

(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2004-238635

(P2004-238635A)

(43) 公開日 平成16年8月26日(2004.8.26)

(51) Int. Cl.⁷

C08G 75/08

G02B 1/04

G02C 7/02

F I

C08G 75/08

G02B 1/04

G02C 7/02

テーマコード (参考)

4J030

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2004-127243 (P2004-127243)	(71) 出願人	000004466 三菱瓦斯化学株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
(22) 出願日	平成16年4月22日 (2004.4.22)	(74) 代理人	100117891 弁理士 永井 隆
(62) 分割の表示	特願2002-262691 (P2002-262691) の分割	(72) 発明者	雨谷 章一 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
原出願日	平成9年4月22日 (1997.4.22)	(72) 発明者	紫牟田 正則 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
		(72) 発明者	竹内 基晴 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 新規な光学材料用樹脂

(57) 【要約】

【課題】

エビ°スルフィト°構造を有する新規な含硫黄化合物を重合硬化して得られる光学材料用樹脂の耐酸化性を改良すること。

【解決手段】

エビ°スルフィト°構造を有する新規な含硫黄化合物と、S H基を1分子当たり1個以上有する化合物とからなる樹脂用組成物。

【選択図】 なし

実用に耐え得るものではなかった。

さらに、従来技術、特にチオウレタン材料等の場合、高屈折率発現のためには原料硫黄化合物の分子量が大となり、このため架橋密度が低下し、また、高アッペ数発現のためにはアルキル基含有量が増加し、このため原料化合物を構成する分子の剛直性が低下し、結果として耐熱性低下等の支障をきたしている。つまり、従来技術により得られるエピスルフィド化合物、ポリチオール化合物とイソシアネート化合物による光学材料では、高屈折率化には限界があり、さらに、高屈折率化はアッペ数の低下をもたらすため、十分に高い屈折率とアッペ数のバランスが得られなかった。

この問題を解決するために、本願発明者らは薄い肉厚および低い色収差を有する光学材料を可能とするエピスルフィド構造を有する新規な含硫黄化合物を見だし、先に特許出願を行った（特願平 8 - 2 1 4 6 3 1，特願平 8 - 5 7 9 7）。しかしながら、該含硫黄化合物を重合硬化させて得られる光学材料は、耐酸化性が十分には満足されるものではなく、長期の保存時および加熱処理を必要とする工程で着色し易い傾向を有していた。

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

本発明は、先に本発明者が見いだしたエピスルフィド構造を有する新規な含硫黄化合物を重合硬化して得られる樹脂の耐酸化性を改良することを目的としてなされたものである。

【課題を解決するための手段】

20

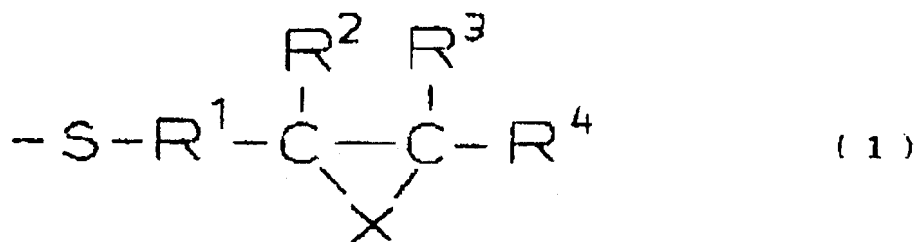
【0004】

本発明者は、上記の様な欠点を克服する方法について種々検討した結果、

(a) (1) 式で表される構造を 1 分子中に 1 個以上有する化合物と、

【0005】

【化 1】



30

(式中、 R^1 は炭素数 1 ~ 10 の炭化水素、 R^2 ， R^3 ， R^4 はそれぞれ炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基または水素を示す。X は S または O を示し、この S の個数は三員環を構成する S と O の合計に対して平均で 50% 以上である。)

(b) SH 基を 1 分子あたり 1 個以上有する化合物とからなり、

上記 (a) 化合物中のエピスルフィド基および / またはエポキシ基の総計のモル数に対する (b) 化合物中の SH 基の総計のモル数の比が 0.001 ~ 0.5 である樹脂用組成物を重合硬化して得られる樹脂が、優れた耐酸化性を有することを見だし、本発明を完成するに至った。

40

【0006】

本発明においては、(a) 化合物中のエピスルフィド基および / またはエポキシ基の総計に対する (b) 化合物中の SH 基の総計のモル比は、通常は 0.001 以上 0.5 以下であり、好ましくは 0.001 以上 0.3 以下、より好ましくは 0.001 以上 0.2 以下、最も好ましくは 0.01 以上 0.1 未満である。(a) 化合物中のエピスルフィド基および / またはエポキシ基の総計に対する (b) 化合物中の SH 基の合計のモル比の範囲が 0.5 を超える場合、重合硬化して得られる光学材料の耐熱性が低下し光学材料として使用に耐えなくなり、また、0.001 より小さい場合、本発明の目的である高い耐酸化性が満足されない。

50

本発明の主旨の一つである高い屈折率を発現するためには、(1)式中の R^1 は、好ましくはメチレンおよびエチレンであり、(1)式中の R^2 、 R^3 、 R^4 は好ましくは水素およびメチル基である。より好ましくは R^1 はメチレンであり、 R^2 、 R^3 、 R^4 は水素である。また、(1)式および(2)式中のSの個数は三員環を構成するSとOの合計に対して好ましくは平均で90%以上であり、より好ましくは平均で95%以上、最も好ましくは実質的に100%である。

【発明の効果】

【0007】

本発明の組成物を重合硬化して得られる硬化樹脂光学材料により、従来技術の化合物を原料とする限り困難であった十分に高い屈折率と、良好な屈折率とアッペ数のバランスを有する樹脂光学材料に、耐熱性を損なわずに高い耐酸化性を付与せしめる事が可能となった。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

本発明の(a)化合物の(1)式で表される構造を1分子中に1個以上有する化合物を以下に例示する。

(I) (1)式で表される構造を1分子中に1個有する化合物の具体例としては、ビス(- エピチオプロピル)スルフィドおよび該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る。

(II) (1)式で表される構造を1分子中に2個以上有する化合物としては、

20

(A) (1)式で表される構造が2個以上結合した鎖状脂肪族骨格を有する有機化合物

(B) (1)式で表される構造が2個以上結合した環状脂肪族骨格を有する有機化合物

(C) (1)式で表される構造が2個以上結合した芳香族骨格を有する有機化合物

以上の(A)、(B)、(C)の化合物があげられて、さらにこれらの化合物は、分子内に、スルフィド、エーテル、スルホン、ケトン、エステル等の結合を含んでもよい。

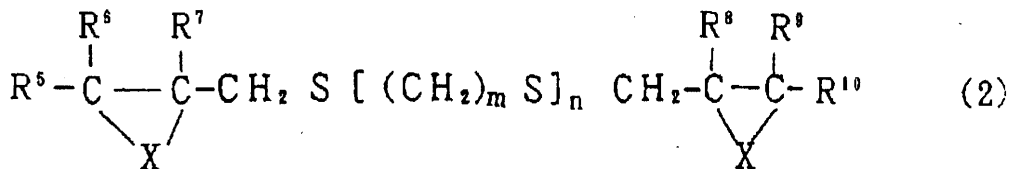
【0009】

(A)の鎖状脂肪族骨格を有する有機化合物は、直鎖および分岐状に分類され、いずれでもかまわないが、特に好ましくは、下記(2)式で表される直鎖の化合物である。

30

【0010】

【化2】



(式中、 $R^5 \sim R^{10}$ はそれぞれ炭素数1~10の炭化水素基または水素を示す。

XはSまたはOを示し、このSの個数は三員環を構成するSとOの合計に対して平均で50%以上である。mは1~6、nは0~4を示す。)

