

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2007年11月1日 (01.11.2007)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2007/122810 A1

- (51) 国際特許分類:  
C07C 319/12 (2006.01) C08G 18/38 (2006.01)  
C07C 323/52 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/000400
- (22) 国際出願日: 2007年4月12日 (12.04.2007)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2006-117641 2006年4月21日 (21.04.2006) JP
- (74) 代理人: 速水進治, 外(HAYAMI, Shinji et al.); 〒1500021 東京都渋谷区恵比寿西2-17-16 代官山TKビル1階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057117 東京都港区東新橋一丁目5番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 坂田歩治 (SAKATA, Michiharu) [JP/JP]; 〒8368610 福岡県大牟田市浅牟田町30 三井化学株式会社内 Fukuoka (JP). 隈茂教 (KUMA, Shigetoshi) [JP/JP]; 〒8368610 福岡県大牟田市浅牟田町30 三井化学株式会社内 Fukuoka (JP). 小林誠一 (KOBAYASHI, Seiichi) [JP/JP]; 〒8368610 福岡県大牟田市浅牟田町30 三井化学株式会社内 Fukuoka (JP).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCTION OF MERCAPTOCARBOXYLIC ESTERS OF PENTAERYTHRITOL AND POLYMERIZABLE COMPOSITIONS CONTAINING THE ESTERS

(54) 発明の名称: ペンタエリスリトールメルカプトカルボン酸エステルの製造方法およびそれを含む重合性組成物

(57) Abstract: A process for the production of mercaptocarboxylic esters of pentaerythritol by reacting pentaerythritol with a mercaptocarboxylic acid having a content of thioester formed by condensation of two molecules of the acid of 5% or below (in terms of area percentage) as determined by high-performance liquid chromatography when the total area of the mercaptocarboxylic acid and thioesters formed by intermolecular condensation of the acid is taken as 100%.

(57) 要約: 高速液体クロマトグラフィー測定におけるメルカプトカルボン酸とその分子間縮合チオエステル化合物との面積合計を100%とした場合、二分子間縮合チオエステル化合物含有量が5%以下(面積百分率)であるメルカプトカルボン酸と、ペンタエリスリトールとを反応させる、ペンタエリスリトールメルカプトカルボン酸エステルの製造方法を提供する。

WO 2007/122810 A1

## 明 細 書

### ペンタエリスリトールメルカプトカルボン酸エステル<sup>の</sup>製造方法およびそれを含む重合性組成物

#### 技術分野

[0001] 本発明は、ペンタエリスリトールメルカプトカルボン酸エステル<sup>の</sup>製造方法、およびペンタエリスリトールメルカプトカルボン酸エステルとポリイソ（チオ）シアナート化合物からなる重合性組成物に関する。

#### 背景技術

[0002] プラスチックレンズは無機レンズに比べ軽量で割れ難く、染色が可能のため、近年、眼鏡レンズ、カメラレンズ等の光学材料として急速に普及してきている。

[0003] プラスチックレンズ用樹脂には、さらなる高性能化が要求されてきており、高屈折率化、高アッベ数化、低比重化、高耐熱性化等が求められてきた。これまでもも様々なレンズ用樹脂素材が開発され使用されている。

[0004] その中でも、ポリウレタン系樹脂に関する提案が盛んに行われてきており、本発明者らも、このポリウレタン系樹脂を用いたプラスチックレンズに関する提案を種々行っている。（特許文献 1、特許文献 2、および特許文献 3 参照）。

[0005] ポリウレタン系樹脂の中でも、最も代表的な樹脂としてペンタエリスリトールメルカプトカルボン酸エステルとポリイソ（チオ）シアナート化合物とを重合して得られるポリウレタン系樹脂は、無色透明で高屈折率低分散であり、耐衝撃性、染色性、加工性等に優れ、プラスチックレンズに最適な樹脂の一つである。

[0006] ペンタエリスリトールメルカプトカルボン酸エステルは、いわゆる直接エステル化法によって製造されている。例えば、通常<sup>の</sup>多価アルコールとメルカプトカルボン酸とをエステル化触媒存在下にて、副生する水を系外に留去しながら製造される（特許文献 4 参照）。

- [0007] このペンタエリスリトールメルカプトカルボン酸エステルの原料の一つであるペンタエリスリトールは、通常、アセトアルデヒドとホルムアルデヒドとを縮合して製造される。当該製造法にて得られたペンタエリスリトールの純度は約90重量%で、数種類の不純物を含んでいる。その不純物の一つにペンタエリスリトールのホルムアルデヒド二分子縮合体であるビスペンタエリスリトールが挙げられる。このビスペンタエリスリトールがペンタエリスリトール中に特定量を超えて含まれると、ポリイソ（チオ）シアナート化合物との重合終了後、モールドからの離型が困難となる場合があり、または得られたレンズの内部に気泡を生じるなどの問題を生じる可能性があることが知られている。（特許文献5および6参照）。
- [0008] このようにペンタエリスリトールメルカプトカルボン酸エステルの原料の一つであるペンタエリスリトールについては、その品質や不純物と得られるレンズの品質との相関がいくつかの文献において示されている。しかし、もう一方の原料であるメルカプトカルボン酸は、その品質と得られるレンズの品質との相関がほとんど知られていない。
- [0009] 例えば、メルカプトカルボン酸の一つに3-メルカプトプロピオン酸が挙げられる。3-メルカプトプロピオン酸は非常に保存安定性が悪いため、空気中の酸素との接触や保存温度により容易に純度が低下して不純物含量が増加することが知られている。また、3-メルカプトプロピオン酸の融点は16.8℃と低く、特に冬季など保管温度が低温になる場合には固化することがある。ハンドリングの観点から固体より液体が取り扱いやすいため、3-メルカプトプロピオン酸は、固化しないように加温して保存するか、固化した場合は事前に加熱溶解させて取り扱うことが多い。しかし、溶解や加温保管のために過剰に加熱すると純度低下の原因となる。このような3-メルカプトプロピオン酸を使用してペンタエリスリトール3-メルカプトプロピオン酸エステルを製造した場合、長期間運転すると製造条件は同じでも、得られるペンタエリスリトール3-メルカプトプロピオン酸エステルの品質が一定ではなく色相が悪化することがあった。当該ペンタエリスリトール3-メ

