

(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2006-199657

(P2006-199657A)

(43) 公開日 平成18年8月3日(2006.8.3)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07F 7/02 (2006.01)	C O 7 F 7/02 C S P B	4 H O 4 9
C07F 7/28 (2006.01)	C O 7 F 7/28 D	4 J O 3 O
C07F 7/30 (2006.01)	C O 7 F 7/30 E	
C08G 75/04 (2006.01)	C O 8 G 75/04	
G02B 1/04 (2006.01)	G O 2 B 1/04	
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 11 頁)		

(21) 出願番号 特願2005-15216 (P2005-15216)
 (22) 出願日 平成17年1月24日 (2005.1.24)

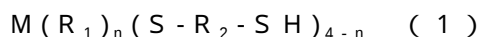
(71) 出願人 000113263
 HOYA株式会社
 東京都新宿区中落合2丁目7番5号
 (74) 代理人 100078732
 弁理士 大谷 保
 (72) 発明者 本間 正洋
 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 HO
 YA株式会社内
 Fターム(参考) 4H049 VN01 VN02 VN05 VP01 VQ49
 VR64 VS12 VU20
 4J030 BA02 BA22 BB07 BB12 BC02
 BC13 BF19 BG25

(54) 【発明の名称】 金属含有チオール化合物およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 屈折率およびアッペ数の高い光学製品の原料として有用な金属含有チオール化合物、およびそれを効率よく製造する方法を提供すること。

【解決手段】 下記一般式(1)で表される金属含有チオール化合物



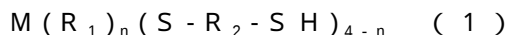
(式中、Mは、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、ジルコニウムまたはチタン原子を示し、 R_1 および R_2 は、それぞれ独立に、炭素数1~6のアルカン残基、炭素数4~7のシクロアルカン残基、ヘテロ原子が酸素、窒素もしくは硫黄原子である炭素数3~7のヘテロ環式化合物残基または炭素数6~10の芳香族化合物残基を示し、各残基は置換基を有していてもよい。 n は0~3の整数である。)、並びに一般式 $M(R_1)_nX_{4-n}$ (X はハロゲン原子を示す。)で表されるハロゲン化金属化合物と一般式 $R_2(SH)_2$ で表されるジチオール化合物を反応させる一般式(1)で表される金属含有チオール化合物の製造方法である。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式 (1) で表される金属含有チオール化合物。



(式中、M は、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、ジルコニウムまたはチタン原子を示し、 R_1 および R_2 は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 6 のアルカン残基、炭素数 4 ~ 7 のシクロアルカン残基、ヘテロ原子が酸素、窒素もしくは硫黄原子である炭素数 3 ~ 7 のヘテロ環式化合物残基または炭素数 6 ~ 10 の芳香族化合物残基を示し、各残基は置換基を有していてもよい。n は 0 ~ 3 の整数である。)

【請求項 2】

10

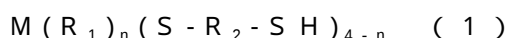
前記一般式 (1) において、 $n = 0$ である請求項 1 記載の金属含有チオール化合物。

【請求項 3】

前記金属含有チオール化合物が、テトラキス(メルカプトメチルチオ)シラン、テトラキス(メルカプトメチルチオ)ゲルマンまたはテトラキス(メルカプトメチルチオ)チタンである請求項 1 記載の金属含有チオール化合物。

【請求項 4】

一般式 $M(R_1)_nX_{4-n}$ で表されるハロゲン化金属化合物と一般式 $R_2(SH)_2$ で表されるジチオール化合物を反応させる下記一般式 (1) で表される金属含有チオール化合物の製造方法。



20

(式中、M は、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、ジルコニウムまたはチタン原子を示し、X はハロゲン原子を示し、 R_1 および R_2 は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 6 のアルカン残基、炭素数 4 ~ 7 のシクロアルカン残基、ヘテロ原子が酸素、窒素もしくは硫黄原子である炭素数 3 ~ 7 のヘテロ環式化合物残基または炭素数 6 ~ 10 の芳香族化合物残基を示し、各残基は置換基を有していてもよい。n は 0 ~ 3 の整数である。)