40

また、これらの好ましい具体的例示としては、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

50

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 -
 - 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
 状有機化合物等を、また、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 -
 10
 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
 20
 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) - 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が挙げられる。

10

20

30

40

50

【0011】

(B)の環状脂肪族骨格を有する有機化合物の好ましい具体的例示としては、
 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 - (- 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等が挙げられる。

【0012】

(C)の芳香族骨格を有する有機化合物の好ましい具体的例示としては、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]スルホン、4, 4' - ビス(- 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る。しかしながら、これらに限
 定されるわけではなく、また、これらは単独でも、2種類以上を混合して使用してもかま

わない。最も好ましい化合物は、ビス(- エピチオプロピル) スルフィドである。

【 0 0 1 3 】

本発明の (b) 化合物である S H 基を 1 個以上有する化合物とは、メルカプタン類、チオフェノール類、および、ビニル、芳香族ビニル、メタクリル、アクリル、アリル等の不飽和基を有するメルカプタン類、チオフェノール類等があげられる。より具体的には、

メルカプタン類としては、メチルメルカプタン、エチルメルカプタン、n - プロピルメルカプタン、n - ブチルメルカプタン、アリルメルカプタン、n - ヘキシルメルカプタン、n - オクチルメルカプタン、n - デシルメルカプタン、n - ドデシルメルカプタン、n - テトラデシルメルカプタン、n - ヘキサデシルメルカプタン、n - オクタデシルメルカプタン、シクロヘキシルメルカプタン、イソプロピルメルカプタン、tert - ブチルメルカプタン、tert - ノニルメルカプタン、tert - ドデシルメルカプタン、ベンジルメルカプタン、4 - クロロベンジルメルカプタン、メチルチオグリコーレート、エチルチオグリコーレート、n - ブチルチオグリコーレート、n - オクチルチオグリコーレート、メチル(3 - メルカプトプロピオネート)、エチル(3 - メルカプトプロピオネート)、3 - メトキシブチル(3 - メルカプトプロピオネート)、n - ブチル(3 - メルカプトプロピオネート)、2 - エチルヘキシル(3 - エルカプトプロピオネート)、n - オクチル(3 - メルカプトプロピオネート)等のモノメルカプタン類;メタンジチオール、1, 2 - ジメルカプトエタン、1, 2 - ジメルカプトプロパン、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 - ジメルカプトブタン、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、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, 4 - 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, 2 - ジメルカプトシクロヘキサン、1, 4 - ビス(メルカプトメチル)シクロヘキサン、1, 3 - 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(2 - メルカプトエチル) - 1, 4 - ジチアン、2, 5 - ビス(メルカプトメチル) - 1 - チアン、2, 5 - ビス(2 - メルカプトエチル) - 1 - チアン、1, 4 - 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、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、2, 5 - ジメルカプト - 1, 3, 4 - チアジアゾール、3, 4 - チオフェジチオール等のポリメルカプタン類をあげることができる。

チオフェノール類としては、チオフェノール、4 - tert - ブチルチオフェノール、2 - メチルチオフェノール、3 - メチルチオフェノール、4 - メチルチオフェノール、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等のチオフェノール類をあげることができる。

また、不飽和基を有するメルカプタン類、チオフェノール類を以下に具体的に示す。

不飽和基を有するメルカプタン類としては、アリルメルカプタン、2 - ビニルベンジルメルカプタン、3 - ビニルベンジルメルカプタン、4 - ビニルベンジルメルカプタン等があげられる。

不飽和基を有するチオフェノール類としては、2 - ビニルチオフェノール、3 - ビニルチオフェノール、4 - ビニルチオフェノール等をあげることができる。耐熱性の観点から、好ましい化合物はメルカプタン類、チオフェノール類である。これらは単独でも、2種類以上を混合して使用してもかまわない。

【0014】

本発明の組成物は、硬化触媒の存在下あるいは不存在下に、加熱重合し樹脂を製造することができる。好ましい方法は硬化触媒を使用する方法であり、硬化触媒はアミン類、フ

10

オスフィン類、鉱酸類、ルイス酸類、有機酸類、ケイ酸類、四フッ化ホウ酸等が使用される。具体例としては、

(1) エチルアミン、n - プロピルアミン、sec - プロピルアミン、n - ブチルアミン、sec - ブチルアミン、i - ブチルアミン、ter - ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ラウリルアミン、ミ

スチリルアミン、1, 2 - ジメチルヘキシルアミン、3 - ペンチルアミン、2 - エチルヘ

キシルアミン、アリルアミン、アミノエタノール、1 - アミノプロパノール、2 - アミノ

プロパノール、アミノブタノール、アミノペンタノール、アミノヘキサノール、3 - エト

キシプロピルアミン、3 - プロボキシプロピルアミン、3 - イソプロボキシプロピルアミ

ン、3 - ブトキシプロピルアミン、3 - イソブトキシプロピルアミン、3 - (2 - エチル

ヘキシロキシ)プロピルアミン、アミノシクロペンタン、アミノシクロヘキサン、アミノ

ノルボルネン、アミノメチルシクロヘキサン、アミノベンゼン、ベンジルアミン、フェネ

チルアミン、*o* - フェニルエチルアミン、ナフチルアミン、フルフリルアミン等の1級ア

ミン；エチレンジアミン、1, 2 - ジアミノプロパン、1, 3 - ジアミノプロパン、1,

2 - ジアミノブタン、1, 3 - ジアミノブタン、1, 4 - ジアミノブタン、1, 5 - ジア

ミノペンタン、1, 6 - ジアミノヘキサン、1, 7 - ジアミノヘプタン、1, 8 - ジアミ

ノオクタン、ジメチルアミノプロピルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、ビス - (

3 - アミノプロピル)エーテル、1, 2 - ビス - (3 - アミノプロボキシ)エタン、1,

3 - ビス - (3 - アミノプロボキシ) - 2, 2' - ジメチルプロパン、アミノエチルエタ

ノールアミン、1, 2 - 、1, 3 - あるいは1, 4 - ビスアミノシクロヘキサン、1, 3

- あるいは1, 4 - ビスアミノメチルシクロヘキサン、1, 3 - あるいは1, 4 - ビスア

ミノエチルシクロヘキサン、1, 3 - あるいは1, 4 - ビスアミノプロピルシクロヘキサ

ン、水添4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、2 - あるいは4 - アミノピペリジン、2

- あるいは4 - アミノメチルピペリジン、2 - あるいは4 - アミノエチルピペリジン、N

- アミノエチルピペリジン、N - アミノプロピルピペリジン、N - アミノエチルモルホリ

ン、N - アミノプロピルモルホリン、イソホロレンジアミン、メントレンジアミン、1, 4 -

ビスアミノプロピルピペラジン、*o* - 、*m* - 、あるいは*p* - フェニレンジアミン、2, 4

- あるいは2, 6 - トリレンジアミン、2, 4 - トルエンジアミン、*m* - アミノベンジル

アミン、4 - クロロ - *o* - フェニレンジアミン、テトラクロロ - *p* - キシリレンジアミン

、4 - メトキシ - 6 - メチル - *m* - フェニレンジアミン、*m* - 、あるいは*p* - キシリレン

ジアミン、1, 5 - あるいは、2, 6 - ナフタレンジアミン、ベンジジン、4, 4' - ビ

ス(*o* - トルイジン)、ジアニシジン、4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、2, 2 -

