

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) **特 許 公 報 (B2)**

(11) 特許番号

特許第3953791号  
(P3953791)

(45) 発行日 平成19年8月8日(2007.8.8)

(24) 登録日 平成19年5月11日 (2007.5.11)

(51) Int.Cl.

F I

**G02B 1/04 (2006.01)**

C08G 18/38 (2006.01)

**C08G 75/04** (2006.01)

G O 2 C 7/02 (2006.01)

G02B 1/04

C O 8 G 18/38

C O 8 G 75/04

G02C 7/02

Z

請求項の数 2 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2001-362378 (P2001-362378)  
(22) 出願日 平成13年11月28日 (2001. 11. 28)  
(65) 公開番号 特開2003-160631 (P2003-160631A)  
(43) 公開日 平成15年6月3日 (2003. 6. 3)  
審査請求日 平成16年9月3日 (2004. 9. 3)

(73) 特許権者 000113263  
H O Y A株式会社  
東京都新宿区中落合2丁目7番5号

(74) 代理人 100078732  
弁理士 大谷 保

(72) 発明者 大久保 毅  
東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホ一  
ヤ株式会社内

(72) 発明者 高松 健  
東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホ一  
ヤ株式会社内

審査官 武貞 亜弓

[最終頁に続く](#)

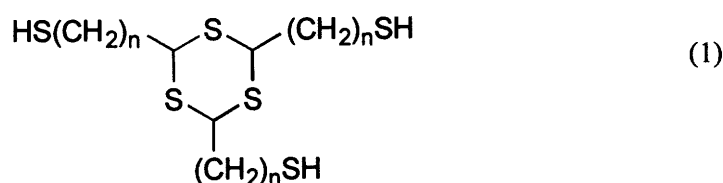
(54) 【発明の名称】 チオール化合物を用いてなる光学製品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 (1)で表されるチオール化合物(a1)と一分子内にメルカプト基および／またはヒドロキシ基を有し、かつ一分子内のメルカプト基とヒドロキシ基の総数が2以上の化合物(a2)を含むA成分と、一分子内に二つ以上のビニル基を有する化合物(b1)、一分子内に二つ以上のイソシアネート基および／またはイソチオシアネート基を有する化合物(b2)、並びに一分子内に一つ以上のビニル基とイソシアネート基および／またはイソチオシアネート基とを有する化合物(b3)のうち少なくとも一種を含むB成分とを用いて得られた重合体からなるプラスチックレンズ。

【化 1】



( 式中nは、1もしくは2を示す。 )

【請求項 2】

前記 A 成分および B 成分に、さらにエピスルフィド化合物を添加した重合体を用いる請求項 1 記載の プラスチックレンズ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はチオール化合物を用いてなる光学製品に関する。さらに詳しくは、本発明の光学製品は、屈折率とアッペ数が共に高く、かつ耐熱性、耐候性、透明性などに優れている プラスチックレンズに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

プラスチックはガラスに比較し軽量で割れにくく染色が容易であるため、近年、レンズ等の各種光学用途に使用されている。そして、光学用プラスチック材料としては、ポリ(ジエチレングリコールビスアリルカーボネート) (CR-39)やポリ(メチルメタクリレート)が、一般的に用いられている。しかしながら、これらのプラスチックは1.50以下の屈折率を有するため、それらを例えばレンズ材料に用いた場合、度数が強くなるほどレンズが厚くなり、軽量を長所とするプラスチックの優位性が損なわれてしまう。特に強度の凹レンズは、レンズ周辺が肉厚となり、複屈折や色収差が生じることから好ましくない。さらに眼鏡用途において肉厚のレンズは、審美性を悪くする傾向にある。肉薄のレンズを得るためには、材料の屈折率を高めることが効果的である。一般的にガラスやプラスチックは、屈折率の増加に伴いアッペ数が減少し、その結果、それらの色収差は増加する。従って、高い屈折率とアッペ数を兼ね備えたプラスチック材料が望まれている。

【0003】

このような性能を有するプラスチック材料としては、例えば(1) 分子内に臭素を有するポリオールとポリイソシアネートとの重付加により得られるポリウレタン(特開昭58-164615号公報)、(2) ポリチオールとポリイソシアネートとの重付加により得られるポリチオウレタン(特公平4-58489号公報、特公平5-148340号公報)が提案されている。そして、特に(2)のポリチオウレタンの原料となるポリチオールとして、イオウ原子の含有率を高めた分岐鎖(特開平2-270859号公報、特開平5-148340号公報)や、イオウ原子を高めるためジチアン構造を導入したポリチオール(特公平6-5323号公報、特開平7-118390号公報)が提案されている。さらに、(3) エピスルフィドを重合官能基としたアルキルスルフィドの重合体が提案されている(特開平9-72580号公報、特開平9-110979号公報)。