【請求項 5】

前記ハロゲン化金属化合物が塩化金属化合物である請求項 4 記載の金属含有チオール化合物の製造方法。

【請求項 6】

前記一般式 (1) において、 $n = 0$ である請求項 4 記載の金属含有チオール化合物の製造方法。

30

【請求項 7】

前記金属含有チオール化合物が、テトラキス(メルカプトメチルチオ)シラン、テトラキス(メルカプトメチルチオ)ゲルマンまたはテトラキス(メルカプトメチルチオ)チタンである請求項 4 記載の金属含有チオール化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規な金属含有チオール化合物およびその製造方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、屈折率およびアッペ数が共に高く、透明性に優れた光学製品の原料として有用な新規な金属含有チオール化合物、およびその効率のよい製造方法に関するものである。

40

【背景技術】

【0002】

プラスチックは、ガラスに比較して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。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

50

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。

【 0 0 0 3 】

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(特許文献1)、(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(特許文献2、特許文献3)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(特許文献4、特許文献3)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(特許文献5、特許文献6)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(特許文献7、特許文献8)。

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と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。

【 0 0 0 4 】

【特許文献1】特開昭58-164615号公報

【特許文献2】特公平4-58489号公報

【特許文献3】特開平5-148340号公報

【特許文献4】特開平2-270859号公報

【特許文献5】特公平6-5323号公報

【特許文献6】特開平7-118390号公報

【特許文献7】特開平9-72580号公報

【特許文献8】特開平9-110979号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 5 】

本発明は、かかる課題を解決するためになされたものであり、屈折率とアッペ数が共に高い光学製品を提供できる新規な金属チオール化合物を提供することを目的とするものである。

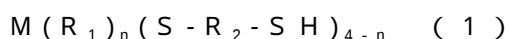
【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 6 】

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、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、ジルコニウム、チタンなどの金属原子にチオール誘導体が結合してなる金属含有チオール化合物が新規な化合物であり、前記の目的に適合しうること、そして、このものは特定の方法により、効率よく得られることを見出し、本発明を完成させた。

【 0 0 0 7 】

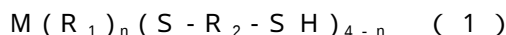
すなわち、本発明は、下記一般式(1)で表される金属含有チオール化合物を提供するものである。



(式中、Mは、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、ジルコニウムまたはチタン原子を示し、R

₁およびR₂は、それぞれ独立に、炭素数1～6のアルカン残基、炭素数4～7のシクロアルカン残基、ヘテロ原子が酸素、窒素もしくは硫黄原子である炭素数3～7のヘテロ環式化合物残基または炭素数6～10の芳香族化合物残基を示し、各残基は置換基を有していてもよい。nは0～3の整数である。)

また、本発明は、一般式 $M(R_1)_nX_{4-n}$ で表されるハロゲン化金属化合物と一般式 $R_2(SH)_2$ で表されるジチオール化合物を反応させる下記一般式(1)で表される金属含有チオール化合物の製造方法を提供するものである。



(式中、M、n、R₁およびR₂は前記と同じであり、Xはハロゲン原子を示す。)

【発明の効果】

10

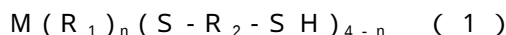
【0008】

本発明の金属含有チオール化合物は、イオウ含有量が高く、一般式(1)で表されるような金属原子末端にチオール誘導体が結合した特定構造を有するため、屈折率およびアッベ数が共に高く、透明性に優れた光学製品の原料として好適である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明の金属含有チオール化合物は、一般式(1)で表される。



一般式(1)において、nは0～3の整数であり、0～2であると好ましく、0であるとさらに好ましい。

20

一般式(1)において、Mは、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、ジルコニウムまたはチタン原子を示し、ケイ素、ゲルマニウムまたはチタン原子が好ましい。

一般式(1)において、R₁およびR₂は、それぞれ独立に、炭素数1～6のアルカン残基、炭素数4～7のシクロアルカン残基、ヘテロ原子が酸素、窒素もしくは硫黄原子である炭素数3～7のヘテロ環式化合物残基または炭素数6～10の芳香族化合物残基を示し、各残基は置換基を有していてもよい。

