

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2021年12月2日(02.12.2021)



(10) 国際公開番号

**WO 2021/241441 A1**

(51) 国際特許分類:  
*G02B 1/04* (2006.01) *C08G 75/08* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/019376

(22) 国際出願日: 2021年5月21日(21.05.2021)

(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 2020-092264 2020年5月27日(27.05.2020) JP

(71) 出願人: 三菱瓦斯化学株式会社(MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) [JP/JP]; 〒1008324 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 佐渡 万里子(SADO Mariko); 〒1258601 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社 東京研究所内 Tokyo (JP). 竹村 紘平(TAKEMURA Kouhei); 〒1258601 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社 東京研究所内 Tokyo (JP). 堀越 裕(HORIKOSHI Hiroshi); 〒3140102 茨城県神栖市東和田3-5 三菱瓦斯化学株式会社 鹿島工場内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 小林 浩, 外(KOBAYASHI Hiroshi et al.); 〒1040028 東京都中央区八重洲二丁目8番7号 福岡ビル9階 阿部・井窪・片山法律事務所 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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,

MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: COMPOSITION FOR OPTICAL MATERIAL

(54) 発明の名称: 光学材料用組成物

(57) Abstract: Through the present invention, it is possible to provide a composition for an optical material containing (a) an episulfide compound, (b) a polymerization catalyst, and (c) an ester compound having a halogen at the  $\alpha$  position. The (c) ester compound having a halogen at the  $\alpha$  position is preferably at least one compound selected from the group consisting of dimethyl chloromalonate, diethyl chloromalonate, dimethyl bromomalonate, and diethyl bromomalonate.

(57) 要約: 本発明によれば、(a) エピスルフィド化合物、(b) 重合触媒、および(c)  $\alpha$ 位にハロゲンを含むエステル化合物を含有する光学材料用組成物を提供することができる。上記(c)  $\alpha$ 位にハロゲンを含むエステル化合物は、クロロマロン酸ジメチル、クロロマロン酸ジエチル、ブロモマロン酸ジメチル、及びブロモマロン酸ジエチルからなる群より選ばれる1種以上の化合物であることが好ましい。



WO 2021/241441 A1

## 明 細 書

発明の名称：光学材料用組成物

### 技術分野

[0001] 本発明は、光学材料用組成物等に関し、特に、プラスチックレンズ、プリズム、光ファイバー、情報記録基盤、フィルター等の光学材料、中でもプラスチックレンズに好適である光学材料用組成物等に関する。

### 背景技術

[0002] プラスチック材料は軽量かつ韌性に富み、また染色が容易であることから、各種光学材料、特に眼鏡レンズに近年多用されている。光学材料、中でも眼鏡レンズに特に要求される性能は、物理的性質としては、低比重、高透明性及び低黄色度、高耐熱性、高強度等であり、光学性能としては高屈折率と高アッベ数である。高屈折率はレンズの薄肉化を可能とし、高アッベ数はレンズの色収差を低減するが、屈折率が上昇するほどアッベ数は低くなるため、両者を同時に向上させる検討が実施されている。これらの検討の中で最も代表的な方法は、特許文献1に示されるエピスルフィド化合物を使用する方法である。

さらに、耐酸化性を改善するために、特許文献2においては、エピスルフィド化合物にチオール化合物を添加した組成が提案されている。

さらに高屈折率を目指した検討も行われており、特許文献3や4に示される硫黄とエピスルフィドとチオールからなる組成物や、特許文献5に示される環状骨格を有する化合物とエピスルフィドからなる組成物が提案されている。

[0003] このようにエピスルフィド化合物は、その反応性の高さから単独でも多くの他の化合物とでも重合可能であり、様々な用途に応じて組成を組むことが可能である。

しかしながら、これらエピスルフィド化合物もしくはそれを含む組成物は、調合時に粘度が上昇する場合があります、作業性に難があった。これに対し、

特許文献6に示される長周期型周期表の第13～16族の元素のハロゲン化合物を添加する手法が提案されている。

しかしながら、これらの手法をとっても、樹脂の着色、樹脂の加熱後の色調変化、樹脂の照射後の色調変化のいずれかが悪化する場合があります、これら物性のバランスを良好に保つことは困難であった。したがって、調合時に粘度の上昇を抑制し、かつ硬化後の樹脂の着色、樹脂の加熱後の色調変化、樹脂の照射後の色調変化のバランスが良好に保てる手法が望まれていた。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0004] 特許文献1：特開平9-110979号公報  
特許文献2：特開平10-298287号公報  
特許文献3：特開2001-2783号公報  
特許文献4：特開2004-137481号公報  
特許文献5：特開2010-242093号公報  
特許文献6：特開2002-332350号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

- [0005] 本発明が解決しようとする課題は、調合時に粘度の上昇を抑制し、かつ硬化後の樹脂の着色、樹脂の加熱後の色調変化、樹脂の照射後の色調変化のバランスが良好に保てる光学材料用組成物等を提供することである。

### 課題を解決するための手段

- [0006] 本発明者らは、このような状況に鑑み鋭意研究を重ねた結果、(a) エピスルフィド化合物、(b) 重合触媒、および(c)  $\alpha$ 位にハロゲンを有するエステル化合物を含有する光学材料用組成物により本課題を解決し、本発明に至った。

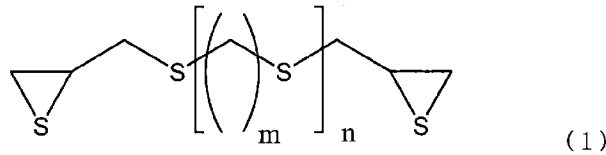
すなわち、本発明は以下の通りである。

1. (a) エピスルフィド化合物、(b) 重合触媒、および(c)  $\alpha$ 位にハ

ロゲンを有するエステル化合物を含有する光学材料用組成物。

2. (a) エピスルフィド化合物が、下記(1)式で表される化合物である、上記1に記載の光学材料用組成物。

[化1]

