

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5773068号
(P5773068)

(45) 発行日 平成27年9月2日(2015.9.2)

(24) 登録日 平成27年7月10日(2015.7.10)

(51) Int.Cl.

F 1

C08G 75/08	(2006.01)	C08G 75/08
C08G 18/38	(2006.01)	C08G 18/38
C08J 5/00	(2006.01)	C08J 5/00
G02C 7/00	(2006.01)	G02C 7/00
G02B 1/04	(2006.01)	G02B 1/04

C E Z

請求項の数 5 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2014-506101 (P2014-506101)
 (86) (22) 出願日 平成25年2月26日 (2013.2.26)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2013/054935
 (87) 国際公開番号 WO2013/140959
 (87) 国際公開日 平成25年9月26日 (2013.9.26)
 審査請求日 平成27年3月13日 (2015.3.13)
 (31) 優先権主張番号 特願2012-61765 (P2012-61765)
 (32) 優先日 平成24年3月19日 (2012.3.19)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000004466
 三菱瓦斯化学株式会社
 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
 (74) 代理人 100092783
 弁理士 小林 浩
 (74) 代理人 100110663
 弁理士 杉山 共永
 (74) 代理人 100104282
 弁理士 鈴木 康仁
 (72) 発明者 竹村 紘平
 大阪府大阪市大正区船町1丁目3番27号
 三菱瓦斯化学株式会社浪速製造所内
 (72) 発明者 岡田 浩之
 大阪府大阪市大正区船町1丁目3番27号
 三菱瓦斯化学株式会社浪速製造所内
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】光学材料の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記 (a) 化合物、(b) 化合物、(c) 化合物、(d) 化合物、および(e) 化合物を原料とする光学材料の製造方法であって、下記第1工程から第5工程を経ることを特徴とする光学材料の製造方法。

第1工程 (a) 化合物に (b) 化合物を溶解させて第1液を得る工程。

第2工程 (e) 化合物を第1工程で得られた第1液に添加し、混合させて (d) 化合物を含まない第2液を得る工程。

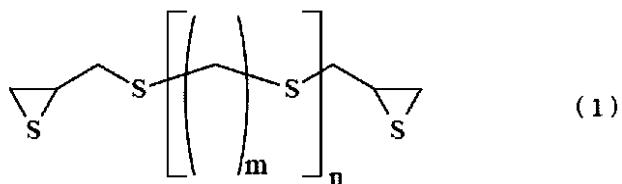
第3工程 (c) 化合物を第2工程で得られた第2液に添加し、(c) 化合物の 10 ~ 70 %を (e) 化合物と反応させた反応混合物を得る工程。

第4工程 (d) 化合物を第3工程で得られた前記反応混合物に添加し、混合させ、光学材料用樹脂組成物を得る工程。

第5工程 第4工程で得られた光学材料用樹脂組成物を注型し、重合させて光学材料を得る工程。

(a) 化合物：下記(1)式で表される構造を有する化合物

【化1】



(式中、mは0～4の整数、nは0～2の整数を示す。)、

(b) 化合物：硫黄、10

(c) 化合物：m-キシリレンジイソシアネート、p-キシリレンジイソシアネート、m-テトラメチルキシリレンジイソシアネート、p-テトラメチルキシリレンジイソシアネート、1,3-ビス(イソシアナートメチル)シクロヘキサン、1,4-ビス(イソシアナートメチル)シクロヘキサン、ビス(イソシアナートメチル)ノルボルネン、および2,5-ジイソシアナートメチル-1,4-ジチアンの中から選ばれる少なくとも1種以上の化合物、

(d) 化合物：ビス(2-メルカブトエチル)スルフィド、2,5-ビス(2-メルカブトエチル)-1,4-ジチアン、1,3-ビス(メルカブトメチル)ベンゼン、1,4-ビス(メルカブトメチル)ベンゼン、1,2-ビス(2-メルカブトエチルチオ)-3-メルカブトプロパン、4,8-ジメルカブトメチル-1,11-ジメルカブト-3,6,9-トリチアウンデカン、4,7-ジメルカブトメチル-1,11-ジメルカブト-3,6,9-トリチアウンデカン、5,7-ジメルカブトメチル-1,11-ジメルカブト-3,6,9-トリチアウンデカン、および1,1,3,3-テトラキス(メルカブトメチルチオ)プロパンの中から選ばれる少なくとも1種以上の化合物、20

(e) 化合物：ペンタエリスリトールテトラキスマルカブトプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキスチオグリコレート、トリメチロールプロパントリス(2-メルカブトアセテート)、およびトリメチロールプロパントリス(3-メルカブトプロピオネート)の中から選ばれる少なくとも1種以上の化合物。

【請求項2】

(a) 化合物、(b) 化合物、(c) 化合物、(d) 化合物および(e) 化合物の総量を100重量%とした時、(a) 化合物が60～95重量%、(b) 化合物が0.1～5重量%、(c) 化合物が1～15重量%、(d) 化合物が1～15重量%、(e) 化合物1～15重量%であり、かつ(c) 化合物のNCO基に対する(d) 化合物及び(e) 化合物中の合計のSH基の割合、即ち[(d) 化合物及び(e) 化合物中の合計のSH基数/(c) 化合物のNCO基数](SH基/NCO基)は、1.0～2.5である請求項1記載の光学材料の製造方法。30

【請求項3】

重合触媒としてオニウム塩を(a)～(e)全量に対して0.0001重量%～10重量%第2工程で添加する請求項1記載の光学材料の製造方法。

【請求項4】

第3工程において、反応温度を0から30、反応時間を0.5時間から12時間とすることを特徴とする請求項1に記載の光学材料の製造方法。40

【請求項5】

下記(a) 化合物、(b) 化合物、(c) 化合物、(d) 化合物、および(e) 化合物を原料とする光学材料用樹脂組成物の製造方法であって、下記第1工程から第4工程を経ることを特徴とする光学材料用樹脂組成物の製造方法。