【0010】

前記R₁およびR₂のアルカン残基としては、例えば、メタン残基、エタン残基、n-プロパン残基、i-プロパン残基、n-ブタン残基、s-ブタン残基、t-ブタン残基等が挙げられ、メタン残基、エタン残基が好ましく、メタン残基が特に好ましい。

30

前記R₁およびR₂のシクロアルカン残基としては、例えば、シクロブタン残基、シクロペンタン残基、シクロヘキサン残基等が挙げられ、シクロペンタン残基、シクロヘキサン残基が好ましい。

前記R₁およびR₂のヘテロ環残基としては、例えば、1,3-ジチオラン残基、1,3-ジチアン残基、1,4-ジチアン残基等が挙げられ、1,3-ジチオラン残基、1,4-ジチアン残基が好ましい。

前記R₁およびR₂の芳香族環残基としては、例えば、ベンゼン環残基、ナフタレン環残基等が挙げられ、ベンゼン環残基が好ましい。

また、これらの各残基の置換基としては、臭素、塩素、ヨウ素等のハロゲン原子、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基等のアルキル基、フェニル基、ナフチル基等の芳香族基等が挙げられる。

40

【0011】

本発明の金属含有チオール化合物は、前記一般式(1)から明らかとなっており、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、ジルコニウムおよびチタンから選ばれる金属原子に、チオール誘導体残基が結合し、特にチオール誘導体残基が複数の場合には、同一のものが結合していることを特徴とするものである。ある物質の屈折率は、構成元素の屈折率(原子屈折)の増加および分子容の減少と共に増加する。この原子屈折は原子番号と共に増加する。従って、骨格が炭素で構成されたチオール化合物に比べると、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、ジルコニウム、チタンなどの金属原子を導入した本発明の金属含有チオール化合物の屈折率は著しく高まり、この化合物を原料として得られた重合体の屈折率も増加することとなる。

50

本発明の金属含有チオール化合物は多官能性であり、その官能基間にはできるだけ少ない元素で構成されているため、架橋密度の増加により分子容の減少が引き起こされ、その結果、本発明の金属含有チオール化合物を用いて得られた重合体の屈折率は増加する。従って、高架橋密度を維持しアップ数を低下させることなく屈折率を高めるために、一般式(1)において R_1 、 R_2 で表される有機残基は炭素数1~6程度が望ましい。また、 R_1 、 R_2 で表される有機残基の種類を調整することにより、本発明の金属含有チオール化合物を用いて得られる重合体の光学特性、熱的特性および機械的特性を調整することができる。

【0012】

また、本発明の一般式(1)で表される金属含有チオール化合物は、原子屈折の高いイオウ原子を高い割合で含有しておりこの金属含有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、官能基である末端チオール基は重合体主鎖への硫黄原子の導入に寄与するため、この金属含有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重合体の場合、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、この金属含有チオール化合物ではそのようなことがない。屈折率増加の別の要因として分子容の減少が挙げられ、重合体の場合、高い架橋密度や強い分子間力によりそれが発現される。本発明の金属含有チオール化合物は複数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。

【0013】

前記一般式(1)で表される金属含有チオール化合物として具体的には、メルカプトメチルチオトリメチルシラン、ジメルカプトメチルチオジメチルシラン、トリメルカプトメチルチオメチルシラン、テトラキス(メルカプトメチルチオ)シラン、メルカプトメチルチオトリメチルゲルマン、ジメルカプトメチルチオジメチルゲルマン、トリメルカプトメチルチオメチルゲルマン、テトラキス(メルカプトメチルチオ)ゲルマン、メルカプトメチルチオトリメチルスズ、ジメルカプトメチルチオジメチルスズ、トリメルカプトメチルチオメチルスズ、テトラキス(メルカプトメチルチオ)スズ、メルカプトメチルチオトリメチルジルコニウム、ジメルカプトメチルチオジメチルジルコニウム、トリメルカプトメチルチオメチルジルコニウム、テトラキス(メルカプトメチルチオ)ジルコニウム、メルカプトメチルチオトリメチルチタン、ジメルカプトメチルチオジメチルチタン、トリメルカプトメチルチオメチルチタン、テトラキス(メルカプトメチルチオ)チタン、テトラキス(2-メルカプトエチルチオ)シラン、テトラキス(2-メルカプトエチルチオ)ゲルマン、テトラキス(2-メルカプトエチルチオ)スズ、テトラキス(2-メルカプトエチルチオ)ジルコニウム、テトラキス(2-メルカプトエチルチオ)チタン、テトラキス(3-メルカプトプロピルチオ)シラン、テトラキス(3-メルカプトプロピルチオ)ゲルマン、テトラキス(3-メルカプトプロピルチオ)スズ、テトラキス(3-メルカプトプロピルチオ)ジルコニウム、テトラキス(3-メルカプトプロピルチオ)チタン、テトラキス(メルカプトフェニルチオ)シラン、テトラキス(メルカプトフェニルチオ)ゲルマン、テトラキス(メルカプトフェニルチオ)スズ、テトラキス(メルカプトフェニルチオ)ジルコニウム、テトラキス(メルカプトフェニルチオ)チタン等が挙げられるが、これら例示化合物のみに限定されるものではない。

