI
実施例1	A-1(26.4)/B-1(13.7) C-1(59.9)	7.9	1.595	32	98	1.34	29	6.6
実施例2	A-1(35.2)/B-1(18.3) C-1(31.9)/D-1(14.6)	6.7	1.601	31	107	1.33	15	4.0
実施例3	A-1(34.1)/B-1(8.4) C-1(53.6)/D-2(3.9)	6.0	1.598	31	97	1.34	24	9.8
実施例4	A-1(33.7)/B-1(8.1) C-1(52.8)/D-3(5.4)	7.6	1.597	31	103	1.34	20	—
実施例5	A-1(34.8)/B-1(8.4) C-1(54.5)/D-4(2.3)	6.9	1.601	30	115	1.35	41	—
実施例6	A-1(34.5)/B-1(8.3) C-1(53.8)/D-5(3.4)	8.4	1.599	31	116	1.34	59	—
実施例7	A-1(35.8)/B-2(17.1) C-1(32.3)/D-1(14.8)	6.7	1.604	30	107	1.34	23	—
実施例8	A-1(36.4)/B-1(18.9) C-2(29.6)/D-1(15.1)	9.7	1.606	31	116	1.36	42	—
比較例1	A-2(50.8) C-1(25.6)/C-3(23.9)	5.6	1.598	39	113	1.31	67	0.8
比較例2	A-3(43.6) C-1(56.4)	5.9	1.598	36	93	1.36	20	—
比較例3	A-1(41.9)/B-1(10.1) C-3(43.2)/D-1(4.8)	9.6	1.666	27	116	1.35	69	4.4
実施例9	A-1-1(35.2)/B-1(18.3) C-1(31.9)/D-1(14.6)	5.6	1.602	30	100	1.33	7	4.8

[0054] (実施例10～15)

硬化触媒および紫外線吸収剤、内部離型剤の種類および添加量、硬化条件は実施例1と同じにし、表2に示すモノマー組成にて重合を行った。得られた樹脂の物性を表2にまとめた。

[0055]

[表2]

(表2)

	モノマー組成 (g)	色相 [YI]	屈折率 [n _D]	アッベ数 [ν _D]	耐熱性 [°C]	比 重	染色性 [565nm/%T]	耐光性[48HR] ΔYI
実施例10	A-1(34.4)/B-1(17.9) C-1(32.7)/D-1(15.0)	6.1	1.600	31	97	1.33	8	4.4
実施例11	A-1(33.6)/B-1(17.5) C-1(33.5)/D-1(15.4)	6.1	1.600	31	90	1.33	4	5.4
実施例12	A-1(30.9)/B-1(16.1) C-1(44.0)/D-1(9.0)	6.1	1.599	31	100	1.33	13	4.2
実施例13	A-1(30.0)/B-1(15.6) C-1(44.7)/D-1(9.7)	6.0	1.598	31	91	1.33	4	5.6
実施例14	A-1(34.1)/B-1(8.4) C-1(53.6)/D-2(3.9)	8.0	1.600	30	106	1.35	38	6.6
実施例15	A-1(33.3)/B-1(8.1) C-1(54.6)/D-2(4.0)	7.3	1.598	31	100	1.35	23	6.8

[0056] (実施例 16)

硬化触媒として、国際公開第2010/001550号パンフレットの実施例A1に記載された硬化触媒（重合触媒）を用いた。具体的には、トリレンジイソシアネート（三井化学社製コスモネート T-80（Lot No. : K09B26302））を26.4gとヘキサメチレンジイソシアネート13.7gを混合溶解させ、更に硬化触媒として、予め良く混合しておいたトリ-n-オクチルメチルアンモニウムクロリドのイソプロピルアルコール溶液（イソプロパノール25%含有）（ライオン・アクゾ（株）社製）0.17gと、メタンスルホン酸（東京化成工業（株）社製）0.03gの混合物0.20g、及び、ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛（川口化学（株）社製）0.02gを加えた以外は、紫外線吸収剤、内部離型剤の種類および添加量、硬化条件は実施例1と同じにし、表3に示すモノマー組成にて重合を行った。得られた樹脂の物性を表3にまとめた。