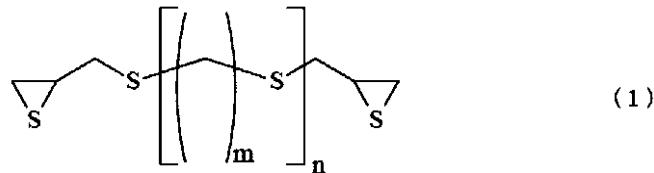
第1工程 (a) 化合物に(b) 化合物を溶解させて第1液を得る工程。

第2工程 (e) 化合物を第1工程で得られた第1液に添加し、混合させて(d) 化合物を含まない第2液を得る工程。

第3工程 (c) 化合物を第2工程で得られた第2液に添加し、(c) 化合物の10～70%を(e) 化合物と反応させた反応混合物を得る工程。50

第4工程 (d) 化合物を第3工程で得られた前記反応混合物に添加し、混合させ、光学材料用樹脂組成物を得る工程。

(a) 化合物：下記(1)式で表される構造を有する化合物
【化2】



(式中、mは0～4の整数、nは0～2の整数を示す。)、

10

(b) 化合物：硫黄、

(c) 化合物：m - キシリレンジイソシアネート、p - キシリレンジイソシアネート、m - テトラメチルキシリレンジイソシアネート、p - テトラメチルキシリレンジイソシアネート、1,3 - ビス(イソシアナートメチル)シクロヘキサン、1,4 - ビス(イソシアナートメチル)シクロヘキサン、ビス(イソシアナートメチル)ノルボルネン、および2,5 - ジイソシアナートメチル - 1,4 - ジチアンの中から選ばれる少なくとも1種以上の化合物、

(d) 化合物：ビス(2 - メルカプトエチル)スルフィド、2,5 - ビス(2 - メルカプトエチル) - 1,4 - ジチアン、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(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、および1,1,3,3 - テトラキス(メルカプトメチルチオ)プロパンの中から選ばれる少なくとも1種以上の化合物、

20

(e) 化合物：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、ペンタエリスリトールテトラキスチオグリコレート、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)、および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)の中から選ばれる少なくとも1種以上の化合物。

【発明の詳細な説明】

30

【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、フィルター等の光学材料、中でもプラスチックレンズに好適に使用される光学材料の製造方法等に関する。

【背景技術】

【0002】

プラスチックレンズは軽量かつ韌性に富み、染色も容易である。プラスチックレンズに特に要求される性能は、低比重、高透明性および低黄色度、光学性能として高屈折率と高アッペ数、高耐熱性、高強度などである。高屈折率はレンズの薄肉化を可能とし、高アッペ数はレンズの色収差を低減する。

40

近年、高屈折率と高アッペ数を目的として、硫黄原子および/またはセレン原子を有する有機化合物が数多く報告されている。中でも硫黄原子を有するポリエピスルフィド化合物は屈折率とアッペ数のバランスが良いことが知られている。このため、ポリエピスルフィド化合物に、屈折率を維持するために硫黄を導入させ、耐衝撃性を向上させるためにチオウレタンを導入させた光学材料が報告されている(特許文献1)。

しかし、ポリエピスルフィド化合物に、硫黄およびチオウレタンを導入させた光学材料においては、その製造時において、発泡や発熱といった問題がある。このため、これらの問題を抑制するために、エピスルフィド化合物と硫黄原子との予備重合物と、イソシアネート基を有する化合物とメルカプト基を有する化合物との予備重合物とを反応させて光学

50

材料を製造する方法が報告されている（特許文献2）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2002-122701号公報

【特許文献2】特開2004-339329号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、上記光学材料、特に眼鏡用プラスチックレンズの製造においては、ハガレ跡が残る不良により歩留まりが低下することがあり、その改善が必要であった。ハガレ跡が残る不良とは、重合硬化後に型からのハガレ跡がレンズに残る不良であり、これが発生するとレンズとして使用出来なくなる。特に度数の高いマイナスレンズにおいてハガレ跡が残る不良が顕著に見られ、改善が求められていた。10

すなわち、本発明の課題は、高屈折率を有する光学材料を製造する際、ハガレ跡が残る不良による歩留まりの低下を改善できる光学材料の製造方法、ハガレ跡の発生を抑制した光学材料および光学レンズ等を提供することである。特に度数の高いマイナスレンズにおいて、ハガレ跡が残る不良の抑制を可能にすることである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

20

本発明者らは、このような状況に鑑み、銳意研究を重ねた結果、下記（a）化合物、（b）化合物、（c）化合物、（d）化合物、および（e）化合物を原料とする光学材料の製造方法であって、下記第1工程から第5工程を経ることを特徴とする光学材料の製造方法により本課題を解決し、本発明に至った。

第1工程 （a）化合物に（b）化合物を溶解させて第1液を得る工程。

第2工程 （e）化合物を第1工程で得られた第1液に添加し、混合させて（d）化合物を含まない第2液を得る工程。

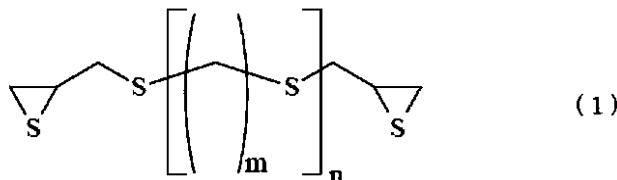
第3工程 （c）化合物を第2工程で得られた第2液に添加し、反応混合物を得る工程。

