

(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  
2014 年 5 月 30 日(30.05.2014)



(10) 国際公開番号  
**WO 2014/080749 A1**

- (51) 国際特許分類:  
*C08G 18/48* (2006.01) *C08K 5/521* (2006.01)  
*C08G 18/16* (2006.01) *C08L 75/04* (2006.01)  
*C08G 18/66* (2006.01) *G02B 1/04* (2006.01)  
*C08K 5/3432* (2006.01) *G02C 7/12* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/079790
- (22) 国際出願日: 2013 年 11 月 1 日(01.11.2013)
- (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 2012-255568 2012 年 11 月 21 日(21.11.2012) JP  
特願 2013-063478 2013 年 3 月 26 日(26.03.2013) JP
- (71) 出願人: 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: 河戸 伸雄(KAWATO Nobuo); 〒8368610 福岡県大牟田市浅牟田町 3 0 三井化学株式会社内 Fukuoka (JP). 小川 達矢(OGAWA Tatsuya); I-48123 ラヴェンナ ヴィア バイオーナ 1 0 7 ACOMON S. R. L. 内 Ravenna (IT). 橋本 俊哉(HASHIMOTO Toshiya); 〒8368610 福岡県大牟田市浅牟田町 3 0 三井化学株式会社内 Fukuoka (JP). 田中 守(TANAKA Mamoru); I-48123 ラヴェンナ ヴィア バイオーナ 1 0 7 ACOMON S. R. L. 内 Ravenna (IT). 隈 茂教(KUMA Shigetoshi); 〒8368610 福岡県

大牟田市浅牟田町 3 0 三井化学株式会社内 Fukuoka (JP).

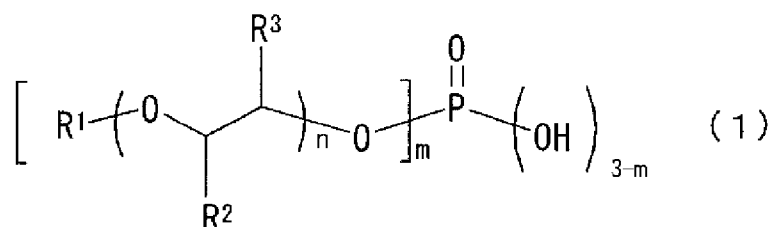
- (74) 代理人: 速水 進治(HAYAMI Shinji); 〒1410031 東京都品川区西五反田 7 丁目 9 番 2 号 五反田 T Gビル 9 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: POLYMERIZABLE COMPOSITION FOR OPTICAL MATERIAL

(54) 発明の名称: 光学材料用重合性組成物



(57) Abstract: This polymerizable composition for an optical material contains: (A) at least one type of isocyanate having two or more isocyanato groups such as an aromatic isocyanate; (B) at least one type of alcohol having two or more hydroxyl groups; and (C) an acidic phosphoric acid ester represented by general formula (1). The percentage of secondary hydroxyl groups is at least 50% of the total number of moles of primary and secondary hydroxyl groups contained in the alcohol (B).

(57) 要約: 本発明の光学材料用重合性組成物は、(A) 芳香族イソシアネートを含む、イソシアナト基を二つ以上有する一種以上のイソシアネートと、(B) 水酸基を二つ以上有する一種以上のアルコールと、(C) 下記一般式(1)で表される酸性リン酸エステルと、を含んでなり、アルコール(B)に含まれる1級と2級の水酸基の合計モル数に対して、2級の水酸基の割合が50%以上である。

WO 2014/080749 A1

## 明 細 書

発明の名称：光学材料用重合性組成物

### 技術分野

[0001] 本発明は、ウレタン成形体を与える光学材料用重合性組成物及びそれより得られる光学材料及びその製造方法に関するものである。

### 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、染色が可能なたため、眼鏡レンズ、カメラレンズ等の光学素子に急速に普及してきており、これまでに様々な眼鏡レンズ用の樹脂が開発され使用されている。その中でも代表的な例として、ジエチレングリコールビスアリルカーボネートやジアリルイソフタレートから得られるアリル樹脂や、(メタ)アクリレートから得られる(メタ)アクリル樹脂、イソシアネートとチオールから得られるチオウレタン樹脂が挙げられる。

[0003] 近年、チオウレタン樹脂よりも低屈折率である、イソシアネートとアルコールからなるウレタン樹脂が開発されている(特許文献1～5)。チオウレタン樹脂よりも低屈折率であるものの、低価格なレンズ材料として期待されている。例えば、特許文献4には、イソシアネートとして4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)と、アルコールとしてトリメチロールプロパンプロポキシレートとトリメチロールプロパンから得られたウレタン樹脂が記載されている。

[0004] また、特許文献6には、イソシアネートとして、安価で入手容易なトリレンジイソシアネートを使用したウレタン樹脂を製造した例が、比較例5に記載されている。汎用のイソシアネートとしては、m-キシリレンジイソシアネート、2, 5-ビス(イソシアナトメチル)-ビスシクロ[2. 2. 1]ヘプタン、2, 6-ビス(イソシアナトメチル)-ビスシクロ[2. 2. 1]ヘプタン、1, 3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4, 4'-メチレン-

ビス（シクロヘキシルイソシアネート）などが挙げられるが、トリレンジイソシアネートの市場価格はこれら汎用品の中でも最も安価であり、トリレンジイソシアネートを使用することでより安価な眼鏡レンズを市場に提供できるため産業上にも大きく貢献できる。しかし、トリレンジイソシアネートを使用してウレタン樹脂を製造した例が記載されている比較例5には、成形不良により硬化物が得られなかったことが記載されている。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開2008/92597号パンフレット