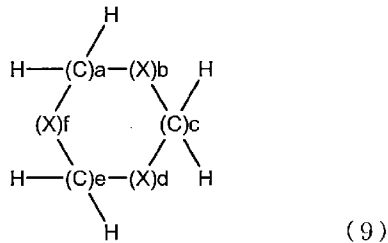


(ただし、mは0～4の整数、nは0～2の整数を表す。)

3. さらにポリチオール化合物を含有する、上記1もしくは2に記載の光学材料用組成物。

4. さらに硫黄および/または下記(9)式で表される化合物を含有する、上記1～3のいずれかに記載の光学材料用組成物。

[化2]

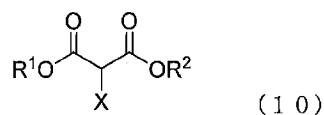


(式中、XはS、Se又はTeを表す。a～f=0～3、 $8 \geq (a+c+e) \geq 1$ 、 $8 \geq (b+d+f) \geq 2$ 、及び $(b+d+f) \geq (a+c+e)$ である。)

5. 前記(c)  $\alpha$ 位にハロゲンを有するエステル化合物が、下記(10)式で表される化合物である、上記1～4のいずれかに記載の光学材料用組成物。

。

[化3]



(式中、Xはハロゲンを表す。R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、炭素数1

～10の炭化水素を示す。)

6. 前記(10)式で表される化合物が、クロロマロン酸ジメチル、クロロマロン酸ジエチル、ブロモマロン酸ジメチル、及びブロモマロン酸ジエチルからなる群より選ばれる1種以上の化合物である、上記5に記載の光学材料用組成物。

7. 上記1～6のいずれかに記載の光学材料用組成物を重合することにより得られた光学材料。

### 発明の効果

[0007] 本発明により、従来技術では困難であった、調合時に粘度の上昇を抑制し、かつ硬化後の樹脂の着色、樹脂の加熱後の色調変化、樹脂の光照射後の色調変化のバランスが良好に保てる光学材料用組成物等を提供することが可能となった。

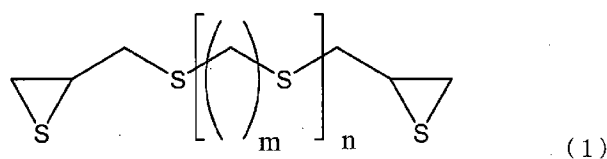
### 発明を実施するための形態

[0008] 以下、本発明について製造例や実施例等を例示して詳細に説明するが、本発明は例示される製造例や実施例等に限定されるものではなく、本発明の内容を大きく逸脱しない範囲であれば任意の態様に変更して行うこともできる。

本発明で用いられる(a)エピスルフィド化合物は、すべてのエピスルフィド化合物を包括するが、具体例として鎖状脂肪族骨格、脂肪族環状骨格、または芳香族骨格を有する化合物に分けて列挙する。

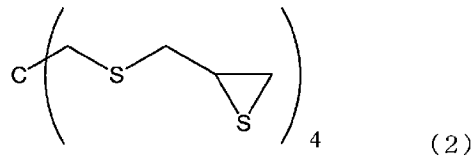
鎖状脂肪族骨格を有する化合物としては、下記(1)から(4)式で表される化合物が挙げられる。

[化4]

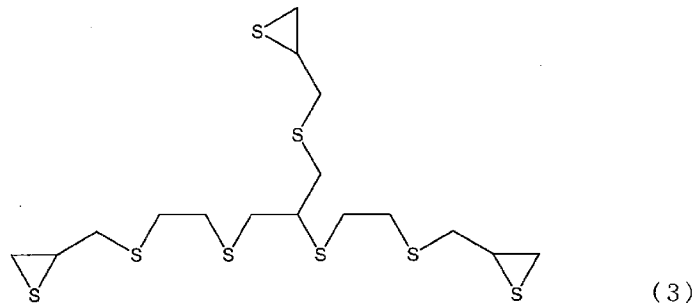


(1) 式中、mは0～4の整数、nは0～2の整数を表す。好ましくは、nは0を表す。

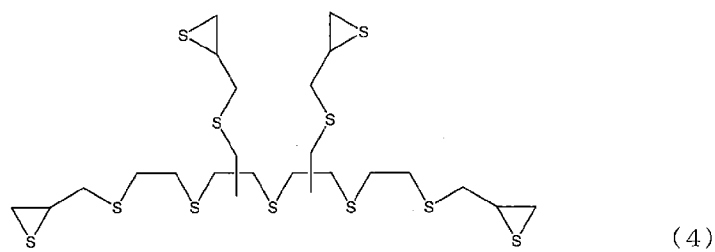
[化5]



[化6]

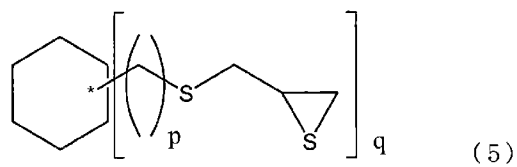


[化7]



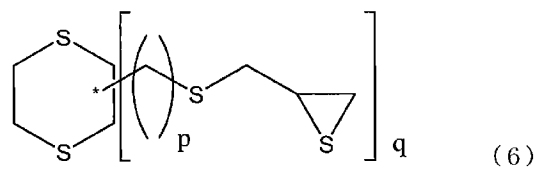
[0009] 脂肪族環状骨格を有する化合物としては、下記（5）式または（6）式で表される化合物が挙げられる。