第4工程 （d）化合物を第3工程で得られた前記反応混合物に添加し、混合させ、光学材料用樹脂組成物を得る工程。30

第5工程 第4工程で得られた光学材料用樹脂組成物を注型し、重合させて光学材料を得る工程。

（a）化合物：下記（1）式で表される構造を有する化合物、

【化1】



40

（式中、mは0～4の整数、nは0～2の整数を示す。）

（b）化合物：硫黄、

（c）化合物：m-キシリレンジイソシアネート、p-キシリレンジイソシアネート、m-テトラメチルキシリレンジイソシアネート、p-テトラメチルキシリレンジイソシアネート、1,3-ビス（イソシアナートメチル）シクロヘキサン、1,4-ビス（イソシアナートメチル）シクロヘキサン、ビス（イソシアナートメチル）ノルボルネン、および2,5-ジイソシアナートメチル-1,4-ジチアンの中から選ばれる少なくとも1種以上の化合物、50

(d) 化合物：ビス(2-メルカプトエチル)スルフィド、2,5-ビス(2-メルカプトエチル)-1,4-ジチアン、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(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、および1,1,3,3-テトラキス(メルカプトメチルチオ)プロパンの中から選ばれる少なくとも1種以上の化合物。

(e) 化合物：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、ペンタエリスリトールテトラキスチオグリコレート、トリメチロールプロパントリス(2-メルカブトアセテート)、およびトリメチロールプロパントリス(3-メルカブトプロピオネート)の中から選ばれる少なくとも1種以上の化合物。

【発明の効果】

【0006】

上述の組成物を重合硬化して得られる光学材料は、従来技術の化合物を原料とする限り困難であった十分に高い屈折率と良好なアッペ数のバランスを有する。さらに、本発明によれば、ハガレ不良による歩留まりの低下を改善できる光学材料の製造方法、ハガレの抑制された光学材料および光学レンズ等を提供することが可能となった。特に度数の高いマイナスレンズにおいて、ハガレ跡が残る不良の抑制が可能となった。

【発明を実施するための形態】

【0007】

本発明は、以下の通りである。

1. 上述の(a)化合物、(b)化合物、(c)化合物、(d)化合物、および(e)化合物を原料とする光学材料の製造方法であって、下記第1工程から第5工程を経ることを特徴とする光学材料の製造方法である。

第1工程 (a) 化合物に(b) 化合物を溶解させて第1液を得る工程。

第2工程 (e) 化合物を第1工程で得られた第1液に添加し、混合させて(d) 化合物を含まない第2液を得る工程。

第3工程 (c) 化合物を第2工程で得られた第2液に添加し、反応混合物を得る工程。

。

第4工程 (d) 化合物を第3工程で得られた前記反応混合物に添加し、混合させ、光学材料用樹脂組成物を得る工程。

第5工程 第4工程で得られた光学材料用樹脂組成物を注型し、重合させて光学材料を得る工程。

2. (a) 化合物、(b) 化合物、(c) 化合物、(d) 化合物および(e) 化合物の総量を100重量%とした時、(a) 化合物が60~95重量%、(b) 化合物が0.1~5重量%、(c) 化合物が1~15重量%、(d) 化合物が1~15重量%、(e) 化合物1~15重量%であり、かつ(c) 化合物のNCO基に対する(d) 化合物及び(e) 化合物中の合計のSH基の割合、即ち[(d) 化合物及び(e) 化合物中の合計のSH基数/(c) 化合物のNCO基数] (SH基/NCO基)は、1.0~2.5である上記1に記載の光学材料の製造方法である。

3. 重合触媒としてオニウム塩を(a)~(e)全量に対して0.0001重量%~10重量%第2工程で添加する上記1に記載の光学材料の製造方法である。

4. 第3工程において、反応温度を0から30、反応時間を0.5時間から12時間とすることを特徴とする上記1に記載の光学材料の製造方法である。

5. 上記1~4のいずれかに記載の製造方法で得られる光学材料である。

6. 上記5に記載の光学材料からなる光学レンズである。

7. 上記(a) 化合物、(b) 化合物、(c) 化合物、(d) 化合物、および(e) 化合物を原料とする光学材料用樹脂組成物の製造方法であって、下記第1工程から第4工程を経ることを特徴とする光学材料用樹脂組成物の製造方法。

10

20

30

40

50

第1工程 (a) 化合物に (b) 化合物を溶解させて第1液を得る工程。

第2工程 (e) 化合物を第1工程で得られた第1液に添加し、混合させて (d) 化合物を含まない第2液を得る工程。

第3工程 (c) 化合物を第2工程で得られた第2液に添加し、(c) 化合物の 10 ~ 70 %を (e) 化合物と反応させた反応混合物を得る工程。

第4工程 (d) 化合物を第3工程で得られた前記反応混合物に添加し、混合させ、光学材料用樹脂組成物を得る工程。

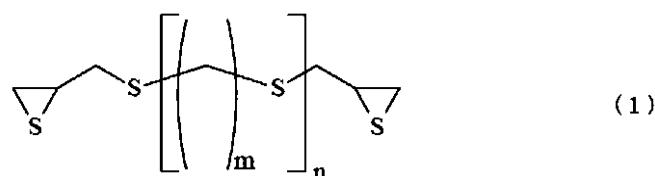
以下、本発明に用いる原料、即ち (a) 化合物、(b) 化合物、(c) 化合物、(d) 化合物、および (e) 化合物について詳細に説明する。

【0008】

(a) 化合物

本発明で使用する (a) 化合物は、下記 (1) 式で表される構造を有する化合物である。 (a) 化合物の添加量は、(a) ~ (e) 化合物の合計を 100 重量%とした場合、通常は 60 ~ 95 重量%であり、好ましくは 70 ~ 90 重量%、特に好ましくは 75 ~ 85 重量%である。 (a) 化合物の添加量が 60 重量%を下回ると耐熱性が低下する場合があり、95 重量%を超えると強度が低下する場合がある。