[0057] (実施例 17～20)

硬化触媒として、ジブチル錫ジクロライド0.01gを用いた以外は、紫外線吸収剤、内部離型剤の種類および添加量、硬化条件は実施例1と同じにし、表3に示すモノマー組成にて重合を行った。得られた樹脂の物性を表3にまとめた。

[0058] [表3]

(表3)

	モノマー組成(g)	色相 [YI]	屈折率 [n_e]	アッベ数 [ν_e]	耐熱性 [°C]	比 重	染色性 [565nm/%T]	耐光性[48HR] ΔYI
実施例16	A-1(26.4)/B-1(13.7) C-1(59.9)	7.1	1.596	32	96	1.34	24	6.1
実施例17	A-1(34.5)/B-1(9.0)/ A-2(11.0) C-1(31.2)/D-1(14.3)	6.5	1.602	31	117	1.33	39	3.3
実施例18	A-1(34.4)/B-1(17.9) C-1(32.7)/D-1(15.0)	6.1	1.601	31	98	1.33	10	4.3
実施例19	A-1(33.7)/B-1(17.5) C-1(33.5)/D-1(15.3)	6.1	1.600	31	92	1.33	5	5.0
実施例20	A-1(36.1)/B-1(18.8) C-1(31.0)/D-1(14.1)	7.5	1.602	30	114	1.33	27	3.1

[0059] (実施例 2 1)

トリレンジイソシアネート（三井化学社製コスモネート T-80（Lot No. : K09B26302））を20.0gとヘキサメチレンジイソシアネート20.0gを混合溶解させ、更に硬化触媒としてジメチル錫ジクロライド0.01gと、紫外線吸収剤としてバイオソープ583を1.50g、内部離型剤としてZelec UN（酸性リン酸エステル：登録商標、Stepan社製）0.10gを添加し、20°Cで混合溶解させた。溶解後、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60.0gを加え、混合溶解させ均一溶液とした。この均一溶液を、600Paにて1時間脱泡を行った後、1 μ mテフロン（登録商標）フィルターにてろ過を行った後、ガラスモールドとテープからなるモールド型へ注入した。このモールド型をオープンへ投入し、25°C～120°Cまでおよそ24時間かけて徐々に昇温して重合した。重合終了後、オープンからモールド型を取り出し、離型して樹脂を得た。得られた樹脂を更に120°Cにおいて4時間アニールを行った。得られた樹脂は、YI値7.7、屈折率（ n_e ）1.587、アッベ数（ ν_e ）34、耐熱性91°C、樹脂比重1.33、耐光性（48時間） ΔYI 値4.2であった。また、得られた樹脂の染色後の565nmにおける透過率は17%Tであった。

[0060] (実施例 22)

トリレンジイソシアネート（三井化学社製コスモネート T-80 (Lot No. : K09B26302)）を24.1gとヘキサメチレンジイソシアネート16.1gを混合溶解させ、更に硬化触媒としてジメチル錫ジクロライド0.01gと、紫外線吸収剤としてバイオソープ583を1.50g、内部離型剤としてZelec UN（酸性リン酸エステル：登録商標、Stepan社製）0.10gを添加し、20℃で混合溶解させた。溶解後、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59.8gを加え、混合溶解させ均一溶液とした。この均一溶液を、600Paにて1時間脱泡を行った後、1μmテフロン（登録商標）フィルターにてろ過を行った後、ガラスモールドとテープからなるモールド型へ注入した。このモールド型をオーブンへ投入し、25℃～120℃までおよそ24時間かけて徐々に昇温して重合した。重合終了後、オーブンからモールド型を取り出し、離型して樹脂を得た。得られた樹脂を更に120℃において4時間アニールを行った。得られた樹脂は、YI値7.9、屈折率（ n_e ）1.593、アッベ数（ ν_e ）32、耐熱性98℃、樹脂比重1.34、耐光性（48時間） Δ YI値4.5であった。また、得られた樹脂の染色後の565nmにおける透過率は22%Tであった。

[0061] (実施例 23)