[化8]



（5）式中、p、qはそれぞれ独立して0～4の整数を表す。好ましくは、pは1を表し、qは2を表す。

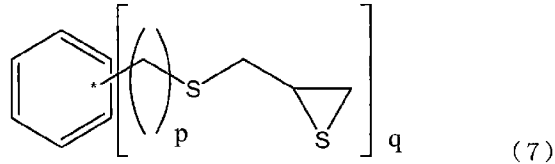
[化9]



(6) 式中、 $p$ 、 $q$ はそれぞれ独立して0～4の整数を表す。好ましくは、 $p$ は1を表し、 $q$ は2を表す。

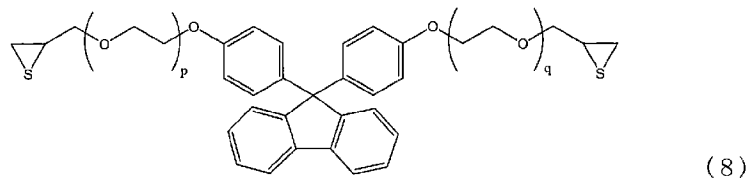
芳香族骨格を有する化合物としては、下記(7)式または(8)式で表される化合物が挙げられる。

[化10]



(7) 式中、 $p$ は0～4、 $q$ は1～3の整数を表す。好ましくは、 $p$ は1を表し、 $q$ は2を表す。

[化11]



(8) 式中、 $p$ 、 $q$ はそれぞれ独立して0または1の整数を表す。好ましくは、 $p$ は1を表し、 $q$ は1を表す。

以上具体例を示したが、本発明の(a)化合物はこれらに限定されるわけではなく、また、これら(a)化合物は、単独でも2種以上を混合して使用しても構わない。

[0010] 中でも好ましい化合物は、鎖状脂肪族骨格を有する上記(1)及び(2)式で表される化合物であり、具体的にはビス( $\beta$ -エピチオプロピル)スルフィド、ビス( $\beta$ -エピチオプロピル)ジスルフィド、ビス( $\beta$ -エピチオプロピル)トリスルフィド、ビス( $\beta$ -エピチオプロピルチオ)メタン、1, 2-ビス( $\beta$ -エピチオプロピルチオ)エタン、1, 3-ビス( $\beta$ -エピチオプロピルチオ)プロパン、1, 4-ビス( $\beta$ -エピチオプロピルチオ)ブタン、ビス( $\beta$ -エピチオプロピルチオエチル)スルフィド、および(2)式の化合物である。特に好ましい化合物は、ビス( $\beta$ -エピチオプロピル

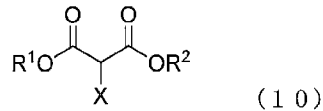
) スルフィド (上記 (1) 式で  $n=0$ )、ビス ( $\beta$ -エピチオプロピル) ジスルフィド (上記 (1) 式で  $m=0$ 、 $n=1$ )、および (2) 式の化合物であり、最も好ましい化合物は、ビス ( $\beta$ -エピチオプロピル) スルフィド (上記 (1) 式で  $n=0$ ) である。

[0011] 本発明で用いられる組成物を重合硬化する (b) 重合触媒としては、アミン、オニウム塩やホスフィン化合物などが用いられる。具体例としてはアミン、第4級アンモニウム塩、第4級ホスホニウム塩、第3級スルホニウム塩、第2級ヨードニウム塩、ホスフィン化合物などが挙げられる。中でも組成物との相溶性の良好な第4級アンモニウム塩および第4級ホスホニウム塩、ホスフィン化合物がより好ましく、さらに好ましくは第4級ホスホニウム塩である。より好ましい化合物の具体例としては、テトラ- $n$ -ブチルアンモニウムブロマイド、テトラフェニルアンモニウムブロマイド、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド、セチルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、1- $n$ -ドデシルピリジニウムクロライド等の第4級アンモニウム塩、テトラ- $n$ -ブチルホスホニウムブロマイド、テトラフェニルホスホニウムブロマイド等の第4級ホスホニウム塩、トリフェニルホスフィン等のホスフィン化合物が挙げられる。これらの中で、さらに好ましい化合物は、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド、テトラ- $n$ -ブチルホスホニウムブロマイドであり、最も好ましい化合物は、トリエチルベンジルアンモニウムクロライドである。重合触媒は単独でも、2種類以上を混合して使用してもかまわない。

(b) 重合触媒の添加量は、組成物の成分、混合比および重合硬化方法によって変化するため一概には決められないが、光学材料用組成物の全量に対して、通常は0.001質量%以上5質量%以下、好ましくは、0.01質量%以上1質量%以下、最も好ましくは、0.01質量%以上0.5質量%以下使用する。重合触媒の添加量が5質量%より多いと硬化物の屈折率、耐熱性が低下し、着色する場合がある。また、0.001質量%より少ないと十分に硬化せず耐熱性が不十分となる場合がある。

[0012] 本発明で用いられる (c)  $\alpha$  位にハロゲンを有するエステル化合物は、すべての  $\alpha$  位にハロゲンを有するエステル化合物を包含するが、下記 (10) 式で表される化合物であることが好ましい。

[化12]



(10) 式中、Xはハロゲンを表し、好ましくはCl、Br、又はIを表す。R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、炭素数1～10の炭化水素を表し、好ましくは、炭素数1～4の炭化水素を表し、より好ましくは、メチル、エチル、又はプロピルを表す。