(4, 4' - ジアミノジフェニル)プロパン、4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、

4, 4' - チオジアニリン、4, 4' - ジアミノジフェニルスルホン、4, 4' - ジアミ

ノジトリルスルホン、メチレンビス(*o* - クロロアニリン)、3, 9 - ビス(3 - アミノ

プロピル)2, 4, 8, 10 - テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン、ジエチレント

リアミン、イミノビスプロピルアミン、メチルイミノビスプロピルアミン、ビス(ヘキサ

メチレン)トリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエ

チレンヘキサミン、N - アミノエチルピペラジン、N - アミノプロピルピペラジン、1,

4 - ビス(アミノエチルピペラジン)、1, 4 - ビス(アミノプロピルピペラジン)、2

20

30

40

50

、6 - ジアミノピリジン、ビス(3,4 - ジアミノフェニル)スルホン等の1級ポリアミン; ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジ-n - ブチルアミン、ジ-sec - ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-n - ペンチルアミン、ジ-3 - ペンチルアミン、ジヘキシルアミン、オクチルアミン、ジ(2 - エチルヘキシル)アミン、メチルヘキシルアミン、ジアリルアミン、ピロリジン、ピペリジン、2 - 、3 - 、4 - ピコリン、2,4 - 、2,6 - 、3,5 - ルペチジン、ジフェニルアミン、N - メチルアニリン、N - エチルアニリン、ジベンジルアミン、メチルベンジルアミン、ジナフチルアミン、ピロール、インドリン、インドール、モルホリン等の2級アミン; N, N' - ジメチルエチレンジアミン、N, N' - ジメチル - 1, 2 - ジアミノプロパン、N, N' - ジメチル - 1, 3 - ジアミノプロパン、N, N' - ジメチル - 1, 2 - ジアミノブタン、N, N' - ジメチル - 1, 3 - ジアミノブタン、N, N' - ジメチル - 1, 4 - ジアミノブタン、N, N' - ジメチル - 1, 5 - ジアミノペンタン、N, N' - ジメチル - 1, 6 - ジアミノヘキサン、N, N' - ジメチル - 1, 7 - ジアミノヘプタン、N, N' - ジエチルエチレンジアミン、N, N' - ジエチル - 1, 2 - ジアミノプロパン、N, N' - ジエチル - 1, 3 - ジアミノプロパン、N, N' - ジエチル - 1, 2 - ジアミノブタン、N, N' - ジエチル - 1, 3 - ジアミノブタン、N, N' - ジエチル - 1, 4 - ジアミノブタン、N, N' - ジエチル - 1, 6 - ジアミノヘキサン、ピペラジン、2 - メチルピペラジン、2,5 - あるいは2,6 - ジメチルピペラジン、ホモピペラジン、1,1 - ジ - (4 - ピペリジル)メタン、1,2 - ジ - (4 - ピペリジル)エタン、1,3 - ジ - (4 - ピペリジル)プロパン、1,4 - ジ - (4 - ピペリジル)ブタン、テトラメチルグアニジン等の2級ポリアミン; トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n - プロピルアミン、トリ-iso - プロピルアミン、トリ-1,2 - ジメチルプロピルアミン、トリ-3 - メトキシプロピルアミン、トリ-n - ブチルアミン、トリ-iso - ブチルアミン、トリ-sec - ブチルアミン、トリ-ペンチルアミン、トリ-3 - ペンチルアミン、トリ-n - ヘキシルアミン、トリ-n - オクチルアミン、トリ-2 - エチルヘキシルアミン、トリ-ドデシルアミン、トリ-ラウリルアミン、ジシクロヘキシルエチルアミン、シクロヘキシルジエチルアミン、トリ-シクロヘキシルアミン、N, N - ジメチルヘキシルアミン、N - メチルジヘキシルアミン、N, N - ジメチルシクロヘキシルアミン、N - メチルジシクロヘキシルアミン、N、N - ジエチルエタノールアミン、N、N - ジメチルエタノールアミン、N - エチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリベンジルアミン、N, N - ジメチルベンジルアミン、ジエチルベンジルアミン、トリフェニルアミン、N, N - ジメチルアミノ-p - クレゾール、N, N - ジメチルアミノメチルフェノール、2 - (N, N - ジメチルアミノメチル)フェノール、N, N - ジメチルアニリン、N, N - ジエチルアニリン、ピリジン、キノリン、N - メチルモルホリン、N - メチルピペリジン、2 - (2 - ジメチルアミノエトキシ) - 4 - メチル - 1, 3, 2 - ジオキサボルナン等の3級アミン; テトラメチルエチレンジアミン、ピラジン、N, N' - ジメチルピペラジン、N, N' - ビス((2 - ヒドロキシ)プロピル)ピペラジン、ヘキサメチレンテトラミン、N, N, N', N' - テトラメチル - 1, 3 - ブタンアミン、2 - ジメチルアミノ - 2 - ヒドロキシプロパン、ジエチルアミノエタノール、N, N, N - トリス(3 - ジメチルアミノプロピル)アミン、2,4,6 - トリス(N, N - ジメチルアミノメチル)フェノール、ヘプタメチルイソビグアニド等の3級ポリアミン; イミダゾール、N - メチルイミダゾール、2 - メチルイミダゾール、4 - メチルイミダゾール、N - エチルイミダゾール、2 - エチルイミダゾール、4 - エチルイミダゾール、N - ブチルイミダゾール、2 - ブチルイミダゾール、N - ウンデシルイミダゾール、2 - ウンデシルイミダゾール、N - フェニルイミダゾール、2 - フェニルイミダゾール、N - ベンジルイミダゾール、2 - ベンジルイミダゾール、1 - ベンジル - 2 - メチルイミダゾール、N - (2' - シアノエチル) - 2 - メチルイミダゾール、N - (2' - シアノエチル) - 2 - ウンデシルイミダゾール、N - (2' - シアノエチル) - 2 - フェニルイミダゾール、3,3 - ビス - (2 - エチル - 4 - メチルイミダゾリル)メタン、アルキルイミダゾールとイソシアヌール酸の付加物、アルキルイミダゾールとホルムアルデヒドの縮合物等の各種イミダゾール類; 1,8 - ジアザビシクロ

10

20

30

40

50

(5, 4, 0)ウンデセン - 7、1, 5 - ジアザビシクロ(4, 3, 0)ノネン - 5、6 - ジブチルアミノ - 1, 8 - ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン - 7等のアミジン類；以上に代表されるアミン系化合物。

(2)(1)のアミン類とハロゲン、鉱酸、ルイス酸、有機酸、ケイ酸、四フッ化ホウ酸等との4級アンモニウム塩。

(3)(1)のアミン類とボランおよび三フッ化ホウ素とのコンプレックス。

(4)トリメチルフォスフィン、トリエチルフォスフィン、トリ - i s o - プロピルフォスフィン、トリ - n - ブチルフォスフィン、トリ - n - ヘキシルフォスフィン、トリ - n - オクチルフォスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリフェニルフォスフィン、トリベンジルホスフィン、トリス(2 - メチルフェニル)ホスフィン、トリス(3 - メチルフェニル)ホスフィン、トリス(4 - メチルフェニル)ホスフィン、トリス(ジエチルアミノ)ホスフィン、トリス(4 - メチルフェニル)ホスフィン、ジメチルフェニルフォスフィン、ジエチルフェニルフォスフィン、ジシクロヘキシルフェニルホスフィン、エチルジフェニルフォスフィン、ジフェニルシクロヘキシルホスフィン、クロロジフェニルフォスフィン等のフォスフィン類。