しかしながら上記(1)のポリウレタンは、屈折率がわずかに改良されているものの、アッペ数が低く、かつ耐光性に劣る上、比重が高く、軽量性が損なわれるなどの欠点を有している。また(2)のポリチオウレタンのうち、原料のポリチオールして高イオウ含有率のポリチオールを用いて得られたポリチオウレタンは、例えば屈折率が1.60~1.68程度に高められているが、同等の屈折率を有する光学用無機ガラスに比べてアッペ数が低く、さらにアッペ数を高めなければならないという課題を有している。さらに、(3)のアルキルスルフィド重合体は、一例としてアッペ数が36において、屈折率が1.70に高められており、この重合体を用いて得られたレンズは、著しく肉薄、軽量化されているが、屈折率とアッペ数を同時に、さらに高めたプラスチック材料が望まれている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、前記の課題を解決するためなされたもので、屈折率とアッペ数が共に高く、かつ耐熱性、透明性なども優れる光学製品を提供することを目的とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、モノマー必須成分として少なくとも1,3,5-トリチアン環にメルカプトメチル基、もしくはメルカプトエチル基が結合したチオール化合物を用いて得られた重合体が高屈折率、高アッペ数、耐熱性、

10

20

30

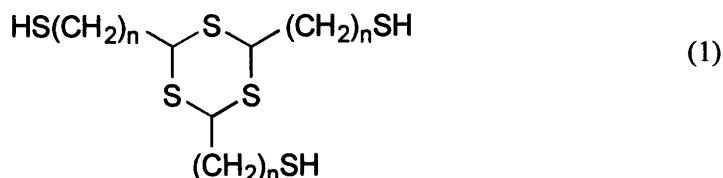
40

50

透明性などの特性を有し、光学製品として好適に用いられることを見出し、本発明を完成させた。

すなわち、本発明は、一般式 (1) で表されるチオール化合物 (a1) と一分子内にメルカプト基および / またはヒドロキシ基を有し、かつ一分子内のメルカプト基とヒドロキシ基の総数が 2 以上の化合物 (a2) を含む A 成分と、一分子内に二つ以上のビニル基を有する化合物 (b1)、一分子内に二つ以上のイソシアネート基および / またはイソチオシアネート基を有する化合物 (b2)、並びに一分子内に一つ以上のビニル基とイソシアネート基および / またはイソチオシアネート基とを有する化合物 (b3) のうち少なくとも一種を含む B 成分とを用いて得られた重合体からなる プラスチックレンズ を提供するものである。

【化 2】



(式中 n は、1 もしくは 2 を示す。)

【0006】

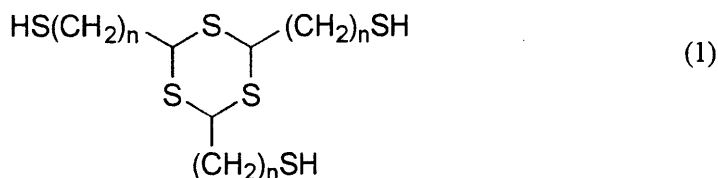
【発明の実施の形態】

本発明の光学製品 (プラスチックレンズ) は、一般式 (1) で表されるチオール化合物 (a1) と一分子内にメルカプト基および / またはヒドロキシ基を有し、かつ一分子内のメルカプト基とヒドロキシ基の総数が 2 以上の化合物 (a2) を含む A 成分と、一分子内に二つ以上のビニル基を有する化合物 (b1)、一分子内に二つ以上のイソシアネート基および / またはイソチオシアネート基を有する化合物 (b2)、並びに一分子内に一つ以上のビニル基とイソシアネート基および / またはイソチオシアネート基とを有する化合物 (b3) のうち少なくとも一種を含む B 成分とを含む重合性組成物を重合させることにより得られた重合体を用いる。

【0007】

本発明の光学製品で使用する A 成分における一般式 (1) で示されるチオール化合物は、1,3,5 - トリチアン環の 2, 4, 6 位にメルカプトメチル基、もしくはメルカプトエチル基が結合している。

【化 3】



(式中 n は、1 もしくは 2 を示す。)

【0008】

一般式 (1) のエピスルフィド化合物におけるトリチアン環は原子屈折の高いイオウを高い割合で含有しておりチオール化合物を用いて得られた重合体の屈折率を大きく高める。また、重合官能基である末端チオールは重合体主鎖への硫黄原子の導入に寄与するため、前記チオール化合物を用いて得られた重合体の屈折率をさらに高める。通常、アモルファス材料のアップ数はその屈折率の増加とともに減少する傾向にある。イオウを高い割合で含有するポリマーの場合、イオウの電子共鳴が顕著となりアップ数の大きな低下がよく観測されるが、本発明で用いるチオール化合物ではそのようなことがない。屈折率増加の別