特許文献2：特表2009-520057号公報

特許文献3：国際公開2010/43392号パンフレット

特許文献4：特開2011-012141号公報

特許文献5：特表2012-521478号公報

特許文献6：特開2008-144154号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0006] また、ウレタン製レンズは耐熱性を示すガラス転移温度 $T_g$ は100℃を下回る場合があり、そのため染色や、コート層付与等の2次加工時の加熱により、変形等の不具合が発生する場合があった。また、ウレタン製レンズは染色後の有機溶剤による洗浄において色落ちが著しく、さらに樹脂の強度を示す3点曲げ試験において最大点応力が低い場合があった。

[0007] また、特許文献6の比較例5には、芳香族イソシアネートであるトリレンジイソシアネートとアルコールとの重合において、反応が速すぎるために成形体を得られなかったことが記載されている。ウレタン組成物の硬化速度はチオウレタン組成物と比較して反応性が高く、特に芳香族イソシアネートを使用した場合はさらに反応性が高いため、調合中に発熱を伴いながら急激に粘度が上がり成型モールドに注型することが困難であり、調合や注型時の作

業性に問題があった。

[0008] このような従来技術の問題点に鑑み、本発明者らは、調合や注型時における作業性に優れ、耐熱性、強度（3点曲げ試験）、染色性に優れるとともに、さらに脈理の発生や染色後の溶剤洗浄による色落ちが抑制されたウレタン成形体を得られる、光学材料用重合性組成物を得るべく鋭意検討を行った。

### 課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、特定のイソシアネート、特定のアルコール及び特定の酸性リン酸エステルを用いた光学材料用重合性組成物により、上記課題を解決することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

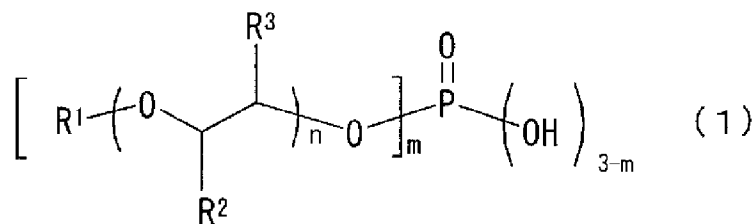
[0010] 即ち、本発明は以下に示される。

[1] (A) 芳香族イソシアネートを含む、イソシアナト基を二つ以上有する一種以上のイソシアネートと、

(B) 水酸基を二つ以上有する一種以上のアルコールと、

(C) 下記一般式(1)

[化1]



(式中、mは1または2の整数を示し、nは0～18の整数を示し、R<sup>1</sup>は炭素数1～20のアルキル基を示し、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>はそれぞれ独立に水素原子、メチル基またはエチル基を示す。)

で表される酸性リン酸エステルと、を含んでなり、

アルコール(B)に含まれる1級と2級の水酸基の合計モル数に対して、2級の水酸基の割合が50%以上である、光学材料用重合性組成物。

[2] アルコール(B)が、グリセロール、ジグリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジ(トリメチロールプロパン)、グリセロールのエチレンオキサイド付加体、トリメチロールプロパンのエチレ

ンオキサイド付加体、ペンタエリスリトールのエチレンオキサイド付加体、グリセロールのプロピレンオキサイド付加体、トリメチロールプロパンのプロピレンオキサイド付加体、およびペンタエリスリトールのプロピレンオキサイド付加体から選ばれる１種以上の化合物を含む、〔１〕に記載の光学材料用重合性組成物。

〔３〕 アルコール（Ｂ）が、グリセロールのプロピレンオキサイド付加体、またはトリメチロールプロパンのプロピレンオキサイド付加体、およびペンタエリスリトールのプロピレンオキサイド付加体から選ばれる１種以上の化合物を含む、〔１〕または〔２〕に記載の光学材料用重合性組成物。

〔４〕 前記芳香族イソシアネートが、２，４－トリレンジイソシアネート、または２，４－トリレンジイソシアネートと２，６－トリレンジイソシアネートの混合物である、〔１〕から〔３〕のいずれかに記載の光学材料用重合性組成物。

〔５〕 酸性リン酸エステル（Ｃ）が、イソシアネート（Ａ）とアルコール（Ｂ）の合計１００重量部に対して、０．１重量部～３．０重量部の量で含まれる、〔１〕から〔４〕のいずれかに記載の光学材料用重合性組成物。

〔６〕 ヒンダードアミン系化合物をさらに含み、

該ヒンダードアミン系化合物が、イソシアネート（Ａ）とアルコール（Ｂ）の合計１００重量部に対して、０．１重量部～２．０重量部の量で含まれる、〔１〕から〔５〕のいずれかに記載の光学材料用重合性組成物。

〔７〕 アルコール（Ｂ）と酸性リン酸エステル（Ｃ）とを混合した後に、芳香族イソシアネートを含む、イソシアナト基を二つ以上有する一種以上のイソシアネート（Ａ）を３０℃以下で混合し、〔１〕から〔６〕のいずれかに記載の重合性組成物を得る工程と、