ルカプトプロピオン酸エステルとポリイソ（チオ）シアナート化合物とを混合して得られる重合前の重合性組成物は粘度が高く、a) レンズ化工程における脱泡工程で泡が抜けにくい、b) 異物除去のための濾過工程で時間が掛かるまたは濾過できなくなる、c) モールド型への注入時に注入できなくなる、などハンドリングが困難となっていた。また、当該重合性組成物より得られたレンズは、色相悪化や白濁するなどの問題が生じることがあった。

[0010] 従って、ペンタエリスリトールメルカプトカルボン酸エステルの色相悪化、ポリイソ（チオ）シアナート化合物との重合前の重合性組成物の粘度上昇、およびレンズの色相悪化や白濁を抑制することが望まれていた。

特許文献1：特開昭60-199016号公報

特許文献2：特開昭60-217229号公報

特許文献3：特開昭63-46213号公報

特許文献4：特公昭39-9071号公報

特許文献5：特開昭56-20530号公報

特許文献6：特開平10-120646号公報

### 発明の開示

[0011] 本発明の課題は、ペンタエリスリトールとメルカプトカルボン酸とを反応させたときに、無色透明なペンタエリスリトールメルカプトカルボン酸エステルを得ることにある。また、ペンタエリスリトールメルカプトカルボン酸エステルとポリイソ（チオ）シアナートとを含む低粘度の重合性組成物を提供し、当該重合性組成物を重合することにより、無色透明で白濁のないポリウレタン系樹脂を提供するものである。

[0012] 本発明者らは、上述の課題を解決するために鋭意検討した結果、ポリウレタン系樹脂が白濁する原因がモノマーであるペンタエリスリトールメルカプトカルボン酸エステルにあることが判った。さらに鋭意検討を続けた結果、驚くべきことに、メルカプトカルボン酸の二分子間縮合チオエステル化合物含有量が特定量以下であるメルカプトカルボン酸を原料としてペンタエリスリトールメルカプトカルボン酸エステルを製造すれば、上記問題は解決され

、無色透明で白濁の抑制されたポリウレタン系樹脂が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0013] 即ち、本発明は、

- 1) 高速液体クロマトグラフィー測定におけるメルカプトカルボン酸とその分子間縮合チオエステル化合物との面積合計を100%とした場合、二分子間縮合チオエステル化合物含有量が5%以下（面積百分率）であるメルカプトカルボン酸と、ペンタエリスリトールとを反応させるペンタエリスリトールメルカプトカルボン酸エステルの製造方法、
- 2) 前記ペンタエリスリトールにおける、ビスペンタエリスリトールの含有量が、ペンタエリスリトール全重量に対して、7重量%以下である、上記1)に記載の製造方法、
- 3) 前記メルカプトカルボン酸が3-メルカプトプロピオン酸である、上記1)または上記2)に記載の製造方法、
- 4) 上記1)乃至上記3)のいずれかに記載の製造方法によって得られるペンタエリスリトールメルカプトカルボン酸エステルと、ポリイソ（チオ）シアナート化合物とを含む重合性組成物、
- 5) 上記4)に記載の重合性組成物を硬化させて得られる樹脂。
- 6) 上記5)に記載の樹脂を含む光学材料。
- 7) 上記5)に記載の樹脂を含むレンズ。

[0014] ここで上記4)において、「ペンタエリスリトールメルカプトカルボン酸エステルと、ポリイソ（チオ）シアナート化合物とを含む」とは、当該重合性組成物の全部がペンタエリスリトールメルカプトカルボン酸エステルおよびポリイソ（チオ）シアナート化合物で構成されている場合、および当該重合性組成物の一部がペンタエリスリトールメルカプトカルボン酸エステルおよびポリイソ（チオ）シアナート化合物で構成されている場合の双方を含む趣旨である。

また、上記6)および7)において、「樹脂を含む」とは、当該光学材料または当該レンズの全部が当該樹脂で構成されている場合、および当該光学

材料または当該レンズの一部が当該樹脂で構成されている場合の双方を含む趣旨である。

- [0015] 本発明の製造方法により、無色透明なペンタエリスリトールメルカプトカルボン酸エステルが得られる。また、当該ペンタエリスリトールメルカプトカルボン酸エステルとポリイソ（チオ）シアナート化合物とを混合させて得られる重合前の重合性組成物は低粘度となり、当該重合性組成物を重合して得られるポリウレタン系樹脂は、白濁の抑制された無色透明なものとなる。