10

20

30

40

50

の要因として分子容の減少が挙げられ、ポリマーの場合、高い架橋密度や強い分子間力によりそれが発現される。本発明で用いるチオール化合物は3つの重合官能基を有しており、その重合体は特に前者の効果により屈折率が高められる。一般式(1)でnの増加はイオウ含有量と架橋密度を低下させ、屈折率を低下させたポリマーを与えることから、nは1もしくは2でなければならない。さらに本発明におけるチオール化合物を用いて得られたポリマーのガラス転移温度(Tg)は一般式(1)におけるnの増加とともに減少するため、耐熱性の良いポリマーを得るためにもnは1もしくは2でなければならない。

#### 【0009】

本発明で用いる一般式(1)で表されるチオール化合物としては具体的に、2,4,6-トリス(メルカプトメチル)-1,3,5-トリチアンおよび2,4,6-トリス(メルカプトエチル)-1,3,5-トリチアンである。

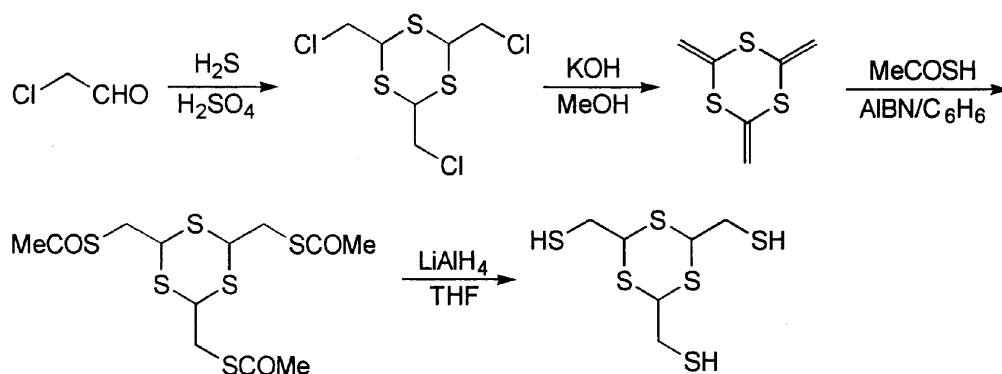
#### 【0010】

本発明で用いるチオール化合物の代表的な製造法として2,4,6-トリス(メルカプトメチル)-1,3,5-トリチアン(一般式(1)においてn=1の化合物)の合成をスキーム1に示す。クロロアセトアルデヒドの40重量%水溶液を70重量%硫酸に溶解し、20~40℃にて2~100時間、硫化水素を通じることで2,4,6-トリス(クロロメチル)-1,3,5-トリチアンが得られる。酸性溶媒として硫酸以外に60:40(v/v)95重量%硫酸-酢酸および塩化水素を飽和させた酢酸、エーテル、95重量%エタノールなどを用いることができる。得られた塩素化合物のメタノール溶液に水酸化カリウムを加え、10~40℃にて0.5~10時間、脱塩化水素させることにより2,4,6-トリメチレン-1,3,5-トリチアンが得られる。この化合物にラジカル発生剤の存在下、0~100℃にて6~100時間、チオ酢酸を付加させ、得られたS-アセチル化体を水素化アルミニウムリチウムで、10~50℃にて0.5~6時間、還元することで2,4,6-トリス(メルカプトメチル)-1,3,5-トリチアン(一般式(1)におけるn=1の化合物)が得られる。2,4,6-トリス(メルカプトエチル)-1,3,5-トリチアン(一般式(1)においてn=2の化合物)は、上記の反応においてクロロアセトアルデヒドの代わりに3-クロロプロパナルを用い同様の操作で得られる。

#### 【0011】

スキーム1

#### 【化4】



Me はメチル基

#### 【0012】

A成分中には、重合体の物性等を適宜改良するために、一般式(1)で示される化合物(a1)以外に、一分子内にメルカプト基および/またはヒドロキシ基を有し、かつ一分子内のメルカプト基とヒドロキシ基の総数が2以上の化合物(a2)を一種もしくは二種以上含んでいる。この化合物(a2)としては、具体的にはトリメチロールプロパン、1,2-エタンジチオール、1,3-プロパンジチオール、テトラキスメルカプトメチルメタン、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メルカプトアセテート、2-メルカプトエタノール、2,3-ジメルカプトプロパノール、1,2-ジヒドロキシ-3-メルカプトプロパン、4-メルカプトフェノール、1,2-ベンゼンジチオ

ール、1,3 - ベンゼンジチオール、1,4 - ベンゼンジチオール、1,3,5 - ベンゼントリチオール、1,2 - ジメルカプトメチルベンゼン、1,3 - ジメルカプトメチルベンゼン、1,4 - ジメルカプトメチルベンゼン、1,3,5 - トリメルカプトメチルベンゼン、トルエン - 3,4 - ジチオール、4,4' - ジヒドロキシフェニルスルフィド等が挙げられる。なお一般式(1)で示される化合物(a1)の使用量は、A成分の総量に対して、0.1 - 100 mol%であり、好ましくは10 - 100 mol%である。