具体的には、ハロゲン化マロン酸エステルであり、より好ましくは $\alpha$ 位にハロゲンを有するジエステル化合物であり、具体的にはクロロマロン酸ジメチル、クロロマロン酸ジエチル、ブロモマロン酸ジメチル、およびブロモマロン酸ジエチルである。中でも好ましくはクロロマロン酸ジメチル、およびクロロマロン酸ジエチルである。

(c) 化合物の添加量は、通常は光学材料用組成物の全量に対して0.0001～5.0質量%であり、好ましくは0.0005～3.0質量%であり、より好ましくは0.001～2.0質量%である。(c) 化合物の添加量が5.0質量%より多いと、十分に硬化せず、硬化物の屈折率、耐熱性が低下する場合があります、0.0001質量%より少ないと、調合時に粘度上昇する場合がある。

[0013] なお、本発明の光学材料用組成物にポリチオール化合物を加えてもよい。ポリチオール化合物とは、すべてのポリチオール化合物を包含するが、具体的には、メタンジチオール、1,2-ジメルカプトエタン、2,2-ジメルカプトプロパン、1,3-ジメルカプトプロパン、1,2,3-トリメルカプトプロパン、1,4-ジメルカプトブタン、1,6-ジメルカプトヘキサン、ビス(2-メルカプトエチル)スルフィド、1,2-ビス(2-メルカ

プトエチルチオ) エタン、 1, 5-ジメルカプト-3-オキサペンタン、 1, 8-ジメルカプト-3, 6-ジオキサオクタン、 2, 2-ジメチルプロパン-1, 3-ジチオール、 3, 4-ジメトキシブタン-1, 2-ジチオール、 2-メルカプトメチル-1, 3-ジメルカプトプロパン、 2-メルカプトメチル1, 4-ジメルカプトプロパン、 2-(2-メルカプトエチルチオ)-1, 3-ジメルカプトプロパン、 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, 1, 1-トリス(メルカプトメチル)プロパン、 テトラキス(メルカプトメチル)メタン、 4, 8-ジメルカプトメチル-1, 11-ジメルカプト-3, 6, 9-トリチアウンデカン、 4, 7-ジメルカプトメチル-1, 11-ジメルカプト-3, 6, 9-トリチアウンデカン、 5, 7-ジメルカプトメチル-1, 11-ジメルカプト-3, 6, 9-トリチアウンデカン、 1, 1, 3, 3-テトラキス(メルカプトメチルチオ)プロパン、 エチレングリコールビス(2-メルカプトアセテート)、 エチレングリコールビス(3-メルカプトプロピオネート)、 1, 4-ブタンジオールビス(2-メルカプトアセテート)、 1, 4-ブタンジオールビス(3-メルカプトプロピオネート)、 トリメチロールプロパントリス(2-メルカプトアセテート)、 トリメチロールプロパントリス(3-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(2-メルカプトアセテート)、 ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)、 1, 1-ジメルカプトシクロヘキサン、 1, 2-ジメルカプトシクロヘキサン、 1, 3-ジメルカプトシクロヘキサン、 1, 4-ジメルカプトシクロヘキサン、 1, 3-ビス(メルカプトメチル)シクロヘキサン、 1, 4-ビス(メルカプトメチル)シクロヘキサン、 2, 5-ビス(メルカプトメチル)-1, 4-ジチアン、 2, 5-ビス(メルカプトエチル)-1, 4-ジチアン、 1, 2-ビス(メルカプトメチル)ベンゼン、 1, 3-ビス(メルカプトメチル)ベンゼン、 1, 4-ビス(メルカプトメチル)ベンゼン、 ビス(4-メルカプトフェニル)スルフィド、 ビス(4-メルカプトフェニル)エーテル、 2, 2-ビス(4-メルカプトフェニル)プロパン、 ビス(4-メルカプ

トメチルフェニル) スルフィド、ビス(4-メルカプトメチルフェニル) エーテル、2, 2-ビス(4-メルカプトメチルフェニル) プロパン等を挙げることができる。

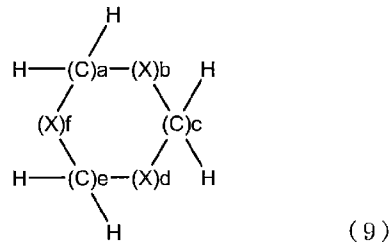
以上具体例を示したが、これらに限定されるわけではなく、また、これら化合物は、単独でも2種以上を混合して使用しても構わない。

[0014] 以上の中で好ましい化合物の具体例としては、ビス(2-メルカプトエチル) スルフィド、ペンタエリスリトールテトラキス(2-メルカプトアセテート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)、2, 5-ビス(メルカプトメチル)-1, 4-ジチアン、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、4, 8-ジメルカプトメチル-1, 11-ジメルカプト-3, 6, 9-トリチアウンデカン、4, 7-ジメルカプトメチル-1, 11-ジメルカプト-3, 6, 9-トリチアウンデカン、5, 7-ジメルカプトメチル-1, 11-ジメルカプト-3, 6, 9-トリチアウンデカン、1, 1, 3, 3-テトラキス(メルカプトメチルチオ) プロパン、1, 3-ビス(メルカプトメチル) ベンゼン、および1, 4-ビス(メルカプトメチル) ベンゼンが挙げられる。さらに好ましい化合物の具体例としては、ビス(2-メルカプトエチル) スルフィド、および1, 3-ビス(メルカプトメチル) ベンゼンであり、最も好ましい化合物はビス(2-メルカプトエチル) スルフィドである。