### 発明を実施するための最良の形態

- [0016] 以下に本発明を詳細に説明する。

本発明のペンタエリスリトールメルカプトカルボン酸エステルの原料となるメルカプトカルボン酸は、メルカプトカルボン酸の二分子間縮合チオエステル化合物含有量が特定量以下である。すなわち、高速液体クロマトグラフィー測定におけるメルカプトカルボン酸とその分子間縮合チオエステル化合物との面積合計を100%とした場合、二分子間縮合チオエステル化合物含有量が5%以下（面積百分率）であるメルカプトカルボン酸が用いられる。

- [0017] 本発明に用いられるメルカプトカルボン酸としては、例えば、3-メルカプトプロピオン酸、2-メルカプトプロピオン酸、チオグリコール酸、チオ乳酸、チオリンゴ酸、チオサリチル酸等が挙げられる。

- [0018] ここで分子間縮合チオエステル化合物とは、メルカプトカルボン酸のメルカプト基とカルボキシル基が分子間でチオエステル結合により縮合した化合物であり、二分子、三分子またはそれ以上の分子間で結合した化合物である。メルカプト基とカルボキシル基が二分子間でチオエステル結合により縮合した化合物を二分子間縮合チオエステル化合物という。例えば、3-メルカプトプロピオン酸が二分子間で縮合したチオエステル化合物は、3-(3-メルカプトプロパノイルチオ)プロピオン酸である。

- [0019] 高速液体クロマトグラフィー測定におけるメルカプトカルボン酸とその分子間縮合チオエステル化合物との面積合計を100%とした場合、メルカプトカルボン酸の二分子間縮合チオエステル化合物含有量が5%以下（面積百

分率)であれば、当該メルカプトカルボン酸を用いて製造されたペンタエリスリトールメルカプトカルボン酸エステルの色相は無色透明なものとなる。また、このペンタエリスリトールメルカプトカルボン酸エステルとポリイソ(チオ)シアナートとを混合させて得られる重合前の重合性組成物は低粘度で、得られるポリウレタン系樹脂は、白濁の抑制された無色透明なポリウレタン系樹脂となる。白濁の抑制の観点からは、本発明に用いるメルカプトカルボン酸の二分子間縮合チオエステル化合物含有量は、高速液体クロマトグラフィー測定における面積百分率で、好ましくは0.01%以上、5%以下、より好ましくは0.01%以上、3%以下、さらに好ましくは0.01%以上、1%以下である。

[0020] 本発明で示す二分子間縮合チオエステル化合物の含有量は、例えば、以下の分析法により測定する。島津製作所製 高速液体クロマトグラフ装置(LC-6A、SPD-10A、CTO-10A)に関東化学製カラムMightysil RP-18GPを接続し、0.01M  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ /アセトニトリル(40/60)水溶液を溶離液とし、カラム温度40°C、溶離液の流速を0.95ml/分、230nmの波長で、メルカプトカルボン酸中の二分子間縮合チオエステル化合物の含有量を分析する。二分子間縮合チオエステル化合物の含有量は、高速液体クロマトグラフィー測定におけるメルカプトカルボン酸とその分子間縮合チオエステル化合物との面積合計を100%とした場合の面積百分率で表される。

[0021] メルカプトカルボン酸中の、メルカプトカルボン酸の分子間縮合チオエステル化合物含有量増加の要因として、メルカプトカルボン酸の保管方法が挙げられる。メルカプトカルボン酸は、鉄分の混入や空気中の酸素との接触、また保管温度が高温になるとメルカプトカルボン酸の分子間縮合チオエステル化合物の生成が促進される。よってメルカプトカルボン酸は、窒素雰囲気下、鉄との接触を避けた容器中で低温に温度管理された状態で保管されることが望ましい。例えば、保管に適した温度は、10°C以上、60°C以下の範囲内、より好ましくは15°C以上、50°C以下の範囲内、さらに好ましくは

20°C以上、40°C以下の範囲内である。

また、精製により、メルカプトカルボン酸中の二分子間縮合チオエステル化合物の含有量を低減させてもよい。精製方法としては特に限定されないが、例えば、蒸留による精製が挙げられる。

[0022] もう一方の原料であるペンタエリスリトールは、不純物であるビスペンタエリスリトール含有量、さらに金属含有量が特定量以下であることが好ましい。例えば、ビスペンタエリスリトールの含有量がペンタエリスリトール全重量に対して、0.01重量%以上、7重量%以下であるペンタエリスリトールが好ましく、より好ましくは、0.1重量%以上、5重量%以下の範囲内、さらに好ましくは1重量%以上、5重量%以下の範囲内である。

金属としては、Li、Na、K、RbおよびCs等のアルカリ金属、Mg、Ca、SrおよびBa等のアルカリ土類金属、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn等が挙げられる。具体的には、アルカリ金属およびアルカリ土類金属、特にNaおよびCa含有量が抑制されたものが望ましい。

[0023] ビスペンタエリスリトールの含有量が上記の範囲内であり、かつ金属含有量の合計がペンタエリスリトール全重量に対して、1重量%未満であると、得られるペンタエリスリトールメルカプトカルボン酸エステルとポリイソ（チオ）シアナートとの重合終了後にモールドからの離型性が容易になり、得られるポリウレタン系樹脂における気泡の発生を抑制できる。

[0024] ペンタエリスリトールとメルカプトカルボン酸とを反応させるため、通常使用するエステル化触媒としては、例えば、硫酸、塩酸、燐酸、アルミナ等の鉱酸、またはp-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリクロロ酢酸、ジブチル錫ジオキサイド等の有機系酸に代表される酸触媒が好ましく用いられる。

[0025] ペンタエリスリトールとメルカプトカルボン酸との好ましい使用割合は、特に限定されないが、例えば、モル比がメルカプトカルボン酸／ペンタエリスリトール=3.5～6.0の範囲内であり、より好ましくは3.8～5.