これらの中でも、特に、テトラキス(メルカプトメチルチオ)シラン、テトラキス(メルカプトメチルチオ)ゲルマン、テトラキス(メルカプトメチルチオ)チタンであると好ましい。

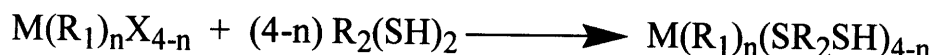
【0014】

前記一般式(1)で表される金属含有チオール化合物の製造方法は、その化合物が得られれば特に限定されないが、本発明の方法により製造されると好ましい。

すなわち、下記反応式に示すように、一般式 $M(R_1)_n \times 4-n$ で表されるハロゲン化金属化合物と一般式 $R_2(SH)_2$ で表されるジチオール化合物とを反応させて一般式(1)の金属含有チオール化合物を製造する。

【化 1】

塩基性化合物



前記各式中、M、n、R₁およびR₂は前記と同じであり、具体例も同様のものが挙げられる。また、Xはハロゲン原子を示し、例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素原子等が挙げられ、塩素原子が好ましい。

10

【0015】

前記ジチオール化合物として具体的には、ジメルカプトメタン、1,1-ジメルカプトエタン、1,2-ジメルカプトエタン、1,1-ジメルカプトプロパン、1,2-ジメルカプトプロパン、1,3-ジメルカプトプロパン、2,2-ジメルカプトプロパン、1,1-ジメルカプトブタン、1,2-ジメルカプトブタン、1,3-ジメルカプトブタン、1,4-ジメルカプトブタン、2,2-ジメルカプトブタン、2,3-ジメルカプトブタン、1,2-ジメルカプトベンゼン、1,3-ジメルカプトベンゼン、1,4-ジメルカプトベンゼン、1,2-ジメルカプトキシレン、1,3-ジメルカプトキシレン、1,4-ジメルカプトキシレン、2,5-ジメルカプトメチル-1,4-ジチアン、4,5-ジメルカプトメチル-1,3-ジチアン等が挙げられるが、これら例示化合物のみに限定されるものではない。

20

前記ジチオール化合物と前記ハロゲン化金属化合物の配合量は、前記ハロゲン化金属化合物中のハロゲン原子1molに対して、前記ジチオール化合物のメルカプト基が通常0.2~1.0molであり、0.8~4molであると好ましい。

【0016】

本発明の製造方法においては、前記ハロゲン化金属化合物が塩化金属化合物であると好ましい。

前記塩化金属化合物として具体的には、四塩化ケイ素、四塩化ゲルマニウム、四塩化スズ、四塩化亜鉛、四塩化ジルコニウム、四塩化チタン、トリクロロメチルケイ素、ジクロロジメチルケイ素、トリクロロエチルケイ素、ジクロロジエチルケイ素、トリクロロメチルゲルマニウム、ジクロロジメチルゲルマニウム、トリクロロエチルゲルマニウム、ジクロロジエチルゲルマニウム、トリクロロメチルスズ、ジクロロジメチルスズ、トリクロロエチルスズ、ジクロロジエチルスズ、トリクロロメチル亜鉛、ジクロロジメチル亜鉛、トリクロロエチル亜鉛、ジクロロジエチル亜鉛、トリクロロメチルジルコニウム、ジクロロジメチルジルコニウム、トリクロロエチルジルコニウム、ジクロロジエチルジルコニウム、トリクロロメチルジルコニウム、ジクロロジメチルジルコニウム、トリクロロエチルジルコニウム、ジクロロジエチルジルコニウム、トリクロロメチルチタン、ジクロロジメチルチタン、トリクロロエチルチタン、ジクロロジエチルチタン等が挙げられるが、これら例示化合物のみに限定されるものではない。