#### 【0013】

B成分に使用されるビニル基含有化合物(b1)としては、具体的にはジビニルベンゼン、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、一分子内に少なくとも二つ以上の(メタ)アクリロキシ基を含むウレタン変性(メタ)アクリレート、エポキシ変性(メタ)アクリレート、ポリエステル変性(メタ)アクリレート等が挙げられる。なお、上記(メタ)アクリレートはアクリレートとメタクリレートの両者を意味し、(メタ)アクリロキシ基は、アクリロキシ基とメタクリロキシ基の両者を意味する。

#### 【0014】

またB成分に使用されるイソ(チオ)シアネート基含有化合物(b2)としては、具体的にはキシリレンジイソ(チオ)シアネート、3,3' - ジクロロジフェニル - 4,4' - 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、ヘキサメチレンジイソ(チオ)シアネート、2,2',5,5' - テトラクロロジフェニル - 4,4' - ジイソ(チオ)シアネート、トリレンジイソ(チオ)シアネート等が挙げられる。なお、本明細書においてイソ(チオ)シアネートとはイソシアネートとイソチオシアネートの両者を意味する。さらに、一つ以上のシクロヘキシル環を有するものとして、ビス(イソ(チオ)シアネートメチル)シクロヘキサン、ビス(4 - イソ(チオ)シアネートシクロヘキシル)メタン、ビス(4 - イソ(チオ)シアネートメチルシクロヘキシル)メタン、シクロヘキサンジイソ(チオ)シアネート、イソフォロンジイソ(チオ)シアネート、2,5 - ビス(イソ(チオ)シアネートメチル)ピシクロ[2.2.2]オクタン、2,5 - ビス(イソ(チオ)シアネートメチル)ピシクロ[2.2.1]ヘプタン、2 - イソ(チオ)シアネートメチル - 3 - (3 - イソ(チオ)シアネートプロピル) - 5 - イソ(チオ)シアネートメチル - ピシクロ[2.2.1] - ヘプタン、2 - イソ(チオ)シアネートメチル - 3 - (3 - イソ(チオ)シアネートプロピル) - 6 - イソ(チオ)シアネートメチル - ピシクロ[2.2.1]ヘプタン、2 - イソ(チオ)シアネートメチル - 2 - [3 - イソ(チオ)シアネートプロピル] - 5 - イソ(チオ)シアネートメチル - ピシクロ[2.2.1] - ヘプタン、2 - イソ(チオ)シアネートメチル - 2 - (3 - イソ(チオ)シアネートプロピル) - 6 - イソ(チオ)シアネートメチル - ピシクロ[2.2.1] - ヘプタン、2 - イソ(チオ)シアネートメチル - 3 - (3 - イソ(チオ)シアネートプロピル) - 6 - (2 - イソ(チオ)シアネートエチル) - ピシクロ[2.2.1] - ヘプタン、2 - イソ(チオ)シアネートメチル - 3 - (3 - イソ(チオ)シアネートプロピル) - 6 - (2 - イソ(チオ)シアネートエチル) - ピシクロ[2.2.1] - ヘプタン、2 - イソ(チオ)シアネートメチル - 2 - (3 - イソ(チオ)シアネートプロピル) - 5 - (2 - イソ(チオ)シアネートエチル) - ピシクロ[2.2.1] - ヘプタン、2 - イソ(チオ)シアネートメチル - 2 - (3 - イソ(チオ)シアネートプロピル) - 6 - (2 - イソ(チオ)シアネートエチル) - ピシクロ[2.2.1] - ヘプタン等が挙げられる。

#### 【0015】

また、B成分に使用されるビニル基およびイソ(チオ)シアネート基含有化合物(b3)としては、具体的には2 - (メタ)アクリロキシエチルイソ(チオ)シアネート、(メタ)アクリロイルイソ(チオ)シアネート等が挙げられる。B成分中にビニル基が混入している場合はA成分の重合官能基が全てメルカプト基であるのが好ましく、A成分中にヒドロキシ基が混入していると重合度が上がらず、得られた重合体の機械物性の低下を招く場合がある。

