

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4120985号
(P4120985)

(45) 発行日 平成20年7月16日(2008.7.16)

(24) 登録日 平成20年5月9日(2008.5.9)

(51) Int.Cl. F I
C O S G 75/08 (2006.01) C O S G 75/08

請求項の数 35 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2002-585517 (P2002-585517)	(73) 特許権者	594116183
(86) (22) 出願日	平成14年4月30日 (2002.4.30)		エシロール アテルナジオナル カンパ
(65) 公表番号	特表2004-525240 (P2004-525240A)		ニー ジェネラーレ デ オプティック
(43) 公表日	平成16年8月19日 (2004.8.19)		ESSILOR INTERNATION
(86) 国際出願番号	PCT/EP2002/004752		AL COMPAGNIE GENERA
(87) 国際公開番号	W02002/088220		LE D' OPTIQUE
(87) 国際公開日	平成14年11月7日 (2002.11.7)		フランス国 F-94227 シャラント
審査請求日	平成16年11月1日 (2004.11.1)		ン セデックス ルー ド パリ 147
(31) 優先権主張番号	09/846,669	(74) 代理人	100080159
(32) 優先日	平成13年4月30日 (2001.4.30)		弁理士 渡辺 望穂
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100090217
			弁理士 三和 晴子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属錯体を用いるエピスルフィドの光重合および眼科レンズ製造へのその利用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

以下の工程を含むエピスルフィドモノマーの重合方法：

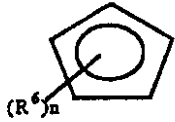
(a) 単種のエピスルフィドモノマーまたはエピスルフィドモノマーの混合物に、(シクロペンタジエニル)ルテニウム錯体およびオスミウム錯体からなる群より選ばれる少なくとも1種の触媒量の光重合触媒と、ホスフォニウム塩、ホスフィンおよびアミンから選ばれる少なくとも1種の有効量の共触媒を混合する工程；および

(b) 前記(a)の混合物に、紫外線を照射して該混合物を重合させる工程。

【請求項2】

前記光重合触媒が、下記式で示される錯体から選ばれる請求項1に記載の方法：

【化 1】

M (Y)_y

10

式中、 R^5 および R^6 は、互いに独立に、直鎖状または分枝状アルキル基、アルコキシ基、または1もしくは複数のアルキルおよび/またはアルコキシ基を置換基として有していてもよいアリアル基を表し、 n は0ないし5の整数であり、 M はRuおよびOsからなる群より選ばれる金属であり、 Y はCl、Br、IまたはHであり、 y は0ないし2の整数である。

【請求項 3】

M がRuである請求項2に記載の方法。

【請求項 4】

前記光重合触媒が、ビス(シクロペンタジエニル)ルテニウムである請求項1に記載の方法。

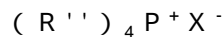
20

【請求項 5】

前記光重合触媒の量が、前記混合物中に存在するモノマーの全重量に対し、0.1ないし10重量%の範囲である請求項1に記載の方法。

【請求項 6】

前記ホスフォニウム塩が、下記式で示される塩である請求項1に記載の方法：



式中、各 R'' は、独立に、アルキル基、アルコキシ基、または1もしくは複数のアルキルおよび/またはアルコキシ基を置換基として有していてもよいアリアル基であり、 X はアニオンである。

30

【請求項 7】

前記ホスフィンが下記式で示される請求項1に記載の方法：



式中、各 R''' は、独立に、アルキル基、アルコキシ基、または1もしくは複数のアルキル、アルコキシ、ハロゲン基を置換基として有していてもよいアリアル基である。

【請求項 8】

前記アミンが、式 $(R'')_4 N^+ X^-$ 、 $(R'')_3 N$ 、 $(R'')_2 NH$ および $R'' NH_2$ (式中、 R'' は、アルキル基、アルコキシ基、または1もしくは複数のアルキルおよび/またはアルコキシ基を置換基として有していてもよいアリアル基であり、 X はアニオンである。)で示されるアミンから選ばれる請求項1に記載の方法。

40

【請求項 9】

前記共触媒が、トリフェニルホスフィン、トリメトキシフェニルホスフィン、トリクロロフェニルホスフィンおよびテトラブチルホスフォニウムブロマイドからなる群より選ばれる請求項1に記載の方法。

【請求項 10】

前記共触媒の量が、前記モノマーおよび光重合触媒の合計重量に対し、0.005ないし1重量%の範囲である請求項1に記載の方法。

【請求項 11】

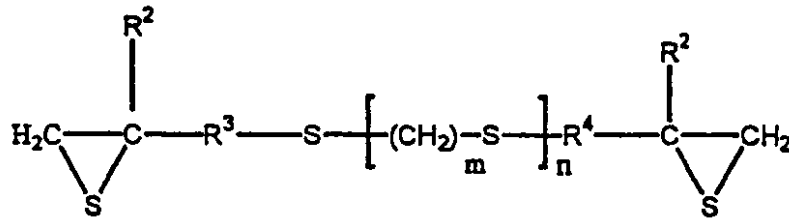
前記エピスルフィドモノマーがジエピスルフィドモノマーである請求項1に記載の方法

50

【請求項 1 2】

前記ジエピスルフィドモノマーが下記式で示される請求項 1 1 に記載の方法：

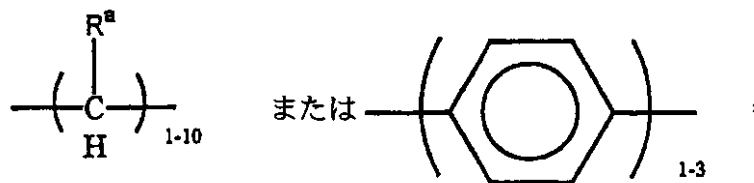
【化 2】



10

式中、 R^2 は、H、アルキル、アリール、アルコキシ、アリーロキシ、アルキルチオまたはアリールチオであり、 R^3 および R^4 は、互いに独立に下記式で表される：