30

前記製造方法においては、有機溶媒を用いると好ましく、例えば、トルエン、n-ヘキサントラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシド、メタノール、エタノール、ジメチルフォルムアミドやこれらの混合溶媒が好ましく挙げられる。使用する有機溶媒の量は、前記ジチオール化合物または前記ハロゲン化金属化合物1molに対し、通常0.1~1000リットルであり、1~100リットルであると好ましい。

40

【0017】

また、前記製造方法においては、ハロゲン化金属化合物とジチオール化合物を反応させる際に、トリエチルアミン、ピリジン、アニリン、キノリン等の塩基性化合物を添加すると好ましい。使用する塩基性化合物の量は、ハロゲン化金属化合物中のハロゲン原子1molに対して、通常0.2~10molであり、0.8~4molであると好ましい。また、塩基性化合物を前記有機溶媒で希釈して用いてもよい。

50

【0018】

具体的な本発明の一般式(1)で表される金属含有チオール化合物の製造方法としては、以下に示す方法により効率よく製造することができる。すなわち、氷浴にてジチオール化合物とトルエン、ヘキサン等の溶媒との分散混合物に、ハロゲン化金属化合物と溶媒との分散混合物を滴下し、反応後、アミン等で中和、水洗することにより目的物の金属含有チオール化合物を得ることができる。

前記金属含有チオール化合物の代表的な製造法として、以下に、テトラキス(メルカプトメチルチオ)シランの合成例として示す。

ジメルカプトメタンと溶媒として例えば脱水n-ヘキサンとの分散混合物に、四塩化ケイ素と溶媒として脱水n-ヘキサンとの分散混合物を氷浴にて攪拌しながら1~5時間かけて滴下し、この後、塩基性化合物として例えばピリジンを0.5~3時間かけて滴下し、反応混合物を1~8時間攪拌する。反応が終わった後、反応混合物を水洗、無水硫酸マグネシウムで乾燥することにより、目的物のテトラキス(メルカプトメチルチオ)シランを得ることができる。

10

【0019】

次に、本発明の金属含有チオール化合物を用いて得られる光学製品について説明する。この光学製品は一般式(1)で表される金属含有チオール化合物(a1)を含むA成分と、イソ(チオ)シアネート基を有する化合物(b1)、ビニル基を有する化合物(b2)、およびビニル基とイソ(チオ)シアネート基とを有する化合物(b3)のうちの少なくとも一種を含むB成分とを含有する重合性組成物を重合させることにより得られる重合体を使用する。なお、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。

20

【0020】

前記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)で表される金属含有チオール化合物(a1)以外に、一分子内にメルカプト基および/またはヒドロキシル基を有し、かつ一分子内のメルカプト基とヒドロキシル基の総数が2以上の化合物(a2)を一種もしくは二種以上含んでいてもよい。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。

30

なお、一般式(1)で表される金属含有チオール化合物(a1)の使用量は、状況に応じて適宜選定すればよいが、通常はA成分の総量に対して、50~100mol%であり、好ましくは80~100mol%である。

【0021】

本発明の金属含有チオール化合物は重合相手のB成分として、好ましくはイソ(チオ)シアネート基を有する化合物(b1)、さらに好ましくは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と重合させることで、高屈折率、高アッペ数、透明且つ耐熱性がよい光学製品の原料を与える。

40

このようなイソ(チオ)シアネート基含有化合物としては、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。さらに、一つ以上のシクロアルカン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-

50

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） - 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 - 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〕 - ヘプタンなどが挙げられる。また、2, 5 - ジイソシア
 ネートメチル - 1, 4 - ジチアン、イソシアヌル酸トリスイソシアネートヘキシルエステ
 ル等も用いることができる。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
 。

10

20

【0022】

前記ビニル基を有する化合物(b2)成分としては、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、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。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。