前記重合性組成物を鋳型内に注型する工程と、

３０℃以下から前記重合性組成物の重合を開始し、該組成物を重合する工程と、

を含む成形体の製造方法。

〔 8 〕 〔 1 〕 から 〔 7 〕 のいずれか 1 項に記載の光学材料用重合性組成物で得られる成形体。

〔 9 〕 〔 8 〕 に記載の成形体からなる光学材料。

〔 1 0 〕 〔 9 〕 に記載の光学材料からなるプラスチックレンズ。

〔 1 1 〕 アルコール（B）と酸性リン酸エステル（C）とを混合した後に、芳香族イソシアネートを含む、イソシアナト基を二つ以上有する一種以上のイソシアネート（A）を 3 0℃以下で混合し、〔 1 〕 から 〔 6 〕 のいずれかに記載の重合性組成物を得る工程と、

レンズ注型用鋳型内に、偏光フィルムの少なくとも一方の面がモールドから離隔した状態で、該偏光フィルムを固定する工程と、

前記偏光フィルムと前記モールドとの間の空隙に、前記重合性組成物を注入する工程と、

3 0℃以下から前記重合性組成物の重合を開始し、該組成物を重合硬化して、前記偏光フィルムの少なくとも一方の面にポリウレタン樹脂からなる層を積層する工程と、

を含む、プラスチック偏光レンズの製造方法。

〔 1 2 〕 〔 1 1 〕 に記載の製造方法により得られたプラスチック偏光レンズ。

## 発明の効果

〔0011〕 本発明の光学材料用重合性組成物によれば、調合や注型時における作業性に優れ、耐熱性、強度（3点曲げ試験）、染色性に優れるとともに、さらに脈理の発生や染色後の溶剤洗浄による色落ちが抑制されたウレタン成形体、すなわちこれらのバランスに優れたウレタン成形体を得ることができる。このようなウレタン成形体は、高い透明性が要求される各種光学材料において好適に使用される。

## 図面の簡単な説明

〔0012〕 〔図1〕図 1 は、トリメチロールプロパンのプロピレンオキサイド付加体の<sup>1</sup>H-NMR測定チャートである。

## 発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明の光学材料用重合性組成物の実施の形態について、具体例を用いて説明する。

本実施形態の光学材料用重合性組成物は、(A) 芳香族イソシアネートを含み、イソシアナト基を二つ以上有する一種以上のイソシアネート（以下、単にイソシアネート（A））と、(B) 水酸基を二つ以上有する一種以上のアルコール（以下、単にアルコール（B））、及び(C) 一般式(1)で表される酸性リン酸エステル（以下、単に酸性リン酸エステル（C））を含有する。

### [0014] イソシアネート（A）

イソシアネート（A）は、イソシアナト基を二つ以上有する一種以上のイソシアネートであり、芳香族イソシアネートを含み。芳香族イソシアネートは、芳香環に二つ以上のイソシアナト基が直接結合したイソシアネートであり、具体的には、トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート等を挙げることができ、1種又は2種以上組み合わせて用いることができる。イソシアネート（A）は、芳香族イソシアネートを80～100重量%となる量で含む。

[0015] 本実施形態における芳香族イソシアネートは、トリレンジイソシアネートを含むことが好ましく、トリレンジイソシアネートからなることがより好ましい。トリレンジイソシアネートは、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネートより選ばれる1種以上のイソシアネートである。トリレンジイソシアネートとしては、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、または2, 4-トリレンジイソシアネートと2, 6-トリレンジイソシアネートとの混合物が挙げられる。なお、二量体、三量体、プレポリマーを含んでもよい。

[0016] 本実施形態において、トリレンジイソシアネートは、2, 4-トリレンジイソシアネートを含むことが好ましく、具体的には2, 4-トリレンジイソ

シアネート単独、または2，4-トリレンジイソシアネートと2，6-トリレンジイソシアネートの混合物として用いることができる。当該混合物を用いる場合、2，4-トリレンジイソシアネートと2，6-トリレンジイソシアネートの混合比が、75：25～85：15である範囲がより好ましい。

[0017] 本実施形態において、イソシアネート（A）は、芳香族イソシアネート以外に、イソシアナト基を二つ以上有するイソシアネートを含むこともできる。そのようなイソシアネートとしては、脂肪族イソシアネート、脂環族イソシアネート、複素環イソシアネート等が挙げられる。

[0018] 脂肪族イソシアネートとしては、ヘキサメチレンジイソシアネート、2，2，4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2，4，4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンイソシアナトメチルエステル、リジントリイソシアネート、 $m$ -キシリレンジイソシアネート、 $\alpha$ ， $\alpha$ ， $\alpha'$ ， $\alpha'$ -テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ビス（イソシアナトメチル）ナフタリン、メシチリレントリイソシアネート、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（イソシアナトエチルチオ）エタン、ビス（イソシアナトメチルチオ）エタン等が挙げられる。

[0019] 脂環族イソシアネートとしては、イソホロンジイソシアネート、ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、メチルシクロヘキサンジイソシアネート、ジシクロヘキシルジメチルメタンイソシアネート、2，5-ビス（イソシアナトメチル）ビシクロ-[2.2.1]-ヘプタン、2，6-ビス（イソシアナトメチル）ビシクロ-[2.2.1]-ヘプタン、3，8-ビス（イソシアナトメチル）トリシクロデカン、3，9-ビス（イソシアナトメチル）トリシクロデカン、4，8-ビス（イソシアナトメチル）トリシクロデカン、4，9-ビス（イソシアナトメチル）トリシクロデカン等が挙げられ