ポリチオール化合物の添加量は、光学材料用組成物の全量に対して、好ましくは1~50質量%であり、より好ましくは2~30質量%、更に好ましくは3~20質量%である。

[0015] なお、本発明の光学材料用組成物に硫黄や(9)式で表される化合物を加えてもよい。

[化13]



(9) 式中、XはS、Se又はTeを表し、好ましくはSを表す。a～fは、それぞれ独立に、0～3の整数を表し、 $8 \geq (a + c + e) \geq 1$ 、 $8 \geq (b + d + f) \geq 2$ 、及び  $(b + d + f) \geq (a + c + e)$  である。

[0016] (9) 式で表される化合物とは、すべての化合物を包含するが、具体的にはジチラン、1, 2-ジチエタン、1, 3-ジチエタン、トリチエタン、1, 2-ジチオラン、1, 3-ジチオラン、1, 2, 3-トリチオラン、1, 2, 4-トリチオラン、テトラチオラン、1, 2-ジチアン、1, 3-ジチアン、1, 4-ジチアン、1, 2, 3-トリチアン、1, 2, 4-トリチアン、1, 3, 5-トリチアン、1, 2, 3, 4-テトラチアン、1, 2, 4, 5-テトラチアン、ビス(1, 2, 3, 5, 6-ペンタチエパノ)メタン、トリス(1, 2, 3, 5, 6-ペンタチエパノ)メタン、1, 2-ジチエパン、1, 3-ジチエパン、1, 4-ジチエパン、1, 2, 3-トリチエパン、1, 2, 4-トリチエパン、1, 2, 5-トリチエパン、1, 3, 5-トリチエパン、1, 2, 3, 4-テトラチエパン、1, 2, 3, 5-テトラチエパン、1, 2, 4, 5-テトラチエパン、1, 2, 4, 6-テトラチエパン、1, 2, 3, 4, 5-ペンタチエパン、1, 2, 3, 4, 6-ペンタチエパン、1, 2, 3, 5, 6-ペンタチエパン、ヘキサチエパン、ジセレシクロブタン、トリセレシクロブタン、ジセレシクロペンタン、トリセレシクロペンタン、テトラセレシクロペンタン、ジセレシクロヘキサン、トリセレシクロヘキサン、テトラセレシクロヘキサン、ペンタセレシクロヘキサン、ジセレシクロヘプタン、トリセレシクロヘプタン、テトラセレシクロヘプタン、ペンタセレシクロヘプタン、ヘキサセレシクロヘプタン、ジテルロシクロブタン、トリテルロシクロブタン、ジテルロシクロペンタン、トリテ

ルロシクロペンタン、テトラテルロシクロペンタン、ジテルロシクロヘキサン、トリテルロシクロヘキサン、テトラテルロシクロヘキサン、ペンタテルロシクロヘキサン、ジテルロシクロヘプタン、トリテルロシクロヘプタン、テトラテルロシクロヘプタン、ペンタテルロシクロヘプタン、およびヘキサテルロシクロヘプタンが挙げられる。

好ましいものの具体例は、1, 2-ジチエタン、トリチエタン、1, 2-ジチオラン、1, 2, 3-トリチオラン、1, 2, 4-トリチオラン、テトラチオラン、1, 2-ジチアン、1, 2, 3-トリチアン、1, 2, 4-トリチアン、1, 3, 5-トリチアン、1, 2, 3, 4-テトラチアン、1, 2, 4, 5-テトラチアン、ペンタチアン、1, 2, 3-トリチエパン、1, 2, 4-トリチエパン、1, 2, 5-トリチエパン、1, 2, 3, 4-テトラチエパン、1, 2, 3, 5-テトラチエパン、1, 2, 4, 5-テトラチエパン、1, 2, 4, 6-テトラチエパン、1, 2, 3, 4, 5-ペンタチエパン、1, 2, 3, 4, 6-ペンタチエパン、およびヘキサチエパンであり、特に好ましくは1, 2, 3, 5, 6-ペンタチエパンである。

[0017] 硫黄や(9)式で表される化合物を用いる場合は、あらかじめ(a)化合物と予備的に反応させておくことが好ましい。この予備的な重合反応の条件は、好ましくは $-10^{\circ}\text{C}$ ~ $120^{\circ}\text{C}$ で0.1~240時間、より好ましくは $0\sim 100^{\circ}\text{C}$ で0.1~120時間、特に好ましくは $20\sim 80^{\circ}\text{C}$ で0.1~60時間である。予備的な反応を進行させるために触媒を用いることは効果的であり、好ましい例として2-メルカプト-1-メチルイミダゾール、トリフェニルホスフィン、3, 5-ジメチルピラゾール、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフィンアミド、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、1, 2, 3-トリフェニルグアニジン、1, 3-ジフェニルグアニジン、1, 1, 3, 3-テトラメチレングアニジン、アミノグアニジン尿素、トリメチルチオ尿素、テトラエチルチオ尿素、ジメチルエチルチ

オ尿素、ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジベンジルジチオカルバミン酸亜鉛、ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、ピペコリルジチオカルバミン酸ピペコリウム等が挙げられる。さらには、この予備的な重合反応により硫黄や(9)式で表される化合物を10%以上(反応前を100%とする)消費させておくことが好ましく、20%以上消費させておくことがより好ましい。予備的な反応は、大気、窒素等の不活性ガス下、常圧もしくは加減圧による密閉下等、任意の雰囲気下で行ってよい。なお、予備的な反応の進行度を検知するために液体クロマトグラフィーや屈折率計を用いることも可能である。

[0018] 硫黄や(9)式で表される化合物の添加量は、光学材料用組成物の全量に対して、通常は0.01~40質量%であり、好ましくは0.1~30質量%であり、より好ましくは0.5~25質量%である。