(5)塩酸、硫酸、硝酸、燐酸、炭酸等の鉱酸類およびこれらの半エステル類。(6)3フッ化硼素、3フッ化硼素のエーテラート等に代表されるルイス酸類。(7)カルボン酸に代表される有機酸類およびこれらの半エステル類。

(8)ケイ酸、四フッ化ホウ酸。

等である。

これらのなかで硬化物の着色が少なく好ましいものは、1級モノアミン、2級モノアミン、3級モノアミン、3級ポリアミン、イミダゾール類、アミジン類、4級アンモニウム塩、フォスフィン類である、より好ましいものは、エピスルフィド基と反応し得る基を1個以下有する、2級モノアミン、3級モノアミン、3級ポリアミン、イミダゾール類、アミジン類、4級アンモニウム塩、フォスフィン類である。また、これらは単独でも2種類以上を混合して用いても良い。以上の硬化触媒は、(1)式で表される構造を1分子中に1個以上有する化合物1モルに対して通常0.0001モルから1.0モル使用するが、好ましくは、0.0001モルから0.5モル、より好ましくは、0.0001モルから0.1モル未満、最も好ましくは、0.0001モルから0.05モル使用する。硬化触媒の量がこれより多いと硬化物の屈折率、耐熱性が低下し、また着色する。これより少ないと十分に硬化せず耐熱性が不十分となる。

【0015】

また、本発明の組成物は(a)化合物中のエピスルフィド基および/またはエポキシ基と反応可能な官能基を2個以上有する化合物、あるいは、これらの官能基1個以上と他の単独重合可能な官能基を1個以上有する化合物、これらの単独重合可能な官能基を1個以上有する化合物、さらには、エピスルフィド基および/またはエポキシ基と反応可能でかつ単独重合も可能な官能基を1個有する化合物と硬化重合して製造することもできる。(a)化合物中のエピスルフィド基および/またはエポキシ基と反応可能な官能基を2個以上有する化合物としては、エポキシ化合物、公知のエピスルフィド化合物、多価カルボン酸無水物等があげられる。

一方、エピスルフィド基および/またはエポキシ基と反応可能な官能基1個以上と他の単独重合可能な官能基を1個以上有する化合物としては、メタクリル、アクリル、アリル、ビニル、芳香族ビニル等の不飽和基を有するエポキシ化合物、エピスルフィド化合物、カルボン酸無水物等があげられる。

単独重合可能な官能基を1個以上有する化合物としては、メタクリル、アクリル、アリル、ビニル、芳香族ビニル等の不飽和基を有する化合物があげられる。

以下にエピスルフィド基と反応可能な官能基を2個以上有する化合物の具体例を示す。

【0016】

エポキシ化合物の具体例としては、ヒドロキノン、カテコール、レゾルシン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールスルホン、ビスフェノールエーテル、ビ

10

20

30

40

50

スフェノールスルフィド、ビスフェノールスルフィド、ハロゲン化ビスフェノールA、ノボ
 ラック樹脂等の多価フェノール化合物とエピハロヒドリンの縮合により製造されるフェノ
 ール系エポキシ化合物；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリ
 コール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポ
 リプロピレングリコール、1、3-プロパンジオール、1、4-ブタンジオール、1、6
 -ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパント
 リメタクリレート、ペンタエリスリトール、1、3-および1、4-シクロヘキサジオ
 ール、1、3-および1、4-シクロヘキサジメタノール、水添ビスフェノールA、ビ
 スフェノールA・エチレンオキサイド付加物、ビスフェノールA・プロピレンオキサイド付加
 物等の多価アルコール化合物とエピハロヒドリンの縮合により製造されるアルコール系エ
 ポキシ化合物；アジピン酸、セバチン酸、ドデカンジカルボン酸、ダイマー酸、フタル酸
 、イソ、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、ヘキサヒ
 ドロフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘット酸、ナジ
 ック酸、マレイン酸、コハク酸、フマル酸、トリメリット酸、ベンゼンテトラカルボン
 酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ナフタリンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン
 酸等の多価カルボン酸化合物とエピハロヒドリンの縮合により製造されるグリシジルエス
 テル系エポキシ化合物；エチレンジアミン、1、2-ジアミノプロパン、1、3-ジアミ
 ノプロパン、1、2-ジアミノブタン、1、3-ジアミノブタン、1、4-ジアミノブタ
 ン、1、5-ジアミノペンタン、1、6-ジアミノヘキサン、1、7-ジアミノヘプタン
 、1、8-ジアミノオクタン、ビス-(3-アミノプロピル)エーテル、1、2-ビス-
 (3-アミノプロポキシ)エタン、1、3-ビス-(3-アミノプロポキシ)-2、2'-
 -ジメチルプロパン、1、2-、1、3-あるいは1、4-ビスアミノシクロヘキサン、
 1、3-あるいは1、4-ビスアミノメチルシクロヘキサン、1、3-あるいは1、4-
 ビスアミノエチルシクロヘキサン、1、3-あるいは1、4-ビスアミノプロピルシクロ
 ヘキサン、水添4、4'-ジアミノジフェニルメタン、イソホロンジアミン、1、4-ビ
 スアミノプロピルピペラジン、m-、あるいはp-フェレンジアミン、2、4-あるい
 は2、6-トリレンジアミン、m-、あるいはp-キシリレンジアミン、1、5-あるい
 は、2、6-ナフタレンジアミン、4、4'-ジアミノジフェニルメタン、4、4'-ジ
 アミノジフェニルエーテル、2、2-(4、4'-ジアミノジフェニル)プロパン等の一
 級ジアミン、N、N'-ジメチルエチレンジアミン、N、N'-ジメチル-1、2-ジア
 ミノプロパン、N、N'-ジメチル-1、3-ジアミノプロパン、N、N'-ジメチル-
 1、2-ジアミノブタン、N、N'-ジメチル-1、3-ジアミノブタン、N、N'-ジ
 メチル-1、4-ジアミノブタン、N、N'-ジメチル-1、5-ジアミノペンタン、N
 、N'-ジメチル-1、6-ジアミノヘキサン、N、N'-ジメチル-1、7-ジアミノ
 ヘプタン、N、N'-ジエチルエチレンジアミン、N、N'-ジエチル-1、2-ジアミ
 ノプロパン、N、N'-ジエチル-1、3-ジアミノプロパン、N、N'-ジエチル-1
 、2-ジアミノブタン、N、N'-ジエチル-1、3-ジアミノブタン、N、N'-ジエ
 チル-1、4-ジアミノブタン、N、N'-ジエチル-1、6-ジアミノヘキサン、ピペ
 ラジン、2-メチルピペラジン、2、5-あるいは2、6-ジメチルピペラジン、ホモピ
 ペラジン、1、1-ジ-(4-ピペリジル)-メタン、1、2-ジ-(4-ピペリジル)
 -エタン、1、3-ジ-(4-ピペリジル)-プロパン、1、4-ジ-(4-ピペリジル)
)-ブタン等の二級ジアミンとエピハロヒドリンの縮合により製造されるアミン系エポキ
 シ化合物；3、4-エポキシシクロヘキシル-3、4-エポキシシクロヘキサンカルボキ
 シレート、ビニルシクリヘキサジオキサイド、2-(3、4-エポキシシクロヘキシル
)-5、5-スピロ-3、4-エポキシシクロヘキサン-メタ-ジオキサン、ビス(3、
 4-エポキシシクロヘキシル)アジペート等の脂環式エポキシ化合物；シクロペンタジエ
 ンエポキシド、エポキシ化大豆油、エポキシ化ポリブタジエン、ビニルシクロヘキセンエ
 ポキシド等の不飽和化合物のエポキシ化により製造されるエポキシ化合物；上述の多価ア
 ルコール、フェノール化合物とジイソシアネートおよびグリシドール等から製造されるウ
 レタン系エポキシ化合物等をあげることが出来る。