る。

[0020] 複素環イソシアネートとしては、2，5－ジイソシアナトチオフェン、2，5－ビス（イソシアナトメチル）チオフェン、2，5－ジイソシアナトテトラヒドロチオフェン、2，5－ビス（イソシアナトメチル）テトラヒドロチオフェン、3，4－ビス（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－ビス（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－ジチオラン等が挙げられる。

[0021] アルコール（B）

アルコール（B）は、1級と2級の水酸基の合計モル数に対して2級の水酸基の割合が50%以上である。アルコール（B）は、2級の水酸基の割合が50%以上である1種のアルコールから構成されていてもよく、2種以上の化合物で2級の水酸基の割合が50%以上であってもよい。作業性を考慮すると、1級と2級の水酸基の合計モル数に対して2級の水酸基の割合は60%以上が好ましく、70%以上がさらに好ましい場合がある。

2級の水酸基の割合は、プロトン核磁気共鳴スペクトル<sup>1</sup>H-NMRにより算出することができる。水酸基が隣接する、メチレン基（-CH<sub>2</sub>-(OH)）、メチン基（-CH(R)-(OH)）のプロトンの化学シフトはブロード状に重なり合うためにそれぞれを判別することができない。しかしトリフルオロ酢酸等の電子吸引基を有するカルボン酸で水酸基をエステル化することでより低磁場シフトさせ、メチレン基、メチン基のプロトンを識別することができる。例えば、トリフルオロ酢酸無水物によりエステル化したものは、通常の場合、メチン基のプロトンの化学シフトは5.3～5.6 ppm、メチレン基は4.2～4.5 ppmにシフトするため、そのピークの積分値の割合により2級の水酸基の割合を算出できる。化学シフト5.3～5.6 ppmの積分値をA、化学シフト4.2～4.5 ppmの積分値をBとした場合、2級水酸基の割合Xは、次式

$X = A / (A + B / 2) \times 100$ により算出できる。

- [0022] アルコール（B）は、1種以上の脂肪族または脂環族アルコールであり、具体的には、直鎖または分枝鎖の脂肪族アルコール、脂環族アルコール、これらアルコールとエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、 $\epsilon$ -カプロラク톤を付加させたアルコール等が挙げられる。
- [0023] 直鎖または分枝鎖の脂肪族アルコールとしては、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、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、3-メチル-1, 3-ブタンジオール、1, 2-ペンタンジオール、1, 3-ペンタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、2, 4-ペンタンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、2, 5-ヘキサジオール、グリセロール、ジグリセロール、ポリグリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジ（トリメチロールプロパン）等が挙げられる。
- [0024] 脂環族アルコールとしては、1, 2-シクロペンタンジオール、1, 3-シクロペンタンジオール、3-メチル-1, 2-シクロペンタンジオール、1, 2-シクロヘキサジオール、1, 3-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジオール、4, 4'-ビスシクロヘキサノール、1, 4-シクロヘキサジメタノール等が挙げられる。
- [0025] これらアルコールとエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、 $\epsilon$ -カプロラク톤を付加させた化合物でもよい。例えば、グリセロールのエチレンオキサイド付加体、トリメチロールプロパンのエチレンオキサイド付加体、ペンタエリスリトールのエチレンオキサイド付加体、グリセロールのプロピレンオキサイド付加体、トリメチロールプロパンのプロピレンオキサイド付加体、ペンタエリスリトールのプロピレンオキサイド付加体、カプロラク

トン変性グリセロール、カプロラクトン変性トリメチロールプロパン、カプロラクトン変性ペンタエリスリトール等が挙げられる。エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、 $\epsilon$ -カプロラクトンを付加させるモル数は、アルコール中の水酸基 1 モルに対して、0.7 から 3.0 モル分を付加したものが好ましく、0.7 から 2.0 モル分を付加したものがより好ましい。

[0026] 本実施形態においては、アルコール (B) として、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、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、グリセロール、ジグリセロール、ポリグリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジ (トリメチロールプロパン)、グリセロールのエチレンオキサイド付加体、トリメチロールプロパンのエチレンオキサイド付加体、ペンタエリスリトールのエチレンオキサイド付加体、グリセロールのプロピレンオキサイド付加体、トリメチロールプロパンのプロピレンオキサイド付加体、およびペンタエリスリトールのプロピレンオキサイド付加体から選ばれる 1 種以上を用いることが好ましく、

グリセロール、ジグリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジ (トリメチロールプロパン)、グリセロールのエチレンオキサイド付加体、トリメチロールプロパンのエチレンオキサイド付加体、ペンタエリスリトールのエチレンオキサイド付加体、グリセロールのプロピレンオキサイド付加体、トリメチロールプロパンのプロピレンオキサイド付加体、およびペンタエリスリトールのプロピレンオキサイド付加体から選ばれる 1 種以上を用いることがより好ましい。

[0027] 本実施形態においては、グリセロールのプロピレンオキサイド付加体、トリメチロールプロパンのプロピレンオキサイド付加体、およびペンタエリスリトールのプロピレンオキサイド付加体から選択される少なくとも一種を含むことが特に好ましい。

