

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-298736

(P2005-298736A)

(43) 公開日 平成17年10月27日(2005. 10. 27)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C08G 75/04	C O 8 G 75/04	4 J O 2 9
C08G 18/38	C O 8 G 18/38	4 J O 3 0
C08G 64/16	C O 8 G 64/16	4 J O 3 4
G02B 1/04	G O 2 B 1/04	

審査請求 未請求 請求項の数 20 O L (全 28 頁)

(21) 出願番号	特願2004-119379 (P2004-119379)	(71) 出願人	000183646
(22) 出願日	平成16年4月14日 (2004. 4. 14)		出光興産株式会社
			東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
		(74) 代理人	100078732
			弁理士 大谷 保
		(74) 代理人	100081765
			弁理士 東平 正道
		(72) 発明者	高嶋 頼由
			千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
		Fターム(参考)	4J029 AA09 AB01 AC02 AE04 BB10A
			BB12A BB13A BD09A BE05A BH02
			HC01 HC03 HC09 KB02
			4J030 BA04 BA42 BA44 BA47 BA48
			BB07 BG02 BG03 BG25
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硫黄含有化合物、その製造方法および含硫黄重合体並びに光学材料

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】高屈折率、高アッペ数で、透明性、耐熱性に優れたジチオール化合物とジエン化合物との反応生成物、その製造方法および該硫黄含有化合物の少なくとも一種を構成成分の一つとする、光学材料の提供。

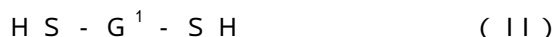
【解決手段】下記一般式(II)で表されるジチオール化合物と一般式(III)で表されるジエン化合物とを反応させて、アッペ数(d) 40以上の硫黄含有化合物とする。H S - G¹ - S H (II)、G² (III) (G¹は、硫黄および/または酸素原子含んでも良い脂肪族もしくは脂環式炭化水素基、置換されても良い芳香族基または縮合多環式芳香族基である。G²は、炭素 炭素二重結合を二つ以上有し、酸素、窒素、硫黄または珪素のうち少なくとも一つの原子を含んでも良い脂肪族もしくは脂環式炭化水素化合物、置換されても良い芳香族もしくは縮合多環式芳香族炭化水素化合物である)。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式 (II) で表されるジチオール化合物と一般式 (III) で表されるジエン化合物との反応生成物であって、該ジチオール化合物の残基に由来する構造単位と該ジエン化合物の残基に由来する構造単位とからなる繰り返し単位を有する、アッペ数 (d) 40 以上の硫黄含有化合物。



(G^1 は、硫黄および / または酸素原子含んでも良い脂肪族もしくは脂環式炭化水素基、置換されても良い芳香族基または縮合多環式芳香族基である。 $\text{G}^2 \text{ "}$ は、炭素-炭素二重結合を二つ以上有し、酸素、窒素、硫黄または珪素のうち少なくとも一つの原子を含んでも良い脂肪族もしくは脂環式炭化水素化合物、置換されても良い芳香族もしくは縮合多環式芳香族炭化水素化合物である)。

10

【請求項 2】

一般式 (II) で表されるジチオール化合物が、硫黄および / または酸素原子を含んでも良い脂環式炭化水素基である G^1 を有する請求項 1 に記載の硫黄含有化合物。

【請求項 3】

一般式 (II) で表されるジチオール化合物が、シクロヘキサン基を有する $\text{C}_6 \sim \text{C}_{35}$ の、硫黄および / または酸素原子を含んでも良い脂環式炭化水素基である G^1 を有する請求項 1 に記載の硫黄含有化合物。

20

【請求項 4】

一般式 (II) で表されるジチオール化合物が、ノルボルナン基を有する $\text{C}_7 \sim \text{C}_{35}$ の、硫黄および / または酸素原子を含んでも良い脂環式炭化水素基である G^1 を有する請求項 1 に記載の硫黄含有化合物。

【請求項 5】

一般式 (II) で表されるジチオール化合物が、アダマンタン基を有する $\text{C}_{10} \sim \text{C}_{35}$ の、脂環式炭化水素基である G^1 を有する請求項 1 に記載の硫黄含有化合物。

【請求項 6】

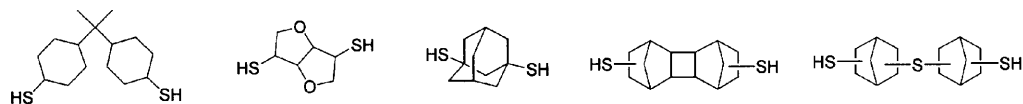
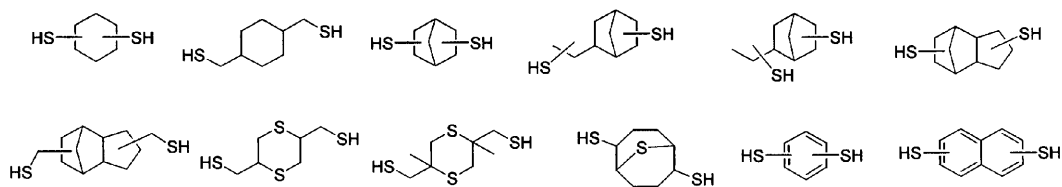
一般式 (II) で表されるジチオール化合物が、 $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ 、 $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ 、 $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ 、 $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ 、 $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ 、 $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ および $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ の中から選ばれる少なくとも一種である請求項 1 に記載の硫黄含有化合物。

30

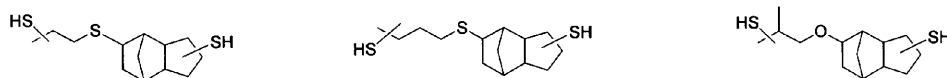
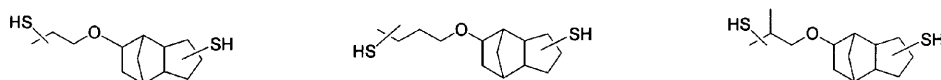
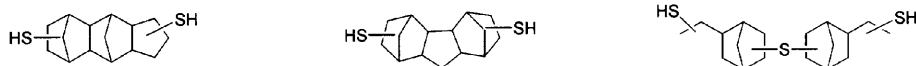
【請求項 7】

一般式 (II) で表されるジチオール化合物が、下記のジチオール化合物の中から選ばれる少なくとも一種である請求項 1 に記載の硫黄含有化合物。

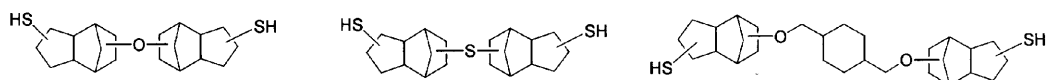
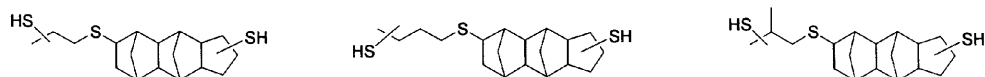
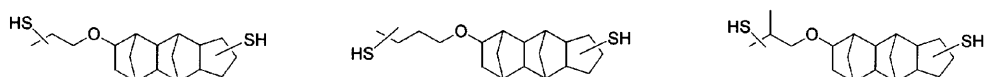
【化 1】



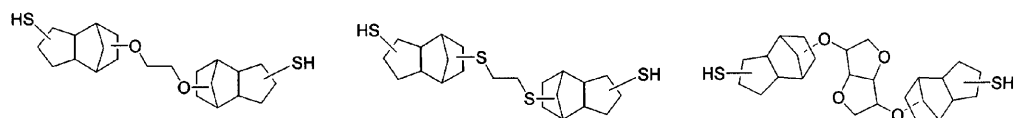
10



20



30



【請求項 8】

繰り返し単位中のジチオール化合物の残基に由来する構造単位とジエン化合物の残基に由来する構造単位とのモル比が、1 : 0.5 ~ 0.5 : 1である請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の硫黄含有化合物。

40

【請求項 9】

G²” が、炭素-炭素二重結合を二つ以上有し、酸素、窒素、硫黄または珪素のうち少なくとも一つの原子を含んでも良い、アクリレート基を有する脂肪族もしくは脂環式炭化水素化合物；酸素、窒素、硫黄または珪素のうち少なくとも一つの原子を含んでも良い、メタクリレート基を有する脂肪族もしくは脂環式炭化水素化合物；酸素、窒素、硫黄または珪素のうち少なくとも一つの原子を含んでも良い、アリル基を有する脂肪族もしくは脂環式炭化水素化合物；および酸素、窒素、硫黄または珪素のうち少なくとも一つの原子を含んでも良い、ビニル基を有する脂肪族もしくは脂環式炭化水素化合物；の中から選ばれる少なくとも一種である請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の硫黄含有化合物。

【請求項 10】

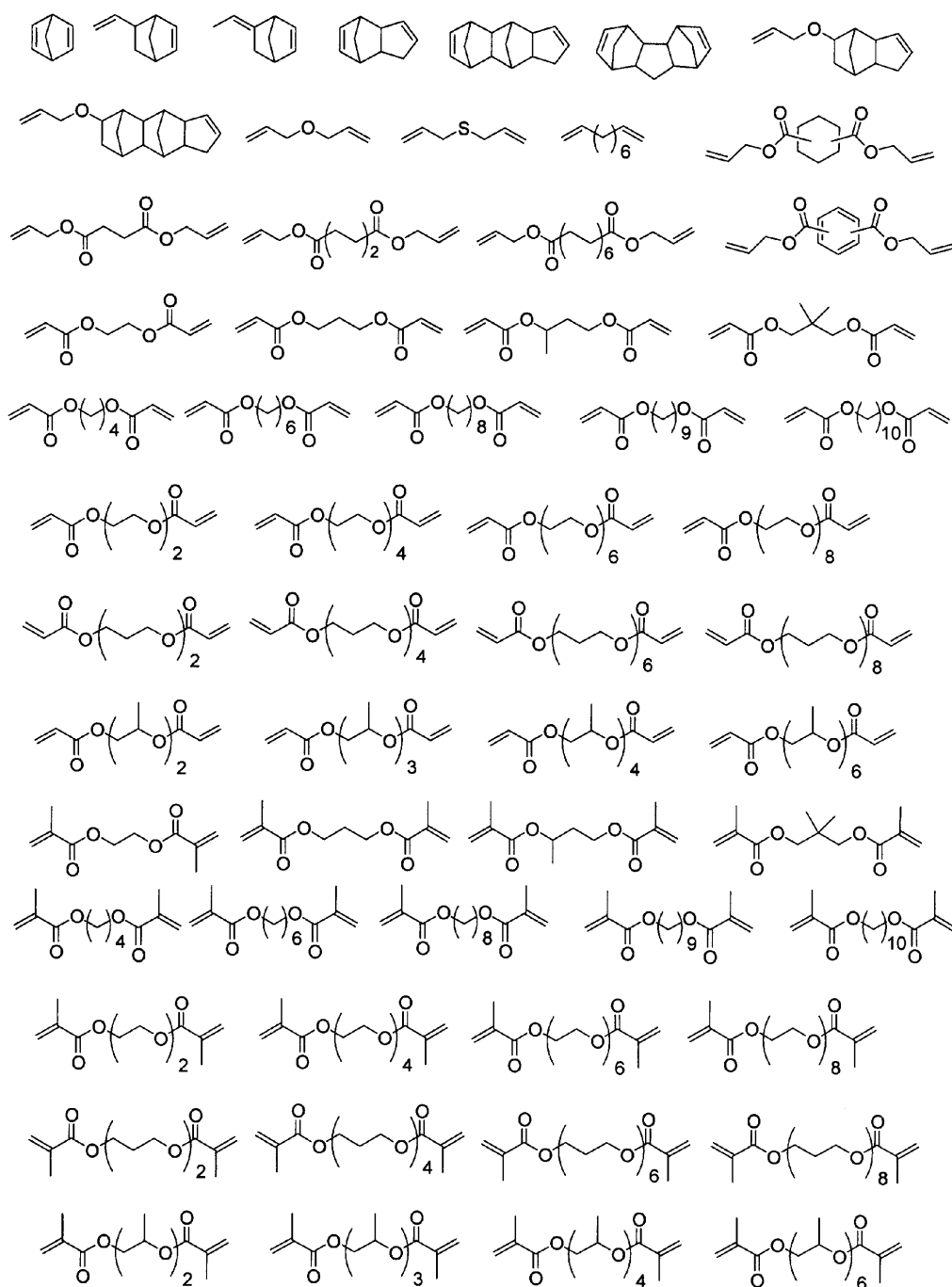
50

G²”が、ノルボルナジエン化合物、エチリデンノルボルネン、ビニルノルボルネン、ジシクロペンタジエン化合物もしくはトリシクロペンタジエン化合物の中から選ばれる少なくとも一種である請求項1～9のいずれか1項に記載の硫黄含有化合物。