【化2】



(式中、m は 0 ~ 4、好ましくは 0 ~ 2 の整数、n は 0 ~ 2、好ましくは 0 ~ 1 の整数を示す。)

(a) 化合物の具体例としては、ビス (-エピチオプロピル) スルフィド、ビス (-エピチオプロピル) ジスルフィド、ビス (-エピチオプロピルチオ) メタン、1,2-ビス (-エピチオプロピルチオ) エタン、1,3-ビス (-エピチオプロピルチオ) プロパン、1,4-ビス (-エピチオプロピルチオ) ブタンなどのエピスルフィド類が挙げられる。(a) 化合物は単独でも、2種類以上を混合して用いてもかまわない。

中でも好ましい化合物は、ビス (-エピチオプロピル) スルフィド、ビス (-エピチオプロピル) ジスルフィドであり、最も好ましい化合物は、ビス (-エピチオプロピル) スルフィドである。

【0009】

(b) 化合物

本発明で使用する (b) 化合物である硫黄の添加量は、(a) ~ (e) 化合物の合計を 100 重量%とした場合、通常は 0.1 ~ 5 重量%であり、好ましくは、0.3 ~ 1 重量%、特に好ましくは 0.45 ~ 0.55 重量%である。

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、硫黄は、微粉硫黄、コロイド硫黄、沈降硫黄、結晶硫黄、昇華硫黄等であるが、好ましくは、粒子の細かい微粉硫黄である。本発明で使用する硫黄は、単独でも、2種類以上を混合して用いてもかまわない。

本発明に用いる硫黄の製法はいかなる製法でもかまわない。硫黄の製法は、天然硫黄鉱からの昇華精製法、地下に埋蔵する硫黄の溶融法による採掘、石油や天然ガスの脱硫工程などから得られる硫化水素等を原料とする回収法等があるが、いずれの製法でもかまわない。

本発明に用いる硫黄の(平均)粒径は 10 メッシュより小さいこと、即ち硫黄が 10 メッシュより細かい微粉であることが好ましい。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。このため、第1工程で好ましくない反応等が起き、不具合が生じる場合がある。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

10

20

30

40

50

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。

【0010】

(c) 化合物

本発明で使用する(c)化合物の添加量は、(a)～(e)化合物の合計を100重量%とした場合、通常は1～15重量%であり、好ましくは2～12重量%、特に好ましくは5～10重量%である。(c)化合物の添加量が1重量%を下回ると強度が低下する場合があり、15重量%を超えると色調が低下する場合がある。本発明で使用する(c)化合物は単独でも、2種類以上を混合して用いてもかまわない。これらのなかで好ましい具体例は、m-キシリレンジイソシアネート、p-キシリレンジイソシアネート、m-テトラメチルキシリレンジイソシアネート、p-テトラメチルキシリレンジイソシアネート、1,3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、1,4-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、ビス(イソシアネートメチル)ノルボルネン、および2,5-ジイソシアネートメチル-1,4-ジチアンであり、より好ましくは、m-キシリレンジイソシアネート、p-キシリレンジイソシアネートであり、最も好ましい化合物は、m-キシリレンジイソシアネートである。

【0011】

(d) 化合物

本発明で使用する(d)化合物の添加量は、(a)～(e)化合物の合計を100重量%とした場合、通常は1～15重量%であり、好ましくは2～12重量%、特に好ましくは5～10重量%である。(d)化合物の添加量が1重量%を下回ると耐酸化性が低下する場合があり、15重量%を超えると耐熱性が低下する場合がある。本発明で使用する(d)化合物は単独でも、2種類以上を混合して用いてもかまわない。これらのなかで好ましい具体例は、ビス(2-メルカブトエチル)スルフィド、2,5-ビス(2-メルカブトエチル)-1,4-ジチアン、1,3-ビス(メルカブトメチル)ベンゼン、1,4-ビス(メルカブトメチル)ベンゼン、1,2-ビス(2-メルカブトエチルチオ)-3-メルカブトプロパン、4,8-ジメルカブトメチル-1,11-ジメルカブト-3,6,9-トリチアウンデカン、4,7-ジメルカブトメチル-1,11-ジメルカブト-3,6,9-トリチアウンデカン、5,7-ジメルカブトメチル-1,11-ジメルカブト-3,6,9-トリチアウンデカン、および1,1,3,3-テトラキス(メルカブトメチルチオ)プロパンであり、より好ましくは、ビス(2-メルカブトエチル)スルフィド、1,3-ビス(メルカブトメチル)ベンゼンであり、最も好ましい化合物は、ビス(2-メルカブトエチル)スルフィドである。

【0012】

(e) 化合物

本発明で使用する(e)化合物の添加量は、(a)～(e)化合物の合計を100重量%とした場合、通常は1～15重量%であり、好ましくは2～12重量%、特に好ましくは5～10重量%である。(e)化合物の添加量が1重量%を下回ると耐熱性が低下する場合があり、15重量%を超えると屈折率が低下する場合がある。本発明で使用する(e)化合物は単独でも、2種類以上を混合して用いてもかまわない。これらのなかで好ましい具体例は、ペンタエリスリトールテトラキスメルカブトプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキスチオグリコレート、トリメチロールプロパントリス(2-メルカブトアセテート)、およびトリメチロールプロパントリス(3-メルカブトプロピオネート)であり、最も好ましい化合物は、ペンタエリスリトールテトラキスメルカブトプロピオネートである。

【0013】

(c)～(e)化合物の割合

10

20

30

40

50

さらに、(c)化合物のNCO基に対する(d)化合物及び(e)化合物中の合計のSH基の割合、即ち[(d)化合物及び(e)化合物中の合計のSH基数/(c)化合物のNCO基数](SH基/NCO基)は、好ましくは1.0~2.5であり、より好ましくは1.25~2.25であり、さらに好ましくは1.5~2.0である。上記割合が1.0を下回ると硬化物が黄色く着色する場合があり、2.5を上回ると耐熱性が低下する場合がある。