【化 3】



20

ここで、 R^a は、H、アルキル、アリール、アルコキシ、アリーロキシ、アルキルチオまたはアリールチオを示し、 n は0ないし4の整数であり、 m は0ないし6の整数である。

【請求項 1 3】

前記ジエピスルフィドモノマーが、ビス-2,3-(エピチオプロピル)スルフィドまたはビス-2,3-(エピチオプロピル)ジスルフィドである請求項 1 2 に記載の方法。

【請求項 1 4】

工程 (b) に先立って、前記 (a) の混合物を予備加熱する工程をさらに含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 5】

前記予備加熱工程が、前記混合物を70 ないし90 の範囲の温度に加熱することを含む請求項 1 4 に記載の方法。

30

【請求項 1 6】

以下の工程を含む光学レンズの製造方法：

(a) 鑄型の成形キャビティに、少なくとも1種のエピスルフィドモノマーと、(シクロペンタジエニル)ルテニウム錯体およびオスミウム錯体から選ばれる触媒量の光重合触媒と、ホスフォニウム塩、ホスフィンおよびアミンから選ばれる少なくとも1種の有効量の共触媒との混合物を含む重合性組成物を充填する工程。

(b) 前記 (a) の混合物に、少なくとも自立性ゲルを形成するまで該混合物を重合させるため紫外線を照射する工程；

(c) 任意に、前記ゲルの重合を進行させるために自立性ゲルを後熱処理する工程；および

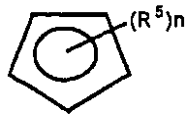
40

(d) 光学レンズを回収する工程。

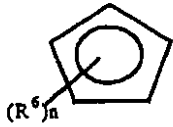
【請求項 1 7】

前記触媒が下記式で示される化合物から選ばれる請求項 1 6 に記載の方法：

【化4】



M(Y)y



10

式中、 R^5 および R^6 は、互いに独立に、直鎖状または分枝状アルキル基、アルコキシ基、または1もしくは複数のアルキルおよび/またはアルコキシ基を置換基として有していてもよいアリール基を表し、 n は0ないし5の整数であり、 M はRuおよびOsから選ばれる金属であり、 Y はCl、Br、IまたはHであり、 y は0ないし2の整数である。

【請求項18】

M がRuである請求項17に記載の方法。

【請求項19】

前記光重合触媒が、ビス(シクロペンタジエニル)ルテニウムである請求項16に記載の方法。

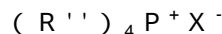
20

【請求項20】

前記光重合触媒の量が、前記混合物中に存在するモノマーの全重量に対し、0.1ないし10重量%の範囲である請求項16に記載の方法。

【請求項21】

前記ホスホニウム塩が、下記式で示される塩である請求項16に記載の方法：



式中、各 R'' は、独立に、アルキル基、アルコキシ基、または1もしくは複数のアルキル基および/またはアルコキシ基を置換基として有していてもよいアリール基であり、 X はアニオンである。

30

【請求項22】

前記ホスフィンが、下記式で示される請求項16に記載の方法：



式中、各 R''' は、独立に、アルキル基、アルコキシ基または1もしくは複数のアルキル、アルコキシ、ハロゲン基を置換基として有していてもよいアリール基である。

【請求項23】

前記アミンが、式 $(R'')_4N^+X^-$ 、 $(R'')_3N$ 、 $(R'')_2NH$ および $R''NH_2$ (式中、 R'' は、アルキル基、アルコキシ基、または1もしくは複数のアルキルおよび/またはアルコキシ基を置換基として有していてもよいアリール基であり、 X はアニオンである)で示されるアミンから選ばれる請求項16に記載の方法。

40

【請求項24】

前記共触媒が、トリフェニルホスフィン、トリメトキシフェニルホスフィン、トリクロロフェニルホスフィンおよびテトラブチルホスホニウムプロマイドからなる群より選ばれる請求項16に記載の方法。

【請求項25】

前記共触媒の量が、前記モノマーおよび光重合触媒の合計重量に対し、0.005ないし1重量%の範囲である請求項16に記載の方法。

【請求項26】

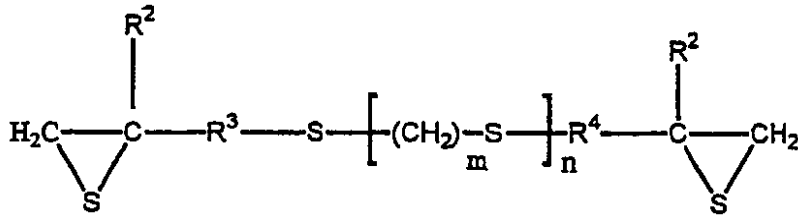
前記エピスルフィドモノマーがジエピスルフィドモノマーである請求項16に記載の方法。