#### 【0016】

また、これら成分に、エピスルフィド化合物を添加して光学製品を作製することも可能で

10

20

30

40

50

ある。そのエピスルフィド化合物としては、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, 2 - ビス( - エピチオプロピルチオ)プロパン、1 - ( - エ  
 ピチオプロピルチオ) - 2 - ( - エピチオプロピルチオメチル)プロパン、1, 4 - ビ  
 ス( - エピチオプロピルチオ)ブタン、1, 3 - ビス( - エピチオプロピルチオ)ブ  
 タン、1 - ( - エピチオプロピルチオ) - 3 - ( - エピチオプロピルチオメチル)ブ  
 タン、1, 5 - ビス( - エピチオプロピルチオ)ペンタン、1 - ( - エピチオプロピ  
 ルチオ) - 4 - ( - エピチオプロピルチオメチル)ペンタン、1, 6 - ビス( - エピ  
 チオプロピルチオ)ヘキサン、1 - ( - エピチオプロピルチオ) - 5 - ( - エピチオ  
 プロピルチオメチル)ヘキサン、1 - ( - エピチオプロピルチオ) - 2 - [(2 - - 10  
 エピチオプロピルチオエチル)チオ]エタン、1 - ( - エピチオプロピルチオ) - 2 -  
 [(2 - (2 - - エピチオプロピルチオエチル)チオエチル)チオ]エタン等の鎖状有  
 機化合物等；テトラキス( - エピチオプロピルチオメチル)メタン、1, 1, 1 - トリ  
 ス( - エピチオプロピルチオメチル)プロパン、1, 5 - ビス( - エピチオプロピル  
 チオ) - 2 - ( - エピチオプロピルチオメチル) - 3 - チアペンタン、1, 5 - ビス( -  
 エピチオプロピルチオ) - 2, 4 - ビス( - エピチオプロピルチオメチル) - 3 -  
 チアペンタン、1 - ( - エピチオプロピルチオ) - 2, 2 - ビス( - エピチオプロピ  
 ルチオメチル) - 4 - チアヘキサン、1, 5, 6 - トリス( - エピチオプロピルチオ)  
 - 4 - ( - エピチオプロピルチオメチル) - 3 - チアヘキサン、1, 8 - ビス( - エ  
 ピチオプロピルチオ) - 4 - ( - エピチオプロピルチオメチル) - 3, 6 - ジチアオク 20  
 タン、1, 8 - ビス( - エピチオプロピルチオ) - 4, 5 - ビス( - エピチオプロピル  
 チオメチル) - 3, 6 - ジチアオクタン、1, 8 - ビス( - エピチオプロピルチオ) -  
 4, 4 - ビス( - エピチオプロピルチオメチル) - 3, 6 - ジチアオクタン、1, 8 -  
 ビス( - エピチオプロピルチオ) - 2, 4, 5 - トリス( - エピチオプロピルチオメ  
 チル) - 3, 6 - ジチアオクタン、1, 8 - ビス( - エピチオプロピルチオ) - 2, 5  
 - ビス( - エピチオプロピルチオメチル) - 3, 6 - ジチアオクタン、1, 9 - ビス( -  
 エピチオプロピルチオ) - 5 - ( - エピチオプロピルチオメチル) - 5 - [(2 -  
 - エピチオプロピルチオエチル)チオメチル] - 3, 7 - ジチアノナン、1, 10 - ビ  
 ス( - エピチオプロピルチオ) - 5, 6 - ビス[(2 - - エピチオプロピルチオエチ  
 ル)チオ] - 3, 6, 9 - トリチアデカン、1, 11 - ビス( - エピチオプロピルチオ 30  
 ) - 4, 8 - ビス( - エピチオプロピルチオメチル) - 3, 6, 9 - トリチアウンデカ  
 ン、1, 11 - ビス( - エピチオプロピルチオ) - 5, 7 - ビス( - エピチオプロピ  
 ルチオメチル) - 3, 6, 9 - トリチアウンデカン、1, 11 - ビス( - エピチオプロ  
 ピルチオ) - 5, 7 - [(2 - - エピチオプロピルチオエチル)チオメチル] - 3, 6  
 , 9 - トリチアウンデカン、1, 11 - ビス( - エピチオプロピルチオ) - 4, 7 - ビ  
 ス( - エピチオプロピルチオメチル) - 3, 6, 9 - トリチアウンデカン等の分岐状有  
 機化合物およびこれらの化合物のエピスルフィド基の水素の少なくとも1個がメチル基で  
 置換された化合物等；1, 3 および 1, 4 - ビス( - エピチオプロピルチオ)シクロヘ  
 キサン、1, 3 および 1, 4 - ビス( - エピチオプロピルチオメチル)シクロヘキサン  
 、ビス[4 - ( - エピチオプロピルチオ)シクロヘキシル]メタン、2, 2 - ビス[4 40  
 - ( - エピチオプロピルチオ)シクロヘキシル]プロパン、ビス[4 - ( - エピチオ  
 プロピルチオ)シクロヘキシル]スルフィド、2, 5 - ビス( - エピチオプロピルチオ  
 メチル) - 1, 4 - ジチアン、2, 5 - ビス( - エピチオプロピルチオエチルチオメチ  
 ル) - 1, 4 - ジチアン等の環状脂肪族有機化合物およびこれらの化合物のエピスルフィ  
 ド基の水素の少なくとも1個がメチル基で置換された化合物；1, 3 および 1, 4 - ビス  
 ( - エピチオプロピルチオ)ベンゼン、1, 3 および 1, 4 - ビス( - エピチオプロ  
 ピルチオメチル)ベンゼン、ビス[4 - ( - エピチオプロピルチオ)フェニル]メタン  
 、2, 2 - ビス[4 - ( - エピチオプロピルチオ)フェニル]プロパン、ビス[4 - ( -  
 エピチオプロピルチオ)フェニル]スルフィド、ビス[4 - ( - エピチオプロピル  
 チオ)フェニル]スルフォン、4, 4' - ビス( - エピチオプロピルチオ)ビフェニル 50