(e)化合物中のSH基に対する(d)化合物中のSH基の割合、即ち(d)化合物中のSH基数/(e)化合物中のSH基数は、1.0~2.0、好ましくは、1.25~1.75、より好ましくは1.4~1.7の範囲である。上記割合が2.0を上回ると、耐熱性が低下する場合がある。一方、上記割合が1.0以下を下回ると、得られた光学材料が黄変する場合がある。 10

【0014】

重合触媒

本発明の製造方法によれば、光学材料を得るに際して、(a)化合物、(b)化合物、(c)化合物、(d)化合物及び(e)化合物に重合触媒を添加することが好ましい。又は光学材料用樹脂組成物が重合触媒を含有することが好ましい。重合触媒としてはオニウム塩、特に第4級アンモニウム塩、第4級ホスホニウム塩、第3級スルホニウム塩、第2級ヨードニウム塩が好ましく、中でも光学材料用樹脂組成物との相溶性の良好な第4級アンモニウム塩および第4級ホスホニウム塩がより好ましく、第4級ホスホニウム塩がさらに好ましい。より好ましい重合触媒の具体例としては、テトラ-n-ブチルアンモニウムプロマイド、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド、セチルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、1-n-ドデシルピリジニウムクロライド等の第4級アンモニウム塩、テトラ-n-ブチルホスホニウムプロマイド、テトラフェニルホスホニウムプロマイド等の第4級ホスホニウム塩が挙げられる。これらの中で、さらに好ましい重合触媒は、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド、テトラ-n-ブチルホスホニウムプロマイドであり、最も好ましい重合触媒は、テトラ-n-ブチルホスホニウムプロマイドである。 20

重合触媒の添加量は、組成物の成分、混合比および重合硬化方法によって変化するため一概には決められないが、通常は(a)化合物、(b)化合物、(c)化合物、(d)化合物、(e)化合物の合計100重量%に対して、通常は0.0001重量%~10重量%、好ましくは、0.001重量%~5重量%、より好ましくは、0.01重量%~1重量%、最も好ましくは、0.01重量%~0.5重量%である。重合触媒の添加量が10重量%より多いと急速に重合し着色が生じる場合がある。また、重合触媒の添加量が0.0001重量%より少ないと光学材料用樹脂組成物が十分に硬化せず耐熱性が不良となる場合がある。 30

触媒の添加は、溶解可能であればどの工程でも構わないが、好ましくは第2工程で添加することが好ましい。第2工程で添加することで溶解しやすくなり、また(c)化合物と(e)化合物の反応が促進され良好なレンズが得られる。

【0015】

添加剤

また、本発明の製造方法で光学材料を製造する際、(a)化合物、(b)化合物、(c)化合物、(d)化合物及び(e)化合物に公知の酸化防止剤、紫外線吸収剤、黄変防止剤、ブルーイング剤、顔料等の添加剤を加え、得られる光学材料の実用性をより向上せしめることはもちろん可能である。 40

酸化防止剤の好ましい例としてはフェノール誘導体が挙げられる。中でも好ましい化合物は多価フェノール類、ハロゲン置換フェノール類であり、より好ましい化合物はカテコール、ピロガノール、アルキル置換カテコール類であり、最も好ましい化合物はカテコールである。

紫外線吸収剤の好ましい例としてはベンゾトリアゾール系化合物であり、特に好ましい化合物は、2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、 50

5 - クロロ - 2 - (3 、 5 - ジ - t e r t - プチル - 2 - ヒドロキシフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール、 2 - (2 - ヒドロキシ - 4 - オクチルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾールである。

これら酸化防止剤および紫外線吸収剤の添加量は、通常、(a) ~ (e) 化合物の合計 100 重量 % に対してそれぞれ 0.01 ~ 5 重量 % である。

【 0016 】

また、本発明の製造方法において、重合後にレンズが型に密着する場合は、周知の外部および / または内部離型剤を使用または添加して、得られる硬化物の型からの離型性を向上せしめることも可能である。離型剤としては、フッ素系ノニオン界面活性剤、シリコン系ノニオン界面活性剤、磷酸エステル、S t e p h a n 社製の酸性磷酸エステル、オキシアルキレン型酸性磷酸エステル、酸性磷酸エステルのアルカリ金属塩、オキシアルキレン型酸性磷酸エステルのアルカリ金属塩、高級脂肪酸の金属塩、高級脂肪族のエステル、パラフィン、ワックス、高級脂肪族アミド、高級脂肪族アルコール、ポリシロキサン類、脂肪族アミンエチレンオキシド付加物などが挙げられる。これらは単独でも、2種類以上を混合して用いてもよい。離型剤の添加量は通常、(a) ~ (e) 化合物 100 重量 % に対して、0.01 ~ 0.1 重量 % である。

【 0017 】

光学材料用樹脂組成物を重合硬化させる際に、ポットライフの延長や重合発熱の分散化などを目的として、必要に応じて (a) 化合物、(b) 化合物、(c) 化合物、(d) 化合物及び (e) 化合物に重合調整剤を添加することができる。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。さらに好ましい化合物は、ジブチルスズジクロライド、ブチルスズトリクロライド、ジオクチルスズジクロライド、オクチルスズトリクロライド、ジブチルジクロロゲルマニウム、ブチルトリクロロゲルマニウム、ジフェニルジクロロゲルマニウム、フェニルトリクロロゲルマニウム、トリフェニルアンチモンジクロライドであり、最も好ましい化合物は、ジブチルスズジクロライドである。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、(a) ~ (e) 化合物の総計 100 重量 % に対して、0.00 01 ~ 5.0 重量 % であり、好ましくは 0.0005 ~ 3.0 重量 % であり、より好ましくは 0.001 ~ 2.0 重量 % である。重合調整剤の添加量が 0.0001 重量 % よりも少ない場合、得られる光学材料において充分なポットライフが確保できず、重合調整剤の添加量が 5.0 重量 % よりも多い場合は、光学材料用樹脂組成物が充分に硬化せず、得られる光学材料の耐熱性が低下する場合がある。