50

【請求項 27】

前記ジエピスルフィドモノマーが下記式で示される請求項 26 に記載の方法：

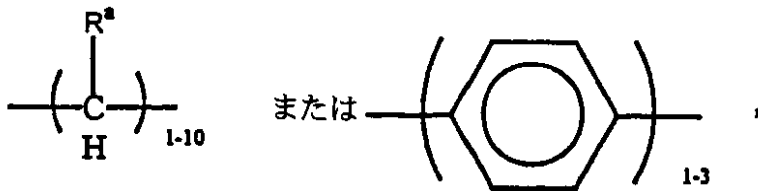
【化 5】



10

式中、 R^2 は、H、アルキル、アリール、アルコキシ、アリーロキシ、アルキルチオまたはアリールチオであり、 R^3 および R^4 は、互いに独立に下記式で表される：

【化 6】



ここで、 R^3 は、H、アルキル、アリール、アルコキシ、アリーロキシ、アルキルチオまたはアリールチオを示し、 n は 0 ないし 4 の整数であり、 m は 0 ないし 6 の整数である。

20

【請求項 28】

前記ジエピスルフィドモノマーが、ビス-2,3-(エピチオプロピル)スルフィドまたはビス-2,3-(エピチオプロピル)ジスルフィドである請求項 26 に記載の方法。

【請求項 29】

前記 (a) の混合物が、ポリチオールモノマー、(メタ)アクリラートモノマーおよびエポキシモノマーから選ばれる 1 もしくは複数の光重合性モノマーをさらに含む請求項 16 に記載の方法。

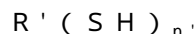
【請求項 30】

前記エポキシモノマーが、前記組成物中のモノマー全重量に対し、10% 以下の割合で存在する請求項 29 に記載の方法。

30

【請求項 31】

前記ポリチオールモノマーが、下記式で表される請求項 29 に記載の方法：



式中、 n' は 2 ないし 6 の整数であり、 R' は n' と等価の有機基である。

【請求項 32】

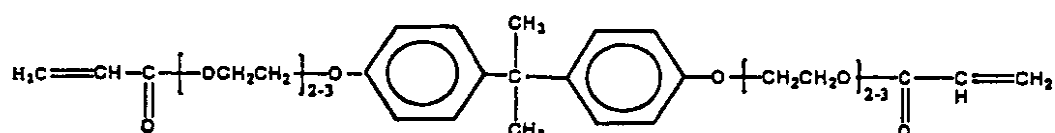
前記 (メタ)アクリラートモノマーが、エチレングリコールジメタクリラート、プロピレングリコールジメタクリラート、テトラメチレングリコールジメタクリラート、ポリエチレングリコールジメタクリラート、トリメチロールプロパントリアクリラート、ペンタエリスリトールプロパントリメタクリラート、エトキシ化ビスフェノール A ジアクリラート、1,6-ヘキサジオールジメタクリラート、ウレタンジアクリラートおよびエポキシジアクリラートからなる群より選ばれる請求項 29 に記載の方法。

40

【請求項 33】

前記 (メタ)アクリラートモノマーが、下記式で表される請求項 32 に記載の方法。

【化 7】



50

【請求項 3 4】

前記後熱処理工程が、前記ゲルを 80 ないし 120 の範囲の温度で 1 ~ 2 時間加熱することを含む請求項 1 6 に記載の方法。

【請求項 3 5】

工程 (b) に先立って、前記 (a) の混合物を 70 ないし 90 の温度で予備加熱する工程をさらに含む請求項 1 6 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

背景技術

本発明は、重合触媒として、少なくとも 1 種の金属錯体、特にルテニウム錯体の存在下にエピスルフィドを光重合させる方法、および該光重合方法のエピスルフィド系眼科レンズ製造への利用に関する。

【背景技術】

【0002】

2-シアノエチルアクリラートのアニオン光重合に、ルテニウムシクロペンタジエニル錯体を使用することは、特許文献 1 に開示されている。

【0003】

エピスルフィドの熱重合は、特許文献 2 ~ 5 により知られている。これらに開示される重合工程は、長い熱重合サイクルを要する。

【0004】

モノエピスルフィドの光開始型カチオン重合は、論文“ポリ(2,3-エピチオプロピルメタクリレート)の光カチオン架橋およびそのモデル化合物の光開始カチオン重合”(非特許文献 1) に開示されている。しかしながら、重合に使用された光開始剤は、光学レンズ材料を製造するには不向きな着色した材料である。

【0005】

国際特許出願(特許文献 6) は、少なくとも 1 種のジエピスルフィド化合物および重合触媒として、 pK_a 0.5 ~ 1.4 の酸のアルカリ金属、アルカリ土類金属またはアンモニウム塩を含む組成物の重合工程を含むイオウ含有樹脂の製造方法を開示する。

【0006】

この後者の重合方法は、上記組成物を高速重合させることができるが、かなりの発熱重合反応であるため、該方法の制御は非常に難しく、眼科用レンズなどの光学製品の製造には向かない炭化(charred)樹脂が得られることがある。

【特許文献 1】米国特許第 5,652,280 号明細書

【特許文献 2】米国特許第 5,807,975 号明細書

【特許文献 3】欧州特許第 761,665 号公報

【特許文献 4】欧州特許第 785,194 号公報

【特許文献 5】欧州特許第 942,027 号公報

【特許文献 6】国際公開公報 00/26272 号

【非特許文献 1】“ポリ(2,3-エピチオプロピルメタクリレート)の光カチオン架橋およびそのモデル化合物の光開始カチオン重合”、M. ツノオカ(Tsunooka)ら、ジャーナルオブポリマーサイエンス：高分子化学版、第22巻、2217-2225(1984)