トリレンジイソシアネート（三井化学社製コスモネート T-80 (Lot No. : K09B26302)）を28.2gとヘキサメチレンジイソシアネート12.1gを混合溶解させ、更に硬化触媒としてジメチル錫ジクロライド0.01gと、紫外線吸収剤としてバイオソープ583を1.50g、内部離型剤としてZelec UN（酸性リン酸エステル：登録商標、Stepan社製）0.10gを添加し、20℃で混合溶解させた。溶解後、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59.7gを加え、混合溶解させ均一溶液とした。この均一溶液を、600Paにて1時間脱泡を行った後、1μmテフロン（登録商標）フィルターにてろ過を行った

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た。このモールド型をオープンへ投入し、25℃～120℃までおよそ24時間かけて徐々に昇温して重合した。重合終了後、オープンからモールド型を取り出し、離型して樹脂を得た。得られた樹脂を更に120℃において4時間アニールを行った。得られた樹脂は、YI値8.1、屈折率(n_e)1.598、アッペ数(ν_e)31、耐熱性104℃、樹脂比重1.35、耐光性(48時間) Δ YI値4.6であった。また、得られた樹脂の染色後の565nmにおける透過率は36%Tであった。

[0062] (実施例24)

トリレンジイソシアネート(三井化学社製コスモネート T-80 (Lot No. : K09B26302))を51.1gとヘキサメチレンジイソシアネート2.7gを混合溶解させ、更に硬化触媒としてジメチル錫ジクロライド0.01gと、紫外線吸収剤としてバイオソープ583を1.50g、内部離型剤としてZelec UN(酸性リン酸エステル:登録商標、Stepan社製)0.10gを添加し、20℃で混合溶解させた。溶解後、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31.7gと、2-メルカプトエタノール14.5gを加え、混合溶解させ均一溶液とした。この均一溶液を、600Paにて1時間脱泡を行った後、1 μ mテフロン(登録商標)フィルターにてろ過を行った後、ガラスモールドとテープからなるモールド型へ注入した。このモールド型をオープンへ投入し、25℃～120℃までおよそ24時間かけて徐々に昇温して重合した。重合終了後、オープンからモールド型を取り出し、離型して樹脂を得た。得られた樹脂を更に120℃において4時間アニールを行った。得られた樹脂は、YI値7.5、屈折率(n_e)1.620、アッペ数(ν_e)28、耐熱性117℃、樹脂比重1.35であった。また、得られた樹脂の染色後の565nmにおける透過率は59%Tであった。

[0063] (実施例25)

トリレンジイソシアネート(三井化学社製コスモネート T-80 (Lot

t No. : K09B26302)) を 48.4 g とヘキサメチレンジイソシアネート 5.4 g を混合溶解させ、更に硬化触媒としてジメチル錫ジクロライド 0.01 g と、紫外線吸収剤としてバイオソープ 583 を 1.50 g、内部離型剤として Z e l e c U N (酸性リン酸エステル：登録商標、S t e p a n 社製) 0.10 g を添加し、20℃で混合溶解させた。溶解後、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 31.7 g と、2-メルカプトエタノール 14.5 g を加え、混合溶解させ均一溶液とした。この均一溶液を、600 Pa にて 1 時間脱泡を行った後、1 μ m テフロン (登録商標) フィルターにてろ過を行った後、ガラスモールドとテープからなるモールド型へ注入した。このモールド型をオーブンへ投入し、25℃～120℃までおよそ 24 時間かけて徐々に昇温して重合した。重合終了後、オーブンからモールド型を取り出し、離型して樹脂を得た。得られた樹脂を更に 120℃において 4 時間アニールを行った。得られた樹脂は、Y I 値 7.1、屈折率 (n_e) 1.617、アッベ数 (ν_e) 28、耐熱性 111℃、樹脂比重 1.35 であった。また、得られた樹脂の染色後の 565 nm における透過率は 45% T であった。

[0064] (実施例 26)