30

【0023】

前記ビニル基とイソ（チオ）シアネート基とを有する化合物(b3)成分としては、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、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。

【0024】

さらに、これらの成分にC成分として、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ある。そのエピスルフィド化合物としては、具体的にはビス（β - エ
 ピチオプロピルチオ）メタン、1, 2 - ビス（β - エピチオプロピルチオ）エタン、1,
 3 - ビス（β - エピチオプロピルチオ）プロパン、1, 2 - ビス（β - エピチオプロピル
 チオ）プロパン、1 - （β - エピチオプロピルチオ） - 2 - （β - エピチオプロピルチオ
 メチル）プロパン、1, 4 - ビス（β - エピチオプロピルチオ）ブタン、1, 3 - ビス（
 β - エピチオプロピルチオ）ブタン、1 - （β - エピチオプロピルチオ） - 3 - （β - エ
 ピチオプロピルチオメチル）ブタン、1, 5 - ビス（β - エピチオプロピルチオ）ペン
 タン、1 - （β - エピチオプロピルチオ） - 4 - （β - エピチオプロピルチオメチル）ペ
 ンタン、1, 6 - ビス（β - エピチオプロピルチオ）ヘキサン、1 - （β - エピチオプロ
 ピルチオ） - 5 - （β - エピチオプロピルチオメチル）ヘキサン、1 - （β - エピチオプロ
 ピルチオ） - 2 - [（2 - β - エピチオプロピルチオエチル）チオ]エタン、1 - （β -
 エピチオプロピルチオ） - 2 - [[2 - （2 - β - 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（β - エピチオプロピルチオメチ

40

50

ル)メタン、1, 1, 1 - トリス(β - エピチオプロピルチオメチル)プロパン、1, 5 - ビス(β - エピチオプロピルチオ) - 2 - (β - エピチオプロピルチオメチル) - 3 - チアペンタン、1, 5 - ビス(β - エピチオプロピルチオ) - 2, 4 - ビス(β - エピチオプロピルチオメチル) - 3 - チアペンタン、1 - (β - エピチオプロピルチオ) - 2, 2 - ビス(β - 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(β - エピチオプロピルチオ) - 4 - (β - エピチオプロピルチオメチル) - 3 - チアヘキサン、1, 8 - ビス(β - エピチオプロピルチオ) - 4 - (β - 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(β - エピチオプロピルチオ) - 4, 5 - ビス(β - 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(β - エピチオプロピルチオ) - 4, 4 - ビス(β - 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(β - エピチオプロピルチオ) - 2, 4, 5 - トリス(β - 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(β - エピチオプロピルチオ) - 2, 5 - ビス(β - 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(β - エピチオプロピルチオ) - 5 - (β - エピチオプロピルチオメチル) - 5 - [(2 - β - 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(β - エピチオプロピルチオ) - 5, 6 - ビス[(2 - β - 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(β - エピチオプロピルチオ) - 4, 8 - ビス(β - 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(β - エピチオプロピルチオ) - 5, 7 - ビス(β - 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(β - エピチオプロピルチオ) - 5, 7 - [(2 - β - 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(β - エピチオプロピルチオ) - 4, 7 - ビス(β - 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(β - 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(β - エピチオプロピルチオメチル)シクロヘキサン、ビス[4 - (β - 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 - (β - エピチオプロピルチオ)シクロヘキシル]プロパン、ビス[4 - (β - 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(β - エピチオプロピルチオメチル) - 1, 4 - ジチアン、2, 5 - ビス(β - 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や複素環式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(β - エピチオプロピルチオ)ベンゼン、1, 3および1, 4 - ビス(β - エピチオプロピルチオメチル)ベンゼン、ビス[4 - (β - エピチオプロピルチオ)フェニル]メタン、2, 2 - ビス[4 - (β - エピチオプロピルチオ)フェニル]プロパン、ビス[4 - (β - エピチオプロピルチオ)フェニル]スルフィド、ビス[4 - (β - エピチオプロピルチオ)フェニル]スルフォン、4, 4' - ビス(β - エピチオプロピルチオ)ビフェニル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。

【0025】

さらに、本発明の金属含有チオール化合物を用いて得られる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ル基と、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。