【発明の開示】

【0007】

上記に鑑みて、本発明の第一の目的は、重合を高速かつ安全に実施できるエピスルフィド、特にジエピスルフィドの光重合方法を提供することである。

【0008】

本発明の他の目的は、エピスルフィド系光学製品、特に眼科用レンズの高速かつ安全な製造方法を提供することである。

【0009】

10

20

30

40

50

これらおよびさらなる本発明の目的は、下記の工程を含むエピスルフィドモノマーの光重合方法の提供により達成される：

(a) 単種のエピスルフィドモノマーまたはエピスルフィドモノマーの混合物に、(シクロペンタジエニル)ルテニウム錯体および(シクロペンタジエニル)オスミウム錯体から選ばれる少なくとも1種の触媒量の光重合触媒と、ホスフォニウム塩、ホスフィンおよびアミンから選ばれる少なくとも1種の有効量の共触媒を混合する工程；および

(b) 前記(a)の混合物に、紫外線を照射して該混合物を重合させる工程。

【0010】

好ましくは、前記(a)の混合物に、ホスフォラス化合物およびアミン化合物からなる群より選ばれる有効量の共触媒がさらに添加される。

10

【0011】

また本発明は、下記の工程を含む光学製品の製造方法も意図する：

(a) 鑄型のキャビティに、少なくとも1種のエピスルフィドモノマーと、(シクロペンタジエニル)ルテニウム錯体および(シクロペンタジエニル)オスミウム錯体から選ばれる触媒量の光重合触媒と、ホスフォニウム塩、ホスフィンおよびアミンからなる群より選ばれる少なくとも1種の有効量の共触媒とを含む重合性組成物を充填する工程、および

(b) 前記重合性組成物に、少なくとも自立性ゲルを形成するまで該組成物を重合させるための紫外線を照射する工程。

【0012】

好ましくは、前記組成物は、照射工程(b)に先立って予備加熱工程が課せられる。

20

【0013】

また、好ましくは、照射工程(b)後、前記ゲル化した物品は、該物品の重合を十分に完結するための後熱処理工程が課せられる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

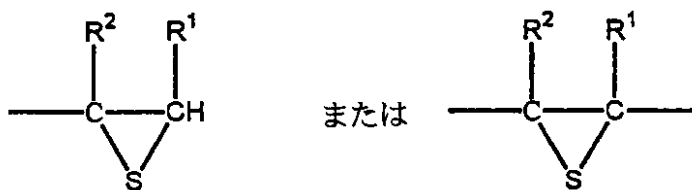
本発明の方法で使用しうるエピスルフィド化合物は、モノまたはポリエピスルフィド化合物であればよいが、好ましくはジエピスルフィド化合物である。

【0015】

上記エピスルフィド化合物は、下記式で示されるエピスルフィド官能基を少なくとも1つ含む化合物として定義することができる：

30

【化1】



式中、 R^1 および R^2 は、互いに独立に、H、アルキル、アリール、アルコキシ、アリーロキシ、アルキルチオまたはアリールチオである。

【0016】

40

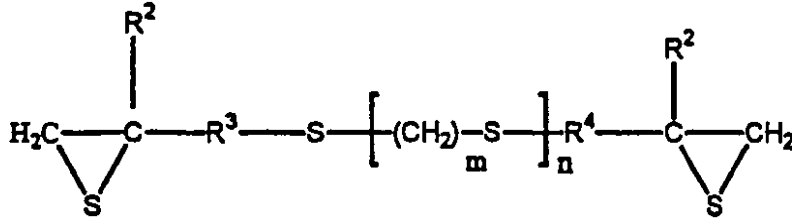
上記エピスルフィド化合物は、エポキシ、チオール、ビニルなどのエチレン性、(メタ(meth))アクリラート、カルボン酸または無水物、チオカルボン酸、チオアルコール、チオフェノール、フェノール、アミンまたはアミド基などの他の重合性官能基を含有していてもよい。

好ましいエピスルフィドモノマーは、ジエピスルフィドである。

【0017】

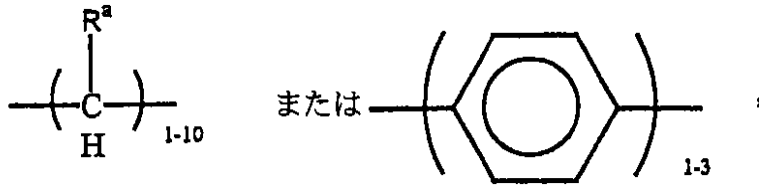
好適なジエピスルフィドモノマーは、下記式で示されるジエピスルフィドである：

【化2】



式中、 R^2 は上記に定義されるとおりであり、 R^3 および R^4 は、互いに独立に下記式で表される：

【化3】



ここで、 R^a は、H、アルキル、アリール、アルコキシ、アリーロキシ、アルキルチオまたはアリールチオを示し、 n は0ないし4の整数であり、 m は0ないし6の整数である。

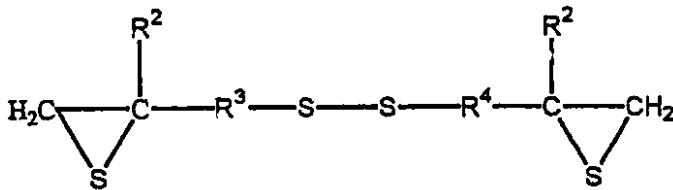
【0018】

好ましいジエピスルフィドモノマーは、分子内ジスルフィド結合を少なくとも1つ有するそれらである。

【0019】

好ましいジエピスルフィド類として、下記式で示されるジエピスルフィドモノマーが挙げられる：

【化4】



式中、 R^2 、 R^3 および R^4 は、上記に定義されるとおりである。

【0020】

R^2 、 R^3 、 R^4 および R^a において、上記アルキルおよびアルコキシ基は、好ましくは $C_1 - C_6$ より好ましくはメチル、エチル、プロピル、ブチル、メトキシ、エトキシ、プロポキシおよびブトキシなどの $C_1 - C_4$ アルキルおよびアルコキシ基である。