トリレンジイソシアネート (三井化学社製コスモネート T-80 (Lot No. : K09B26302)) を 45.7 g とヘキサメチレンジイソシアネート 8.1 g を混合溶解させ、更に硬化触媒としてジメチル錫ジクロライド 0.01 g と、紫外線吸収剤としてバイオソープ 583 を 1.50 g、内部離型剤として Z e l e c U N (酸性リン酸エステル：登録商標、S t e p a n 社製) 0.10 g を添加し、20℃で混合溶解させた。溶解後、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 31.7 g と、2-メルカプトエタノール 14.5 g を加え、混合溶解させ均一溶液とした。この均一溶液を、600 Pa にて 1 時間脱泡を行った後、1 μ m テフロン (登録商標) フィルターにてろ過を行った後、ガラスモールドとテープからなるモールド型へ注入した。このモールド型をオーブンへ投入し、25℃～1

20℃までおよそ24時間かけて徐々に昇温して重合した。重合終了後、オープンからモールド型を取り出し、離型して樹脂を得た。得られた樹脂を更に120℃において4時間アニールを行った。得られた樹脂は、YI値6.9、屈折率(n_e)1.604、アッベ数(ν_e)29、耐熱性109℃、樹脂比重1.34であった。また、得られた樹脂の染色後の565nmにおける透過率は41%Tであった。

[0065] (実施例27)

トリレンジイソシアネート(三井化学社製コスモネート T-80 (Lot No. : K09B26302))を32.1gとヘキサメチレンジイソシアネート21.4gを混合溶解させ、更に硬化触媒としてジメチル錫ジクロライド0.01gと、紫外線吸収剤としてバイオソープ583を1.50g、内部離型剤としてZelec UN(酸性リン酸エステル:登録商標、Stepan社製)0.10gを添加し、20℃で混合溶解させた。溶解後、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31.9gと、2-メルカプトエタノール14.6gを加え、混合溶解させ均一溶液とした。この均一溶液を、600Paにて1時間脱泡を行った後、1μmテフロン(登録商標)フィルターにてろ過を行った後、ガラスモールドとテープからなるモールド型へ注入した。このモールド型をオープンへ投入し、25℃~120℃までおよそ24時間かけて徐々に昇温して重合した。重合終了後、オープンからモールド型を取り出し、離型して樹脂を得た。得られた樹脂を更に120℃において4時間アニールを行った。得られた樹脂は、YI値6.6、屈折率(n_e)1.597、アッベ数(ν_e)31、耐熱性96℃、樹脂比重1.32であった。また、得られた樹脂の染色後の565nmにおける透過率は13%Tであった。

[0066] 実施例21~27で得られた樹脂の物性を表4にまとめた。

[0067]

[表4]

(表4)

	モノマー組成(g)	色相 [Y]	屈折率 [n _e]	アッベ数 [ν _e]	耐熱性 [°C]	比 重	染色性 [565nm/%T]	耐光性 [48HR] [ΔY]	A-1/B-1 組成比
実施例21	A-1(20.0)/B-1(20.0) C-1(60.0)	7.7	1.587	34	91	1.33	17	42	A-1:B-1 =50:50
実施例22	A-1(24.1)/B-1(16.1) C-1(59.8)	7.9	1.593	32	98	1.34	22	45	A-1:B-1 60:40
実施例23	A-1(28.2)/B-1(12.1) C-1(59.7)	8.1	1.598	31	104	1.35	36	46	A-1:B-1 70:30
実施例24	A-1(51.1)/B-1(2.7) C-1(31.7)/D-1(14.5)	7.5	1.620	28	117	1.35	59	—	A-1:B-1 95:5
実施例25	A-1(48.4)/B-1(5.4) C-1(31.7)/D-1(14.5)	7.1	1.617	28	111	1.35	45	—	A-1:B-1 90:10
実施例26	A-1(45.7)/B-1(8.1) C-1(31.7)/D-1(14.5)	6.9	1.604	29	109	1.34	41	—	A-1:B-1 85:15
実施例27	A-1(32.1)/B-1(21.4) C-1(31.9)/D-1(14.6)	6.6	1.597	31	96	1.32	13	—	A-1:B-1 60:40