[0019] 本発明では、光学材料用組成物に対し、あらかじめ脱気処理を行うことが好ましい。脱気処理は、組成成分の一部もしくは全部と反応可能な化合物、重合触媒、および添加剤の混合前、混合時あるいは混合後に、減圧下で行う。好ましくは、混合時あるいは混合後に、減圧下で行う。処理条件は、0.001~50 torrの減圧下、1分間~24時間、0℃~100℃で行う。減圧度は、好ましくは0.005~25 torrであり、より好ましくは0.01~10 torrであり、これらの範囲で減圧度を可変しても構わない。脱気時間は、好ましくは5分間~18時間であり、より好ましくは10分間~12時間である。脱気の際の温度は、好ましくは5℃~80℃であり、より好ましくは10℃~60℃であり、これらの範囲で温度を可変しても構わない。脱気処理の際に、攪拌、気体の吹き込み、超音波などによる振動などによって、光学材料用組成物の界面を更新することは、脱気効果を高める上で好ましい操作である。脱気処理により、除去される成分は、主に硫化水素等の溶存ガスや低分子量のチオール等の低沸点物等であるが、本発明の効果を発現するのであれば、特に、除去の対象成分の種類は限定されない。

さらには、これらの光学材料用組成物および/または混合前の各原料を0

、0.5～10 μm程度の孔径を有するフィルターで不純物等を濾過し精製することは、本発明の光学材料の品質をさらに高める上からも好ましい。

[0020] また、本発明の光学材料用組成物を重合硬化して光学材料を得るに際して、公知の酸化防止剤、紫外線吸収剤、ブルーイング剤等の添加剤を加えて、得られる材料の実用性をより向上せしめることはもちろん可能である。

酸化防止剤の好ましい例としてはフェノール誘導体が挙げられる。中でも好ましい化合物は多価フェノール類、およびハロゲン置換フェノール類であり、より好ましい化合物はカテコール、ピロガロール、およびアルキル置換カテコール類であり、最も好ましい化合物はカテコール、およびピロガロールである。紫外線防止剤の好ましい例としては、ベンゾトリアゾール系化合物が挙げられる。中でも好ましい化合物の具体例は、2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、5-クロロ-2-(3,5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-tert-ペンチル-2-ヒドロキシフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、および2-(2-ヒドロキシ-5-tert-オクチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾールである。ブルーイング剤の好ましい例としてはアントラキノン系化合物が挙げられる。

[0021] また、本発明の光学材料用組成物が重合中に型から剥がれやすい場合は、公知の外部および／または内部密着性改善剤を使用または添加して、得られる硬化物と型の密着性を制御、向上せしめることも可能である。密着性改善剤としては、公知のシランカップリング剤やチタネート化合物類などが挙げられ、これらは単独でも、2種類以上を混合して用いてもかまわない。添加量は、光学材料用組成物の全量に対して、通常0.0001～5質量%である。逆に、本発明の光学材料用組成物が重合後に型から剥がれにくい場合は

、公知の外部および／または内部離型剤を使用または添加して、得られる硬化物の型からの離型性を向上せしめることも可能である。離型剤とは、フッ素系ノニオン界面活性剤、シリコン系ノニオン界面活性剤、燐酸エステル、酸性燐酸エステル、オキシアルキレン型酸性燐酸エステル、酸性燐酸エステルのアルカリ金属塩、オキシアルキレン型酸性燐酸エステルのアルカリ金属塩、高級脂肪酸のアルカリ金属塩、高級脂肪酸エステル、パラフィン、ワックス、高級脂肪族アミド、高級脂肪族アルコール、ポリシロキサン類、脂肪族アミンエチレンオキシド付加物などがあげられ、これらは単独でも、2種類以上を混合して用いてもかまわない。添加量は、光学材料組成物に対して、通常0.0001～5質量%である。

[0022] 本発明の光学材料用組成物を重合硬化して光学材料を製造する方法は、さらに詳しく述べるならば以下の通りである。前述した各組成成分、酸化防止剤、紫外線吸収剤、重合触媒、ラジカル重合開始剤、密着性改善剤、離型剤などの添加剤を、全て同一容器内で同時に攪拌下に混合しても、各原料を段階的に添加混合しても、数成分を別々に混合後さらに同一容器内で再混合してもよい。各原料および副原料はいかなる順序で混合してもかまわない。混合にあたり、設定温度、これに要する時間等は基本的には各成分が十分に混合される条件であればよい。

[0023] 上述の反応、処理がなされた光学材料用組成物は、ガラスや金属製の型に注入され、加熱や紫外線などの活性エネルギー線の照射によって重合硬化反応が進められた後、型から外される。このようにして、光学材料が製造される。光学材料用組成物は、好ましくは加熱によって重合硬化され、光学材料が製造される。この場合、硬化時間は0.1～200時間、通常1～100時間であり、硬化温度は-10～160℃、通常-10～140℃である。重合は、所定の重合温度で所定時間のホールド、0.1℃～100℃/時間の昇温、0.1℃～100℃/時間の降温およびこれらの組み合わせで行うことができる。また、本発明の光学材料の製造方法において、重合終了後に、硬化物に対して50～150℃の温度で10分～5時間程度アニール処理

を施すことは、光学材料の歪を除くために好ましい処理である。さらに必要に応じて染色、ハードコート、耐衝撃性コート、反射防止、防曇性付与等表面処理を行うことができる。

[0024] 本発明の光学材料用組成物は、各成分を均一に攪拌後 20℃に 3 時間保ち、振動式粘度計にて測定した粘度が 450 cP 未満であることが好ましく、350 cP 未満であることがより好ましい。