0の範囲内、さらに好ましくは4.0～4.5の範囲内である。使用割合が上記範囲内であると、効率よく、高純度のペンタエリスリトールメルカプトカルボン酸エステルを製造することができる。得られたペンタエリスリトールメルカプトカルボン酸エステルは無色透明で低粘度となり、当該ペンタエリスリトールメルカプトカルボン酸エステルとポリイソ（チオ）シアナート化合物とを含む重合性組成物も低粘度となる。当該重合性組成物を硬化させて得られる樹脂は、色相が良好であり、光学特性や耐熱性等に優れた品質となる。

[0026] また、ペンタエリスリトールとメルカプトカルボン酸との好ましい反応条件は、例えば、温度が80℃以上、140℃以下の範囲内であり、より好ましくは100℃以上、125℃以下の範囲である。温度が上記範囲内であると、ペンタエリスリトールとメルカプトカルボン酸との反応がより促進される。得られたペンタエリスリトールメルカプトカルボン酸エステルは無色透明で低粘度となり、当該ペンタエリスリトールメルカプトカルボン酸エステルとポリイソ（チオ）シアナート化合物とを含む重合性組成物も低粘度となる。当該重合性組成物を硬化させて得られる樹脂は、色相が良好であり、光学特性や耐熱性等に優れた品質となる。

[0027] ペンタエリスリトールメルカプトカルボン酸エステルを製造する際には、共沸剤の使用は必須条件ではない。しかしながら、共沸剤を用いて加熱還流下、連続的に副生する水を系外に除いていく方法が一般的である。通常用いられる共沸剤としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、ニトロベンゼン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、アニソール、ジフェニルエーテル、メチレンクロライド、クロロホルム、ジクロロエタン等が挙げられる。これらは単独または2種以上混合して用いてもよく、その他の溶媒と混合して用いてもよい。

[0028] 上述の方法によって得られる本発明のペンタエリスリトールメルカプトカルボン酸エステルは、ペンタエリスリトールとメルカプトカルボン酸とが縮合した化合物であれば特に限定されないが、例えば以下の化合物が挙げられ

る：ペンタエリスリトールチオグリコール酸エステル、ペンタエリスリトール3-メルカプトプロピオン酸エステル、ペンタエリスリトールチオ乳酸エステル、ペンタエリスリトールチオサリチル酸エステル等。また、これらエステル化合物は、ペンタエリスリトールのヒドロキシ基が完全にエステル化された化合物または一部しかエステル化されていない化合物でもよい。さらに、これらのエステル化合物は、ポリイソ（チオ）シアナート化合物と重合させてポリウレタン系樹脂を得る場合、単独または2種以上を混合して使用してもよい。

[0029] 本発明のポリイソ（チオ）シアナート化合物は、一分子中に少なくとも2個以上のイソ（チオ）シアナート基を有する化合物であれば特に限定されないが、例えば、ヘキサメチレンジイソシアナート、2, 2-ジメチルペンタレンジイソシアナート、2, 2, 4-トリメチルヘキサレンジイソシアナート、ブテンジイソシアナート、1, 3-ブタジエン-1, 4-ジイソシアナート、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート、1, 6, 11-ウンデカントリイソシアナート、1, 3, 6-ヘキサメチレントリイソシアナート、1, 8-ジイソシアナート-4-イソシアナトメチルオクタン、ビス（イソシアナトエチル）カーボネート、ビス（イソシアナトエチル）エーテル、リジンジイソシアナトメチルエステル、リジントリイソシアナート等の脂肪族ポリイソシアナート化合物；

1, 2-ジイソシアナトベンゼン、1, 3-ジイソシアナトベンゼン、1, 4-ジイソシアナトベンゼン、2, 4-ジイソシアナトトルエン、エチルフェニレンジイソシアナート、イソプロピルフェニレンジイソシアナート、ジメチルフェニレンジイソシアナート、ジエチルフェニレンジイソシアナート、ジイソプロピルフェニレンジイソシアナート、トリメチルベンゼントリイソシアナート、ベンゼントリイソシアナート、ビフェニルジイソシアナート、トルイジンジイソシアナート、4, 4'-メチレンビス（フェニルイソシアナート）、4, 4'-メチレンビス（2-メチルフェニルイソシアナート）、ピベンジル-4, 4'-ジイソシアナート、ビス（イソシアナトフェニル）

エチレン、ビス（イソシアナトエチル）ベンゼン、ビス（イソシアナトプロピル）ベンゼン、 $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -テトラメチルキシリレンジイソシアナート、ビス（イソシアナトブチル）ベンゼン、ビス（イソシアナトメチル）ナフタリン、ビス（イソシアナトメチルフェニル）エーテル、ビス（イソシアナトエチル）フタレート、2, 6-ジ（イソシアナトメチル）フラン等の芳香環化合物を有するポリイソシアナート化合物；