10

20

30

40

50

【0017】

エピスルフィド化合物の具体例としては、以上のエポキシ化合物のエポキシ基の一部あるいは全てをエピスルフィド化して得られるエピスルフィド化合物をあげることができる。

【0018】

多価カルボン酸無水物等の具体例としては上述のエポキシ化合物のところで説明したエピハロヒドリンと反応させる相手の原料として上述したものをあげることができる。

【0019】

また、以下にエピスルフィド基および/またはエポキシ基と反応可能な官能基1個以上と他の単独重合可能な官能基を1個以上有する化合物の代表的具体例を示す。

不飽和基を有するエポキシ化合物としては、ビニルフェニルグリシジルエーテル、ビニルベンジルグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、アリルグリシジルエーテル等をあげることができる。不飽和基を有するエピスルフィド化合物としては上記の不飽和基を有するエポキシ化合物のエポキシ基をエピスルフィド化した化合物、例えば、ビニルフェニルチオグリシジルエーテル、ビニルベンジルチオグリシジルエーテル、チオグリシジルメタクリレート、チオグリシジルアクリレート、アリルチオグリシジルエーテル等をあげることができる。

【0020】

単独重合可能な官能基を1個以上有する化合物の具体例としては、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、

2,2-ビス〔4-(アクリロキシエトキシ)フェニル〕プロパン、2,2-ビス〔4-(メタクリロキシエトキシ)フェニル〕プロパン、2,2-ビス〔4-(アクリロキシ・ジエトキシ)フェニル〕プロパン、2,2-ビス〔4-(メタクリロキシ・ジエトキシ)フェニル〕プロパン、2,2-ビス〔4-(アクリロキシ・ポリエトキシ)フェニル〕プロパン、2,2-ビス〔4-(メタクリロキシ・ポリエトキシ)フェニル〕プロパン、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ビス(2,2,2-トリメチロールエチル)エーテルのヘキサアクリレート、ビス(2,2,2-トリメチロールエチル)エーテルのヘキサメタクリレート等の1価以上のアルコールとアクリル酸、メタクリル酸のエステル構造を有する化合物；アリルスルフィド、ジアリルフタレート、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート等のアリル化合物；アクロレイン、アクリロニトリル、ビニルスルフィド等のビニル化合物；スチレン、メチルスチレン、メチルビニルベンゼン、エチルビニルベンゼン、クロロスチレン、クロロビニルベンゼン、ビニルベンジルクロライド、パラジビニルベンゼン、メタジビニルベンゼン等の芳香族ビニル化合物等があげられる。

【0021】

また、エピスルフィド基および/またはエポキシ基と反応可能でかつ単独重合も可能な官能基を1個有する化合物の好ましい具体例としてはエポキシ基あるいはエピスルフィド基を1個有する化合物をあげることができる。より具体的には、エチレンオキサイド、プロピレオキサイド、グリシドール等のモノエポキシ化合物類、酢酸、プロピオン酸、安息香酸等のモノカルボン酸のグリシジルエステル類、メチルグリシジルエーテル、エチルグリシジルエーテル、プロピルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル等のグリシ

10

20

30

40

50

ジルエーテル類あるいは、エチレンスルフィド、プロピレンスルフィド等のモノエピスルフィド化合物、上述のモノカルボン酸とチオグリシドール（1、2 - エピチオ - 3 - ヒドロキシプロパン）から誘導される構造を有するチオグリシジルエステル類、メチルチオグリシジルエーテル（1、2 - エピチオプロピルオキシメタン）、エチルチオグリシジルエーテル、プロピルチオグリシジルエーテル、ブチルチオグリシジルエーテル等のチオグリシジルエーテル類をあげることができる。これらの中でより好ましいものはエピスルフィド基を1個有する化合物である。

【0022】

本発明の（a）化合物中のエピスルフィド基および/またはエポキシ基と反応可能な官能基を2個以上有する化合物あるいは、これらの官能基1個以上と他の単独重合可能な官能基を1個以上有する化合物とは、硬化重合触媒の存在下、硬化重合し製造することができる。硬化触媒は、前述のアミン類、ホスフィン類、酸類等が使用される。具体例としては、前述のものがここでも使用される。

10

【0023】

さらに、不飽和基を有する化合物を使用する際には、重合促進剤として、ラジカル重合開始剤を使用する事は好ましい方法である。ラジカル重合開始剤とは、加熱あるいは紫外線や電子線によってラジカルを生成するものであれば良く、例えば、クミルパーオキシネオデカノエート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジアリルパーオキシジカーボネート、ジ - n - プロピルパーオキシジカーボネート、ジミリスチルパーオキシジカーボネート、クミルパーオキシネオヘキサノエート、*ter* - ヘキシルパーオキシネオデカノエート、*ter* - ブチルパーオキシネオデカノエート、*ter* - ヘキシルパーオキシネオヘキサノエート、*ter* - ブチルパーオキシネオヘキサノエート、2,4 - ジクロロベンゾイルパーオキシサイド、ベンゾイルパーオキシサイド、ジクミルパーオキシサイド、ジ - *ter* - ブチルパーオキシサイド等のパーオキシサイド類；クメンヒドロパーオキシサイド、*ter* - ブチルヒドロパーオキシサイド等のヒドロパーオキシサイド類；2,2' - アゾビス（4 - メトキシ - 2,4 - ジメチルバレロニトリル）、2,2' - アゾビス（2 - シクロプロピルプロピオニトリル）、2,2' - アゾビス（2,4 - ジメチルバレロニトリル）、2,2' - アゾビスイソブチロニトリル、2,2' - アゾビス（2 - メチルブチロニトリル）、1,1' - アゾビス（シクロヘキサン - 1 - カルボニトリル）、1 - [(1 - シアノ - 1 - メチルエチル)アゾ]ホルムアミド、2 - フェニルアゾ - 4 - メトキシ - 2,4 - ジメチル - バレロニトリル 2,2' - アゾビス（2 - メチルプロパン）、2,2' - アゾビス（2,4,4 - トリメチルペンタン）等のアゾ系化合物等の公知の熱重合触媒、ベンゾフェノン、ベンゾインベンゾインメチルエーテル等の公知の光重合触媒が挙げられる。これらのなかで好ましいものは、パーオキシサイド類、ヒドロパーオキシサイド類、アゾ系化合物であり、より好ましいものは、パーオキシサイド類、アゾ系化合物であり、最も好ましいものは、2,2' - アゾビス（4 - メトキシ - 2,4 - ジメチルバレロニトリル）、2,2' - アゾビス（2 - シクロプロピルプロピオニトリル）、2,2' - アゾビス（2,4 - ジメチルバレロニトリル）、2,2' - アゾビスイソブチロニトリル、2,2' - アゾビス（2 - メチルブチロニトリル）、1,1' - アゾビス（シクロヘキサン - 1 - カルボニトリル）、1 - [(1 - シアノ - 1 - メチルエチル)アゾ]ホルムアミド、2 - フェニルアゾ - 4 - メトキシ - 2,4 - ジメチル - バレロニトリル、2,2' - アゾビス（2 - メチルプロパン）2,2' - アゾビス、（2,4,4 - トリメチルペンタン）等のアゾ系化合物である。またこれらは、全て混合使用することができる。