更に、本発明の光学材料用組成物を重合硬化し、48 時間耐候性試験を行い、色調の変化を測定した場合、 $\Delta Y, I, a$  が 3.5 未満であることが好ましく、2.5 未満であることがより好ましい。

### 実施例

[0025] 以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、評価は以下の方法で行った。

[0026] 下記表 3 及び 4 に示す化合物（(a) 化合物、硫黄およびポリチオール化合物）に、(b) 重合触媒としてトリエチルベンジルアンモニウムクロライドを光学材料用組成物の全量に対して 0.03 質量%と、表 3 及び 4 に示す安定剤を光学材料用組成物の全量に対して 0.3 質量%とを加え、均一に攪拌後 20℃に 3 時間保ち、振動式粘度計（セコニック社製 VM-10A）にて粘度測定を行った。具体的には、100 mL プラスチック容器に 30 mL ほど溶液を採取し、20℃の炉内に静置し、粘度を測定した。下記表 1 に示す評価基準に基づく結果を表 3 及び 4 に示す。

[0027] [表 1]

表 1

評価	粘度 (cP)
A	< 350
B	350 - 450
C	> 450

[0028] 下記表 3 及び 4 に示す化合物（(a) 化合物、硫黄およびポリチオール化合物）に、(b) 重合触媒としてトリエチルベンジルアンモニウムクロライドを光学材料用組成物の全量に対して 0.03 質量%と、表 3 及び 4 に示す

安定剤を光学材料用組成物の全量に対して0.3質量%とを加え、重合硬化した。耐候性試験装置（アトラス社製ウェザオメータCi4000）を用い、ブラックパネル温度60℃で湿度50%の条件下で48時間耐候性試験を行い、耐候試験前後の色調の変化(黄変度( $\Delta Y.I.$ ))をコニカミノルタ社製分光測色計CM-5によって測定した。具体的には、予めサンプル(t=5mm)のY.I.を25℃の条件下で測定しておき、このサンプルについて上記耐候性試験を実施し、25℃の部屋で30分以上放置してから再度Y.I.を測定した。そして、耐候性試験前後のY.I.の差を $\Delta Y.I.$ とした。下記表2に示す評価基準に基づく結果を表3及び4に示す。

[0029] [表2]

表2

評価	$\Delta Y.I.$
A	<2.5
B	2.5-3.5
C	>3.5

[0030] [表3]

表3

実施例	化合物(重量比)	安定剤	粘度(3時間後)	耐候性
1	BES/S/BMES=79/14/7	クロロマロン酸ジメチル	A	A
2	BES/S/BMES=79/14/7	クロロマロン酸ジエチル	A	A
3	BES/S/BMES=79/14/7	プロモマロン酸ジメチル	B	A
4	BES/S/BMES=79/14/7	プロモマロン酸ジエチル	B	A

化合物略称

BES : ビス ( $\beta$ -エピチオプロピル) スルフィド

S : 硫黄

BMES : ビス (2-メルカプトエチル) スルフィド

[0031]

[表4]

表4

比較例	化合物(重量比)	安定剤	粘度(3時間後)	耐候性
1	BES/S/BMES=79/14/7	ジブチルすずジクロリド	A	C
2	BES/S/BMES=79/14/7	ブチルすずトリクロリド	A	C
3	BES/S/BMES=79/14/7	ジメチルジクロロシラン	C	A
4	BES/S/BMES=79/14/7	トリエチルクロロシラン	C	B

化合物略称

BES : ビス (β - エピチオプロピル) スルフィド

S : 硫黄

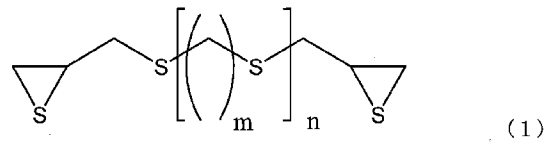
BMES : ビス (2 - メルカプトエチル) スルフィド

## 請求の範囲

[請求項1] (a) エピスルフィド化合物、(b) 重合触媒、および(c)  $\alpha$ 位にハロゲンを有するエステル化合物を含有する光学材料用組成物。

[請求項2] 前記(a) エピスルフィド化合物が、下記(1)式で表される化合物である、請求項1に記載の光学材料用組成物。

[化1]

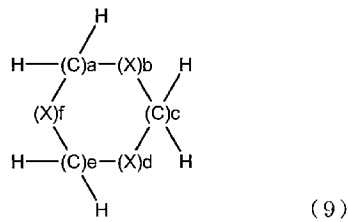


(ただし、 $m$ は0～4の整数、 $n$ は0～2の整数を表す。)

[請求項3] さらにポリチオール化合物を含有する、請求項1または2に記載の光学材料用組成物。

[請求項4] さらに硫黄および/または下記(9)式で表される化合物を含有する、請求項1～3のいずれかに記載の光学材料用組成物。

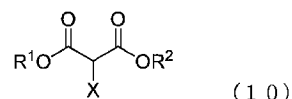
[化2]



(式中、 $X$ はS、Se又はTeを表す。 $a \sim f = 0 \sim 3$ 、 $8 \geq (a + c + e) \geq 1$ 、 $8 \geq (b + d + f) \geq 2$ 、及び $(b + d + f) \geq (a + c + e)$ である。)

[請求項5] 前記(c)  $\alpha$ 位にハロゲンを有するエステル化合物が、下記(10)式で表される化合物である、請求項1～4のいずれかに記載の光学材料用組成物。

[化3]



(式中、Xはハロゲンを表す。R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、炭素数1～10の炭化水素を示す。)