【0021】

ジエピスルフィドモノマーの具体例としては、特に、ビス(2,3-エピチオプロピル)ジスルフィド、ビス(2,3-エピチオプロピルジチオ)メタン、ビス(2,3-エピチオプロピルジチオ)エタン、ビス(6,7-エピチオ-3,4-ジチオヘプタン)スルフィド、1,4-ジチアン-2,5-ビス(2,3-エピチオプロピルジチオメチル)、1,3-ビス(2,3-エピチオプロピルジチオメチル)ベンゼン、1,6-ビス(2,3-エピチオプロピルジチオ)-2-(2,3-エピチオプロピルジチオエチルチオ)-4-チアヘキサンおよび1,2,3-トリス(2,3-エピチオプロピルジチオ)プロパンが挙げられる。

【0022】

好ましいジエピスルフィドモノマーは、下記の各式で示されるビス(2,3-エピチオプロピル)スルフィドおよびビス(2,3-エピチオプロピル)ジスルフィドである：

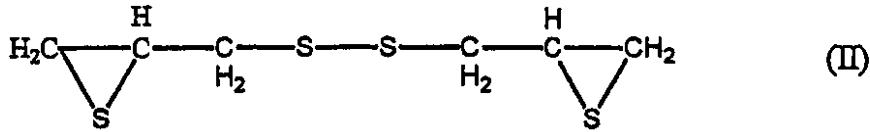
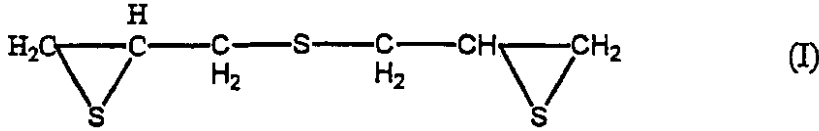
10

20

30

40

【化5】



10

【0023】

上記に規定されるエピスルフィドは、欧州特許第761,665号および欧州特許第942,027号に開示されている。

【0024】

上記重合性組成物は、重合性モノマーとして、単種のエピスルフィドモノマーまたは異種エピスルフィドモノマーの混合物のみを含んでいてもよいが、さらにチオールモノマーおよび/または(メタ)アクリラートモノマーなどの他の重合性モノマーを含むこともできる。

また、少量のエポキシモノマーを含むこともできる。

20

【0025】

本発明の方法において使用するための上記(メタ)アクリラートモノマーは、光学製品などの有機ガラス製品、特に眼科レンズの製造に慣行的に使用されるどのような(メタ)アクリラートであってもよい。

【0026】

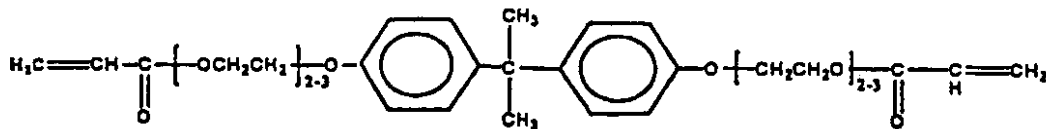
(メタ)アクリラートの具体例としては、エチレングリコールジメタクリラート、プロピレングリコールジメタクリラート、テトラメチレングリコールジメタクリラート、ポリエチレングリコールジメタクリラート、トリメチロールプロパントリアクリラート、ペンタエリスリトールプロパントリメタクリラート、エトキシ化ビスフェノールAジアクリラート、1,6-ヘキサンジオールジメタクリラート、ウレタンジアクリラートおよびエポキシジアクリラートが挙げられる。

30

【0027】

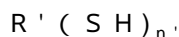
好ましいジアクリラートモノマーは、下記式で示されるジアクリラートである：

【化6】



【0028】

上記チオールモノマーは、下記式で示すことができる：



式中、 n' は2ないし6、好ましくは2ないし3の整数であり、 R' は n' と等価数の有機基である。

有用なポリチオールは、欧州特許第394,495号および米国特許第4,775,733号に開示されている。

【0029】

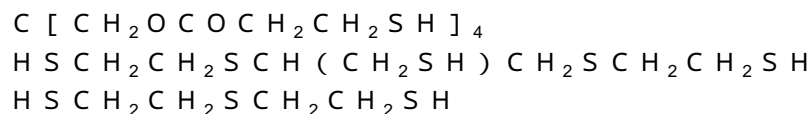
上記ポリチオールモノマーのうちでも、たとえばペンタエリスリトールテトラキスメルカプトプロピオナート、1-(1'-メルカプトエチルチオ)-2,3-ジメルカプトプロパン、1-(2'-メルカプトプロピルチオ)-2,3-ジメルカプトプロパン、1-(3'-メルカプトブ