20

30

40

ラジカル重合開始剤の配合量は、組成物の成分や硬化方法によって変化するので一概には決められないが、通常は組成物総量に対して0.01wt% ~ 5.0wt%、好ましくは0.1wt% ~ 2.0wt%の範囲である。

【0024】

また、本発明の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。また、本発明の組成物は重合中に型から剥がれやすい傾向があり、場合に

50

よって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、得られる硬化材料と型の密着性を制御向上せしめることも必要である。ここに言う内部密着性改善剤とはたとえば、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のシラン化合物等を言い、本発明の組成物100重量部に対して0.0001~5重量部使用することができる。本発明の組成物を重合硬化した材料にさらに染色性を付与せしめるために、染色性改善成分として水酸基を有する化合物を使用することも可能である。ここで言う水酸基を有する化合物とはたとえば3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシエチルイソシアヌレートビスアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、グリシドール等を言う。これらは、本発明の組成物100重量部に対して0.001~40重量部使用可能である。

【0025】

本発明の組成物を重合硬化して得るに際し、原料となる(a)化合物および(b)化合物、さらには所望に応じて前述の硬化触媒、不飽和基を有しエピスルフィド基および/またはエポキシ基と反応可能な例えばグリシジルメタクリレート、チオグリシジルメタクリレート(グリシジルメタクリレートのエポキシ基をエピスルフィド化したもの)等を併用する場合、ラジカル重合開始剤、ラジカル重合可能な単量体、さらには密着性改善剤、本願記載の(b)化合物以外の酸化防止剤、紫外線吸収剤等の添加剤混合後、次の様にして重合硬化してレンズ等の光学材料とされる。即ち、混合後の原料をガラスや金属製の型に注入し、加熱によって重合硬化反応を進めた後、型から外し製造される。原料(a)化合物、(b)化合物および副原料の(a)化合物のエピスルフィド基および/またはエポキシ基と反応可能な官能基を2個以上有する化合物、これらの官能基1個以上と他の単独重合可能な官能基を1個以上有する化合物、これらの単独重合可能な官能基を1個以上有する化合物、エピスルフィド基および/またはエポキシ基と反応可能で、かつ単独重合も可能な官能基を1個有する化合物は、単独反応可能な場合は単独および/または反応可能な他の原料および/または副原料との組み合わせで、また、単独反応が不可能な場合は反応可能な他の原料および/または副原料との組み合わせで、その一部または全量を注型前に触媒の存在下、または非存在下、攪拌下または非攪拌下で-100~160で、0.1~48時間かけて予備的に反応せしめた後、組成物を調整して注型を行う事も可能である。ここで言う単独反応可能とは、原料または副原料が、単独反応が不可能な化合物のみからなる場合、または単独反応が不可能でかつ互いに反応不可能な複数の成分よりなる場合を言う。硬化時間は0.1~100時間、通常1~48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/hの昇温、0.1~100/h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、硬化終了後、材料を50から150の温度で10分から5時間程度アニール処理を行う事は、本発明の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、反射防止、防曇性付与等表面処理を行うことができる。

本発明の硬化樹脂光学材料の製造方法は、さらに詳しく述べるならば以下の通りである。前述の様に、主原料および副原料を混合後、型に注入硬化して製造されるが、主原料である(a)化合物および(b)化合物と所望により使用されるエピスルフィド基および/またはエポキシ基と反応可能な官能基を2個以上有する化合物あるいは、これらの官能基1個以上と他の単独重合可能な官能基を1個以上有する化合物、単独重合可能な官能基を1個以上有する化合物、エピスルフィド基および/またはエポキシ基と反応可能でかつ単独重合も可能な官能基を1個有する化合物、さらには所望に応じて使用される、硬化触媒、ラジカル重合開始剤、さらには密着性改善剤、安定剤等は、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良い。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が、過剰の温度、時間は各原料、添加剤間の好ましくない反応が起こり、さらには粘度の上昇を来し注型操作を困難にする等適当では

ない。各原料および副原料はいかなる順序で混合しても良い。混合温度は - 20 から 100 程度の範囲で行われるべきであり、好ましい温度範囲は - 10 から 50、さらに好ましいのは、- 5 から 30 である。混合時間は、1分から5時間、好ましくは5分から2時間、さらに好ましくは5分から30分、最も好ましいのは5分から15分程度である。各原料、添加剤の混合前、混合時あるいは混合後に、減圧下に脱ガス操作を行う事は、後の中型重合硬化中の気泡発生を防止する点からは好ましい方法である。この時の減圧度は 0.1 mmHg から 700 mmHg 程度で行うが、好ましいのは 10 mmHg から 300 mmHg である。さらに、型に注入に際して、ミクロフィルター等で不純物等を濾過し除去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。

【実施例】

10

【0026】

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、得られた重合物の評価は以下の方法で行った。

耐酸化性：空气中で 120、3時間加熱処理前後での b 値の変化量で評価。

加熱後 b 値 - 加熱前 b 値 = 変化量 とした。

耐熱性：曲げの動的粘弾性測定で弾性率 0.5 GPa を示す温度で評価を行った。測定条件は周波数 10 Hz、温度は 30 から 130 まで 2 / 分で昇温した。

屈折率 (nD)、アッペ数 (D)：アッペ屈折計を用い、25 で測定した。

【0027】

20

実施例 1

(a) 化合物としてビス(- エピチオプロピル)スルフィド 67 重量部、(b) 化合物としてチオフェノール 33 重量部の合計 100 重量部に触媒として 2 - ジエチルアミノエタノール 0.5 重量部を混合、室温で攪拌し均一液とした。この時 (a) 化合物中のエピスルフィド基の総計に対する (b) 化合物中の SH 基のモル比は 0.399 であった。ついでこの組成物をレンズ用モールドに注入し、オープン中で 10 から 120 まで 22 時間かけて昇温して重合硬化させ、レンズを製造した。得られたレンズは良好な耐酸化性および耐熱性を示し、また、優れた光学特性、物理特性を有するのみならず、さらに表面状態は良好であり、脈理、面変形もほとんど認められなかった。得られたレンズの諸特性を表 1 に示した。

30

【0028】

実施例 2 ~ 16

実施例 1 と同様の操作を、表に示す組成に変更し、組成物 100 重量部に対して触媒として 2 - ジエチルアミノエタノール 0.5 使用してこれを繰り返した。どの場合も、得られたレンズは良好な耐酸化性および耐熱性を示し、また、優れた光学特性、物理特性を有するのみならず、さらに表面状態は良好であり、脈理、面変形もほとんど認められなかった。得られたレンズの諸特性を、実施例 2 ~ 13 は表 1 に、実施例 14 ~ 16 は表 2 に示した。

【0029】

実施例 17

40

(a) 化合物としてビス(- エピチオプロピル)スルフィド 93 重量部、(b) 化合物としてチオフェノール 7 重量部の合計 100 重量部に、触媒として 2 - ジエチルアミノエタノール 0.5 重量部、抗酸化剤として 2、6 - ジ - t e r - ブチル - 4 - メチルフェノール 0.2 重量部、紫外線吸収剤として 2 - (2 - ヒドロキシ - 5 - t e r - オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール 0.1 重量部を混合、室温で攪拌し均一液とした。さらに 10 mmHg の減圧下十分に脱気を行った。この時 (a) 化合物中のエピスルフィド基の総計に対する (b) 化合物中の SH 基のモル比は 0.061 であった。ついでこの組成物をレンズ用モールドに注入し、オープン中で 10 から 120 まで 22 時間かけて昇温して重合硬化させ、レンズを製造した。得られたレンズは良好な耐酸化性および耐熱性を示し、また、優れた光学特性、物理特性を有するのみならず、さらに表面状態は良好であ