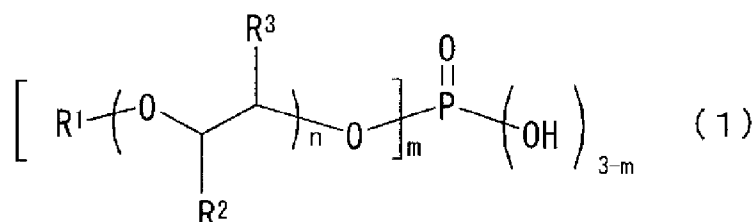
グリセロールのプロピレンオキサイド付加体は、グリセロール中の水酸基 1 モルに対して、0.7 から 1.3 モル分のプロピレンオキサイドが付加し

たものが好ましく、水酸基価では520mg KOH/gから810mg KOH/gのものが好ましく、580mg KOH/gから680mg KOH/gのものがさらに好ましい。トリメチロールプロパンのプロピレンオキサイド付加体は、トリメチロールプロパン中の水酸基1モルに対して、0.8から1.3モル分のプロピレンオキサイドが付加したものが好ましく、水酸基価では460mg KOH/gから600mg KOH/gのものが好ましく、520mg KOH/gから580mg KOH/gのものがさらに好ましい。水酸基価は、公知の方法で求めることができる。

[0028] 酸性リン酸エステル (C)

酸性リン酸エステル (C) は、一般式 (1) で表され、離型剤として従来使用されるものであるが、本実施形態では同時にウレタン化触媒としても使用される。

[0029] [化2]



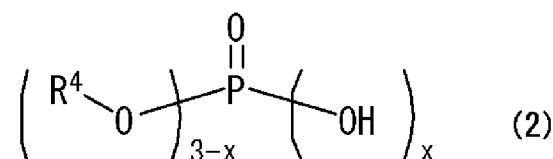
[0030] 式中、mは1または2の整数を示し、nは0～18の整数を示し、R<sup>1</sup>は炭素数1～20のアルキル基を示し、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>はそれぞれ独立に水素原子または、メチル基、エチル基を示す。[ ]<sub>m</sub>内の炭素数は4から20であることが好ましい。

[0031] 一般式 (1) 中のR<sup>1</sup>としては、例えば、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、テトラデカン、ヘキサデカン等の直鎖の脂肪族化合物から誘導される有機残基、2-メチルプロパン、2-メチルブタン、2-メチルペンタン、3-メチルペンタン、3-エチルペンタン、2-メチルヘキサン、3-メチルヘキサン、3-エチルヘキサン、2-メチルヘプタン、3-メチルヘプタン、4-メチルヘプタン、3-エチルヘプタン、4-エチルヘプタ

ン、4-プロピルヘプタン、2-メチルオクタン、3-メチルオクタン、4-メチルオクタン、3-エチルオクタン、4-エチルオクタン、4-プロピルオクタン等の分岐鎖の脂肪族化合物から誘導される有機残基、シクロペンタン、シクロヘキサン、1,2-ジメチルシクロヘキサン、1,3-ジメチルシクロヘキサン、1,4-ジメチルシクロヘキサン等の脂環族化合物から誘導される有機残基等を挙げることができるが、これら例示化合物のみに限定されるものではなく、これらの混合物であってもよい。

また、式(1)中、nは0が好ましく、当該化合物は一般式(2)で表すことができる。

[0032] [化3]



[0033] 式(2)中、xは1または2の整数を示し、R<sup>4</sup>は炭素数8～16のアルキル基を示す。

一般式(2)中のR<sup>4</sup>としては、例えば、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、テトラデカン、ヘキサデカン等の直鎖の脂肪族化合物から誘導される有機残基、2-エチルヘキサン、3-エチルヘキサン、2-メチルヘプタン、3-メチルヘプタン、4-メチルヘプタン、3-エチルヘプタン、4-エチルヘプタン、4-プロピルヘプタン、2-メチルオクタン、3-メチルオクタン、4-メチルオクタン、3-エチルオクタン、4-エチルオクタン、4-プロピルオクタン等の分岐鎖の脂肪族化合物から誘導される有機残基、1,2-ジメチルシクロヘキサン、1,3-ジメチルシクロヘキサン、1,4-ジメチルシクロヘキサン等の脂環族化合物から誘導される有機残基等を挙げることができるが、これら例示化合物のみに限定されるものではなく、これらの混合物であってもよい。

[0034] 酸性リン酸エステル(C)としては、STEPAN社製のZelec UN、三井化学社製のMR用内部離型剤、城北化学工業社製のJPシリーズ、東

邦化学工業社製のフォスファノールシリーズ、大八化学工業社製のAP、DPシリーズ等、を用いることができ、STEPAN社製のZelec UN、三井化学社製のMR用内部離型剤がより好ましい。

[0035] 酸性リン酸エステル(C)の添加量は、イソシアネート(A)とアルコール(B)の合計100重量部に対して、0.1重量部から3.0重量部が好ましく、0.2重量部から2.0重量部がより好ましい。

一般的にウレタン樹脂の触媒としては、3級アミン、アミンカルボン酸塩、金属触媒等が使用されるが、本実施形態の光学材料用重合性組成物の触媒として使用すると、反応性が高くなるため、注型時に光学材料用重合性組成物の粘性が高くなりすぎて作業性を悪化させ、また得られる成形体に脈理が発生する場合がある。本実施形態においては、特定の環状アミン類と特定の酸性リン酸エステルを併用すると、調合や注型時における作業性により優れ、脈理の発生が効果的に抑制され、本実施形態のイソシアネートとアルコールからなる成形体を眼鏡用途に適用可能な、作業性と品質確保を実現することができ、好ましい。