【請求項11】

G²”が、下記のジエン化合物の中から選ばれる少なくとも一種である請求項1～10のいずれか1項に記載の硫黄含有化合物。

【化2】

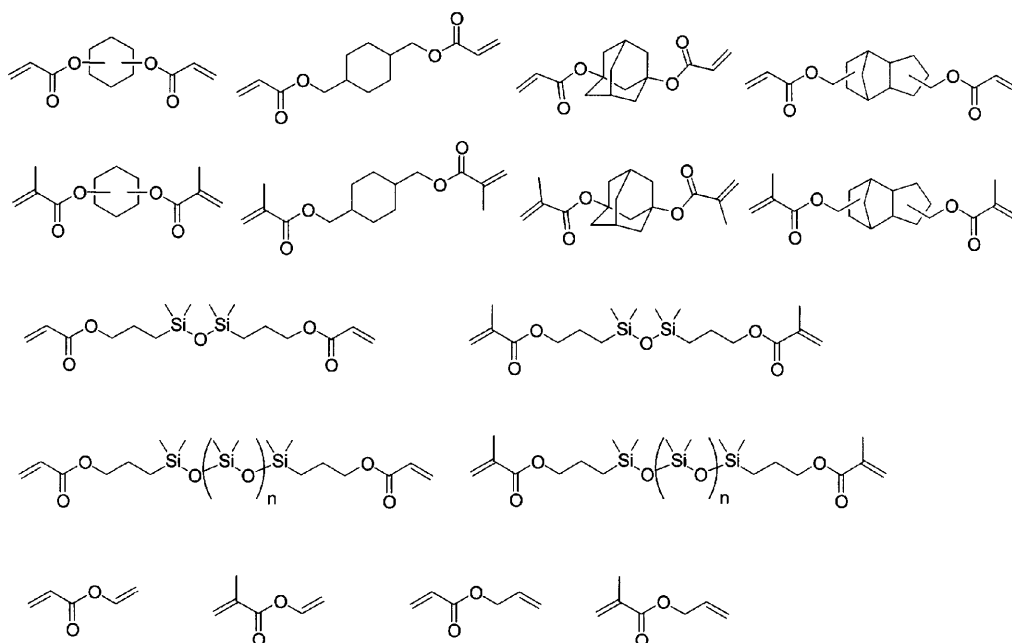


10

20

30

40



10

【請求項 12】

20

一般式(II)で表されるジチオール化合物と一般式(III)で表されるジエン化合物との反応生成物が、下記一般式(I)で表される構造のチオコオリゴマーである請求項1～11のいずれか1項に記載の硫黄含有化合物



(式中、XおよびX'はそれぞれ独立に-Hまたは-G^{2'}を表す。G¹は、硫黄および/または酸素原子を含んでも良い脂肪族もしくは脂環式炭化水素基、置換されても良い芳香族基または縮合多環式芳香族基である。G²とG^{2'}はG^{2''}由来の反応基であり、G²はG^{2''}の炭素-炭素二重結合が二つ反応したものであり、G^{2'}はG^{2''}の炭素-炭素二重結合が一つ反応したものであり、G^{2''}は炭素-炭素二重結合を二つ以上有し、酸素、窒素、硫黄または珪素のうち、少なくとも一つの原子を含んでも良い脂肪族もしくは脂環式炭化水素化合物、置換されても良い芳香族もしくは縮合多環式芳香族炭化水素化合物である。nは1～200の整数である)。

30

【請求項 13】

nが1～20の整数である請求項12に記載の硫黄含有化合物。

【請求項 14】

一般式(II)で表されるジチオール化合物を含有する請求項1～13のいずれか1項に記載の硫黄含有化合物。

【請求項 15】

一般式(II)で表されるジチオール化合物と一般式(III)で表されるジエン化合物とを反応させることを特徴とする請求項1～14のいずれか1項に記載の硫黄含有化合物の製造方法。

40

【請求項 16】

ジチオール化合物とジエン化合物とのモル比が1:0.5～0.5:1である請求項15に記載の硫黄含有化合物の製造方法。

【請求項 17】

請求項1～14のいずれか1項に記載の硫黄含有化合物の中から選ばれる少なくとも一種を構成成分とする含硫黄重合体。

【請求項 18】

請求項1～14のいずれか1項に記載の硫黄含有化合物の中から選ばれる少なくとも一種と、ポリイソシアナート化合物、ポリイソチオシアナート化合物およびイソシアナート基

50

を有するイソチオシアネート化合物から選ばれる少なくとも一種の化合物との重合生成物である請求項 17 に記載の含硫黄重合体。

【請求項 19】

請求項 1 ～ 14 のいずれか 1 項に記載の硫黄含有化合物の中から選ばれる少なくとも一種と、二価フェノールまたは末端にこれら硫黄含有化合物と反応する官能基を有するポリカーボネートオリゴマーとを反応させて得られるポリチオカーボネートである請求項 17 に記載の含硫黄重合体。

【請求項 20】

請求項 17 ～ 19 のいずれか 1 項に記載の含硫黄重合体を含有する光学材料。

10

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、ジチオール化合物を構成成分の一つとし、高屈折率、高アッペ数で、透明性に優れ、かつ耐熱性等に優れた含硫黄重合体を与える硫黄含有化合物、その製造方法および該硫黄含有化合物の少なくとも一種を構成成分の一つとする、前記の好ましい性質を有する含硫黄重合体および該含硫黄重合体を含有する光学材料に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、脂環式スルフィドである 1, 4 - ジチアン環を有するポリチオール化合物および該ポリチオール化合物と、一分子内に二つ以上のビニル基を有する化合物、一分子内に二つ以上のイソ（チオ）シアネート基を有する化合物および一分子内に一つ以上のビニル基と一つ以上のイソ（チオ）シアネート基を有する化合物のうちの少なくとも一種とを反応させた重合体、該重合体を使用する光学材料が知られている（たとえば、特許文献 1 および非特許文献 1 参照）。しかしながら、上記ポリチオール化合物を原料とする光学材料は、屈折率の高いものの、アッペ数、耐熱性等の点で必ずしも充分といえるものではない。

30

【0003】

【特許文献 1】特開平 03 - 236386 号公報

【非特許文献 1】ジャーナル オブ アプライド ポリマー サイエンス, 68 巻、p 1791 - 1799 (1998)

【発明の開示】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたもので、高屈折率、高アッペ数で、透明性に優れ、かつ耐熱性等に優れた含硫黄重合体を与える、ジチオール化合物とジエン化合物との反応生成物である硫黄含有化合物、その製造方法および該硫黄含有化合物の少なくとも一種を構成成分の一つとする、前記の好ましい性質を有する含硫黄重合体および該重合体を含有する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】

【0005】

本発明者は、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、特定のジチオール化合

50

物と特定のジエン化合物との反応生成物であって、該ジチオール化合物の残基に由来する構造単位と該ジエン化合物の残基に由来する構造単位とからなる繰り返し単位を有する硫黄含有化合物が、含硫黄重合体の原料として前記目的に適合しうることで、そして該硫黄含有化合物の少なくとも一種を構成成分の一つとする含硫黄重合体および該含硫黄重合体を含有する光学材料が、高屈折率、高アッペ数で、透明性に優れ、かつ耐熱性等に優れた材料になることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成した。

【 0 0 0 6 】

本発明は以下から構成される。

(1) 下記一般式 (II) で表されるジチオール化合物と一般式 (III) で表されるジエン化合物との反応生成物であって、該ジチオール化合物の残基に由来する構造単位と該ジエン化合物の残基に由来する構造単位とからなる繰り返し単位を有する、アッペ数 (d) 4 0 以上の硫黄含有化合物。



(G^1 は、硫黄および / または酸素原子含んでも良い脂肪族もしくは脂環式炭化水素基、置換されても良い芳香族基または縮合多環式芳香族基である。 $\text{G}^2 \text{ "}$ は、炭素 炭素二重結合を二つ以上有し、酸素、窒素、硫黄または珪素のうち少なくとも一つの原子を含んでも良い脂肪族もしくは脂環式炭化水素化合物、置換されても良い芳香族もしくは縮合多環式芳香族炭化水素化合物である) 。

(2) 一般式 (II) で表されるジチオール化合物が、硫黄および / または酸素原子を含んでも良い脂環式炭化水素基である G^1 を有するジチオール化合物である上記 (1) に記載の硫黄含有化合物。

(3) 一般式 (II) で表されるジチオール化合物が、シクロヘキサン基を有する $\text{C}_6 \sim \text{C}_{35}$ の、硫黄および / または酸素原子を含んでも良い脂環式炭化水素基である G^1 を有するジチオール化合物である上記 (1) に記載の硫黄含有化合物。

(4) 一般式 (II) で表されるジチオール化合物が、ノルボルナン基を有する $\text{C}_7 \sim \text{C}_{35}$ の、硫黄および / または酸素原子を含んでも良い脂環式炭化水素基である G^1 を有するジチオール化合物である上記 (1) に記載の硫黄含有化合物。

(5) 一般式 (II) で表されるジチオール化合物が、アダマンタン基を有する $\text{C}_{10} \sim \text{C}_{35}$ の、脂環式炭化水素基である G^1 を有するジチオール化合物である上記 (1) に記載の硫黄含有化合物。

(6) 一般式 (II) で表されるジチオール化合物が、 $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ 、 $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ 、 $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ 、 $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ 、 $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ 、 $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ および $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ の中から選ばれる少なくとも一種である上記 (1) に記載の硫黄含有化合物。

(7) 一般式 (II) で表されるジチオール化合物が、下記のジチオール化合物の中から選ばれる少なくとも一種である上記 (1) に記載の硫黄含有化合物。

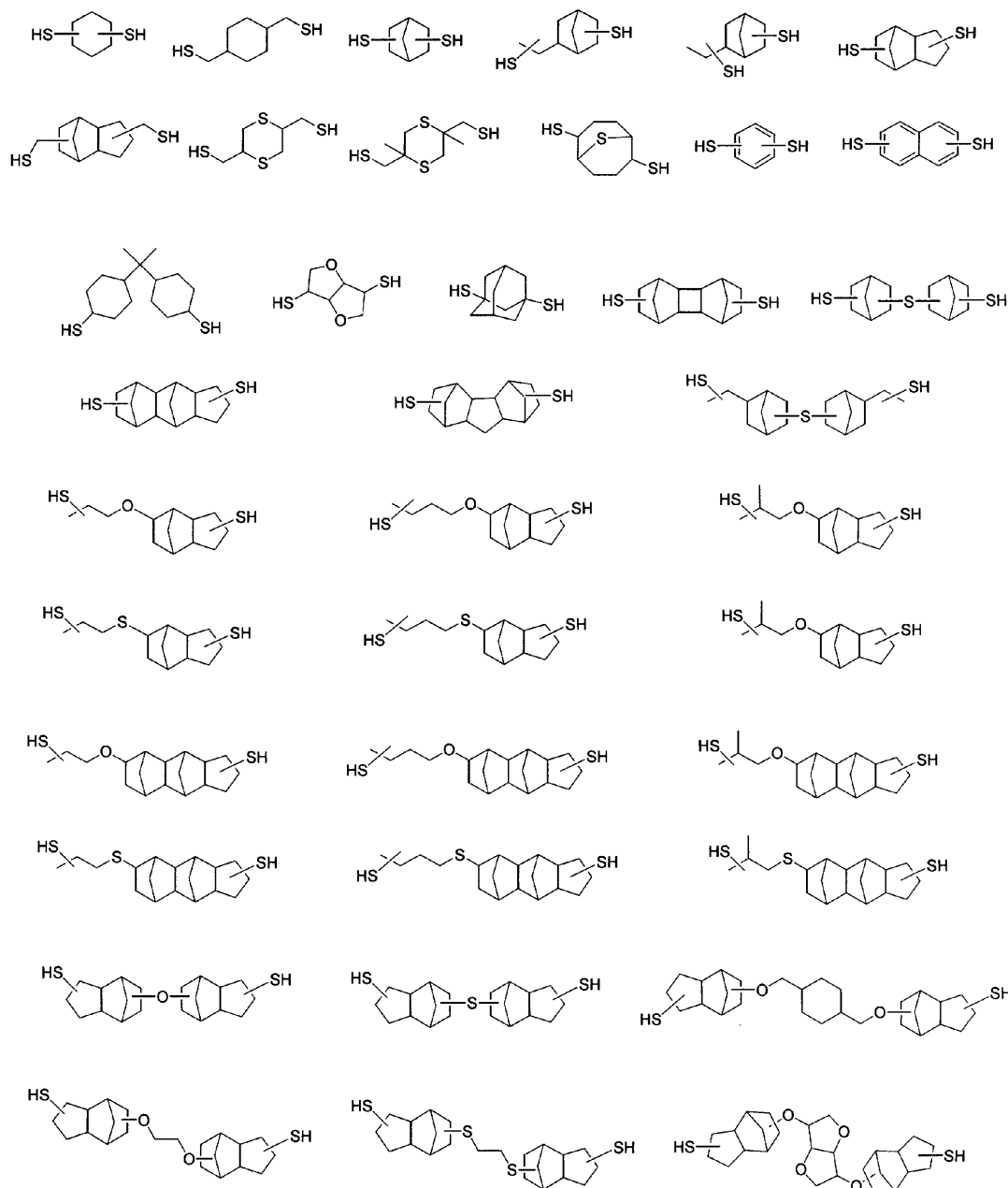
【 0 0 0 7 】

10

20

30

【化 3】



10

20

30

【0008】

(8) 繰り返し単位中のジチオール化合物の残基に由来する構造単位とジエン化合物の残基に由来する構造単位とのモル比が、1 : 0.5 ~ 0.5 : 1である上記(1) ~ (7)のいずれかに記載の硫黄含有化合物。