【0026】

本発明の金属含有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。

10

20

30

40

50

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 ~ +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。ここで、光学製品として、プラスチック

10

【0027】

このようなプラスチックレンズは、染料を用いて染色処理を行うことができ、また、耐擦傷性向上のため、有機ケイ素化合物またはアクリル化合物に酸化スズ、酸化ケイ素、酸化ジルコニウム、酸化チタン等の微粒子状無機物等を有するコーティング液を用いて硬化被膜をプラスチックレンズ上に形成してもよい。また、耐衝撃性を向上させるためにポリウレタンを主成分とするプライマー層をプラスチックレンズ上に形成してもよい。

さらに、反射防止の性能を付与するために、前記硬化被膜上に、酸化ケイ素、二酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化タンタル等の無機物質からなる反射防止膜を形成してもよい。また、撥水性向上のため、前記反射防止膜上にフッ素原子を含有する有機ケイ素化合物からなる撥水膜を反射防止膜上に形成しても良い。

20

また、このプラスチックレンズを眼鏡用として使用する場合には、紫外線から樹脂または目を保護する目的で紫外線吸収剤、赤外線から目を保護する目的で赤外線吸収剤を添加しても良い。

さらに、樹脂の美観を維持または向上させる目的で、酸化防止剤の添加や少量の色素を用いてブルーイングをすることもできる。

【実施例】

【0028】

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、実施例で得られた金属含有チオール化合物の物性、および応用例、応用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。

30

< 金属含有チオール化合物の物性 >

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

< 重合体の物性 >

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

2) 外 観: 肉眼により観察した。

【0029】

40

実施例 1

テトラキス(メルカプトメチルチオ)シランの合成

ジメルカプトメタン0.83gとn-ヘキサン100ミリリットルの分散混合物に、四塩化ケイ素0.85gとn-ヘキサン100ミリリットルの分散混合物を氷浴にて攪拌しながら1時間かけて滴下し、この後、ピリジン1.59gを1時間かけて滴下し、反応混合物を3時間攪拌した。反応が終わった後、反応混合物を水洗、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を溜去後無色透明の液体を得た(1.78g)。収率は62.5%であった。この化合物の屈折率(n_D)は1.64、アッペ数(v_D)は32.1であった。

この化合物の構造特定のための $^1\text{H-NMR}$ (溶媒: CDCl_3)の分析結果を以下に示す。

δ : 3.99 (2H, d, $J=8.1\text{Hz}$, -SCH₂S-)、1.90 (1H, t, $J=8.1\text{Hz}$, -SH)

50

【 0 0 3 0 】

応用例 1

重合体からなる光学製品の製造

実施例で得られたテトラキス（メルカプトメチルチオ）シラン0.1mol、2,5 - ジイソシアネートメチル - 1,4 - ジチアン0.2molおよびジブチルチンジクロライド 1×10^{-5} molの混合物を室温にて均一に攪拌し、二枚のレンズ成形用ガラス型に注入し、60℃で10時間、その後90℃で5時間、さらに120℃で3時間加熱重合させてレンズ形状の重合体を得た。得られた重合体は無色透明であり、屈折率(n_D)は1.68と非常に高く、アッペ数(v_D)も33.6と高いものであった。従って、得られた重合体は光学製品として好適であった。

【 0 0 3 1 】

応用比較例 1

重合体からなる光学製品の製造

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0.1mol、m - キシリレンジイソシアネート0.2molおよびジブチルチンジクロライド 1.0×10^{-4} mol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℃で10時間、その後60℃で5時間、さらに120℃で3時間加熱重合させてレンズ形状の重合体を得た。得られた重合体は無色透明で光学歪みも観察されなかったが、 n_D / v_D が1.59 / 36と屈折率が低かった。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 3 2 】

本発明の金属含有チオール化合物は、イオウ含有量が高く、一般式(1)で表されるような金属原子末端にチオール誘導体が結合した特定構造を有するため、屈折率およびアッペ数が共に高く、透明性に優れた光学製品の原料として好適である。例えば、眼鏡レンズ、カメラレンズ等のレンズ、プリズム、光ファイバー、光ディスク、磁気ディスク等に用いられる情報記録媒体基板、着色フィルター、赤外線吸収フィルター等の光学製品の原料として好適である。

10

20