[請求項6] 前記(10)式で表される化合物が、クロロマロン酸ジメチル、クロロマロン酸ジエチル、ブromoマロン酸ジメチル、及びブromoマロン酸ジエチルからなる群より選ばれる1種以上の化合物である、請求項5に記載の光学材料用組成物。

[請求項7] 請求項1～6のいずれかに記載の光学材料用組成物を重合することにより得られた光学材料。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2021/019376

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 G02B 1/04 (2006.01) i; C08G 75/08 (2006.01) i  
 FI: C08G75/08; G02B1/04  
 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)  
 G02B1/04; C08G75/08

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2013-100534 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO., INC.) 23 May 2013 (2013-05-23) claims 1, 4, 5, 8-12, paragraphs [0007], [0015], [0016], examples	1, 2, 4, 7 1-7
Y	JP 2017-114972 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO., INC.) 29 June 2017 (2017-06-29) claims 1, 4, 6, paragraphs [0002], [0041], [0043]	1-7
Y	JP 2010-242093 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO., INC.) 28 October 2010 (2010-10-28) claims 1, 8-10, paragraphs [0013], [0014], [0022], [0032]	1-7
Y	WO 2013/133144 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO., INC.) 12 September 2013 (2013-09-12) claims 1, 2, paragraphs [0002], [0020], [0023]	1-7

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 08 July 2021 (08.07.2021)	Date of mailing of the international search report 20 July 2021 (20.07.2021)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer  Telephone No.
--	---

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/019376

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WANG, Lei et al., "Avoiding Disulfides: Improvement of Initiation and End-Capping Reactions in the Synthesis of Polysulfide Block Copolymers", Macromol. Chem. Phys. 2009, 210, pp. 447-456 in particular, page 449, left column, middle paragraph, scheme 1	1-7
Y	VO, Cong-Duan et al., "Combination of Episulfide Ring-Opening Polymerization With ATRP for the Preparation of Amphiphilic Block Copolymers", Macromol. Rapid Commun. 2013, 34, pp. 156-162 in particular, scheme 1	1-7
A	JP 2002-332350 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO., INC.) 22 November 2002 (2002-11-22)	1-7

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.  
PCT/JP2021/019376

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2013-100534 A	23 May 2013	US 2009/0018308 A1 claims 1, 4, 5, 8-13, paragraphs [0023], [0058], [0065], examples EP 1882713 A1 KR 10-5008-0007562 A CN 10175792 A	
JP 2017-114972 A	29 Jun. 2017	(Family: none)	
JP 2010-242093 A	28 Oct. 2010	(Family: none)	
WO 2013/133144 A1	12 Sep. 2013	US 2015/0028270 A1 claims 1, 2, paragraphs [0002], [0045], [0050] EP 2824129 A1 CN 104114607 A KR 10-2014-0131540 A	
JP 2002-332350 A	22 Nov. 2002	US 2003/0171533 A1 EP 1378535 A1 CN 1462290 A KR 10-2008-0053958 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） G02B 1/04(2006.01)i; C08G 75/08(2006.01)i FI: C08G75/08; G02B1/04		
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）） G02B1/04; C08G75/08 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 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021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/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 請求項の番号
X	JP 2013-100534 A (三菱瓦斯化学株式会社) 23.05.2013 (2013-05-23) 請求項 1、4、5、8-12、[0007]、[0015]、[0016]、実施例	1、2、4、7
Y		1-7
Y	JP 2017-114972 A (三菱瓦斯化学株式会社) 29.06.2017 (2017-06-29) 請求項 1、4、6、[0002]、[0041]、[0043]	1-7
Y	JP 2010-242093 A (三菱瓦斯化学株式会社) 28.10.2010 (2010-10-28) 請求項 1、8-10、[0013]、[0014]、[0022]、[0032]	1-7
Y	WO 2013/133144 A1 (三菱瓦斯化学株式会社) 12.09.2013 (2013-09-12) 請求項 1、2、[0002]、[0020]、[0023]	1-7
Y	WANG Lei et al., Avoiding Disulfides: Improvement of Initiation and End-Capping Reactions in the Synthesis of Polysulfide Block Copolymers, Macromol. Chem. Phys. 2009, 210, p447-456 特に、449頁左欄中段、スキーム1	1-7
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “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 “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 “&” 同一パテントファミリー文献	
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの		
“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		
“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）		
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
08.07.2021	20.07.2021	
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官）  三宅 澄也 4J 1201  電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

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 請求項の番号
Y	VO Cong-Duan et al., Combination of Episulfide Ring-Opening Polymerization With ATRP for the Preparation of Amphiphilic Block Copolymers, Macromol. Rapid Commun. 2013, 34, p156-162 特に、スキーム 1	1 - 7
A	JP 2002-332350 A (三菱瓦斯化学株式会社) 22.11.2002 (2002 - 11 - 22)	1 - 7

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号  
 PCT/JP2021/019376

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2013-100534 A	23.05.2013	US 2009/0018308 A1 請求項 1、4、5、8-1 3、[0023]、[0058]、[0 065]、実施例 EP 1882713 A1 KR 10-2008-0007562 A CN 101175792 A	
JP 2017-114972 A	29.06.2017	(ファミリーなし)	
JP 2010-242093 A	28.10.2010	(ファミリーなし)	
WO 2013/133144 A1	12.09.2013	US 2015/0028270 A1 請求項 1、2、[0002]、[ 0045]、[0050] EP 2824129 A1 CN 104114607 A KR 10-2014-0131540 A	
JP 2002-332350 A	22.11.2002	US 2003/0171533 A1 EP 1378535 A1 CN 1462290 A KR 10-2008-0053958 A	