40

【0009】

(9) G^2 が、炭素 炭素二重結合を二つ以上有し、酸素、窒素、硫黄または珪素のうち少なくとも一つの原子を含んでも良い、アクリレート基を有する脂肪族もしくは脂環式炭化水素化合物；酸素、窒素、硫黄または珪素のうち少なくとも一つの原子を含んでも良い、メタクリレート基を有する脂肪族もしくは脂環式炭化水素化合物；酸素、窒素、硫黄または珪素のうち少なくとも一つの原子を含んでも良い、アリル基を有する脂肪族もしくは脂環式炭化水素化合物；および酸素、窒素、硫黄または珪素のうち少なくとも一つの原子を含んでも良い、ビニル基を有する脂肪族もしくは脂環式炭化水素化合物；の中から選ばれる少なくとも一つである上記(1) ~ (8)のいずれかに記載の硫黄含有化合物。

(10) G^2 が、ノルボルナジエン化合物、エチリデンノルボルネン、ビニルノルボル

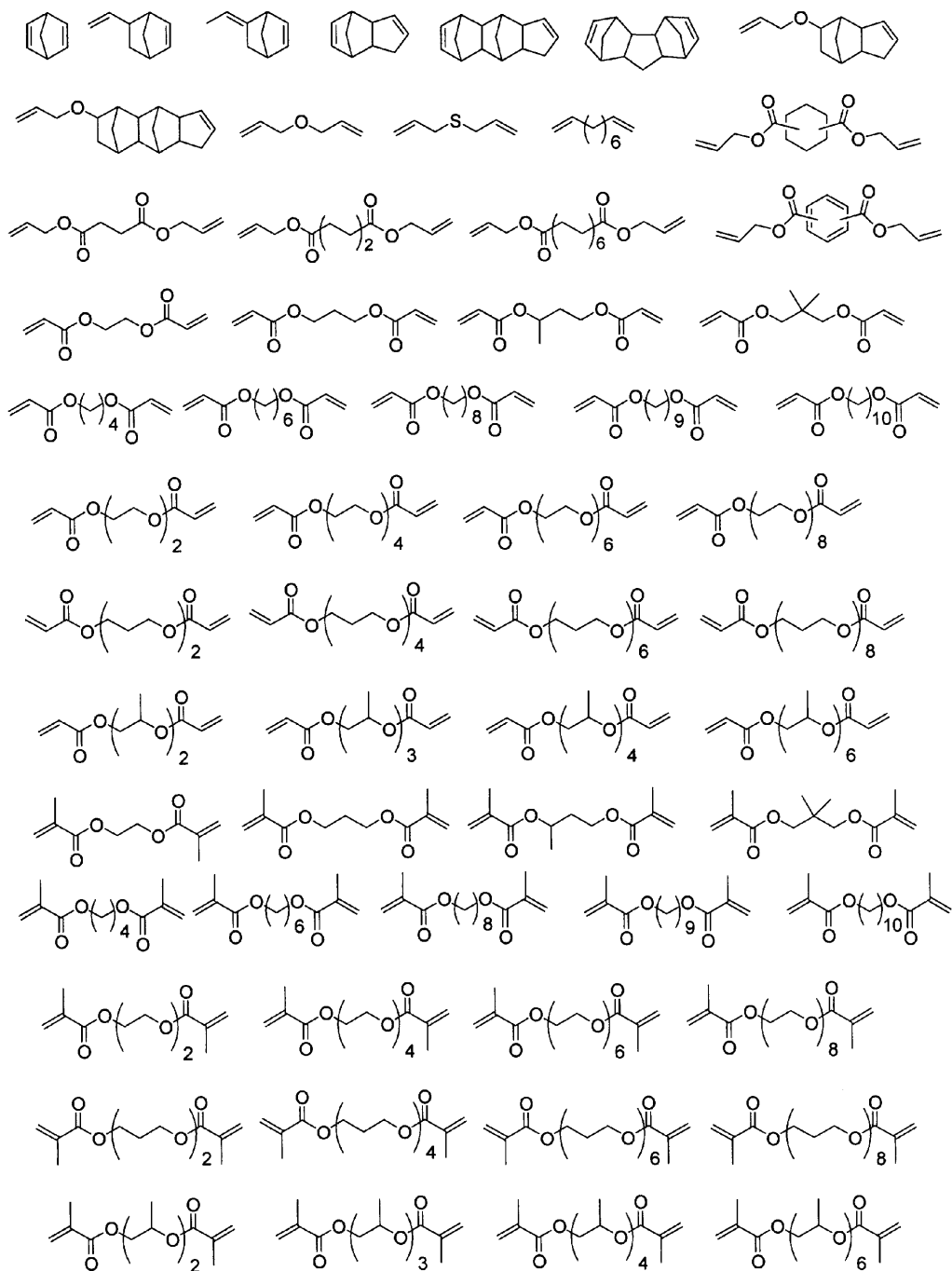
50

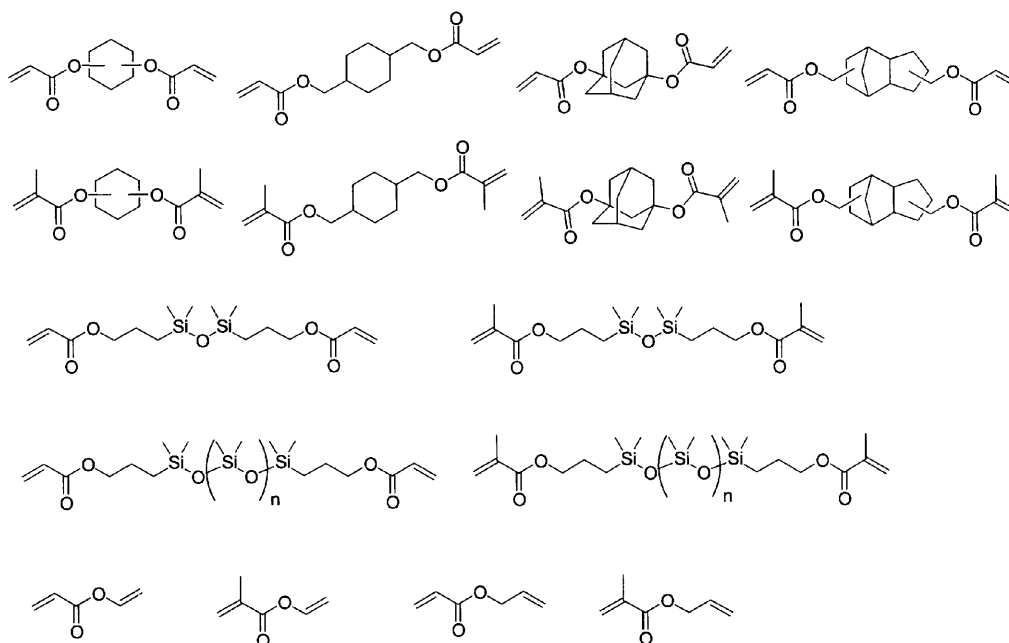
ネン、ジシクロペンタジエン化合物もしくはトリシクロペンタジエン化合物の中から選ばれる少なくとも一つである上記(1)~(9)のいずれかに記載の硫黄含有化合物。

(11) G^2 が、下記に示されるジエン化合物の中から選ばれる少なくとも一種である上記(1)~(10)のいずれかに記載の硫黄含有化合物。

【0010】

【化4】





10

【 0 0 1 1 】

20

(1 2) 一般式 (II) で表されるジチオール化合物と一般式 (III) で表されるジエン化合物との反応生成物が、下記一般式 (I) で表される構造のチオコオリゴマーである上記 (1) ~ (1 1) のいずれかに記載の硫黄含有化合物。



(式中、X および X' はそれぞれ独立に - H または - G^{2'} を表す。G¹ は、硫黄および / または酸素原子を含んでも良い脂肪族もしくは脂環式炭化水素基、置換されても良い芳香族基または縮合多環式芳香族基である。G² と G^{2'} は G^{2''} 由来の反応基であり、G² は G^{2''} の炭素 - 炭素二重結合が二つ反応したものであり、G^{2'} は G^{2''} の炭素 - 炭素二重結合が一つ反応したものであり、G^{2''} は炭素 - 炭素二重結合を二つ以上有し、酸素、窒素、硫黄または珪素のうち、少なくとも一つの原子を含んでも良い脂肪族もしくは脂環式炭化水素化合物、置換されても良い芳香族もしくは縮合多環式芳香族炭化水素化合物である。n は 1 ~ 2 0 0 の整数である) 。

30

(1 3) n が 1 ~ 2 0 の整数である上記 (1 2) に記載の硫黄含有化合物。

(1 4) 一般式 (II) で表されるジチオール化合物を含有する上記 (1) ~ (1 3) のいずれかに記載の硫黄含有化合物。

【 0 0 1 2 】

(1 5) 一般式 (II) で表されるジチオール化合物と一般式 (III) で表されるジエン化合物とを反応させることを特徴とする上記 (1) ~ (1 4) のいずれかに記載の硫黄含有化合物の製造方法。

(1 6) ジチオール化合物とジエン化合物とのモル比が 1 : 0 . 5 ~ 0 . 5 : 1 である上記 (1 5) に記載の硫黄含有化合物の製造方法。

40

【 0 0 1 3 】

(1 7) 上記 (1) ~ (1 4) のいずれかに記載の硫黄含有化合物の中から選ばれる少なくとも一種を構成成分とする含硫黄重合体。

(1 8) 上記 (1) ~ (1 4) のいずれかに記載の硫黄含有化合物の中から選ばれる少なくとも一種と、ポリイソシアナート化合物、ポリイソチオシアナート化合物およびイソシアナート基を有するイソチオシアナート化合物から選ばれる少なくとも一種の化合物との重合生成物である上記 (1 7) に記載の含硫黄重合体。

(1 9) 上記 (1) ~ (1 4) のいずれかに記載の硫黄含有化合物の中から選ばれる少なくとも一種と、二価フェノールまたは末端にこれら硫黄含有化合物と反応する官能基を有

50

するポリカーボネートオリゴマーとを反応させて得られるポリチオカーボネートである上記(17)に記載の含硫黄重合体。

(20) 上記(17)～(19)のいずれかに記載の含硫黄重合体を含有する光学材料。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、高屈折率、高アッペ数で、透明性に優れ、かつ耐熱性等に優れた含硫黄重合体を与える、ジチオール化合物とジエン化合物との反応生成物である硫黄含有化合物、その製造方法および該硫黄含有化合物の少なくとも一種を構成成分の一つとする、高屈折率、高アッペ数で、透明性に優れ、かつ耐熱性等に優れた含硫黄重合体および該重合体を含有する光学材料を提供することができる。該硫黄含有化合物は、前記含硫黄重合体用原料の外、ポリカーボネート樹脂用原料、ポリウレタン樹脂用原料、エポキシ硬化剤、接着剤、塗料硬化剤、合成樹脂の加硫剤、メタクリレート樹脂、アクリレート樹脂、エポキシ樹脂の中間体等の多種多様な用途で使われている原料として有用である。また、該含硫黄重合体は、特に高屈折率・高アッペ数を有する眼鏡レンズ、視力矯正用眼鏡レンズ、カメラレンズ、ピックアップレンズなどに代表されるプラスチック光学レンズ、情報記録用光ディスク基板、液晶セル用プラスチック基板、プリズム、光ファイバー、光導波路などの各種光学部品に好適に使用することができる。