ビス（イソシアナトメチル）スルフィド、ビス（イソシアナトエチル）スルフィド、ビス（イソシアナトプロピル）スルフィド、ビス（イソシアナトヘキシル）スルフィド、ビス（イソシアナトメチル）スルホン、ビス（イソシアナトメチル）ジスルフィド、ビス（イソシアナトエチル）ジスルフィド、ビス（イソシアナトプロピル）ジスルフィド、ビス（イソシアナトメチルチオ）メタン、ビス（イソシアナトエチルチオ）メタン、ビス（イソシアナトメチルチオ）エタン、ビス（イソシアナトエチルチオ）エタン、1, 5-ジイソシアナト-2-イソシアナトメチル-3-チアペンタン、1, 2, 3-トリス（イソシアナトメチルチオ）プロパン、1, 2, 3-トリス（イソシアナトエチルチオ）プロパン、3, 5-ジチア-1, 2, 6, 7-ヘプタンテトライソシアナート、2, 6-ジイソシアナトメチル-3, 5-ジチア-1, 7-ヘプタンジイソシアナート、2, 5-ジイソシアナトメチルチオフェン、4-イソシアナトエチルチオ-2, 6-ジチア-1, 8-オクタンジイソシアナート等の含硫脂肪族ポリイソシアナート化合物；

2-イソシアナトフェニル-4-イソシアナトフェニルスルフィド、ビス（4-イソシアナトフェニル）スルフィド、ビス（4-イソシアナトメチルフェニル）スルフィドなどの芳香族スルフィド系ポリイソシアナート化合物；

ビス（4-イソシアナトフェニル）ジスルフィド、ビス（2-メチル-5-イソシアナトフェニル）ジスルフィド、ビス（3-メチル-5-イソシアナトフェニル）ジスルフィド、ビス（3-メチル-6-イソシアナトフェニル）ジスルフィド、ビス（4-メチル-5-イソシアナトフェニル）ジスル

フィド、ビス（4-メトキシ-3-イソシアナトフェニル）ジスルフィド等の芳香族ジスルフィド系ポリイソシアナート化合物；

2, 5-ジイソシアナトテトラヒドロチオフェン、2, 5-ジイソシアナトメチルテトラヒドロチオフェン、3, 4-ジイソシアナトメチルテトラヒドロチオフェン、2, 5-ジイソシアナト-1, 4-ジチアン、2, 5-ジイソシアナトメチル-1, 4-ジチアン、4, 5-ジイソシアナト-1, 3-ジチオラン、4, 5-ビス（イソシアナトメチル）-1, 3-ジチオラン、4, 5-ジイソシアナトメチル-2-メチル-1, 3-ジチオラン等の含硫脂環族ポリイソシアナート化合物；

1, 2-ジイソチオシアナトエタン、1, 6-ジイソチオシアナトヘキサン等の脂肪族ポリイソチオシアナート化合物；シクロヘキサンジイソチオシアナート等の脂環族ポリイソチオシアナート化合物；1, 2-ジイソチオシアナトベンゼン、1, 3-ジイソチオシアナトベンゼン、1, 4-ジイソチオシアナトベンゼン、2, 4-ジイソチオシアナトトルエン、2, 5-ジイソチオシアナト-m-キシレン、4, 4'-メチレンビス（フェニルイソチオシアナート）、4, 4'-メチレンビス（2-メチルフェニルイソチオシアナート）、4, 4'-メチレンビス（3-メチルフェニルイソチオシアナート）、4, 4'-ジイソチオシアナトベンゾフェノン、4, 4'-ジイソチオシアナト-3, 3'-ジメチルベンゾフェノン、ビス（4-イソチオシアナトフェニル）エーテル等の芳香族ポリイソチオシアナート化合物；

さらには、1, 3-ベンゼンジカルボニルジイソチオシアナート、1, 4-ベンゼンジカルボニルジイソチオシアナート、（2, 2-ピリジン）-4, 4-ジカルボニルジイソチオシアナート等のカルボニルポリイソチオシアナート化合物；チオビス（3-イソチオシアナトプロパン）、チオビス（2-イソチオシアナトエタン）、ジチオビス（2-イソチオシアナトエタン）等の含硫脂肪族ポリイソチオシアナート化合物；

1-イソチオシアナト-4-〔（2-イソチオシアナト）スルホニル〕ベンゼン、チオビス（4-イソチオシアナトベンゼン）、スルホニル（4-イ

ソチオシアナトベンゼン)、ジチオビス(4-イソチオシアナトベンゼン)等の含硫芳香族ポリイソチオシアナート化合物、2,5-ジイソチオシアナトチオフェン、2,5-ジイソチオシアナト-1,4-ジチアン等の含硫脂環族ポリイソチオシアナート化合物;

1-イソシアナト-6-イソチオシアナトヘキサン、1-イソシアナト-4-イソチオシアナトシクロヘキサン、1-イソシアナト-4-イソチオシアナトベンゼン、4-メチル-3-イソシアナト-1-イソチオシアナトベンゼン、2-イソシアナト-4,6-ジイソチオシアナト-1,3,5-トリアジン、4-イソシアナトフェニル-4-イソチオシアナトフェニルスルフィド、2-イソシアナトエチル-2-イソチオシアナトエチルジスルフィド等のイソシアナト基とイソチオシアナト基を有する化合物等が挙げられる。

[0030] さらに、これらの塩素置換体、臭素置換体等のハロゲン置換体、アルキル置換体、アルコキシ置換体、ニトロ置換体や多価アルコールとのプレポリマー型変性体、カルボジイミド変性体、ウレア変性体、ビュレット変性体、ダイマー化あるいはトリマー化反応生成物等も使用できる。これらの化合物は単独または2種以上を混合して使用してもよい。