[0068] 表1～4のモノマー組成中で使用した略号は、以下のものを示す。

A-1：トリレンジイソシアネート（三井化学社製 コスモネート T-80（Lot No.：K09B26302））

A-1-1：トリレンジイソシアネート（三井化学社製 コスモネート T-100（Lot No.：K09B04505））

A-2：2,5-ビス（イソシアナトメチル）-ビシクロ[2.2.1]ヘプタンと2,6-ビス（イソシアナトメチル）-ビシクロ[2.2.1]ヘプタンとの混合物

A-3：m-キシリレンジイソシアネート

B-1：1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート

B-2：1,5-ペンタンジイソシアネート

C-1：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

C-2：ペンタエリスリトールテトラキスメルカプトアセテート

C-3：4-メルカプトメチルー1,8-ジメルカプト-3,6-ジチアオクタン

D-1：2-メルカプトエタノール

D-2 : ジエチレングリコール

D-3 : トリエチレングリコール

D-4 : エチレングリコール

D-5 : トリメチロールプロパン

[0069] 表 1 ~ 4 より、実施例 1 から実施例 27 の材料は、高屈折率且つ高耐熱性を有していながら、高い染色性を有しており、バランスの取れた材料と言える。

一方、比較例 1 においては、高屈折率且つ高耐熱性を有していながらも、染色性能は本発明材料と比較し劣る。すなわち、比較例 1 は、耐熱性が優れている一方で染色性は劣る。より具体的には、耐熱性の指標となるガラス転移温度の近い例で比較すると、耐熱性は実施例 5 の方が比較例 1 に比べ 2℃ 高いもののいずれも優れているが、染色性については実施例 5 の方が比較例 1 に比べ 26% T も良好である。

請求の範囲

- [請求項1] トリレンジイソシアネートと、炭素数4～8の脂肪族ポリイソシアネートと、ペンタエリスリトールテトラキス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メルカプトプロピオネートから選ばれる1種以上のポリチオールとを含むことを特徴とする光学材料用重合性組成物。
- [請求項2] 前記炭素数4～8の脂肪族ポリイソシアネートがヘキサメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネートから選ばれる1種以上のポリイソシアネートであることを特徴とする請求項1に記載の光学材料用重合性組成物。
- [請求項3] さらに分子内に2個以上の活性水素基を含む活性水素化合物を含むことを特徴とする請求項1または2に記載の光学材料用重合性組成物。
- [請求項4] 請求項1乃至3いずれか1項に記載の光学材料用重合性組成物を硬化して得た光学材料。
- [請求項5] 請求項1乃至3いずれか1項に記載の光学材料用重合性組成物を硬化する光学材料の製造方法。
- [請求項6] 請求項5に記載の製造方法において、注型重合により前記光学材料用重合性組成物を成形することを特徴とする光学材料の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/004901

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G18/38(2006.01)i, G02B1/04(2006.01)i, G02C7/02(2006.01)i, G02C7/10(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)

C08G18/38, G02B1/04, G02C7/02, G02C7/10

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 1996-2010

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 8-73732 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 19 March 1996 (19.03.1996), paragraphs [0020], [0041] (Family: none)	1-6
P, A	WO 2009/098887 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.), 13 August 2009 (13.08.2009), description, paragraphs [0040] to [0042]; claims 1 to 4 & KR 10-2010-0022083 A	1-6

☐

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

04 November, 2010 (04.11.10)

Date of mailing of the international search report

16 November, 2010 (16.11.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08G18/38(2006.01)i, G02B1/04(2006.01)i, G02C7/02(2006.01)i, G02C7/10(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. C08G18/38, G02B1/04, G02C7/02, G02C7/10

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 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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）

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 8-73732 A（三井東圧化学株式会社）1996.03.19, 【0020】, 【0041】 （ファミリーなし）	1-6
P, X	WO 2009/098887 A1（三井化学株式会社）2009.08.13, 明細書[0040] -[0042], 請求の範囲[1]-[4] & KR 10-2010-0022083 A	1-6

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 4 . 1 1 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

1 6 . 1 1 . 2 0 1 0

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）

加 藤 幹

4 J

2 9 2 8

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