10

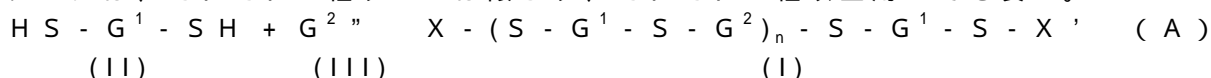
【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

以下、本発明を詳細に説明する。

20

本発明の硫黄含有化合物は、例えば、下記スキーム(A)に示したように、ジチオール化合物(II)とジエン化合物(III)とを反応させることにより得られる。該ジチオールと該ジエンは、それぞれ1種ずつとは限らず、それぞれ1種以上用いても良い。



(式中、XおよびX'はそれぞれ独立に-Hまたは-G²'を表す。G¹は、硫黄および/または酸素原子を含んでも良い脂肪族もしくは脂環式炭化水素基、置換されても良い芳香族基または縮合多環式芳香族基である。G²とG²'はG²''由来の反応基であり、G²はG²''の炭素-炭素二重結合が二つ反応したものであり、G²'はG²''の炭素-炭素二重結合が一つ反応したものであり、G²''は炭素-炭素二重結合を二つ以上有し、酸素、窒素、硫黄または珪素のうち、少なくとも一つの原子を含んでも良い脂肪族もしくは脂環式炭化水素化合物、置換されても良い芳香族もしくは縮合多環式芳香族炭化水素化合物である。nは1～200の整数である)。

30

【0016】

該反応は、ジチオール(II)とジエン(III)を混合するだけで進行することもあるが、用いるジエン(III)の種類によって、加熱、光照射、触媒が必要である。加熱する場合、温度としては、0 から200 が好ましい。用いる触媒としては、重合させるジエン(III)の反応基の種類にもよるが、アミン類(例えば、エチルアミン、アミノエタノール、トリエチルアミン、トリブチルアミン、N,N-ジエチルアミノエタノール、トリエタノールアミン、ピリジン、モルホリン、イミダゾール、アニリン、エチレンジアミンなど)；アゾ系ラジカル開始剤(例えば、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)(ADVN)、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオン酸メチル)、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)(AMBN)、2,2'-アゾビス(2,4'-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル)(V-70)、4,4'-アゾビス(4-シアノペンタン酸)(ACVA)；過酸化物系ラジカル開始剤(例えば、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、メチルエチルケトンパーオキシド、過酸化水素水、空気、酸素、オゾン)；ホスフィン類(例えば、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリプロピルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン)；ルイス

40

50

酸（例えば、塩化アルミ、塩化亜鉛、塩化鉄、塩化チタン、ジメチル錫ジクロリド、ジメチル錫オキシド、テトラクロロ錫、モノブチル錫トリクロリド、ジブチル錫ジクロリド、トリブチル錫クロリド、テトラブチル錫、ジブチル錫オキシド、ジブチル錫ジウレート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫オクタノエート、ステアリン酸錫、テトライソプロポキシチタン、テトラブトキシチタン、トリエチルボラン、9 - ボラビシクロ[3.3.1]ノナン（9-BBN）、三フッ化ホウ素）；が挙げられる。

【0017】

反応溶媒は、用いても用いなくても良いが、用いる場合は、炭化水素類（例えば、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン）；芳香族類（例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン）；ハロゲン化炭化水素類（例えば、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、四塩化炭素）；ケトン類（例えば、アセトン、メチルエチルケトン、イソプロピルケトン、イソホロン）；エステル類（例えば、酢酸エチル、酢酸メチル）；エーテル類（例えば、ジエチルエーテル、tert ブチルメチルエーテル、モノグリム、テトラヒドロフラン、ジオキサン）；水；アルコール類（例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、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）；および非プロトン性極性溶媒（例えば、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、N, N - ジメチルホルムアミド、N - メチルピロリドン）等；が挙げられる。

【0018】

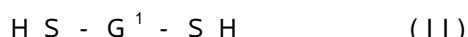
反応温度は、用いるジチオールやジエンの種類、ジチオールとジエンとの反応モル比、反応溶媒の種類や使用量、用いる触媒の種類や使用量によって異なり、一概に定まらない。実際には、例えば、触媒に塩基を用い、無溶媒の場合は、ジチオールとジエンの混合物が溶解し、攪拌できる温度が好ましく、室温から150℃が好ましい。また、触媒に塩基を用い、かつ溶媒を用いるときは、溶媒の室温から溶媒の還流温度が好ましい。触媒にラジカル開始剤を用い、無溶媒の場合、ジチオールとジエンの混合物が溶解し、攪拌できる温度や、ラジカル開始剤の10時間半減期の温度付近で反応させることが好ましい。触媒にラジカル開始剤および溶媒を用いる場合、室温から溶媒の還流する温度や用いるラジカル開始剤の10時間半減期の温度付近が好ましい。反応に光照射をするときは、0℃から溶媒の沸点までが好ましい。

生成したオリゴマーは、2量体、3量体、4量体、それ以上の多量体の少なくとも1種類を含有し、未反応の原料を含んでも良いオリゴマーおよびオリゴマー混合物である。通常、反応生成物には、未反応の原料および数種類のオリゴマーが含まれている。

本発明において、無溶媒で反応を行った場合、そのまま光学材料用の重合体原料に用いることができる。また、溶媒を用いて反応を行った場合、反応後溶媒を留去させ、光学材料の重合体原料として用いることもできる。また、樹脂の製造時に用いる溶媒を用いて反応させた場合は、そのまま重合体原料として用いることができる。必要に応じて、オリゴマーを単離精製または、必要なオリゴマー成分を取り出し、重合体原料に用いても良い。

【0019】

本発明においては、ジチオール化合物として、下記一般式(II)で表されるものが用いられる。



（ G^1 は、硫黄および/または酸素原子含んでも良い脂肪族もしくは脂環式炭化水素基、置換されても良い芳香族基または縮合多環式芳香族基である）。

前記一般式(II)で表されるジチオール化合物の好ましいものとしては、 G^1 が脂肪族基または脂環式炭化水素基であるものが挙げられる。 G^1 が脂肪族基であるジチオール化合物の具体例としては、 $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ 、 $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ 、 $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ 、 $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ 、 $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ 、 $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ および $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ などを好ましく挙げるができる。 G^1 が脂環式炭化水素基である場合には、シクロヘキサン基を有する $\text{C}_6 \sim \text{C}_{35}$ の、硫黄および/または酸素原子を含んでも良い脂環式炭化水

10

20

30

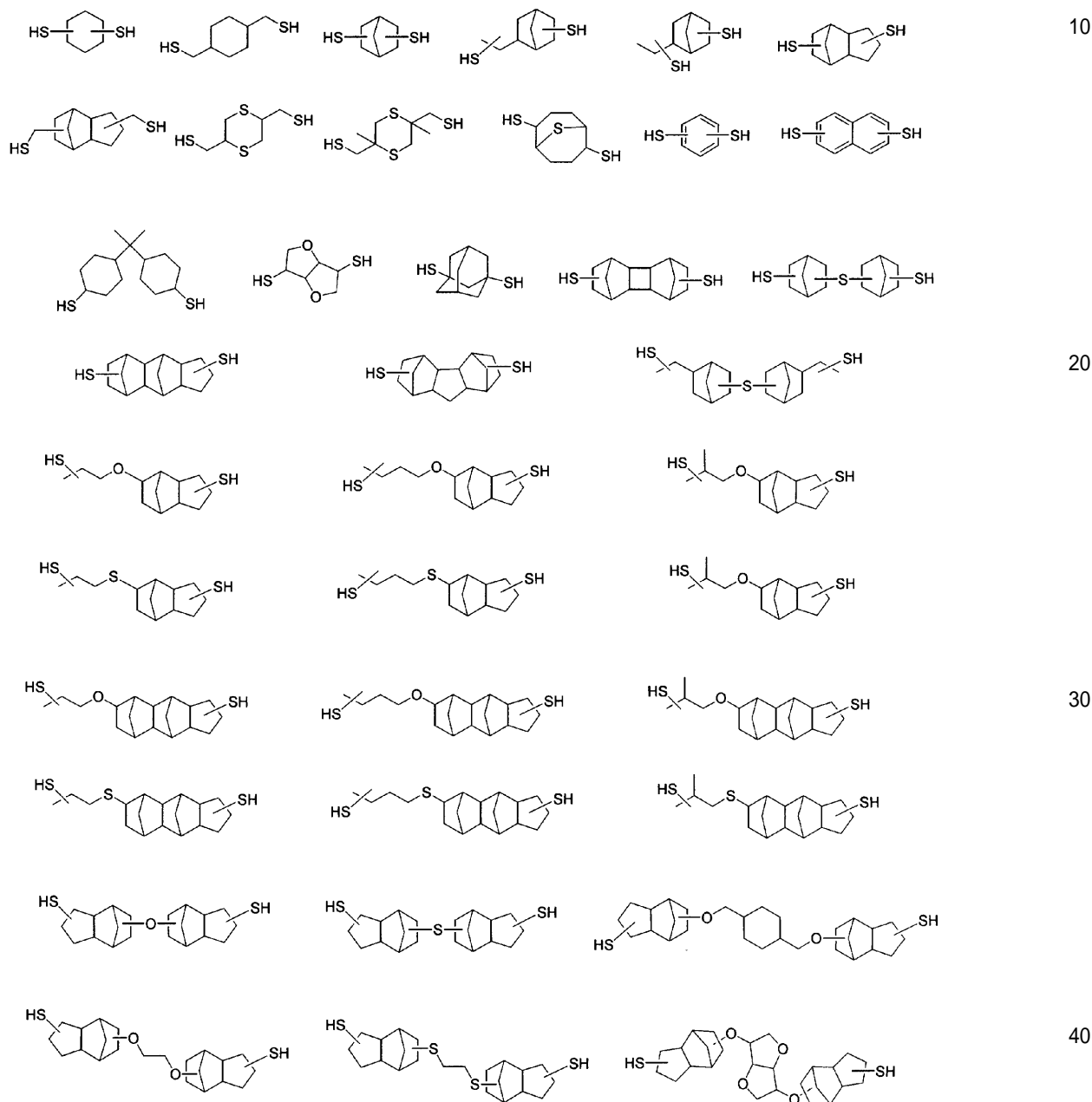
40

50

素基であるジチオール化合物；ノルボルナン基を有する $C_7 \sim C_{35}$ の、硫黄および/または酸素原子を含んでも良い脂環式炭化水素基であるジチオール化合物；アダマンタン基を有する $C_{10} \sim C_{35}$ の、脂環式炭化水素基であるジチオール化合物；等を挙げることができる。これらの中で下記化5に示されるジチオール化合物が好ましく挙げられる。本発明ではこれらのジチオール化合物は一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いても良い。

【0020】

【化5】



【0021】

本発明においては、ジエン化合物として、下記一般式(III)で表されるものが用いられる。

$G^{2''}$ (III)