【 0018 】

次に、上記第 1 工程 ~ 第 5 工程について詳細に説明する。

(第 1 工程)

第 1 工程は、(a) 化合物に (b) 化合物を溶解させて第 1 液を得る工程である。この工程において、溶解条件は通常、以下の通りである。即ち、溶解温度が 10 ~ 60 で、溶解時間が 0.1 ~ 1.2 時間、より好ましくは溶解温度が 15 ~ 50 で溶解時間が 0.1 ~ 6 時間、特に好ましくは溶解温度が 20 ~ 40 で溶解時間が 0.1 ~ 2 時間である。溶解温度を 10 より低くすると、溶解時間が長くなり、60 より高くすると、光学材料の耐熱性が低下するといった不具合が生じる。第 1 工程は、大気、窒素または酸素等の気体の存在下、常圧もしくは、加減圧による密閉下の任意の雰囲気下で行ってよい。また、(b) 化合物の他に、酸化防止剤、紫外線吸収剤などといった固体成分を同時に溶解してもかまわない。

【 0019 】

(第 2 工程)

第 2 工程は、(e) 化合物を第 1 工程で得られた第 1 液に添加し、混合させて (d) 化

10

20

30

40

50

合物を含まない第2液を得る工程である。ここで、(e)化合物と第1工程で得られた第1液とは、均一に混合させることが好ましい。

均一に混合させる条件、即ち温度及び時間は、好ましくは以下の通りである。即ち温度が10～20で時間が0.1～1時間である。混合させる条件のうちの温度が10よりも低い場合、第2液の粘度が高くなる。混合させる温度が20よりも高い場合、反応液である第1液の不必要な重合が進行する場合がある。

第2工程の(e)化合物を混合する際に、(e)化合物中に重合触媒ならびに重合調整剤を同時に溶解することは好ましい手法である。第2工程で添加することで溶解しやすくなり、また第3工程で混合する(c)化合物と、(e)化合物との反応が促進され良好なレンズが得られる。混合は、大気、窒素または酸素等の気体の存在下、常圧もしくは、加減圧による密閉下の任意の雰囲気下で行ってよい。
10

なお、この工程で(d)化合物を添加すると、次の第3工程で(d)化合物と(e)化合物の反応が促進され、度数の高いマイナスレンズ等でハガレ跡が残る不良が発生しやすくなる。

【0020】

(第3工程)

第3工程は、(c)化合物を、第2工程で得られた第2液に添加し、得られた混合物を反応させて反応混合物を得る工程である。好ましくは減圧下で、具体的には圧力が、0.01kPa～3.33kPa、より好ましくは0.10kPa～0.27kPaである環境下において、混合物を、例えば真空ポンプを用いて脱気処理することにより実現することができる。
20

本発明における製造方法は、第3工程において(c)化合物と(e)化合物を、光学材料用樹脂組成物の注型前に一部反応させる。(c)化合物と(e)化合物を一部反応させて得られる光学材料用樹脂組成物を、注型し重合させた場合、硬化して得られる光学材料においてはハガレ跡が残る不良が生じにくくなり、光学材料の歩留まりがより向上する。

具体的には、第3工程において、(c)化合物の10～70%を(e)化合物と反応させる。(c)化合物の10～70%を(e)化合物と反応させて得られる光学材料用樹脂組成物を、注型し、重合させた場合、硬化して得られる光学材料においては、脈理や白濁が特に生じにくくなり、光学材料の歩留まりが特に向上する。(c)化合物の(e)化合物との好ましい反応率は20～60%であり、特に好ましくは30～50%である。
30

第3工程の(c)化合物の反応率は、光学材料用樹脂組成物を液体クロマトグラフィー(GPCモード、RID検出器)で分析し、算出する。ここで、反応率が0%であれば、(c)化合物は反応していないことになり、(c)化合物が0%より大きければ、(c)化合物は反応していることになる。

(c)化合物の反応が10%以上70%以下であることを確認後、第4工程において、(d)化合物を添加する。(c)化合物の消費率、即ち反応率が10%以上である場合、反応率が10%未満である場合に比べて、ハガレ跡が残る不良がより改善される。反応率が70%以下であると、反応率が70%より多い場合に比べて、ハガレ跡が残る不良がより改善される。

第3工程の(c)化合物と(e)化合物とを反応させる条件、即ち反応温度及び反応時間は以下の通りである。即ち反応温度は通常、0～30で反応時間は0.5～12時間、より好ましくは、反応温度が5～25で反応時間が1～6時間、特に好ましくは、反応温度が10～20で反応時間が2～4時間である。反応条件のうちの反応温度が0よりも低い場合、工程時間が長くなり、反応温度が30よりも高い場合は、(c)化合物と(e)化合物との反応制御が難しくなる場合がある。
40

本発明の光学材料用樹脂組成物の製造方法において、あらかじめ脱気処理を行うことが好ましい。好ましくは第3工程で行う。処理条件、即ち混合物を密閉状態で収容する容器内の空間の圧力は、好ましくは、0.01kPa～3.33kPaであり、より好ましくは、0.05kPa～1.33kPaであり、特に好ましくは0.10kPa～0.27kPaである。脱気処理により、除去される成分は、主に硫化水素等の溶存ガスや低分子
50

量のチオール等の低沸点物等である。3.33 kPaより高い真空中で脱気処理をすると、溶存ガスが残存し、光学材料の透明性が低下してしまう場合がある。0.01 kPaより低い真空中で脱気処理すると、発泡が激しくなり操作が困難になる場合がある。