等の芳香族有機化合物およびこれらの化合物のエピスルフィド基の水素の少なくとも1個がメチル基で置換された化合物等が挙げられ、これらは単独もしくは二種以上を組み合わせ用いてもよい。

#### 【0017】

さらに、本発明の光学製品の耐候性改良のため、紫外線吸収剤、酸化防止剤、着色防止剤、蛍光染料などの添加剤を適宜加えてもよい。また、重合反応性向上のための触媒を適宜使用してもよく、例えばメルカプト基とビニル基との反応性向上のためには有機過酸化物、アゾ化合物や塩基性触媒が効果的であり、メルカプト基やヒドロキシ基と、イソ（チオ）シアネート基との反応性向上のためには有機スズ化合物、アミン化合物などが効果的である。

10

#### 【0018】

本発明のチオール化合物を用いて得られる光学製品は、例えば以下に示す方法に従って製造することができる。

まず、上記重合性組成物および必要に応じて用いられる各種添加剤を含む均一な組成物を調製する。次いで、この組成物を公知の注型重合法を用いて、ガラス製または金属製のモールドと樹脂性のガasketを組み合わせた型の中に注入し、加熱して硬化させる。この際、成形後の樹脂の取り出しを容易にするためにあらかじめモールドを離型処理したり、この組成物に離型剤を混合してもよい。重合温度は、使用する化合物により異なるが、一般には $-20 \sim +150$  で、重合時間は0.5～72時間程度である。重合後離型された重合体は通常の分散染料を用い、水もしくは有機溶媒中で容易に染色できる。この際さらに染色を容易にするために、染料分散液にキャリアーを加えてもよく、また加熱しても良い。このようにして得られた光学製品は、これに限定されるものではないが、プラスチックレンズ等の光学製品として特に好ましく用いられる。

20

#### 【0019】

##### 【実施例】

次に、本発明を実施例により、さらに具体的に説明するが、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。なお、参考例で得られたチオール化合物の物性、および実施例、比較例で得られた重合体の物性は以下に示す方法にしたがって測定した。

#### 【0020】

<チオール化合物の物性>

30

屈折率 ( $n_D$ )、アッペ数 ( $_\Delta$ ): アタゴ社製アッペ屈折率計DR-M4を用いて25°Cにて測定した。

<重合体の物性>

1) 屈折率 ( $n_D$ )、アッペ数 ( $_\Delta$ ): 上記と同様にして測定した。

2) 外 観: 肉眼により観察した。

3) 耐熱性: リガク社製TMA装置により0.5 mm のピンを用いて98 mN (10 gf)の荷重でTMA測定を行ない、10 /minの昇温で得られたチャートのピーク温度により評価した。

4) 透明性: 日立社製紫外分光器UV-330を用いて550 nmにおける光線透過率により評価した。

#### 【0021】

40

参考例1

2,4,6-トリス(メルカプトメチル)-1,3,5-トリチアン (T1) (一般式(1)においてn=1)の製造例

70重量%(v/v)硫酸 (100 mL)に0°Cにて硫化水素を30分バブリングし、40重量%クロロアセトアルデヒド (17.5 mL)を0°Cにて7.5時間で滴下し、この温度を維持しながら硫化水素を24時間バブリングした。上層の水溶液をデカンテーションし、残渣のジクロロメタン (150 mL)可溶分を水洗 (25 mL × 3回)、無水硫酸マグネシウム上で乾燥、ろ過し、溶媒溜去により淡黄色の粗生成物 (9.5 g)を得た。この粗生成物をヘキサン (40 mL × 4回)、ヘキサン/エーテル (6/1) (50 mL × 2回)、加熱ヘキサン (30 mL × 2回)で洗浄し、真空乾燥することで白色結晶の2,4,6-トリス(クロロメチル)-1,3,5-トリチアン (2.50 g