[0036] 特定の環状アミン類としては、例えば、イミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾール、ベンジルメチルイミダゾール、2-エチル-4-イミダゾール等のイミダゾール類、例えば、1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジノール、1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ヒドロキシエチル-4-ピペリジノール、メチル-1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジルセバケート、メチル-1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジルセバケートとビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケートとの混合物、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-1-(オクチルオキシ)-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)[[3,5-ビス(1,1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシフェニル]メチル]ブチルマロネート、テトラキス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)ブタン

ー 1, 2, 3, 4-テトラカルボキシレート等の 1, 2, 2, 6, 6-ピペリジン化合物であるヒンダードアミン類が挙げられる。

[0037] 環状アミン類としては、イミダゾール類、ヒンダードアミン類などが好ましく、ヒンダードアミン類がより好ましい。

[0038] ヒンダードアミンは光安定化剤としても使用されるもので、市販品として Chemtura 社製の Lowilite 76、Lowilite 92、BASF 社製の Tinuvin 144、Tinuvin 292、Tinuvin 765、ADEKA 社製のアデカスタブ LA-52、LA-72、城北化学工業社製の JF-95 等を挙げることができる。

[0039] 成分 (A) ~ (C) 以外の成分

本実施形態の光学材料用重合性組成物は、目的に応じて、光安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、着色防止剤、染料、樹脂改質剤等の添加剤を含むことができる。

[0040] 光安定剤としては、ヒンダードアミン系化合物を用いることができる。ヒンダードアミン系化合物は、市販品として Chemtura 社製の Lowilite 76、Lowilite 92、BASF 社製の Tinuvin 144、Tinuvin 292、Tinuvin 765、ADEKA 社製のアデカスタブ LA-52、LA-72、城北化学工業社製の JF-95 等を挙げることができる。

ヒンダードアミン系化合物の添加量はイソシアネート (A) とアルコール (B) の合計 100 重量部に対して、0.1 重量部から 2.0 重量部が好ましく、0.2 重量部から 1.5 重量部がより好ましい。上記数値範囲であれば、色相に優れ、脈理が抑制された成形体を得ることができる。

[0041] 紫外線吸収剤としては、ベンゾトリアゾール系化合物、トリアジン系化合物、ベンゾフェノン系化合物、ベンゾエート系化合物が好ましく、ベンゾトリアゾール系化合物がより好ましい。添加量は成分 (A) および (B) の合計 100 重量部に対して、0.05 重量部から 2.0 重量部が好ましく、0.05 重量部から 1.5 重量部がより好ましい。

- [0042] 本実施形態において、イソシアネート中のイソシアナト基に対する、アルコール中の水酸基のモル比は0.8～1.2の範囲内であり、好ましくは0.85～1.15の範囲内であり、さらに好ましくは0.9～1.1の範囲内である。前記範囲内で、光学材料、特に眼鏡レンズとして好適に使用される樹脂を得ることができる。
- [0043] 本実施形態の光学材料用重合性組成物には、添加剤としてチオールを加えた場合は、著しく耐光性が悪化する。アミン類として、1級アミン、2級アミンを加えた場合は、本実施形態のイソシアネートとの反応が急激に進行するため、注型時に光学材料用重合性組成物の粘性が高くなりすぎて作業性を悪化させ、また得られる成形体に脈理が発生する。金属触媒を加えた場合の不具合は、前述の通りである。チオウレタン樹脂において使用される金属触媒は有機スズ化合物が多いが、本実施形態の光学材料用重合性組成物は、その毒性の高さと環境ホルモン等の理由で人体への有害性が問題となっている、有機スズ化合物を含まずに、眼鏡用途の樹脂を製造することができるため、製造工程上や得られる成形体の安全性はより高い。
- [0044] 本実施形態においては、調合や注型時における作業性により優れ、脈理の発生が効果的に抑制されるという観点から、イソシアネート（A）としてトリレンジイソシアネート、アルコール（B）としてグリセロールのプロピレンオキサイド付加体、トリメチロールプロパンのプロピレンオキサイド付加体、ペンタエリスリトールのプロピレンオキサイド付加体から選択される少なくとも一種の化合物を組み合わせる用いることが好ましい。
- [0045] 本実施形態の光学材料用重合性組成物によれば、調合や注型時における作業性に優れ、耐熱性、強度（3点曲げ試験）、染色性に優れるとともに、さらに脈理の発生や染色後の溶剤洗浄による色落ちが抑制されたウレタン成形体を得ることができ、さらに、耐光性、耐衝撃性（米国FDAに準拠した落球試験）にも優れたウレタン成形体を得ることができる。すなわち、本実施形態によればこれらのバランスに優れたウレタン成形体を得ることができる。



## [0046] [用途]

本実施形態のウレタン成形体は、注型重合時のモールドを変えることにより種々の形状として得ることができる。本実施形態のウレタン成形体は、高い透明性を備え、プラスチックレンズ、カメラレンズ、発光ダイオード（LED）、プリズム、光ファイバー、情報記録基板、フィルター、発光ダイオード等の光学用樹脂としての各種用途に使用することが可能である。特に、プラスチックレンズ、カメラレンズ、発光ダイオード等の光学材料、光学素子として好適である。

[0047] プラスチックレンズとしては、ポリウレタン樹脂からなるプラスチック眼鏡レンズ、偏光フィルムの少なくとも一方の面に、ポリウレタン樹脂からなる層が積層しているプラスチック偏光レンズを挙げることができる。