【0021】

(第4工程)

第4工程は、(d)化合物を第3工程で得られた反応混合物に添加し、混合させ、光学材料用樹脂組成物を得る工程である。

(d)化合物と反応混合物とを混合させる条件、即ち温度及び時間は通常、以下の通りである。即ち混合温度が10~20で混合時間が0.1~1時間である。混合条件のうちの混合温度が10より低い場合、工程時間が長くなり、混合温度が20より高い場合、(d)化合物と(c)化合物との反応の制御が難しくなる場合がある。このとき、(d)化合物と反応混合物とを混合させると同時に脱気処理を行ってもかまわない。この場合、脱気処理の条件は、上述の第3工程と同様である。

【0022】

(第5工程)

第5工程は、第4工程で得られた光学材料用樹脂組成物を注型し、重合させて光学材料を得る工程である。

第5工程における本発明の光学材料用樹脂組成物の注型に際し、0.1~5 μm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上からも好ましい。

第5工程における本発明の光学材料用樹脂組成物の重合は通常、以下のようにして行われる。即ち、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。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処理である。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。

【実施例】

【0023】

以下、本発明の内容を、実施例及び比較例を挙げて説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

尚、以下の実施例及び比較例の方法により得られた光学材料におけるハガレ跡が残る不良についてはそれぞれ、以下の方法により評価した。

2枚のガラス板とテープから構成される、コバ厚さ15mm、モールド径が75mmのマイナス10Dレンズモールドに光学材料用樹脂組成物を注入し、30で30時間加熱し、100まで10時間かけて一定速度で昇温させ、最後に100で1時間加熱し、重合硬化させた。放冷後、モールドから離型し、110で60分アニール処理したのち、表面状態を目視で観察した。10枚作成し、1枚もハガレ跡のないものを「A」、1枚ハガレ跡のあるものを「B」、2枚ハガレ跡のあるものを「C」、3枚以上ハガレ跡があるものを「D」とした。C以上が合格である。

【0024】

実施例1

第1工程 ビス(-エピチオプロピル)スルフィド(以下(a)化合物)790g、(b)化合物の硫黄5g、抗酸化剤として、カテコール0.5g、紫外線吸収剤として、2-(2-ヒドロキシ-4-オクチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール10gを30、1時間混合し、均一にして第1液を得た。その後に、第1液について10まで冷却を行った。

第2工程 ペンタエリスリトールテトラキスマルカプトプロピオネート(以下(e)化合物)66g、テトラ-n-ブチルホスホニウムプロマイド1g、ジブチルスズジクロラ

10

20

30

40

50

イド 0.1 g を 20 の混合温度でよく混合し、均一とした後、第 1 液に加え、15 の混合温度で 30 分攪拌し、均一にして第 2 液を得た。

第 3 工程 離型剤のゼレック UN (Stepan 社製) 0.1 g、m-キシリレンジイソシアネート (以下 (c) 化合物) 71 g を 20 でよく混合し、均一とした後、第 2 液に加え、得られた混合物について 15 の反応温度、0.27 kPa の真空度で 2.5 時間脱気および攪拌を行い、混合物を反応させ、反応混合物を得た。2.5 時間後に反応混合物を GPC (カラム、Shodex 社製、K-802) にセットして GPC で (c) 化合物の反応率の測定を行った。その結果、(c) 化合物が 33 % 反応したことを確認した。

第 4 工程 ビス (2-メルカプトエチル) スルフィド (以下 (d) 化合物) を 68 g、反応フラスコ中の反応混合物に加え、15 で 30 分、0.27 kPa の真空度で脱気および攪拌を行い、光学材料用樹脂組成物を得た。10

第 5 工程 第 4 工程で得られた光学材料用樹脂組成物を 2 枚のガラス板とテープから構成される、コバ厚さ 15 mm、モールド径が 75 mm の -10D レンズモールドに光学材料用樹脂組成物を注入し、30 で 30 時間加熱し、100 まで 10 時間かけて一定速度で昇温させ、最後に 100 で 1 時間加熱し、重合硬化させた。放冷後、モールドから離型し、110 で 60 分アニール処理したのち、表面状態を目視で観察した。得られた光学材料のハガレ跡の結果を表 1 に示した。

【0025】

実施例 2

20

第 3 工程の脱気及び攪拌時間を 3 時間、(c) 化合物の反応率を 48 % とした以外は、実施例 1 と同様にして光学材料を得た。結果を表 1 に示した。

【0026】

実施例 3

第 3 工程の脱気及び攪拌時間を 10 、 2.5 時間、(c) 化合物の反応率を 22 % とした以外は、実施例 1 と同様にして光学材料を得た。結果を表 1 に示した。

【0027】

実施例 4

第 3 工程の脱気及び攪拌時間を 25 、 2 時間、(c) 化合物の反応率を 57 % とした以外は、実施例 1 と同様にして光学材料を得た。結果を表 1 に示した。30

【0028】

実施例 5

第 3 工程の脱気及び攪拌時間を 10 、 1.5 時間、(c) 化合物の反応率を 10 % とした以外は、実施例 1 と同様にして光学材料を得た。結果を表 1 に示した。

【0029】

実施例 6

第 3 工程の脱気及び攪拌時間を 30 、 3 時間、(c) 化合物の反応率を 70 % とした以外は、実施例 1 と同様にして光学材料を得た。結果を表 1 に示した。