50

り、脈理、面変形もほとんど認められなかった。得られたレンズの諸特性を表 2 に示した。

【 0 0 3 0 】

実施例 1 8

実施例 1 7 と同様な操作を、(a) 化合物としてビス(- エピチオプロピル) スルフィド 9 3 重量部、(b) 化合物として n - ブチルチオグリコーレート 7 重量部の合計 1 0 0 重量部に触媒として 2 - ジエチルアミノエタノール 0 . 5 重量部、抗酸化剤として 2 , 6 - ジ - t e r - ブチル - 4 - メチルフェノール 0 . 2 重量部、紫外線吸収剤として 2 - (2 - ヒドロキシ - 5 - t e r - オクチルフェニル) ベンゾトリアゾール 0 . 1 重量部を使用して行った。この時 (a) 化合物中のエピスルフィド基の総計に対する (b) 化合物中の S H 基のモル比は 0 . 0 4 5 であった。得られたレンズは良好な耐酸化性および耐熱性を示し、また、優れた光学特性、物理特性を有するのみならず、さらに表面状態は良好であり、脈理、面変形もほとんど認められなかった。得られたレンズの諸特性を表 2 に示した。

10

【 0 0 3 1 】

実施例 1 9

実施例 1 7 と同様な操作を (a) 化合物としてビス(- エピチオプロピル) スルフィド 9 5 重量部、(b) 化合物としてビス(2 - メルカプトエチル) スルフィド 5 重量部の合計 1 0 0 重量部に触媒として 2 - ジエチルアミノエタノール 0 . 5 重量部、抗酸化剤として 2 , 6 - ジ - t e r - ブチル - 4 - メチルフェノール 0 . 2 重量部、紫外線吸収剤として 2 - (2 - ヒドロキシ - 5 - t e r - オクチルフェニル) ベンゾトリアゾール 0 . 1 重量部を使用して行った。この時、(a) 化合物中のエピスルフィド基の総計に対する (b) 化合物中の S H 基のモル比は 0 . 0 6 1 であった。得られたレンズは良好な耐酸化性および耐熱性を示し、また、優れた光学特性、物理特性を有するのみならず、さらに表面状態は良好であり、脈理、面変形もほとんど認められなかった。得られたレンズの諸特性を表 2 に示した。

20

【 0 0 3 2 】

実施例 2 0

(a) 化合物としてビス(- エピチオプロピル) スルフィド 9 3 重量部、(b) 化合物としてチオフェノール 7 重量部の合計 1 0 0 重量部に密着性改善剤として 3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 0 . 0 5 重量部、触媒として 2 - ジエチルアミノエタノール 0 . 5 重量部を混合、室温で攪拌し均一液とした。この時 (a) 化合物中のエピスルフィド基の総計に対する (b) 化合物中の S H 基のモル比は 0 . 0 6 1 であった。ついで組成物をレンズ用モールドに注入し、オープン中で 1 0 から 1 2 0 まで 2 2 時間かけて昇温して重合硬化させ、レンズを製造した。重合物は、また重合中に剥がれることもなく、レンズを得る事ができた。得られたレンズは良好な耐酸化性および耐熱性を示し、また、優れた光学特性、物理特性を有するのみならず、表面状態は密着性向上剤の添加で未使用の場合よりさらに良好となり、脈理、面変形もほとんど認められなかった。得られたレンズの諸特性を表 2 に示した。

30

【 0 0 3 3 】

実施例 2 1

実施例 2 0 と同様の操作を (a) 化合物としてビス(- エピチオプロピル) スルフィド 9 3 重量部、(b) 化合物として n - ブチルチオグリコーレート 7 重量部の合計 1 0 0 重量部に密着性改善剤として 3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 0 . 0 5 重量部、触媒として 2 - ジエチルアミノエタノール 0 . 5 重量部を使用して行った。この時 (a) 化合物中のエピスルフィド基の総計に対する (b) 化合物中の S H 基のモル比は 0 . 0 4 5 であった。重合物は、重合中に剥がれることもなく、レンズを得る事ができた。得られたレンズは良好な耐酸化性および耐熱性を示し、また、優れた光学特性、物理特性を有するのみならず、表面状態は密着性向上剤の添加で未使用の場合よりさらに良好となり、脈理、面変形もほとんど認められなかった。得られたレンズの諸特性を表 2 に示した

40

50

。

【0034】

実施例22

実施例20と同様の操作を(a)化合物としてビス(4-エピチオプロピル)スルフィド95重量部、(b)化合物としてビス(2-メルカプトエチル)スルフィド5重量部の合計100重量部に密着性改善剤として3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン0.05重量部、触媒として2-ジエチルアミノエタノール0.5重量部を使用して行った。この時(a)化合物中のエピスルフィド基の総計に対する(b)化合物中のSH基のモル比は0.061であった。重合物は、重合中に剥がれることもなく、レンズを得る事ができた。得られたレンズは良好な耐酸化性および耐熱性を示し、また、優れた光学特性、物理特性を有するのみならず、表面状態は密着性向上剤の添加で未使用の場合よりさらに良好となり、脈理、面変形もほとんど認められなかった。得られたレンズの諸特性を表2に示した。

10

【0035】

実施例23

(a)化合物としてビス(4-エピチオプロピル)スルフィド93重量部、(b)化合物としてチオフェノール7重量部の合計100重量部に染色性改善剤としてグリシドール5重量部、触媒として2-ジエチルアミノエタノール0.5重量部を混合、室温で攪拌し均一液とした。この時(a)化合物中のエピスルフィド基の総計に対する(b)化合物中のSH基のモル比は0.061であった。ついで組成物をレンズ用モールドに注入し、オープン中で100℃から120℃まで22時間かけて昇温して重合硬化させ、レンズを製造した。得られたレンズは良好な耐酸化性および耐熱性を示し、染色改善成分の添加で染色性が向上した。また、優れた光学特性、物理特性を有するのみならず、さらに表面状態は良好であり、脈理、面変形もほとんど認められなかった。得られたレンズの諸特性を表2に示した。

20

【0036】

実施例24

実施例23と同様の操作を(a)化合物としてビス(4-エピチオプロピル)スルフィド93重量部、(b)化合物としてn-ブチルチオグリコーレート7重量部の合計100重量部に染色性改善剤としてグリシドール5重量部、触媒として2-ジエチルアミノエタノール0.5重量部を使用して行った。この時(a)化合物中のエピスルフィド基の合計に対する(b)化合物中のSH基のモル比は0.045であった。得られたレンズは良好な耐酸化性および耐熱性を示し、染色改善成分の添加で染色性が向上した。また、優れた光学特性、物理特性を有するのみならず、さらに表面状態は良好であり、脈理、面変形もほとんど認められなかった。得られたレンズの諸特性を表2に示した。

30

【0037】

実施例25

実施例23と同様の操作を(a)化合物としてビス(4-エピチオプロピル)スルフィド95重量部、(b)化合物としてビス(2-メルカプトエチル)スルフィド5重量部の合計100重量部に染色性改善剤として3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピルアクリレート5重量部、触媒として2-ジエチルアミノエタノール0.5重量部を使用して行った。この時(a)化合物中のエピスルフィド基の総計に対する(b)化合物中のSH基のモル比は0.061であった。得られたレンズは良好な耐酸化性および耐熱性を示し、染色改善成分の添加で染色性が向上した。また、優れた光学特性、物理特性を有するのみならず、さらに表面状態は良好であり、脈理、面変形もほとんど認められなかった。得られたレンズの諸特性を表2に示した。