50

ロピルチオ)-2,3-ジメルカプトプロパン、1-(4'-メルカプトブチルチオ)-2,3-ジメルカプトプロパン、1-(5'-メルカプトペンチルチオ)-2,3-ジメルカプトプロパン、1-(6'-メルカプヘキシルチオ)-2,3-ジメルカプトプロパン、1,2-ビス(4'-メルカプトブチルチオ)-3-メルカプトプロパン、1,2-ビス(5'-メルカプトペンチルチオ)-3-メルカプトプロパン、1,2-ビス(6'-メルカプトヘキシルチオ)-3-メルカプトプロパン、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(3'-メルカプトプロピルチオ)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(4'-メルカプトブチルチオ)プロパン、1,2,3-トリス(6'-メルカプトヘキシルチオ)プロパン、1,2-エタンジチオール、1,1-プロパンジチオール、1,2-プロパンジチオール、1,3-プロパンジチオール、2,2-プロパンジチオール、1,6-ヘキサントール-1,2,3-プロパントリチオール、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、1,2,3-トリメチロールプロパントリ(チオグリコラート)、ペンタエリスリトールテトラ(チオグリコラート)、ペンタエリスリトールテトラ(3-メルカプトプロピオナート)、1,2,3-トリメチロールプロパントリ(3-メルカプトプロピオナート)、チオグリセロール、ジチオグリセロール、トリチオグリセロール、ジペンタエリスリトールヘキサ(2-メルカプトアセタート)などの脂肪族ポリチオール、および3,4,5,6-テトラクロロ-1,2-ジメルカプトベンゼンを列挙することができる。

【0030】

好ましいポリチオールは、



【0031】

これら付加的モノマーは、組成物中のモノマーの全重量に対し、通常、50重量%まで、好ましくは25重量%までの量で存在することができる。

【0032】

少量、好ましくは組成物中のモノマーの全重量に対して10重量%以下のエポキシモノマーの添加は、通常、組成物全体のゲル化時間を短縮し、かつ非常に良好な光学的品質の(特に筋キズのない)光学レンズをもたらすことがわかった。

【0033】

少量のエポキシモノマーの添加すれば、ルテニウム触媒の使用量を低減することができ、かつ高速重合を保持することができる。

【0034】

使用しうるエポキシ化合物の具体例としては、特に限定されないが、エピハロヒドリンと、ビスフェノールAグリシジルエーテルなどのポリフェノールとの縮合により得られるフェノール性エポキシ化合物；エピハロヒドリンと、水素化ビスフェノールAグリシジルエーテルなどのポリアルコールとの縮合により得られるアルコール性エポキシ化合物；エピハロヒドリンと、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ノールカルボキシラートおよびジグリシジル1,2-ヘキサヒドロフタラートなどの有機多価酸誘導体との縮合により得られるグリシジルエステルエポキシ化合物；エピハロヒドリンと、第2級アミンとの縮合により得られるアミノエポキシ化合物；およびビニルシクロヘキサノールジエポキシドなどの脂肪族ポリエポキシ化合物が挙げられる。

【0035】

他の好適なエポキシ化合物は、欧州特許第921,417号に開示されており、これを引用することにより本明細書中に記載されているものとする。

【0036】

好ましいエポキシ化合物は、不飽和結合を含まないものおよびエポキシ基を2つ有するものである。

【0037】

好適なエポキシ化合物は、具体的に、特にビスフェノールAまたはフルオレンから導か

10

20

30

40

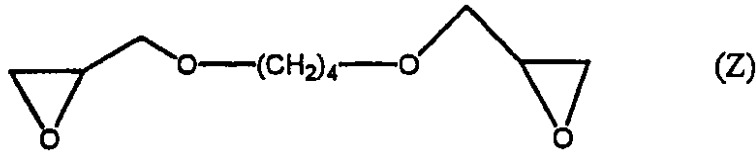
50

れる高屈折率のエポキシ化合物である。

【0038】

他の好ましいエポキシ化合物は下記で示される。

【化7】



【0039】

光重合触媒は、ルテニウムおよびオスミウムの（シクロペンタジエニル）金属錯体のうちから選ばれる。

好ましい触媒は、ビス（シクロペンタジエニル）ルテニウム錯体である。

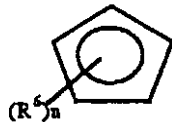
【0040】

上記金属錯体は、下記式で表される：

【化8】



M (Y)y



式中、 R^5 および R^6 は、互いに独立に、直鎖状または分枝状アルキル基、好ましくはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、t-ブチル、ペンチル、シクロペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、ヘキシル、イソヘキシルおよびシクロヘキシルなどの $C_1 - C_6$ アルキル基；アルコキシ基、好ましくはメトキシ、エトキシ、プロポキシおよびブトキシなどの $C_1 - C_{10}$ アルコキシ基；1もしくは複数のアルキルおよび/またはアルコキシ基を置換基として有していてもよいフェニル基などのアリアル基を表し；nは0ないし5の整数であり、MはRuおよびOsから選ばれる金属であり、Yは該金属に応じてCl、Br、IまたはHであり、yは0ないし2の整数である。

好ましくは、nはゼロに相当する。

【0041】

好ましい光重合触媒は、下記である。

【化9】



Ru

(III)



【0042】

光重合触媒の使用量は、広範に変えることができるが、通常は組成物中の重合性モノマーの全重量に対し、0.1ないし10重量%、好ましくは1ないし5重量%である。

10

20

30

40

50

【0043】

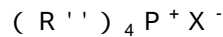
重合速度向上のため、上述した光重合触媒と共に共触媒が使用される。

【0044】

このような共触媒としては、ホスフォニウム塩およびホスフィン化合物などのリン化合物、およびアミン化合物が挙げられる。

【0045】

好ましいホスフォニウム塩は、下記式で表すことができる：



式中、各R''は、独立に、アルキル基、具体的にメチル、エチル、プロピルおよびブチルなどのC₁-C₆アルキル基；アルコキシ基、具体的にメトキシ、エトキシおよびプロポキシなどのC₁-C₆アルコキシ基；あるいはフェニル基などのアリール基であり、該アリール基は、1もしくは複数のアルキルおよび/またはアルコキシ基を置換基として有していてもよい；Xは、好ましくはOH⁻、Br⁻、Cl⁻、I⁻、SH⁻、CN⁻、NO₂⁻、SO₂⁻およびCOOH⁻からなる群より選ばれるアニオンであり、好ましくはBr⁻およびCl⁻である。