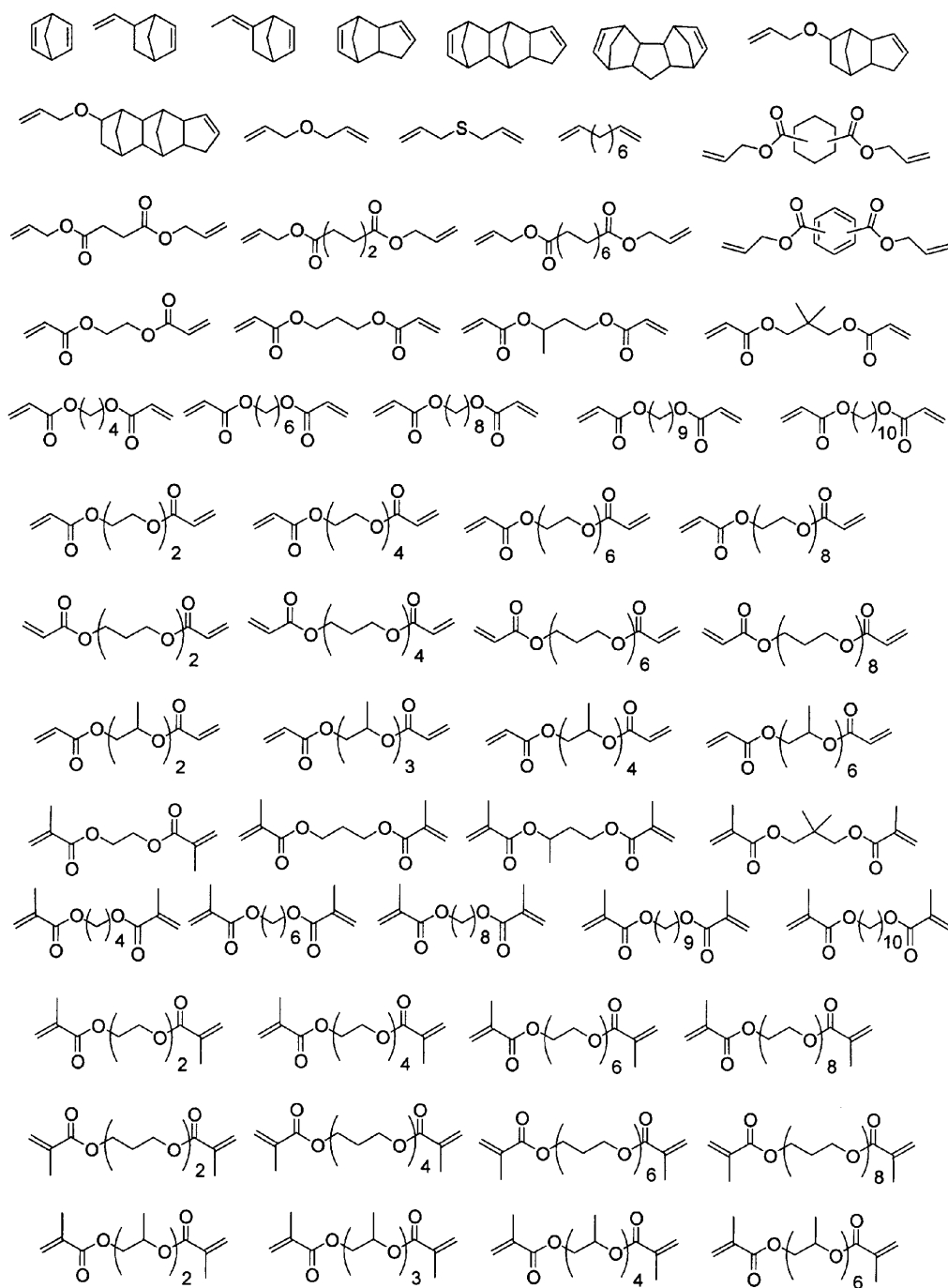
($G^{2''}$ は、炭素 炭素二重結合を二つ以上有し、酸素、窒素、硫黄または珪素のうち少なくとも一つの原子を含んでも良い脂肪族もしくは脂環式炭化水素化合物、置換されても良い芳香族もしくは縮合多環式芳香族炭化水素化合物である)。

この G² で表されるジエン化合物としては、炭素 炭素二重結合を二つ以上有し、酸素、窒素、硫黄または珪素のうち少なくとも一つの原子を含んでも良いアクリレート基を有する脂肪族もしくは脂環式炭化水素化合物；酸素、窒素、硫黄または珪素のうち少なくとも一つの原子を含んでも良い、メタクリレート基を有する脂肪族もしくは脂環式炭化水素化合物；酸素、窒素、硫黄または珪素のうち少なくとも一つの原子を含んでも良い、アリル基を有する脂肪族もしくは脂環式炭化水素化合物；および酸素、窒素、硫黄または珪素のうち少なくとも一つの原子を含んでも良い、ビニル基を有する脂肪族もしくは脂環式炭化水素化合物；の中から選ばれる少なくとも一つのジエン化合物を好ましく挙げることができ、具体的には、下記化 6 に示されるジエン化合物の中から選ばれる少なくとも一種を例示することができる。また、U A - N D P、U A - 1 6 0 T M、U A - 1 2 2 P（以上、新中村化学工業株式会社製）、B Y 1 6 - 1 5 2 D、B Y 1 6 - 1 5 2 B（以上、東レダウコーニング・シリコン株式会社製）などを用いることができる。

10

【 0 0 2 2 】

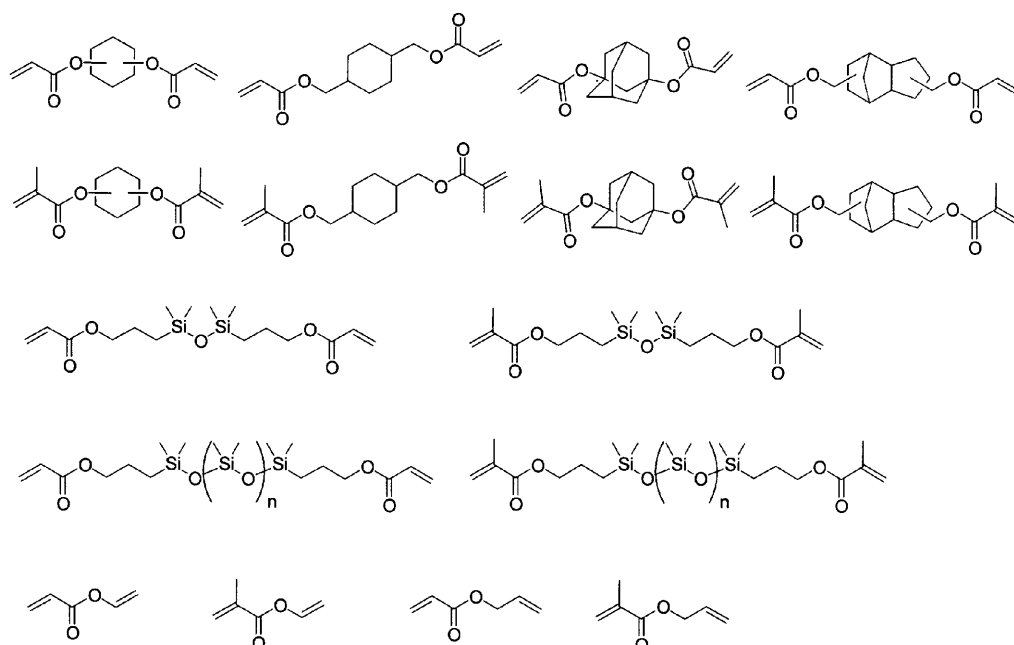
【化 6】



10

20

30

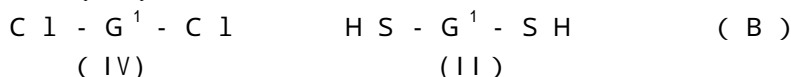


10

【 0 0 2 3 】

20

上記一般式 (II) で表されるジチオール化合物は、例えば下記スキーム (B)



(式中、 G^1 は上記と同様である。)

で示されるように、ハロゲン化物 (IV) にメルカプト化剤を反応させることにより合成することができる。上記スキーム (B) による代表的な合成方法としては、例えば、以下の (1) ~ (5) の方法が挙げられる。

(1) ハロゲン化物 (IV) とチオ尿素とを反応させてイソチウロニウム塩を合成し、このイソチウロニウム塩を加水分解することにより、ジチオール化合物を合成する方法。

(2) ハロゲン化物 (IV) と、水硫化アルカリ金属塩とを反応させることにより、ジチオール化合物を合成する方法。

30

(3) ハロゲン化物 (IV) と O - アルキルジチオ炭酸アルカリ金属塩とを反応させて、O - アルキルジチオ炭酸エステルを合成し、この O - アルキルジチオ炭酸エステルをアルカリ金属塩で加水分解することにより、ジチオール化合物を合成する方法。

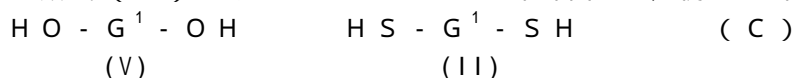
(4) ハロゲン化物 (IV) とチオ硫酸ナトリウムと反応させてブンテ (Bunte) 塩を合成し、このブンテ塩を酸で加水分解することにより、ジチオール化合物を合成する方法。

(5) ハロゲン化物 (IV) とチオカルボン酸アルカリ金属塩とを反応させてチオカルボン酸エステルを合成し、このチオカルボン酸エステルを塩基で加水分解することにより、ジチオール化合物を合成する方法。

40

【 0 0 2 4 】

上記一般式 (II) で表されるジチオール化合物は、例えば下記スキーム C



に示されるように、ヒドロキシ化合物 (V) にメルカプト化剤を反応させることによって合成することができる。上記スキーム (C) による代表的な合成方法としては、例えば、ヒドロキシ化合物 (V) を臭酸または塩酸の存在下、チオ尿素と反応させてイソチウロニウム塩とした後、加水分解することにより、ジチオール化合物を合成する方法が挙げられる。

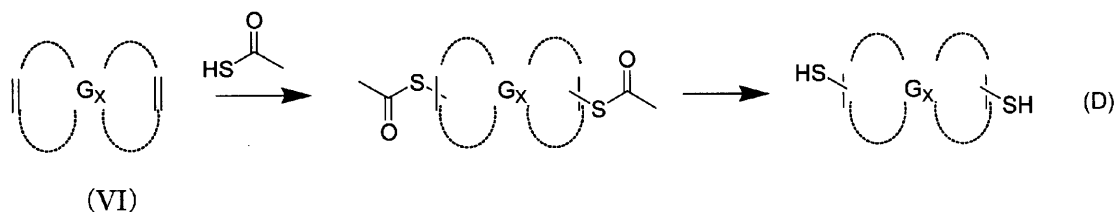
【 0 0 2 5 】

50

脂環式ジチオール化合物は、例えば、スキーム D に示されるように、対応する脂環式ジエン化合物 (VI) にメルカプト化剤を反応させ、アルカリ金属塩で加水分解することにより合成することができる。下記スキーム (D) に示されるように、対応する脂環式ジエン化合物 (VI) にチオ酢酸を反応させ、アセチルチオ化合物とした後、アルカリ金属塩で加水分解することにより、ジチオール化合物を得ることができる。

【0026】

【化7】



10

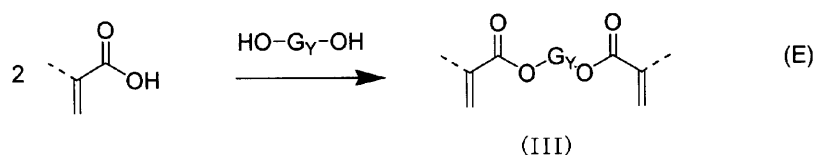
【0027】

本発明で用いる一般式 (III) で示されるジエン化合物のうち、炭素 - 炭素二重結合を二つ以上有し、酸素、窒素、硫黄または珪素のうち少なくとも1つの原子を含んでも良い、アクリレート基または、メタクリレート基を有する脂肪族もしくは脂環式炭化水素化合物は、例えば、下記スキーム (E) に示されるように、(メタ)アクリル酸と対応するジオール ($HO-G_Y-OH$) を加熱下、反応させることにより得られる。例えば、(メタ)アクリル酸とジオール ($HO-G_Y-OH$) をトルエン溶媒中、p-トルエンスルホン酸または、メタンスルホン酸を用い、生成する水をディーンシュタクトラップ等で系外に留去することによりジ(メタ)アクリレート (III) を得ることができる。

20

【0028】

【化8】



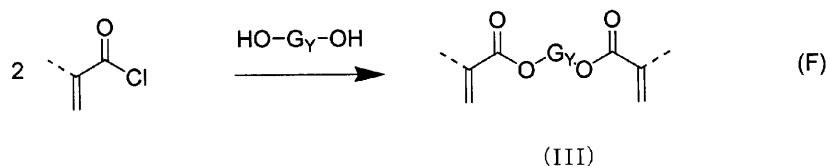
30

【0029】

また、スキーム (F) に示されるように、(メタ)アクリル酸クロリドと対応するジオール ($HO-G_Y-OH$) を塩基存在下、反応させることにより得られる。例えば、(メタ)アクリル酸クロリドとジオール ($HO-G_Y-OH$) をトルエン溶媒中トリエチルアミンを触媒に用い、ジ(メタ)アクリレート (III) を得ることができる。