50

)を得た。この化合物 (0.3 g, 1.06 mmol) のメタノール (25 mL) 溶液に水酸化カリウム (0.62 g, 11 mmol) のメタノール溶液 (5 mL) を激しく攪拌しながら室温にて一度に加え、室温にて75分攪拌した。水 (30 mL) で希釈した反応混合物のジクロロメタン (20 mL × 5回) 抽出液を無水硫酸マグネシウム上で乾燥、ろ過した。濾液から溶媒を溜去し、黄色い油状残渣として2,4,6 - トリメチレン - 1,3,5 - トリチアン (150 mg) を得た。この化合物 (0.47 g) のベンゼン (1 mL) 溶液にチオ酢酸 (0.68 g) およびアゾビスブチロニトリル (0.2 mg) を加え、アルゴン雰囲気中で60 °Cで2時間攪拌した。反応混合物から溶媒を溜去し、S - アセチル誘導体の粗生成物を得た。この粗生成物 (4.02 g) のTHF (10 mL) 溶液に1.0M - リチウムアルミニウムハイドライドのエーテル溶液 (12 mL) を0 °C滴下し、室温で2時間攪拌した。反応混合物を1N - 塩酸で酸性化し、ベンゼンで抽出物を中性になるまで水洗し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。この抽出液からベンゼンを溜去し、得られた残渣をクロロフォルム / メタノールから再結晶し2,4,6 - トリス (メルカプトメチル) - 1,3,5 - トリチアン (1.73 g) の結晶 (mp=42 ~ 46 °C) を得た。

以下にこの化合物の構造特定のための分析結果を示す。

$^1\text{H}$  - NMR (溶媒:  $\text{CDCl}_3$ 、内部標準物質: TMS):  $\delta$  1.7 (t, 3H),  $\delta$  2.82 (m, 6H),  $\delta$  4.37 ~ 4.63 (t, t, m, 3H)。IR (KBr錠剤法): 662, 740, 800, 860, 922, 1025, 1190, 1250, 1420, 2540  $\text{cm}^{-1}$ 。

【0022】

参考例2

2,4,6 - トリス (メルカプトエチル) - 1,3,5 - トリチアン (T2) (一般式(1)においてn=2) の製造例

実施例1においてクロロアセトアルデヒドの代わりにクロロプロパナールを用いた以外は実施例1と同様の操作により液体の2,4,6 - トリス (メルカプトエチル) - 1,3,5 - トリチアンを得た。この化合物の屈折率 ( $n_D$ ) は1.684、アッペ数 ( $\alpha_D$ ) は32.4であった。

以下にこの化合物の構造特定のための分析結果を示す。

$^1\text{H}$  - NMR (溶媒:  $\text{CDCl}_3$ 、内部標準物質: TMS):  $\delta$  1.8 (t, 3H),  $\delta$  2.54 (m, 6H),  $\delta$  2.78 (m, 6H),  $\delta$  4.33 ~ 4.54 (t, t, m, 3H)。IR (KBr錠剤法): 664, 742, 808, 865, 925, 1036, 1197, 1255, 1422, 2536  $\text{cm}^{-1}$ 。

【0023】

参考例3

重合体からなる光学製品の製造

参考例1で得られたT1 (0.2モル)、キシリレンジイソシアネート(XDI) (0.3モル) およびジブチルチンジラウレート(DBTDL) ( $1 \times 10^{-5}$ モル) の混合物を50 °Cにて均一に攪拌し、二枚のレンズ成形用ガラス型に注入し、60 °Cで10時間、その後90 °Cで5時間、さらに120 °Cで3時間加熱重合させてレンズ形状の重合体を得た。得られた重合体の諸物性を表1に示す。表1から、本参考例3で得られた重合体は無色透明であり、屈折率 ( $n_D$ ) は1.71と非常に高く、アッペ数 ( $\alpha_D$ ) も36と高いものであり、耐熱性 (132 °C) および透明性 (92%) に優れたものであった。従って、得られた重合体はプラスチックレンズとして好適であった。

【0024】

実施例1 ~ 3 及び参考例4

重合体からなる光学製品の製造

一般式(1)で示されるチオール化合物を含むA成分、イソ(チオ)シアネートおよび/またはビニル基を含有するB成分、および重合触媒を表1に示すように使用して、重合条件を適宜変更した以外は、参考例3と同様の操作を行い、レンズ形状の重合体を得た。これらの重合体の諸物性を表1に示す。表1から、本実施例1 ~ 3 及び参考例4で得られた重合体も無色透明であり、屈折率 ( $n_D$ ) は1.68 ~ 1.76と非常に高く、アッペ数 ( $\alpha_D$ ) も35 ~ 38と高いものであり、耐熱性 (99 ~ 124 °C)、透明性 (89 ~ 94%) に優れたものであった。従って、得られた重合体はプラスチックレンズとして好適であった。