10

【0046】

特に好ましいホスフォニウム塩は、テトラアルキルホスフォニウムプロマイドおよびクロライドであり、特にテトラブチルホスフォニウムプロマイド(TBPB)である。

【0047】

好ましいホスフィン化合物は、下記式で表すことができる。



式中、各R'''は、独立に、アルキル基、具体的にメチル、エチル、プロピルおよびブチルなどのC₁-C₆アルキル基；アルコキシ基、具体的にメトキシ、エトキシおよびプロポキシなどのC₁-C₆アルコキシ基；あるいはフェニル基などのアリール基であり、該アリール基は1もしくは複数のアルキル、アルコキシまたはハロゲン基を置換基として有していてもよい。

20

【0048】

特に好ましいホスフィンは、トリフェニルホスフィン(TPP)、トリメトキシフェニルホスフィン(TMPP)およびトリクロロフェニルホスフィン(TCPP)である。

【0049】

アミンは、第1級、第2級または第3級アミンでもよい。

本発明の方法において共触媒として使用しうるアミンとしては、具体的に、(R'')₄N⁺X⁻、(R'')₃N、(R'')₂NHおよびR''NH₂であり、式中、R''およびX⁻は上記に定義したとおりである。

30

【0050】

上記共触媒の使用量は、組成物中の上記モノマーおよび触媒の合計重量に対し、通常、0.005ないし1重量%、好ましくは0.01ないし0.5重量%の範囲である。

【0051】

本発明の重合性組成物は、光学製品の製造に慣行的に使用される紫外線安定剤、紫外線吸収剤、離型剤、フォトクロミック化合物を含む染料もしくは顔料、黄色着色防止剤、酸化防止剤、香料および消臭剤などの他の添加剤を、通常使用される量で含んでいてもよい。

40

【0052】

紫外線安定剤は、従来公知のもの、特にPARSOL(パーソル)HS、UV5411、UV9、TINUVIN(チヌビン)400、TINUVIN PおよびTINUVIN 312などの商品名で入手可能なものが挙げられ、通常、重合性モノマーの全重量に対し、0.4重量%までの量で使用される。

【0053】

離型剤は、外的であっても内包であってもよく、モノもしくはジアルキルリン酸エステル、シリコーン、フッ素化炭化水素、脂肪酸およびアンモニウム塩が挙げられる。好まし

50

い離型剤は、モノもしくはジアルキルリン酸エステルおよびそれらの混合物である。このような離型剤は、米国特許第4,662,376号、米国特許第4,675,328号および欧州特許第271,839号に開示されている。

上記離型剤は、通常、重合性モノマー全重量に対し、0.1重量%までの量で使用される。

【0054】

染料としては、分散染料、カチオン染料、塩基染料、酸性染料などの伝統的な染料とともに、スピロオキサジンおよびクロメンなどのフォトクロミック化合物などが挙げられる。

【0055】

酸化防止剤としては、従来公知のものが挙げられるが、好ましくはチバ(CIBA)社から上市されているイルガノックスTM DW245などのフェノール化合物とすることができる。

【0056】

照射工程は、UVランプ(波長200ないし400nm)を用いる重合性モノマー組成物の照射を含む。波長は、最大の光吸収が得られるように、該プロセスで使用される特定の光重合触媒、それに付随する共触媒に応じて決まる。

【0057】

照射は、1回の連続照射によりあるいは複数の照射に分割して実施することができる。

1回の連続照射または複数分割照射のいずれで実施されようと、照射時間は合計で、通常、1ないし5分間、好ましくは1ないし2分間である。

【0058】

照射前、好ましくは、重合性組成物の温度を70ないし90、典型的には約80の温度に上昇させるため、該組成物に予備加熱処理を課す。

【0059】

さらに、照射後、組成物の硬化を完結するために、たとえば加熱エアオープン中などで、鋳型組立体に、80ないし120、好ましくは20ないし100の温度での後熱処理を1~2時間課すことができる。

【0060】

以下に本発明を実施例で説明する。これら実施例において、特にことわらない限り部およびパーセントはすべて重量による。

【0061】

実施例1~7および比較例AおよびB

式(I)で示されるジスルフィドモノマー、式(III)で示されるビス(シクロペンタジエニル)ルテニウム触媒および付随的に共触媒を含む組成物を、2mm厚、平面レンズ6面分用の無機ガラス製2部材組立鋳型内に装入し、種々の重合条件を課した。

各組成物および重合条件を表Iに示す。結果も表Iに示す：

【0062】

10

20

30

【表 1】

表 I

	実施例番号								
	A	B	1	2	3	4	5	6	7
組成物									
ジエピスルフィドモノマー (I) (%)	98	98	98	98	98	98	98	98	98
ルテニウム触媒 (III) (%)	2	2	2	2	2	2	2	2	2
共触媒 (%)									
TBPB	—	0.01	—	0.02	0.01	0.01	—	—	—
TPP	—	—	—	—	—	—	0.01	—	—
TMPP	—	—	—	—	—	—	—	0.01	—
TCPP	—	—	—	—	—	—	—	—	0.01
予備加熱									
°C	150	115	80	80	80	80	80	80	80
紫外線照射									
強度 (mW/cm ²)	—	—	225	225	225	175	175	175	175
照射回数	—	—	2	1	1	1	1	1	1
照射時間(D)	—	—	60/60	60	60	60	60	60	60
ゲル化	せず	せず	ゲル化	ゲル化	ゲル化	ゲル化	ゲル化 (ソフト)	ゲル化 (ハード)	ゲル化 (ソフト)