【0030】

【化9】



40

【0031】

本発明の含硫黄重合体としては、本発明の硫黄含有化合物を原料とする重合体であれば特に限定されないが、好ましくは、本発明の硫黄含有化合物の中から選ばれる少なくとも

50

一種と、ポリイソシアナート化合物、ポリイソチオシアナート化合物およびイソシアナート基を有するイソチオシアナート化合物から選ばれる少なくとも一種の化合物との重合生成物および二価フェノールまたは末端にこれら硫黄含有化合物と反応する官能基を有するポリカーボネートオリゴマーとを反応させて得られるポリチオカーボネートなどを挙げることができる。

【0032】

前記硫黄含有化合物の中から選ばれる少なくとも一種と、ポリイソシアナート化合物、ポリイソチオシアナート化合物およびイソシアナート基を有するイソチオシアナート化合物から選ばれる少なくとも一種の化合物との重合生成物において、ポリイソシアナート化合物、ポリイソチオシアナート化合物、及びイソシアナート基を有するイソチオシアナート化合物から選ばれる少なくとも一種の化合物と、硫黄含有化合物との使用割合は、 $[(\text{NCO} + \text{NCS}) / \text{SH}]$ (官能基) がモル比で、通常 $0.5 \sim 3.0$ 、好ましくは $0.5 \sim 1.5$ となる量である。

10

【0033】

該重合生成物は、通常、注型重合により得られる。具体的には、ポリイソシアナート化合物、ポリイソチオシアナート化合物、及びイソシアナート基を有するイソチオシアナート化合物から選ばれる少なくとも一種の化合物と、硫黄含有化合物とを混合し、この混合液を必要に応じて適当な方法で脱泡を行なった後、モールド中に注入し、通常、低温から高温に徐々に昇温しながら重合させることにより、得られる。

重合温度および重合時間は、モノマーの組成、添加剤の種類、使用量によっても異なるが、一般的には 20°C 程度から開始し、 120°C 程度まで $8 \sim 24$ 時間程度かけて昇温する。この際、重合後の離型性を容易にするため、モールドに公知の離型処理を施しても差し支えない。また、目的に応じて、公知の成形法におけると同様に、内部離型剤、鎖延長剤、架橋剤、光安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、油溶染料、充填剤などの種々の物質を添加しても良い。さらに、所望の反応速度に調整するために、ポリウレタンの製造において用いられる公知の反応触媒を適宜に添加することもできる。

20

【0034】

該重合生成物は、チオカルバミン酸 S -アルキルエステル系樹脂及び/またはジチオウレタン系樹脂を主材とするものであり、イソシアナート基とメルカプト基によるチオカルバミン酸 S -アルキルエステル結合及び/またはイソチオシアナート基とメルカプト基によるジチオウレタン結合を主体とするものである。含硫黄重合体の使用目的によっては、これらの結合以外にアロハネート結合、ウレア結合、チオウレア結合、ビウレット結合等を含含有しても差し支えない。例えば、チオカルバミン酸 S -アルキルエステル結合に、さらにイソシアナート基を反応させたり、ジチオウレタン結合にさらにイソチオシアナート基を反応させて架橋密度を増大させることなどが挙げられ、これらは好ましい結果を与える場合が多い。この場合には反応温度を 100°C 以上とし、イソシアナート成分及び/またはイソチオシアナート成分を多く使用する。あるいはまた、アミン等を一部併用し、ウレア結合、ビウレット結合を利用することもできる。このようにイソシアナート化合物またはイソチオシアナート化合物と反応するメルカプト化合物以外のものを使用する場合には、特に着色の点に留意する必要がある。

30

40

【0035】

ポリチオカーボネートは、上述したように、硫黄含有化合物と、二価フェノールまたは末端に硫黄含有化合物と反応する官能基を有するポリカーボネートオリゴマーとの反応により得られるものである。ポリカーボネートオリゴマーとしては、例えば塩化メチレン等の溶媒中において、公知の酸受容体の存在下、二価フェノールとホスゲン等のカーボネート前駆体との反応により、あるいは溶媒の存在下または不存在下、二価フェノールと炭酸エステル化合物等のカーボネート前駆体とのエステル交換反応などによって製造されたものを用いることができる。

二価フェノールとしては、 $2, 2$ -ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノール A)、 $\text{ビス}(4\text{-ヒドロキシフェニル})\text{メタン}$ 、 $1, 1$ -ビス(4-ヒドロキシ

50

フェニル)エタン、1,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン等のビス(4-ヒドロキシフェニル)アルカン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロデカン等のビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロアルカン、4,4'-ジヒドロキシジフェニル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)オキシド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトンなどが挙げられる。

硫黄含有化合物と上記ポリカーボネートオリゴマーとの反応における反応温度および反応時間は、モノマーの組成、添加剤の種類、使用量によっても異なるが、一般的には、0~40 で数分~数日間、好ましくは10~30 で10分~5時間程度である。必要に応じて、分子調節剤、触媒及び酸化防止剤などを添加しても良い。

上記ポリチオカーボネートにおいて、共重合組成は、1~100質量%であることが好ましい。

【0036】

本発明の含硫黄重合体は、各種添加剤を加えた含硫黄重合体組成物とすることができる。添加剤としては、離型剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、ブルーインク剤などが挙げられる。

本発明の含硫黄重合体や上記含硫黄重合体組成物は、モノマー取り扱い時の硫黄臭による不快感や、後加工時の硫黄臭による不快感が無く、物性的には極めて低分散、高屈折率、耐熱性に優れ、かつ無色透明であり、軽量で、耐候性、耐衝撃性等に優れた特徴を有しており、眼鏡レンズ、カメラレンズ等の光学素子材料やグレーティング材料、塗料、接着剤の材料として好適である。本発明の含硫黄重合体や含硫黄重合体組成物を素材とするレンズは、必要に応じ、反射防止、高硬度付与、耐摩耗性向上、耐薬品性向上、防曇性付与、あるいはファッション性付与等の改良を行うため、表面研磨、帯電防止処理、ハードコート処理、無反射コート処理、染色処理、調光処理等の物理的あるいは化学処理を施すことができる。

【実施例】

【0037】

次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

< 屈折率およびアッペ数の測定方法 >

屈折率およびアッペ数は、アッペ屈折率計(アタゴ社製)を用いて20 にて測定した。試料が樹脂の場合、縦×横×厚み=20mm×8mm×3mmの試験片を作製し、中間液として硫黄-ヨウ化メチレン溶液を用いて測定した。試料が常温で固体粉末である場合、外挿法により屈折率を求め、この屈折率からアッペ数を求める。

【0038】

実施例 1

メルカプトプロポキシ-メルカプト-オクタヒドロ-メタノ-インデン(異性体混合物)4.47g(17.3ミリモル)とノルボルナジエン化合物0.80g(8.64ミリモル)の混合物を70 で5時間攪拌し、無色透明の粘性液体を得た。

得られた粘性液体の屈折率(nd)は、1.56、アッペ数(d)は、51であった。

実施例 2

メルカプトプロポキシ-メルカプト-オクタヒドロ-メタノ-インデン(異性体混合物)4.47g(17.3ミリモル)とジアリルエーテル0.85g(8.64ミリモル)の混合物を70 にて5時間、90 にて5時間攪拌し、薄い黄色の粘性液体を得た。得られた粘性液体の屈折率(nd)は、1.55、アッペ数(d)は、50であった。

実施例 3

メルカプトプロポキシ-メルカプト-オクタヒドロ-メタノ-インデン(異性体混合物)4.47g(17.3ミリモル)とエチリデン-2-ノルボルネン1.04g(8.64ミリモル)の混合物を70 にて5時間、90 で5時間、120 で5時間攪拌し、薄

い黄色の粘性液体を得た。得られた粘性液体の屈折率 (n_d) は、1.56、アッペ数 (d) は、47であった。

実施例 4

メルカプトプロポキシ - メルカプト - オクタヒドロ - メタノ - インデン (異性体混合物) 4.47 g (17.3 ミリモル) と 5 - ビニル - 2 - ノルボルネン 1.04 g (8.64 ミリモル) の混合物を 70 にて 5 時間、90 で 5 時間、120 で 5 時間攪拌し、薄い黄色の粘性液体を得た。得られた粘性液体の屈折率 (n_d) は、1.56、アッペ数 (d) は、51であった。

実施例 5

メルカプトプロポキシ - メルカプト - オクタヒドロ - メタノ - インデン (異性体混合物) 8.94 g (34.6 ミリモル) とエチレングリコールジアクリレート 2.94 g (17.3 ミリモル)、トリエチルアミン 0.05 g (0.5 ミリモル) の混合物を 70 にて 9 時間攪拌し、無色透明の粘性液体を得た。得られた粘性液体の屈折率 (n_d) は、1.55、アッペ数 (d) は、49であった。

実施例 6

メルカプトプロポキシ - メルカプト - オクタヒドロ - メタノ - インデン (異性体混合物) 8.95 g (34.6 ミリモル) とジアリルアジペート 3.91 g (17.3 ミリモル) の混合物を 70 にて 5 時間攪拌し、AIBN 0.057 g (0.35 ミリモル) を加えて、70 にて 5 時間攪拌し、薄い黄色の粘性液体を得た。得られた粘性液体の屈折率 (n_d) は、1.54、アッペ数 (d) は、53であった。

10

20

【 0 0 3 9 】

実施例 7

ジメルカプト - ドデカヒドロ - ジメタノ - シクロペンタ [b] ナフタレン (異性体混合物) 6.91 g (25.9 ミリモル) とノルボルナジエン化合物 1.59 g (17.3 ミリモル) の混合物を 70 にて 7 時間攪拌し、薄い黄色の粘性液体を得た。得られた粘性液体の屈折率 (n_d) は、1.60、アッペ数 (d) は、48であった。

実施例 8

ジメルカプト - ドデカヒドロ - ジメタノ - シクロペンタ [b] ナフタレン (異性体混合物) 6.91 g (25.9 ミリモル) とエチレングリコールジアクリレート 2.94 g (17.3 ミリモル)、トリエチルアミン 0.06 g (0.6 ミリモル) の混合物を 70 にて 8 時間攪拌し、淡黄色の粘性液体を得た。得られた粘性液体の屈折率 (n_d) は、1.58、アッペ数 (d) は、51であった。

30

実施例 9

ジメルカプト - ドデカヒドロ - ジメタノ - シクロペンタ [b] ナフタレン (異性体混合物) 6.91 g (25.9 ミリモル) とジアリルエーテル 1.70 g (17.3 ミリモル) の混合物を 90 にて 8 時間攪拌し、さらに 2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 0.06 g (0.35 ミリモル) を加え、90 にて 4 時間攪拌し、薄い黄色の粘性液体を得た。得られた粘性液体の屈折率 (n_d) は、1.57、アッペ数 (d) は、51であった。

実施例 10

ジメルカプト - ドデカヒドロ - ジメタノ - シクロペンタ [b] ナフタレン (異性体混合物) 6.91 g (25.9 ミリモル) とジアリルアジペート 3.91 g (17.3 ミリモル) の混合物を 90 にて 8 時間攪拌し、さらに AIBN 0.06 g (0.35 ミリモル) を加え、90 にて 2 時間、110 にて 2 時間攪拌し、薄い黄色の粘性液体を得た。得られた粘性液体の屈折率 (n_d) は、1.59、アッペ数 (d) は、49であった。

40

【 0 0 4 0 】

実施例 11

ジメルカプト - オクタヒドロ - メタノ - インデン (異性体混合物) 6.92 g (34.6 ミリモル) とエチレングリコールジアクリレート 4.41 g (25.9 ミリモル)、トリエチルアミン 0.05 g (0.5 ミリモル) の混合物を 70 にて 8 時間攪拌し、無色透

50

明の粘性液体を得た。得られた粘性液体の屈折率 (n_d) は、1.57、アッペ数 (d) は、49であった。

実施例 12

ジメルカプト-オクタヒドロ-メタノ-インデン (異性体混合物) 6.92 g (34.6 ミリモル) とノルボルナジエン化合物 2.39 g (25.9 ミリモル) の混合物を 70 にて 9 時間攪拌し、薄い黄色の粘性液体を得た。得られた粘性液体の屈折率 (n_d) は、1.59、アッペ数 (d) は、46であった。

実施例 13

ジメルカプト-オクタヒドロ-メタノ-インデン (異性体混合物) 6.92 g (34.6 ミリモル) と 1,4-ブタンジオールジアクリレート 5.14 g (25.9 ミリモル)、トリエチルアミン 0.05 g (0.5 ミリモル) の混合物を 70 にて 9 時間攪拌し、更にトリエチルアミン 0.10 g (1.0 ミリモル) を加え、70 にて 9 時間攪拌し、無色透明の粘性液体を得た。得られた粘性液体の屈折率 (n_d) は、1.56、アッペ数 (d) は、49であった。