【0025】

10

20

30

40

50



## 比較例1

重合体からなる光学製品の製造

表1に示すように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 (P E T M A) 0.1 モル、m - キシリレンジイソシアネート (X D I) 0.2モルおよびジブチルチンジクロライド (D B T D C L)  $1.0 \times 10^{-4}$  モルの混合物を均一に攪拌し、二枚のレンズ成形用ガラス型に注入し、50 ° Cで10時間、その後60 ° Cで5時間、さらに120 ° Cで3時間加熱重合させてレンズ形状の重合体を得た。得られた重合体の諸物性を表1に示す。表1から、本比較例1の重合体は無色で透明性(92%)も良かったが、 $n_D / \text{---}_D$  が1.59/36と屈折率が低く、耐熱性も86 ° Cと劣っていた。

【 0 0 2 6 】

10

## 比較例2、3

重合体からなる光学製品の製造

表1に示した原料組成物を使用した以外は、比較例1と同様の操作を行ない、レンズ形状の重合体を得た。これらの重合体の諸物性を表1に示す。表1から、本比較例2の重合体は $n_D / \text{---}_D$  が1.67 / 28といずれも低く、耐熱性 (94 ° C)は比較的良好であるが、着色が見られ透明性(81%)が低かった。本比較例3の重合体は、 $\text{---}_D$  が36と比較的高く、耐候性に優れており、無色で透明性も良かった (89%)が、耐熱性 (90 ° C)が劣り、 $n_D$  が1.70とそれほど高くなく、また、重合体は脆弱であった。

【 0 0 2 7 】

【表 1】

20

表 1

実施例 No.	A 成分 (モル)	B 成分 (モル)	重合触媒 (モル)	$n_D/v_D$	外観	耐熱性 (°C)	透明性 (%)
参考例 3	T1 (0.2)	XDI (0.3)	DBTDL ( $1 \times 10^{-5}$ )	1.71/36	無色透明 硬質	132	92
実施例 1	T1/DMMD (0.1/0.02)	DDP (0.01)	DBTDL ( $4 \times 10^{-4}$ )	1.74/35	無色透明 硬質	99	91
実施例 2	T2/TMP (0.1/0.02)	DVB (0.19)	ADV N ( $1 \times 10^{-3}$ )	1.72/35	無色透明 硬質	121	89
参考例 4	T2 (0.1)	MEI (0.17)	ADV N/DBTDL ( $2 \times 10^{-3}/1 \times 10^{-5}$ )	1.68/38	無色透明 硬質	112	94
実施例 3	T1/DMM (0.1/0.03)	HXDI/HMDI (0.12/0.06)	DBTDCL ( $1.5 \times 10^{-4}$ )	1.76/37	無色透明 硬質	124	93

比較例 No.	原料組成 (モル)	重合触媒 (モル)	$n_D/v_D$	外観	耐熱性 (°C)	透明性 (%)
1	PETMA/XDI (0.1/0.2)	DBTDCL ( $1.0 \times 10^{-4}$ )	1.59/36	無色透明 硬質	86	92
2	TMB/XDI (0.2/0.3)	DBTDCL ( $1.5 \times 10^{-4}$ )	1.67/28	淡黄色透明 硬質	94	81
3	BES (0.1)	TEA ( $1.0 \times 10^{-4}$ )	1.70/36	無色透明 脆弱	90	89

## 【 0 0 2 8 】

(表1の略号)

T1 : 2,4,6 - トリス (メルカプトメチル) - 1,3,5 - トリチアン

T2 : 2,4,6 - トリス (メルカプトエチル) - 1,3,5 - トリチアン

DMMD : 2,5 - ビス (メルカプトメチル) - 1,4 - ジチアン

TMP : 1,2,3 - トリメルカプトプロパン

DMM : ジメルカプトメタン

XDI : m - キシリレンジイソシアネート

DDP : 1,5 - ジイソシアナート - 2,4 - ジチアペンタン

DVB : ジビニルベンゼン

MEI : 2 - メタクリロキシエチルイソシアネート

HXDI : 1,3 - ビス (イソシアナートメチル) シクロヘキサン

HMDI : ビス (4 - イソシアナートシクロヘキシル) メタン

DBTDL : ジブチルチンジラウレート

ADV N : アゾビスジメチルバレロニトリル

DBTDCL : ジブチルチンジクロライド

PETMA : 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

50

TMB： 1,3,5 - トリメルカプトベンゼン

BES： ビス(エピチオメチル)スルフィド

TEA： トリエチルアミン

【 0 0 2 9 】

【 発明の効果 】

本発明のプラスチックレンズは、屈折率、アッペ数が高く、耐熱性、透明性に優れているので眼鏡レンズ、カメラレンズ等のレンズとして好適である。

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2002-090502(JP,A)  
特開平05-148340(JP,A)  
特開2001-031675(JP,A)  
特開平03-236386(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C08G 18/00- 18/87  
C08G 75/00- 75/32  
CA(STN)  
REGISTRY(STN)