10

20

【0063】

実施例 8 ~ 13

種々の組成物を、2 mm厚、平面レンズ6面分用の典型的な無機磨ガラス製2部材組立
 鋳型内に装入した。

各組成物、重合条件および結果を表IIに示す：

【0064】

30

【表 2】

表 II

	実施例番号					
	8	9	10	11	12	13
組成物						
ジエピスルフィドモノマー (I) (%)	98	98	98	98	98	98
ルテニウム触媒 (III) (%)	2	2	2	2	2	2
TBPB,共触媒(%)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
青色染料(ppm)	—	—	0.56	0.56	1.12	2.24
予備加熱						
°C	80	80	80	80	80	80
紫外線照射						
強度 (mW/cm ²)	100	100	100	100	100	100
照射回数	1	2	1	2	3	2
照射時間(s)	60	45/30	45	30/30	30/15/15	30/30
ゲル化	ゲル化	ゲル化	ゲル化	ゲル化	ゲル化	ゲル化
後熟処理						
°C	90	90	90	90	90	1000
時間(時間)	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25
レンズ性能						
%透過率	—	—	—	—	86.2	85.1
%ヘイズ	—	—	—	—	2.11	3.19
バーコル硬度	—	—	—	—	83.9	89.4
黄色度指数	—	—	—	—	3.92	0.9

【0065】

実施例14～16

実施例14～16は、先の各実施例よりも低濃度のルテニウム触媒を含む組成物の重合例である(表III参照)。

触媒および共触媒の重量%は、組成物中に存在するモノマーの全重量(100)に対する値である。

実施例14～16では、モノマー組成物(ジエピスルフィド(I)、および実施例によってはエポキシモノマー(Z))に、まず、ルテニウム触媒を添加する。

次いで、得られた混合物を50で1時間攪拌する。その後、TBPBを添加する。

組成物を、実施例1～7と同様の鋳型に充填する。

【0066】

重合条件および結果を下記表IIIに示す。

表IIIから、実施例14および15におけるゲル形成のための紫外線硬化所要時間は、組成物がエポキシモノマーを含まない実施例16の所要時間の半分であることがわかる。

【0067】

10

20

30

40

【表 3】

表 III

組成物	実施例14	実施例15	実施例16
ジエピスルフィドモノマー I	95%	95%	100%
エポキシモノマー Z	5%	5%	
Ru-触媒 III	0.50%	0.25%	0.50%
Ru-触媒の溶解	50°Cで1時間	50°Cで1時間	50°Cで1時間
TBPB (共触媒)	0.10%	0.10%	0.10%
硬化条件			
予備加熱	27°C	27°C	27°C
紫外線強度	100mW/cm	100mW/cm	100mW/cm
曝露時間	合計2.5分	合計2.5分	合計5分
紫外線照射時の最高温度	77°C	91°C	92°C
ゲル化	短時間でゲル化	短時間でゲル化	
後熱処理 °C/時間	100/2時間	100/2時間	100/2時間
レンズ性能			
筋キズ*	なし	なし	いくらか
軟化温度**	>80°C	>80°C	>80°C
透明性	透明	透明	透明
屈折率	1.7	1.7	1.71
アッベ指数	36	36	36

* 目視により検査

** 軟化温度

【0068】

透過性は、ヘイズ測定機能付 (Haze-guard plus) 装置を用いて測定した。該装置は、実試料を測定する前に標準を用いて調整した。

【0069】

ヘイズは、実試料を測定する前に標準を用いて調整したヘイズ測定装置を用いて測定した。

【0070】

パーコル硬さは、実試料を測定する前に標準を用いて調整したパーコル測定装置を用いて測定した。

【0071】

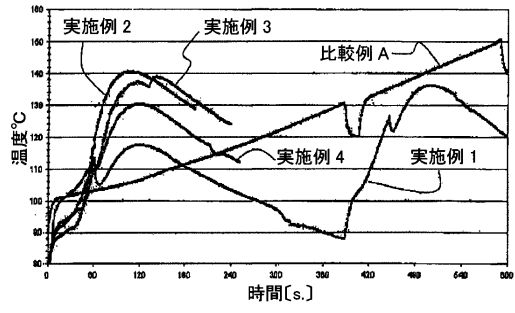
黄色度はASTM-D-1925-63に準拠して分光的に測定した。

【図面の簡単な説明】

【0072】

【図1】図1は、本発明に係る種々組成物の重合反応の温度 - 時間グラフを示す。

【図 1】



フロントページの続き

- (72)発明者 ワニガトウंगा シリソマ
アメリカ合衆国 フロリダ州 33774 ラルゴ キンバリー ドライブ 13863
- (72)発明者 トゥルシャニ ヤシン ユセフ
アメリカ合衆国 フロリダ州 33773 ラルゴ サマセット ドライブ 8073
- (72)発明者 ジアン ペイクィ
アメリカ合衆国 フロリダ州 34684 パーム ハーバー アメリア ウエイ 3678

審査官 佐々木 秀次

- (56)参考文献 特表2004-510000(JP,A)
特表2003-522238(JP,A)
特開2002-105110(JP,A)
特開2000-281787(JP,A)
特開2000-226451(JP,A)
特開平10-298287(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08G 75/08