[0031] ペンタエリスリトールメルカプトカルボン酸エステルとポリイソ(チオ)シアナート化合物の使用割合は、特に限定されないが、通常、モル比がSH基/NCO基=0.3~2.0の範囲内であり、好ましくは0.7~2.0の範囲内、さらに好ましくは0.8~1.3の範囲内である。モル比が上記範囲内であると、当該ペンタエリスリトールメルカプトカルボン酸エステルとポリイソ(チオ)シアナート化合物とを含む重合性組成物を硬化させて得られる樹脂は、色相が良好で、光学特性や耐熱性等に優れた品質となる。

[0032] 本発明のポリウレタン系樹脂の諸物性、操作性、および重合反応性等を改良する目的で、ウレタン樹脂を形成するエステル化合物とイソ(チオ)シアナート化合物に加えて、その他の物質を加えてもよい。例えば、ウレタン形成原料に加えて、アミン等に代表される活性水素化合物、エポキシ化合物、

オレフィン化合物、カーボネート化合物、エステル化合物、金属、金属酸化物、有機金属化合物、無機物等の1種または2種以上を加えてもよい。

[0033] また、目的に応じて、公知の成形法と同様に、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、離型剤、ブルーイング剤などの種々の物質を添加してもよい。所望の反応速度に調整するために、チオカルバミン酸S-アルキルエステル、またはポリウレタン系樹脂の製造に用いられる公知の反応触媒を適宜に添加してもよい。本発明のポリウレタン系樹脂からなるレンズは通常、注型重合により得られる。

[0034] 具体的には、ペンタエリスリトールメルカプトカルボン酸エステルと、ポリイソ（チオ）シアネート化合物とを混合する。この混合液を必要に応じ、適当な方法で脱泡を行った後、モールド中に注入し、通常、低温から高温へ徐々に加熱し重合させる。

[0035] このようにして得られる本発明のポリウレタン系樹脂は、高屈折率で低分散であり、耐熱性、耐久性に優れ、軽量で耐衝撃性に優れた特徴を有しており、さらには白濁の発生が抑制されており、眼鏡レンズ、カメラレンズ等の光学素子素材として好適である。

[0036] また、本発明のポリウレタン系樹脂は、必要に応じ反射防止、高硬度付与、耐磨耗性向上、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、化学的処理を施してもよい。

### 実施例

[0037] 以下、本発明を実施例により具体的に説明する。以下の実施例および比較例では、メルカプトカルボン酸として、3-メルカプトプロピオン酸を使用した。3-メルカプトプロピオン酸の分析は以下の方法で行った。得られたペンタエリスリトール3-メルカプトプロピオン酸エステルの色相、ペンタエリスリトール3-メルカプトプロピオン酸エステルとポリイソ（チオ）シアネート化合物とからなる重合前の重合性組成物の粘度、および重合して得られたポリウレタン系樹脂の色相と透明度は以下の試験法により評価した。

[0038] ・ 3 - ( 3 - メルカプトプロパノイルチオ ) プロピオン酸含有量 : 島津製作所製 高速液体クロマトグラフ装置 ( LC - 6 A , SPD - 1 0 A , C T O - 1 0 A ) に関東化学製カラム M i g h t y s i l R P - 1 8 G P を接続し、高速液体クロマトグラフィーによって測定した。具体的には、0. 0 1 M  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  / アセトニトリル ( 4 0 / 6 0 ) 水溶液を溶離液とし、3 - メルカプトプロピオン酸を該溶離液に溶解させ、カラム温度 4 0 ° C 、溶離液の流速を 0. 9 5 m l / 分、2 3 0 n m の波長で、メルカプトカルボン酸とその分子間縮合チオエステル化合物との面積合計を 1 0 0 % とした場合の、3 - ( 3 - メルカプトプロパノイルチオ ) プロピオン酸の面積百分率を分析した。

・ ビスペンタエリスリトールの含有量 : ペンタエリスリトールを水に溶解後、当該水溶液を高速液体クロマトグラフィーにかけ、ビスペンタエリスリトールの含有量を測定した。

・ ナトリウムおよびカルシウム含有量 : ペンタエリスリトールを水に溶解後、当該水溶液を高速液体イオンクロマトグラフィーにかけ、ナトリウムおよびカルシウム含有量を測定した。

・ ペンタエリスリトールメルカプトカルボン酸エステルの Y. I ( イエローインデックス ) : ペンタエリスリトールメルカプトカルボン酸エステルの色相を評価する分析項目として Y. I を採用した。Y. I 値は小さいほどペンタエリスリトールメルカプトカルボン酸エステルの色相が良く、Y. I 値が大きいほど色相が悪くなる相関が得られている。MINOLTA 製色彩色差計 CT - 2 1 0 を用いて、CIE - 1 3 9 1 表色系の三刺激値 Y と色度座標 x 、 y を測定した。まず、光路長 2 0 m m のセル CT - A 2 0 に蒸留水を入れて、Y = 1 0 0. 0 0 、 x = 0. 3 1 0 1 、 y = 0. 3 1 6 2 として白色校正を行った。その後、同じセルに試料を入れて色彩測定を行った。測定結果である x と y の値を元に次式により Y. I を算出した。

$$Y. I = ( 2 3 4 * x + 1 0 6 * y + 1 0 6 ) / y \quad ( 1 )$$

・ ポリウレタン系樹脂の Y. I ( イエローインデックス ) : ポリウレタン

系樹脂を含むプラスチックレンズの色相を評価する分析項目として $Y. I$ を採用した。 $Y. I$ 値は小さいほどプラスチックレンズの色相が良く、 $Y. I$ 値が大きいほど色相が悪くなる相関が得られている。厚さ9mm、 $\phi 75$ mmの円形平板プラスチックレンズを作成し、MINOLTA製色彩色差計CT-210を用いて色度座標 $x$ 、 $y$ を測定した。測定結果である $x$ と $y$ の値を元に上記式(1)により $Y. I$ を算出した。