実施例 14

ジメルカプト-オクタヒドロ-メタノ-インデン (異性体混合物) 6.92 g (34.6 ミリモル) と 1,6-ヘキサジオールジアクリレート 5.86 g (25.9 ミリモル)、トリエチルアミン 0.05 g (0.5 ミリモル) の混合物を 70 にて 9 時間攪拌し、更にトリエチルアミン 0.10 g (1.0 ミリモル) を加え、70 にて 9 時間攪拌し、無色透明の粘性液体を得た。得られた粘性液体の屈折率 (n_d) は、1.55、アッペ数 (d) は、49であった。

実施例 15

ジメルカプト-オクタヒドロ-メタノ-インデン (異性体混合物) 6.92 g (34.6 ミリモル) とジエチレングリコールジアクリレート 5.55 g (25.9 ミリモル)、トリエチルアミン 0.05 g (0.5 ミリモル) の混合物を 70 にて 9 時間攪拌し、更にトリエチルアミン 0.10 g (1.0 ミリモル) を加え、70 にて 9 時間攪拌し、無色透明の粘性液体を得た。得られた粘性液体の屈折率 (n_d) は、1.55、アッペ数 (d) は、51であった。

実施例 16

ジメルカプト-オクタヒドロ-メタノ-インデン (異性体混合物) 5.19 g (25.9 ミリモル) と 1,9-ノナンジオールジアクリレート 4.64 g (17.3 ミリモル)、トリエチルアミン 0.03 g (0.3 ミリモル) の混合物を 70 にて 9 時間攪拌し、更にトリエチルアミン 0.10 g (1.0 ミリモル) を加え、70 にて 9 時間攪拌し、無色透明の粘性液体を得た。得られた粘性液体の屈折率 (n_d) は、1.54、アッペ数 (d) は、52であった。

実施例 17

ジメルカプト-オクタヒドロ-メタノ-インデン (異性体混合物) 5.19 g (25.9 ミリモル) トリプロピレングリコールジアクリレート 5.19 g (17.3 ミリモル)、トリエチルアミン 0.03 g (0.3 ミリモル) の混合物を 70 にて 9 時間攪拌し、更にトリエチルアミン 0.10 g (1.0 ミリモル) を加え、70 にて 9 時間攪拌し、無色透明の粘性液体を得た。得られた粘性液体の屈折率 (n_d) は、1.53、アッペ数 (d) は、52であった。

実施例 18

ジメルカプト-オクタヒドロ-メタノ-インデン (異性体混合物) 5.19 g (25.9 ミリモル) テトラエチレングリコールジアクリレート 5.22 g (17.3 ミリモル)、トリエチルアミン 0.03 g (0.3 ミリモル) の混合物を 70 にて 9 時間攪拌し、更にトリエチルアミン 0.10 g (1.0 ミリモル) を加え、70 にて 9 時間攪拌し、無色透明の粘性液体を得た。得られた粘性液体の屈折率 (n_d) は、1.54、アッペ数 (d) は、52であった。

【0041】

実施例 19

ジメルカプト - ドデカヒドロ - ジメタノ - シクロペンタ [b] ナフタレン (異性体混合物) 6 . 9 1 g (2 5 . 9 ミリモル) と 1 , 4 - ブタンジオールジアクリレート 3 . 4 3 g (1 7 . 3 ミリモル) 、 トリエチルアミン 0 . 1 5 g (1 . 5 ミリモル) の混合物を 9 0 にて 8 時間攪拌し、無色透明の粘性液体を得た。得られた粘性液体の屈折率 (n d) は、 1 . 5 7 、アッペ数 (d) は、 4 8 であった。

実施例 20

ジメルカプト - ドデカヒドロ - ジメタノ - シクロペンタ [b] ナフタレン (異性体混合物) 6 . 9 1 g (2 5 . 9 ミリモル) と 1 , 6 - ヘキサジオールジアクリレート 3 . 9 1 g (1 7 . 3 ミリモル) 、 トリエチルアミン 0 . 1 5 g (1 . 5 ミリモル) の混合物を 9 0 にて 1 6 時間攪拌し、無色透明の粘性液体を得た。得られた粘性液体の屈折率 (n d) は、 1 . 5 6 、アッペ数 (d) は、 5 0 であった。

実施例 21

ジメルカプト - ドデカヒドロ - ジメタノ - シクロペンタ [b] ナフタレン (異性体混合物) 6 . 9 1 g (2 5 . 9 ミリモル) と ジエチレングリコールジアクリレート 3 . 7 0 g (1 7 . 3 ミリモル) 、 トリエチルアミン 0 . 1 5 g (1 . 5 ミリモル) の混合物を 9 0 にて 8 時間攪拌し、無色透明の粘性液体を得た。得られた粘性液体の屈折率 (n d) は、 1 . 5 7 、アッペ数 (d) は、 4 9 であった。

実施例 22

ジメルカプト - ドデカヒドロ - ジメタノ - シクロペンタ [b] ナフタレン (異性体混合物) 6 . 9 1 g (2 5 . 9 ミリモル) と 1 , 9 - ノナンジオールジアクリレート 4 . 6 4 g (1 7 . 3 ミリモル) 、 トリエチルアミン 0 . 1 5 g (1 . 5 ミリモル) の混合物を 9 0 にて 1 5 時間攪拌し、無色透明の粘性液体を得た。得られた粘性液体の屈折率 (n d) は、 1 . 5 7 、アッペ数 (d) は、 4 9 であった。

実施例 23

ジメルカプト - ドデカヒドロ - ジメタノ - シクロペンタ [b] ナフタレン (異性体混合物) 6 . 9 1 g (2 5 . 9 ミリモル) と トリプロピレングリコールジアクリレート 5 . 1 9 g (1 7 . 3 ミリモル) 、 トリエチルアミン 0 . 1 5 g (1 . 5 ミリモル) の混合物を 9 0 にて 1 5 時間攪拌し、無色透明の粘性液体を得た。得られた粘性液体の屈折率 (n d) は、 1 . 5 5 、アッペ数 (d) は、 5 2 であった。

実施例 24

ジメルカプト - ドデカヒドロ - ジメタノ - シクロペンタ [b] ナフタレン (異性体混合物) 6 . 9 1 g (2 5 . 9 ミリモル) と テトラエチレングリコールジアクリレート 5 . 2 2 g (1 7 . 3 ミリモル) 、 トリエチルアミン 0 . 1 5 g (1 . 5 ミリモル) の混合物を 9 0 にて 1 5 時間攪拌し、無色透明の粘性液体を得た。得られた粘性液体の屈折率 (n d) は、 1 . 5 6 、アッペ数 (d) は、 5 0 であった。

【 0 0 4 2 】

実施例 25

ジメルカプト - ドデカヒドロ - ジメタノ - シクロペンタ [b] ナフタレン (異性体混合物) 4 . 6 0 g (1 7 . 3 ミリモル) と エチレングリコールジアクリレート 1 . 4 7 g (8 . 6 4 ミリモル) 、 トリエチルアミン 0 . 0 5 g (0 . 5 ミリモル) の混合物を 9 0 にて 9 時間攪拌し、無色透明の粘性液体を得た。得られた粘性液体の屈折率 (n d) は、 1 . 5 8 、アッペ数 (d) は、 5 2 であった。

実施例 26

ジメルカプト - オクタヒドロ - メタノ - インデン (異性体混合物) 3 . 4 6 g (1 7 . 3 ミリモル) と エチレングリコールジアクリレート 1 . 4 7 g (8 . 6 4 ミリモル) 、 トリエチルアミン 0 . 0 5 g (0 . 5 ミリモル) の混合物を 7 0 にて 9 時間攪拌し、淡黄色の粘性液体を得た。得られた粘性液体の屈折率 (n d) は、 1 . 5 7 、アッペ数 (d) は、 4 8 であった。

実施例 27

10

20

30

40

50

ジメルカプト-オクタヒドロ-メタノ-インデン（異性体混合物）3.46 g（17.3 ミリモル）とトリシクロデカンジメタノールジアクリレート（異性体混合物）2.63 g（8.64 ミリモル）、トリエチルアミン0.09 g（0.9 ミリモル）の混合物を70 にて10時間攪拌し、淡黄色の粘性液体を得た。得られた粘性液体の屈折率（ n_d ）は、1.57、アッペ数（ d ）は、50であった。

また、該淡黄色の粘性液体は、ガスクロマトグラフィー法（GPC）による分析（東ソーカラム：TSK-8+G3000H8+G2000H8、検出器：RI検出器、温度：24、移動相：テトラヒドロフラン、流速：1.4 ml/分、濃度2 mg/ml）の結果、標準ポリスチレン換算で重量平均分子量1972であり、チャートの面積比から

モノマー	: 22.2 %
ダイマー	: 20.1 %
トリマー	: 16.5 %
テトラマー	: 11.0 %
ペンタマー以上	: 28.3 %

10

の重合度のオリゴマー混合物であった。

実施例 28

ジメルカプト-オクタヒドロ-メタノ-インデン（異性体混合物）5.19 g（25.9 ミリモル）とトリシクロデカンジメタノールジアクリレート（異性体混合物）5.26 g（17.3 ミリモル）、トリエチルアミン0.09 g（0.9 ミリモル）の混合物を70 にて10時間攪拌し、淡黄色の粘性液体を得た。得られた粘性液体の屈折率（ n_d ）は、1.57、アッペ数（ d ）は、50であった。

20

実施例 29

ジメルカプト-ドデカヒドロ-ジメタノ-シクロペンタ[b]ナフタレン（異性体混合物）4.60 g（17.3 ミリモル）とトリシクロデカンジメタノールジアクリレート（異性体混合物）2.63 g（8.64 ミリモル）、トリエチルアミン0.09 g（0.9 ミリモル）の混合物を70 にて10時間攪拌し、淡黄色の粘性液体を得た。得られた粘性液体の屈折率（ n_d ）は、1.58、アッペ数（ d ）は、53であった。

実施例 30

ジメルカプト-ドデカヒドロ-ジメタノ-シクロペンタ[b]ナフタレン（異性体混合物）6.90 g（25.9 ミリモル）とトリシクロデカンジメタノールジアクリレート（異性体混合物）5.26 g（17.3 ミリモル）、トリエチルアミン0.09 g（0.9 ミリモル）の混合物を70 にて10時間攪拌し、淡黄色の粘性液体を得た。得られた粘性液体の屈折率（ n_d ）は、1.58、アッペ数（ d ）は、50であった。

30

また、淡黄色の粘性液体は、ガスクロマトグラフィー法（GPC）による分析（東ソーカラム：TSK-8+G3000H8+G2000H8、検出器：RI検出器、温度：24、移動相：テトラヒドロフラン、流速：1.4 ml/分、濃度2 mg/ml）の結果、標準ポリスチレン換算で重量平均分子量3240であり、チャートの面積比から、

モノマー	: 10.2 %
ダイマー	: 15.6 %
トリマー	: 16.3 %
テトラマー	: 12.0 %
ペンタマー以上	: 43.5 %

40

の重合度のオリゴマー混合物であった。

【0043】

実施例 31

ジメルカプト-オクタヒドロ-メタノ-インデン（異性体混合物）3.46 g（17.3 ミリモル）とエチレングリコールジメタクリレート（異性体混合物）1.71 g（8.64 ミリモル）、トリエチルアミン0.09 g（0.9 ミリモル）の混合物を70 にて3時間攪拌し、更にAIBN0.07 g（0.4 ミリモル）を加え、70 にて4時間攪拌し、淡黄色の粘性液体を得た。得られた粘性液体の屈折率（ n_d ）は、1.56、アッペ

50

数 (d) は、47であった。

実施例 32

ジメルカプト - ドデカヒドロ - ジメタノ - シクロペンタ [b] ナフタレン (異性体混合物) 4.60 g (17.3 ミリモル) とエチレングリコールジメタクリレート (異性体混合物) 1.71 g (8.64 ミリモル)、トリエチルアミン 0.09 g (0.9 ミリモル) の混合物を 90 にて 3 時間攪拌し、更に AIBN 0.07 g (0.4 ミリモル) を加え、90 にて 4 時間攪拌し、淡黄色の粘性液体を得た。得られた粘性液体の屈折率 (n_d) は、1.58、アッペ数 (d) は、50であった。