40

【0038】

比較例1~9

実施例1と同様な操作を表に示す組成で、組成物100重量部に対し触媒として2-ジエチルアミノエタノール0.5重量部を使用して行った。結果を表3に示した。どの場合

50

も (a) 化合物中エピスルフィド基の総計に対する (b) 化合物中の活性水素の合計のモル比が本発明の範囲を超えたために、耐熱性が不良であった。

【 0 0 3 9 】

比較例 1 0

実施例 1 と同様な操作を表に示す組成で、組成物 1 0 0 重量部に対し触媒として 2 - ジエチルアミノエタノール 0 . 5 重量部を使用して行った。結果を表 3 に示した。(a) 化合物として本発明外のエピスルフィド化合物を使用したため、耐酸化性が満足のいくものではなかった。

【 0 0 4 0 】

【表 1】

表 1

実施例	組成 (重量部)		SH基/ エピスルフィド基	耐酸化性	耐熱性 °C	nD	vD
	(a)	(b)					
1	ビス(β-エチチアピピル)スルフィド	チアフェン	0.399	0.01	69	1.686	35
2	ビス(β-エチチアピピル)スルフィド	エチチアピピル	0.399	0.00	68	1.670	38
3	ビス(β-エチチアピピル)スルフィド	チアフェン	0.242	0.01	76	1.692	35
4	ビス(β-エチチアピピル)スルフィド	エチチアピピル	0.247	0.01	73	1.681	37
5	ビス(β-エチチアピピル)スルフィド	チアフェン	0.143	0.02	88	1.698	36
6	ビス(β-エチチアピピル)スルフィド	エチチアピピル	0.152	0.01	86	1.690	37
7	ビス(β-エチチアピピル)スルフィド	チアフェン	0.061	0.02	94	1.703	36
8	ビス(β-エチチアピピル)スルフィド	エチチアピピル	0.064	0.02	92	1.700	37
9	ビス(β-エチチアピピル)スルフィド	エチチアピピル(3-メチル)トピピネ-1	0.058	0.03	92	1.700	37
10	ビス(β-エチチアピピル)スルフィド	3-メチルチアピピル(3-メチル)トピピネ-1	0.048	0.03	91	1.689	37
11	ビス(β-エチチアピピル)スルフィド	ビス(2-メチル)エチチアピピル	0.061	0.02	94	1.708	36
12	ビス(β-エチチアピピル)スルフィド	2,5-ジメチルチアピピル-1,4-ジチン	0.044	0.03	95	1.708	36
13	ビス(β-エチチアピピル)スルフィド	2-(2-メチル)エチチアピピル-1,3-ジメチル)トピピネ	0.070	0.01	97	1.708	36

1) SH基/エピスルフィド基: (a) 中のエピスルフィド基に対する (b) 中のSH基のモル比

【表 2】

表 2
組成 (重量部)

(a)		(b)		SH基/ ヒスチジン ト基	耐熱 性 °C	nD	vD
実施例	組成	組成	組成				
14	ビス(β-ヒスチジン)アミン (95)	1,2-ビス(2-メチルプロピル)アミン (5)		0.054	0.02	1.708	36
15	1,2-ビス(β-ヒスチジン)アミン (95)	ブチルアミン (5)		0.057	0.02	1.699	36
16	ビス(2-(β-ヒスチジン)アミン) (96)	ブチルアミン (4)		0.071	0.01	1.688	36
17 ¹⁾	ビス(β-ヒスチジン)アミン (93)	ブチルアミン (7)		0.061	0.00	1.703	36
18 ²⁾	ビス(β-ヒスチジン)アミン (93)	n-ブチルアミン コーレート (7)		0.045	0.00	1.697	37
19 ²⁾	ビス(β-ヒスチジン)アミン (95)	ビス(2-メチルプロピル)アミン (5)		0.061	0.00	1.708	36
20 ²⁾	ビス(β-ヒスチジン)アミン (93)	ブチルアミン (7)		0.061	0.01	1.703	36
21 ²⁾	ビス(β-ヒスチジン)アミン (93)	n-ブチルアミン コーレート (7)		0.045	0.02	1.697	37
22 ²⁾	ビス(β-ヒスチジン)アミン (95)	ビス(2-メチルプロピル)アミン (5)		0.061	0.01	1.707	36
23 ²⁾	ビス(β-ヒスチジン)アミン (93)	ブチルアミン (7)		0.061	0.01	1.695	37
24 ²⁾	ビス(β-ヒスチジン)アミン (93)	n-ブチルアミン コーレート (7)		0.045	0.02	1.687	38
25 ²⁾	ビス(β-ヒスチジン)アミン (95)	ビス(2-メチルプロピル)アミン (5)		0.061	0.01	1.701	37

1) SH基/ヒスチジント基: (a) 中のヒスチジント基に対する (b) 中のSH基のモル比
 2) 組成物 100重量部に対し、抗酸化剤として 2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール 0. 5重量部および紫外線吸収剤として 2-(2-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ペンゾトリアゾール 0. 1重量部添加。
 3) 組成物 100重量部に対し、密着性改善剤として 3-グリシドエチルメトキシシラン 0. 5重量部添加。
 4) 組成物 100重量部に対し、染色性改善剤として グリシドエチルメトキシシラン 5重量部添加。
 5) 組成物 100重量部に対し、染色性改善剤として 3-フェノキシプロピルアクリレート 5重量部添加。

【 0 0 4 2 】

10
20
30
40

【表 3】

表 3

比較例	組成 (重量部)		SH基/ エピスルフィド基	耐酸 化性	耐熱 性 °C	nD	νD
	(a)	(b)					
1	ビス(β-ヒチチアジド)エチレン	(55) 4-ヒチチアジド	(45)	0.662	41	1.677	33
2	ビス(β-ヒチチアジド)エチレン	(55) 4-ヒチチアジド	(45)	0.607	42	1.659	38
3	ビス(β-ヒチチアジド)エチレン	(52) 4-ヒチチアジド	(48)	0.613	38	1.632	40
4	ビス(β-ヒチチアジド)エチレン	(65) 2,5-ジヒチチアジド	(35)	0.622	47	1.705	36
5	ビス(β-ヒチチアジド)エチレン	(60) 2,5-ジヒチチアジド	(40)	0.560	48	1.705	35
6	ビス(β-ヒチチアジド)エチレン	(70) 2-(2-ヒチチアジド)エチレン	(30)	0.572	49	1.706	36
7	ビス(β-ヒチチアジド)エチレン	(65) 1,2-ビス(2-ヒチチアジド)エチレン	(35)	0.553	48	1.705	36
8	1,2-ビス(β-ヒチチアジド)エチレン	(65) 4-ヒチチアジド	(35)	0.582	44	1.680	34
9	ビス(2-(β-ヒチチアジド)エチレン)	(70) 4-ヒチチアジド	(30)	0.580	43	1.675	34
10	2,2-ビス(4-(β-ヒチチアジド)エチレン)	(93) 4-ヒチチアジド	(7)	0.128	91	1.624	30

1) SH基/エピスルフィド基: (a) 中のエピスルフィド基に対する (b) 中のSH基のモル比

10

20

30

40

フロントページの続き

(72)発明者 水野 勝之

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

Fターム(参考) 4J030 BA03 BB03 BB13 BC02 BC36 BF07 BG25