・失透度：ポリウレタン系樹脂を含むプラスチックレンズの透明度を評価する分析項目として失透度を採用した。失透度は、以下の手順により得た。厚さ9mm、 $\phi 75$ mmの円形平板のレンズ板を作成する。次に、レンズ板に光源(HAYASHI製Luminar Ace LA-150A)を照射し、濃淡画像装置で測定を行う。捉えた画像を濃淡画像処理により数値化し、失透度を得る。失透度が50以下の場合を(O)、50より大きい場合を(X)とした。

[0039] [実施例1]

(ペンタエリスリトール3-メルカプトプロピオン酸エステルの合成)

攪拌機、還流冷却水分離器、窒素ガスパーズ管、および温度計を取り付けた2リットル4つ口反応フラスコ内に、3-(3-メルカプトプロパノイルチオ)プロピオン酸を0.2% (面積百分率) 含んだ純度99.7%の3-メルカプトプロピオン酸663.0重量部(6.23mol)、ビスペンタエリスリトール4.7重量%とナトリウム0.1重量%およびカルシウム0.02重量%を含んだ純度95.2%ペンタエリスリトール204.6重量部(1.5mol)、p-トルエンスルホン酸・一水塩5.7重量部、トルエン292.5重量部、のペンタエリスリトール204.6重量部(1.5mol)を加えた。加熱還流下で副生する水を連続的に系外に抜きながら、7.0時間(内温96~121°C)反応を行い、その後室温まで冷却した。系外に抜き出した水量は、理論生成水に対して99.3%であった。反応液を、塩基洗浄、続いて水洗浄を行い、加熱減圧下でトルエンおよび微量の水を除去した。その後、濾過してペンタエリスリトール3-メルカプトプロ

ピオン酸エステルを716.8重量部得た。得られたペンタエリスリトール3-メルカプトプロピオン酸エステルのY. I. は1.0であった。

[0040] (重合前の重合性組成物粘度)

m-キシリレンジイソシアナート87重量部、硬化触媒としてジブチル錫ジクロライド0.01重量部、ゼレックUN（商品名、Stepan社製酸性リン酸エステル）0.18重量部、バイオソープ583（商品名、共同薬品社製紫外線吸収剤）0.10重量部を、20℃にて混合溶解させた。得られたペンタエリスリトール3-メルカプトプロピオン酸エステル113重量部を装入混合して均一な重合前の重合性組成物とした。この重合前の重合性組成物を20℃で保温しながら7.0時間攪拌したときの粘度は157 mPa・sであった。

[0041] (プラスチックレンズの製造)

m-キシリレンジイソシアナート87重量部、硬化触媒としてジブチル錫ジクロライド0.01重量部、ゼレックUN（商品名、Stepan社製酸性リン酸エステル）0.18重量部、バイオソープ583（商品名、共同薬品社製紫外線吸収剤）0.10重量部を、20℃にて混合溶解させた。得られたペンタエリスリトール3-メルカプトプロピオン酸エステル113重量部を装入混合して均一な重合前の重合性組成物とした。この重合前の重合性組成物を600 Paにて1時間脱泡を行った後、3 μm PTFEフィルターにて濾過を行った。その後、ガラスモールドとテープからなるモールド型へ注入した。このモールド型をオーブンへ投入し、10℃から120℃まで徐々に昇温して、18時間で重合させた。重合終了後、オーブンからモールド型を取り出し、離型して樹脂を得た。得られた樹脂を更に130℃で4時間アニールを行った。得られた樹脂は、Y. I. が3.7、透明度を表す失透度が22で○に該当した。

[0042] [実施例2]

実施例1で用いた3-メルカプトプロピオン酸に代えて、3-(3-メルカプトプロパノイルチオ)プロピオン酸を3.4%（面積百分率）含んだ純

度96. 1%の3-メルカプトプロピオン酸を用いた他は、実施例1と同様にペンタエリスリトール3-メルカプトプロピオン酸エステルを合成した。得られたペンタエリスリトール3-メルカプトプロピオン酸エステルのY. I. は1. 3であった。得られたペンタエリスリトール3-メルカプトプロピオン酸エステルを用いて、実施例1と同様にして得られたm-キシリレンジイソシアナートとの重合前の重合性組成物の粘度は248 mPa・sであった。また、実施例1と同様にしてプラスチックレンズを製造した。得られたプラスチックレンズの評価結果を表1に示す。

[0043] [実施例3]

実施例1で用いた3-メルカプトプロピオン酸に代えて、3-(3-メルカプトプロパノイルチオ)プロピオン酸を4. 2% (面積百分率) 含んだ純度95. 3%の3-メルカプトプロピオン酸を用いた他は、実施例1と同様にペンタエリスリトール3-メルカプトプロピオン酸エステルを合成した。得られたペンタエリスリトール3-メルカプトプロピオン酸エステルのY. I. は1. 8であった。得られたペンタエリスリトール3-メルカプトプロピオン酸エステルを用いて、実施例1と同様にして得られたm-キシリレンジイソシアナートとの重合前の重合性組成物の粘度は288 mPa・sであった。また、実施例1と同様にしてプラスチックレンズを製造した。得られたプラスチックレンズの評価結果を表1に示す。