## [0048] [ウレタン成形体の製造方法]

本実施形態のウレタン成形体の製造方法は、アルコール（B）と酸性リン酸エステル（C）を混合した後に、トリレンジイソシアネート（A）を混合し、上記の光学材料用重合性組成物を得る工程（1）と、前記重合性組成物を鋳型内に注型する工程（2）と、前記重合性組成物の重合を開始し、該組成物を重合する工程（3）と、を含む。

[0049] 工程（1）

イソシアネート（A）と酸性リン酸エステル（C）を混合すると、溶解性の低い白色の固形物が析出する場合があるため、そのまま重合すると得られる樹脂の透明性が損なわれて、眼鏡用途としては適さない場合がある。したがって、アルコール（B）と酸性リン酸エステル（C）とを先に混合し、次いでイソシアネート（A）を混合することが好ましい。これにより、溶解性の低い白色の固形物の発生が抑制され、透明性良好な成形体を得られる。

また、イソシアネート（A）の混合時の温度は、光学材料用重合性組成物の粘性を抑え、作業性を悪化させることなく成形体の製造が可能であるため、30℃以下とすることが好ましい。

[0050] 工程（2）

本工程においては、ガスケットまたはテープ等で保持された成型モールド（鋳型）内に、本実施形態の光学材料用重合性組成物を注入する。この時、得られる成形体に要求される物性によっては、必要に応じて、減圧下での脱泡処理や加圧、減圧等の濾過処理等を行うことが好ましい。

[0051] 工程（３）

本工程においては、成型モールド内に注型された光学材料用重合性組成物の重合を開始し、該組成物を重合する。重合を開始する温度は、重合後の成形体の離型性が良く、得られる成形体に脈理が発生しないことから、30℃以下が好ましい。重合条件については、使用するイソシアネートやアルコールの種類、モールドの形状等によって大きく条件が異なるため限定されるものではないが、およそ0～140℃の温度で1～48時間かけて行われる。

[0052] 添加剤の添加方法に関しては、使用するイソシアネート（Ａ）、アルコール（Ｂ）、添加剤の種類と使用量により調製手順は異なるため、一概に限定されるものではなく、添加剤の溶解性、操作性、安全性、便宜性等を考慮して、適宜選ばれる。

[0053] 本実施形態のウレタン成形体は、必要に応じて、アニール等の処理を行ってもよい。処理温度は通常50～150℃の範囲で行われるが、90～140℃で行うことが好ましく、100～130℃で行うことがより好ましい。

[0054] 本実施形態のウレタン成形体を用いたプラスチックレンズは必要に応じて、片面又は両面にコーティング層を施して用いてもよい。コーティング層としては、プライマー層、ハードコート層、反射防止膜層、防曇コート膜層、防汚染層、撥水層等が挙げられる。これらのコーティング層はそれぞれ単独で用いることも複数のコーティング層を多層化して使用してもよい。両面にコーティング層を施す場合、それぞれの面に同様なコーティング層を施しても、異なるコーティング層を施してもよい。

[0055] これらのコーティング層はそれぞれ、紫外線からレンズや目を守る目的で紫外線吸収剤、赤外線から目を守る目的で赤外線吸収剤、レンズの耐候性を向上する目的で光安定剤や酸化防止剤、レンズのファッション性を高める目

的で染料や顔料、さらにフォトクロミック染料やフォトクロミック顔料、帯電防止剤、その他、レンズの性能を高めるための公知の添加剤を併用してもよい。塗布によるコーティングを行う層に関しては塗布性の改善を目的とした各種レベリング剤を使用してもよい。

[0056] プライマー層は通常、後述するハードコート層と光学レンズとの間に形成される。プライマー層は、その上に形成するハードコート層とレンズとの密着性を向上させることを目的とするコーティング層であり、場合により耐衝撃性を向上させることも可能である。プライマー層には得られた光学レンズに対する密着性の高いものであればいかなる素材でも使用できるが、通常、ウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリエステル系樹脂、メラニン系樹脂、ポリビニルアセタールを主成分とするプライマー組成物などが使用される。プライマー組成物は組成物の粘度を調整する目的でレンズに影響を及ぼさない適当な溶剤を用いてもよい。無論、無溶剤で使用してもよい。

[0057] プライマー組成物は塗布法、乾式法のいずれの方法によっても形成させることができる。塗布法を用いる場合、レンズヘスピンコート、ディップコートなど公知の塗布方法で塗布された後、固化させることによりプライマー層が形成される。乾式法で行う場合は、CVD法や真空蒸着法などの公知の乾式法で形成される。プライマー層を形成するに際し、密着性の向上を目的として、必要に応じてレンズの表面は、アルカリ処理、プラズマ処理、紫外線処理などの前処理を行っていてもよい。

ハードコート層は、レンズ表面に耐擦傷性、耐摩耗性、耐湿性、耐温水性、耐熱性、耐候性等機能を与えることを目的としたコーティング層である。

[0058] ハードコート層は、一般的には硬化性を有する有機ケイ素化合物とSi, Al, Sn, Sb, Ta, Ce, La, Fe, Zn, W, Zr, InおよびTiの元素群から選ばれる元素の酸化物微粒子の1種以上および／またはこれら元素群から選ばれる2種以上の元素の複合酸化物から構成される微粒子の1種以上を含むハードコート組成物が使用される。