【0030】

比較例 1

40

(a) 化合物 790 g に、(b) 化合物 5 g、(c) 化合物 71 g、(d) 化合物 68 g、(e) 化合物 66 g、テトラ-n-ブチルホスホニウムプロマイド 1 g、ジブチルスズジクロライド 0.1 g、抗酸化剤として、カテコール 0.5 g、紫外線吸収剤として、2-(2-ヒドロキシ-4-オクチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール 1 g、離型剤のゼレック UN (Stepan 社製) 0.1 g を 15 、 10 分で混合し、その後 15 で 2.5 時間攪拌した。このときの (c) 化合物の反応率を 50 % であった。その後、2 枚のガラス板とテープから構成される、コバ厚さ 15 mm、モールド径が 75 mm の -10D レンズモールドに光学材料用樹脂組成物を注入し、30 で 30 時間加熱し、100 まで 10 時間かけて一定速度で昇温させ、最後に 100 で 1 時間加熱し、重合硬化させた。放冷後、モールドから離型し、110 で 60 分アニール処理したのち、表面状 50

態を目視で観察した。得られた光学材料のハガレ跡の結果を表1に示した。

【0031】

比較例2

第4工程で加えるべき(d)化合物6.8gを、第2工程の(e)化合物と同時に添加した。すなわち、以下の手順である。

第1工程 (a)化合物7.90g、(b)化合物5g、抗酸化剤として、カテコール0.5g、紫外線吸収剤として、2-(2-ヒドロキシ-4-オクチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール1.0gを30、1時間混合し、均一にして第1液を得た。その後に、第1液について10まで冷却を行った。

第2工程 (d)化合物6.8g、(e)化合物6.6g、テトラ-n-ブチルホスホニウムプロマイド1g、ジブチルスズジクロライド0.1gを20の混合温度でよく混合し、均一とした後、第1液に加え、15の混合温度で30分攪拌し、均一にして第2液を得た。

第3工程 離型剤のゼレックUN(Stepan社製)0.1g、m-キシリレンジイソシアネート(以下(c)化合物)7.1gを20でよく混合し、均一とした後、第2液に加え、得られた混合物について15の反応温度、0.27kPaの真空度で2.5時間脱気および攪拌を行い、混合物を反応させ、反応混合物を得た。2.5時間後に反応混合物をGPC(カラム、Shodex社製、K-802)にセットしてGPCで(c)化合物の反応率の測定を行った。その結果、(c)化合物が50%反応したことを確認した。

20

第4工程 15で30分、0.27kPaの真空度で脱気および攪拌を行い、光学材料用樹脂組成物を得た。

第5工程 第4工程で得られた光学材料用樹脂組成物を、2枚のガラス板とテープから構成される、コバ厚さ1.5mm、モールド径が7.5mmの-10Dレンズモールドに注入し、30で30時間加熱し、100まで10時間かけて一定速度で昇温させ、最後に100で1時間加熱し、重合硬化させた。放冷後、モールドから離型し、110で60分アニール処理したのち、表面状態を目視で観察した。結果を表1に示した。

【0032】

比較例3

第4工程で加えるべき(d)化合物の一部を、第2工程の(e)化合物と同時に添加した。すなわち、以下の手順である。

30

第1工程 (a)化合物7.90g、(b)化合物5g、抗酸化剤として、カテコール0.5g、紫外線吸収剤として、2-(2-ヒドロキシ-4-オクチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール1.0gを30、1時間混合し、均一にして第1液を得た。その後に、第1液について10まで冷却を行った。

第2工程 (d)化合物1g、(e)化合物6.6g、テトラ-n-ブチルホスホニウムプロマイド1g、ジブチルスズジクロライド0.1gを20の混合温度でよく混合し、均一とした後、第1液に加え、15の混合温度で30分攪拌し、均一にして第2液を得た。

第3工程 離型剤のゼレックUN(Stepan社製)0.1g、m-キシリレンジイソシアネート(以下(c)化合物)7.1gを20でよく混合し、均一とした後、第2液に加え、得られた混合物について15の反応温度、0.27kPaの真空度で2.5時間脱気および攪拌を行い、混合物を反応させ、反応混合物を得た。2.5時間後に反応混合物をGPC(カラム、Shodex社製、K-802)にセットしてGPCで(c)化合物の反応率の測定を行った。その結果、(c)化合物が50%反応したことを確認した。

40

第4工程 (d)化合物6.7gを反応フラスコ中の反応混合物に加え、15で30分、0.27kPaの真空度で脱気および攪拌を行い、光学材料用樹脂組成物を得た。

第5工程 第4工程で得られた光学材料用樹脂組成物を、2枚のガラス板とテープから構成される、コバ厚さ1.5mm、モールド径が7.5mmの-10Dレンズモールドに注入

50

し、30で30時間加熱し、100まで10時間かけて一定速度で昇温させ、最後に100で1時間加熱し、重合硬化させた。放冷後、モールドから離型し、110で60分アニール処理したのち、表面状態を目視で観察した。結果を表1に示した。

【0033】

比較例4

第3工程の脱気及び搅拌時間を0、5時間、(c)化合物の反応率を5%とした以外は、実施例1と同様にして光学材料を得た。結果を表1に示した。

【0034】

比較例5

第3工程の脱気及び搅拌時間を35、4.5時間、(c)化合物の反応率を80%とした以外は、実施例1と同様にして光学材料を得た。結果を表1に示した。 10

【0035】

【表1】

表1

実施例、比較例	ハガレ跡
実施例1	A
実施例2	A
実施例3	B
実施例4	B
実施例5	C
実施例6	C
比較例1	D
比較例2	D
比較例3	D
比較例4	D
比較例5	D

10

20

30

フロントページの続き

(72)発明者 堀越 裕

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

審査官 大 わき 弘子

(56)参考文献 特開2004-043526 (JP, A)

特開2008-101190 (JP, A)

特開2012-167199 (JP, A)

特開2002-120233 (JP, A)

国際公開第2011/007749 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 75/08

C08G 18/38

C08J 5/00

G02B 1/04

G02C 7/00