[0044] [比較例1]

実施例1で用いた3-メルカプトプロピオン酸に代えて、3-(3-メルカプトプロパノイルチオ)プロピオン酸を7. 5% (面積百分率) 含んだ純度90. 2%の3-メルカプトプロピオン酸を用いた他は、実施例1と同様にペンタエリスリトール3-メルカプトプロピオン酸エステルを合成した。得られたペンタエリスリトール3-メルカプトプロピオン酸エステルのY. I. は3. 3であった。得られたペンタエリスリトール3-メルカプトプロピオン酸エステルを用いて、実施例1と同様にして得られたm-キシリレンジイソシアナートとの重合前の重合性組成物の粘度は380 mPa・sであ

った。また、実施例 1 と同様にしてプラスチックレンズを製造した。得られたプラスチックレンズの評価結果を表 1 に示す。

[0045] [比較例 2]

実施例 1 で用いた 3-メルカプトプロピオン酸に代えて、3-(3-メルカプトプロパノイルチオ)プロピオン酸を 11.1% (面積百分率) 含んだ純度 87.5% の 3-メルカプトプロピオン酸を用いた他は、実施例 1 と同様にペンタエリスリトール 3-メルカプトプロピオン酸エステルを合成した。得られたペンタエリスリトール 3-メルカプトプロピオン酸エステルの Y. I. は 5.2 であった。得られたペンタエリスリトール 3-メルカプトプロピオン酸エステルを用いて、実施例 1 と同様にして得られた m-キシリレンジイソシアナートとの重合性組成物の粘度は 2000 mPa·s 以上であった。また、実施例 1 と同様にしてプラスチックレンズの製造を試みたところ、プラスチックレンズを得ることができなかった。これは、重合前の重合性組成物の粘度が異常に高かったため、3 μm PTFE フィルターでの濾過が非常に遅く、ガラスモールドとテープからなるモールド型への注入が困難となったためである。

[0046] [表 1]

	チオエステル含有量 (%)	ビスペンタエリスリトール含有量 (重量%)	重合性組成物粘度 (mPa·s)	チオール評価	レンズ評価	
				色相 Y. I.	色相 Y. I.	透明度 失透度 (≤50)
実施例 1	0.2	4.7	157	1.0	3.7	○(22)
実施例 2	3.4	4.7	248	1.3	4.0	○(39)
実施例 3	4.2	4.7	288	1.8	4.0	○(26)
比較例 1	7.5	4.7	380	3.3	5.8	×(65)
比較例 2	11.1	4.7	2000 以上	5.2	測定不可	測定不可

産業上の利用可能性

[0047] 本発明により、脱泡、異物濾過およびモールドへの注入が容易な重合性組成物が得られる。また、かかる重合性組成物を用いて良好な光学物性を与える高品質のウレタン系プラスチック樹脂をより経済的に製造できる。

### 請求の範囲

- [1] 高速液体クロマトグラフィー測定におけるメルカプトカルボン酸とその分子間縮合チオエステル化合物との面積合計を100%とした場合、二分子間縮合チオエステル化合物含有量が5%以下（面積百分率）であるメルカプトカルボン酸と、ペンタエリスリトールとを反応させる、ペンタエリスリトールメルカプトカルボン酸エステルの製造方法。
- [2] 前記ペンタエリスリトールにおける、ビスペンタエリスリトールの含有量が、ペンタエリスリトール全重量に対して、7重量%以下である、請求項1に記載の製造方法。
- [3] 前記メルカプトカルボン酸が3-メルカプトプロピオン酸である、請求項1または2に記載の製造方法。
- [4] 請求項1乃至3のいずれかに記載の製造方法によって得られるペンタエリスリトールメルカプトカルボン酸エステルと、ポリイソ（チオ）シアナート化合物とを含む重合性組成物。
- [5] 請求項4に記載の重合性組成物を硬化させて得られる樹脂。
- [6] 請求項5に記載の樹脂を含む光学材料。
- [7] 請求項5に記載の樹脂を含むレンズ。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2007/000400

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

C07C319/12(2006.01) i, C07C323/52(2006.01) i, C08G18/38(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C319/00, C07C323/00, C08G18/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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

Caplus (STN), REGISTRY (STN)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-336104 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 08 December, 2005 (08.12.05), (Family: none)	1-7
A	JP 11-80117 A (Asahi Denka Kogyo Kabushiki Kaisha), 26 March, 1999 (26.03.99), (Family: none)	1-7
A	JP 10-120646 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 12 May, 1998 (12.05.98), (Family: none)	1-7

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
29 May, 2007 (29.05.07)

Date of mailing of the international search report  
12 June, 2007 (12.06.07)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. C07C319/12(2006.01)i, C07C323/52(2006.01)i, C08G18/38(2006.01)i

B. 調査を行った分野  
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. C07C319/00, C07C323/00, C08G18/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの  
 日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2007年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2007年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2007年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
 CAplus(STN), REGISTRY(STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2005-336104 A(三井化学株式会社)2005. 12. 08 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 11-80117 A(旭電化工業株式会社)1999. 03. 26 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 10-120646 A(三井東圧化学株式会社)1998. 05. 12 (ファミリーなし)	1-7

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 29. 05. 2007	国際調査報告の発送日 12. 06. 2007
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 前田 憲彦 電話番号 03-3581-1101 内線 3443