実施例 33

ジメルカプト - ドデカヒドロ - ジメタノ - シクロペンタ [b] ナフタレン (異性体混合物) 5.37 g (20.2 ミリモル) とエチレングリコールジアクリレート 1.96 g (11.5 ミリモル)、トリエチルアミン 0.06 g (0.6 ミリモル) の混合物を 90 にて 15 時間攪拌し、無色透明の粘性液体を得た。得られた粘性液体の屈折率 (n_d) は、1.58、アッペ数 (d) は、51であった。

実施例 34

ジメルカプト - ドデカヒドロ - ジメタノ - シクロペンタ [b] ナフタレン (異性体混合物) 5.99 g (22.5 ミリモル) とエチレングリコールジアクリレート 2.35 g (13.8 ミリモル)、トリエチルアミン 0.14 g (1.4 ミリモル) の混合物を 90 にて 20 時間攪拌し、無色透明の粘性液体を得た。得られた粘性液体の屈折率 (n_d) は、1.58、アッペ数 (d) は、51であった。

実施例 35

ジメルカプト - オクタヒドロ - メタノ - インデン (異性体混合物) 3.46 g (17.3 ミリモル) とネオペンチルグリコールジアクリレート (異性体混合物) 1.83 g (8.64 ミリモル)、トリエチルアミン 0.09 g (0.9 ミリモル) の混合物を 70 にて 14 時間攪拌し、無色透明の粘性液体を得た。得られた粘性液体の屈折率 (n_d) は、1.56、アッペ数 (d) は、48であった。

実施例 36

ジメルカプト - オクタヒドロ - メタノ - インデン (異性体混合物) 6.92 g (34.6 ミリモル) とネオペンチルグリコールジアクリレート (異性体混合物) 5.50 g (25.9 ミリモル)、トリエチルアミン 0.09 g (0.9 ミリモル) の混合物を 70 にて 14 時間攪拌し、無色透明の粘性液体を得た。得られた粘性液体の屈折率 (n_d) は、1.55、アッペ数 (d) は、50であった。

実施例 37

ジメルカプト - オクタヒドロ - メタノ - インデン (異性体混合物) 3.46 g (17.3 ミリモル) とトリシクロデカンジメタノールジメタクリレート (異性体混合物) 2.87 g (8.64 ミリモル)、トリエチルアミン 0.09 g (0.9 ミリモル) の混合物を 70 にて 10 時間攪拌し、更に AIBN 0.03 g (0.2 ミリモル) を加え、80 にて 20 時間攪拌し、淡黄色の粘性液体を得た。得られた粘性液体の屈折率 (n_d) は、1.56、アッペ数 (d) は、49であった。

【 0044 】

実施例 38

ジメルカプト - オクタヒドロ - メタノ - インデン (異性体混合物) 5.19 g (25.9 ミリモル) とトリシクロデカンジメタノールジメタクリレート (異性体混合物) (新中村化学工業株式会社製) 5.74 g (17.3 ミリモル)、トリエチルアミン 0.09 g (0.9 ミリモル) のジクロロメタン 20 ml の混合物に 2,2 - アゾビス (4 - メトキシ - 2,4 - ジメチルバレロニトリル) 0.06 g (0.2 ミリモル) を加え、室温にて 10 時間攪拌した。更に 2,2 - アゾビス (4 - メトキシ - 2,4 - ジメチルバレロニトリル) 0.06 g (0.2 ミリモル) を加え、室温にて 16 時間攪拌した。反応終了後、減圧下ジクロロメタンを留去し、無色透明の粘性液体のオリゴマー混合物を得た。

該オリゴマー混合物の屈折率 (n_d) は、1.56、アッペ数 (d) は、51であった

10

20

30

40

50

。

【 0 0 4 5 】

実施例 3 9

ジメルカプト - ドデカヒドロ - ジメタノ - シクロペンタ [b] ナフタレン (異性体混合物) 5 . 3 0 g (1 9 . 9 ミリモル) とネオベンチルグリコールジアクリレート (新中村化学工業株式会社製) 2 . 3 8 g (1 1 . 2 ミリモル) 、トリエチルアミン 0 . 1 1 g (1 . 1 ミリモル) を 9 0 にて 1 0 時間攪拌し、無色透明の粘性液体のオリゴマー混合物を得た。

該オリゴマー混合物の屈折率 (n d) は、 1 . 5 7 、アッペ数 (d) は、 4 9 であった。

。

【 0 0 4 6 】

実施例 4 0

ジメルカプト - ドデカヒドロ - ジメタノ - シクロペンタ [b] ナフタレン (異性体混合物) 5 . 7 6 g (2 1 . 6 ミリモル) とネオベンチルグリコールジアクリレート (新中村化学工業株式会社製) 2 . 7 5 g (1 3 . 0 ミリモル) 、トリエチルアミン 0 . 1 3 g (1 . 3 ミリモル) を 9 0 にて 1 0 時間攪拌し、無色透明の粘性液体のオリゴマー混合物を得た。

該オリゴマー混合物の屈折率 (n d) は、 1 . 5 7 、アッペ数 (d) は、 4 8 であった。

。

【 0 0 4 7 】

実施例 4 1

ジメルカプト - ドデカヒドロ - ジメタノ - シクロペンタ [b] ナフタレン (異性体混合物) 2 8 . 8 g (1 0 8 . 0 ミリモル) とトリシクロデカンジメタノールジアクリレート (異性体混合物) (新中村化学工業株式会社製) 1 9 . 7 g (6 4 . 8 ミリモル) 、トリエチルアミン 0 . 6 6 g (6 . 4 8 ミリモル) を 9 0 にて 1 5 時間攪拌し、無色透明の粘性液体のオリゴマー混合物を得た。

該オリゴマー混合物の屈折率 (n d) は、 1 . 5 8 、アッペ数 (d) は、 4 8 であった。

。

また、この無色透明の粘性液体は、ガスクロマトグラフィー法 (G P C) による分析 (東ソーカラム : T S K - 8 + G 3 0 0 0 H 8 + G 2 0 0 0 H 8 、検出器 : R I 検出器、温度 : 2 4 、移動相 : テトラヒドロフラン、流速 : 1 . 4 m l / 分、濃度 2 m g / m l) の結果、標準ポリスチレン換算で重量平均分子量 2 9 0 4 であり、

チャートの面積比から

モノマー	: 1 4 . 9 %
ダイマー	: 1 8 . 1 %
トリマー	: 1 6 . 3 %
テトラマー	: 1 1 . 6 %
ペンタマー以上	: 3 6 . 8 %

の重合度のオリゴマー混合物であった。

【 0 0 4 8 】

実施例 4 2

ジメルカプト - ドデカヒドロ - ジメタノ - シクロペンタ [b] ナフタレン (異性体混合物) 4 . 6 0 g (1 7 . 3 ミリモル) 、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート 2 . 3 7 g (7 . 7 8 ミリモル) 、U A - 1 6 0 T M (新中村化学工業株式会社製) 1 . 3 8 g (0 . 8 6 ミリモル) とトリエチルアミン 0 . 0 9 g (0 . 8 6 ミリモル) を 9 0 にて 1 5 時間攪拌し、無色透明の粘性液体のオリゴマー混合物を得た。該オリゴマー混合物の屈折率 (n d) は、 1 . 5 6 、アッペ数 (d) は、 4 8 であった。

【 0 0 4 9 】

実施例 4 3

ジメルカプト - ドデカヒドロ - ジメタノ - シクロペンタ [b] ナフタレン (異性体混合物

10

20

30

40

50

物) 4.60 g (17.3ミリモル)、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート 2.37 g (7.78ミリモル)、UA-122P (新中村化学工業株式会社製) 0.75 g とトリエチルアミン 0.09 g (0.86ミリモル) を 90 にて 9 時間攪拌し、無色透明の粘性液体のオリゴマー混合物を得た。

該オリゴマー混合物の屈折率 (nd) は、1.57、アッペ数 (d) は、49 であった。

【0050】

実施例 4 4

ジメルカプト - ドデカヒドロ - ジメタノ - シクロペンタ [b] ナフタレン (異性体混合物) 3.91 g (14.7ミリモル) と BY16-152D (東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社製) 2.84 g (7.34ミリモル) のジクロロメタン 10 ml の混合物に 2,2 - アゾビス (4 - メトキシ - 2,4 - ジメチルバレロニトリル) 0.06 g (0.2ミリモル) を加え、40 にて 5 時間攪拌した。反応終了後、減圧下ジクロロメタンを留去し、薄黄色透明の粘性液体のオリゴマー混合物を得た。該オリゴマー混合物の屈折率 (nd) は、1.54、アッペ数 (d) は、51 であった。

10

【0051】

実施例 4 5

ジメルカプト - ドデカヒドロ - ジメタノ - シクロペンタ [b] ナフタレン (異性体混合物) 3.91 g (14.7ミリモル)、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート 2.12 g (6.97ミリモル) と BY16-152B (東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社製) 0.95 g (0.37ミリモル) のジクロロメタン 10 ml の混合物に 2,2 - アゾビス (4 - メトキシ - 2,4 - ジメチルバレロニトリル) 0.06 g (0.2ミリモル) を加え、40 にて 5 時間攪拌した。反応終了後、減圧下ジクロロメタンを留去し、薄黄色透明の粘性液体のオリゴマー混合物を得た。該オリゴマー混合物の屈折率 (nd) は、1.55、アッペ数 (d) は、50 であった。

20

【0052】

実施例 4 6

ジメルカプト - ドデカヒドロ - ジメタノ - シクロペンタ [b] ナフタレン (異性体混合物) 3.91 g (14.7ミリモル)、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート 1.79 g (5.87ミリモル)、UA-NDP (新中村化学工業株式会社製) 0.75 g とトリエチルアミン 0.07 g (0.73ミリモル) を 90 にて 18 時間攪拌し、無色透明の粘性液体のオリゴマー混合物を得た。該オリゴマー混合物の屈折率 (nd) は、1.57、アッペ数 (d) は、48 であった。

30

【0053】

実施例 4 7

ジメルカプト - ドデカヒドロ - ジメタノ - シクロペンタ [b] ナフタレン (異性体混合物) 3.91 g (14.7ミリモル)、ジアリルエーテル 0.72 g (7.34ミリモル) の塩化メチレン 10 ml の混合溶液に、加熱還流下、2,2 - アゾビス (4 - メトキシ - 2,4 - ジメチルバレロニトリル) (V-70) 0.02 g (0.07ミリモル) を加え、加熱還流下、7 時間攪拌した。塩化メチレンを留去し、黄色透明の粘性液体のオリゴマー混合物を得た。該オリゴマー混合物の屈折率 (nd) は、1.58、アッペ数 (d) は、47 であった。

40

【0054】

実施例 4 8

ジメルカプト - ドデカヒドロ - ジメタノ - シクロペンタ [b] ナフタレン (異性体混合物) 3.91 g (14.7ミリモル)、ビニルメタクリレート 0.82 g (7.34ミリモル) の塩化メチレン 10 ml の混合溶液に、加熱還流下、2,2 - アゾビス (4 - メトキシ - 2,4 - ジメチルバレロニトリル) (V-70) 0.02 g (0.07ミリモル) を加え、加熱還流下、6 時間攪拌した。塩化メチレンを留去し、無色透明の粘性液体のオリゴマー混合物を得た。該オリゴマー混合物の屈折率 (nd) は、1.59、アッペ数

50

(n_d) は、4.6 であった。

【0055】

実施例 49

実施例 1 で得られた、メルカプトプロポキシ - メルカプト - オクタヒドロ - メタノ - インデン (異性体混合物) 4.47 g (17.3 ミリモル) とノルボルナジエン化合物 0.80 g (8.64 ミリモル) とを反応させて得られた無色透明の粘性液体 5.27 g と、*m*-キシリレンジイソシアナート 1.63 g (8.64 ミリモル) と、ジブチル錫ジクロリド 0.05 g と、ジオクチル燐酸 0.05 g とを混合し、均一溶液とした後、室温にて減圧下脱泡した後、離型処理を施したガラスモールドとガasket よりなるモールド型に注入した。次いで、40 ~ 120 まで徐々に昇温しながら 20 時間かけて加熱硬化させた。重合終了後、徐々に冷却し、含硫黄重合体をモールドより取り出した。得られた含硫黄重合体の屈折率 (n_d) は 1.59、アッベ数 (n_d) は 42 であった。

10

20

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J034 CA32 CC03 CC22 CC23 CC26 CC37 CC45 CC52 CC54 CD04
CD08 RA13