[0059] ハードコート組成物には前記成分以外にアミン類、アミノ酸類、金属アセ

チルアセトネート錯体、有機酸金属塩、過塩素酸類、過塩素酸類の塩、酸類、金属塩化物および多官能性エポキシ化合物の少なくともいずれかを含むことが好ましい。ハードコート組成物にはレンズに影響を及ぼさない適当な溶剤を用いてもよい。無論、無溶剤で使用してもよい。

[0060] ハードコート層は、通常、ハードコート組成物をスピンコート、ディップコートなど公知の塗布方法で塗布した後、硬化して形成される。硬化方法としては、熱硬化、紫外線や可視光線などのエネルギー線照射による硬化方法等が挙げられる。干渉縞の発生を抑制するため、ハードコート層の屈折率は、レンズとの屈折率の差が $\pm 0.1$ の範囲にあるのが好ましい。

[0061] 反射防止層は、通常、必要に応じて前記ハードコート層の上に形成される。反射防止層には無機系および有機系があり、無機系の場合、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 等の無機酸化物を用い、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、イオンビームアシスト法、CVD法などの乾式法により形成される。有機系の場合、有機ケイ素化合物と、内部空洞を有するシリカ系微粒子とを含む組成物を用い、湿式により形成される。

[0062] 反射防止層は単層および多層があり、単層で用いる場合はハードコート層の屈折率よりも屈折率が少なくとも $0.1$ 以上低くなることが好ましい。効果的に反射防止機能を発現するには多層膜反射防止膜とすることが好ましく、その場合、低屈折率膜と高屈折率膜とを交互に積層する。この場合も低屈折率膜と高屈折率膜との屈折率差は $0.1$ 以上であることが好ましい。高屈折率膜としては、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 等の膜があり、低屈折率膜としては、 $\text{SiO}_2$ 膜等が挙げられる。

[0063] 反射防止膜層の上には、必要に応じて防曇コート膜層、防汚染層、撥水層を形成させてもよい。防曇コート層、防汚染層、撥水層を形成する方法としては、反射防止機能に悪影響をもたらすものでなければ、その処理方法、処理材料等については特に限定されずに、公知の防曇コート処理方法、防汚染処理方法、撥水処理方法、材料を使用することができる。例えば、防曇コート、防汚染処理方法では、表面を界面活性剤で覆う方法、表面に親水性の膜

を付加して吸水性にする方法、表面を微細な凹凸で覆い吸水性を高める方法、光触媒活性を利用して吸水性にする方法、超撥水性処理を施して水滴の付着を防ぐ方法などが挙げられる。また、撥水処理方法では、フッ素含有シラン化合物等を蒸着やスパッタすることによって撥水処理層を形成する方法や、フッ素含有シラン化合物を溶媒に溶解したあと、コーティングして撥水処理層を形成する方法等が挙げられる。

[0064] 本実施形態のウレタン成形体を用いたプラスチックレンズはファッション性やフォトクロミック性の付与などを目的として、目的に応じた色素を用い、染色して使用してもよい。レンズの染色は公知の染色方法で実施可能であるが、通常、以下に示す方法で実施される。

[0065] 一般的には、使用する色素を溶解または均一に分散させた染色液中に所定の光学面に仕上げられたレンズ生地を浸漬（染色工程）した後、必要に応じてレンズを加熱して色素を固定化（染色後アニール工程）する方法である。染色工程に用いられる色素は公知の色素であれば特に限定されないが、通常は油溶染料もしくは分散染料が使用される。染色工程で使用される溶剤は用いる色素が溶解可能もしくは均一に分散可能なものであれば特に限定されない。この染色工程では、必要に応じて染色液に色素を分散させるための界面活性剤や、染着を促進するキャリアを添加してもよい。染色工程は、色素及び必要に応じて添加される界面活性剤を水又は水と有機溶媒との混合物中に分散させて染色浴を調製し、この染色浴中に光学レンズを浸漬し、所定温度で所定時間染色を行う。染色温度及び時間は、所望の着色濃度により変動するが、通常、120℃以下で数分から数十時間程度でよく、染色浴の染料濃度は0.01～10重量%で実施される。また、染色が困難な場合は加圧下で行ってもよい。必要に応じて実施される染色後アニール工程は、染色されたレンズ生地に加熱処理を行う工程である。加熱処理は、染色工程で染色されたレンズ生地の表面に残る水を溶剤等で除去したり、溶媒を風乾したりした後に、例えば大気雰囲気下の赤外線加熱炉、あるいは抵抗加熱炉等の炉中に所定時間滞留させる。染色後アニール工程は、染色されたレンズ生地の色抜

けを防止する（色抜け防止処理）と共に、染色時にレンズ生地の内側に浸透した水分の除去が行われる。

[0066] [プラスチック偏光レンズの製造方法]

本実施形態のプラスチック偏光レンズの製造方法は、以下の工程を備える。

工程（a）：アルコール（B）と酸性リン酸エステル（C）とを混合した後に、芳香族イソシアネートを含む、イソシアナト基を二つ以上有する一種以上のイソシアネート（A）を30℃以下で混合し、請求項1から6のいずれかに記載の重合性組成物を得る。

工程（b）：レンズ注型用鋳型内に、偏光フィルムの少なくとも一方の面がモールドから離隔した状態で、該偏光フィルムを固定する工程と、

工程（c）：前記偏光フィルムと前記モールドとの間の空隙に、本実施形態の重合性組成物を注入する。

工程（d）：30℃以下から前記重合性組成物の重合を開始し、該組成物を重合硬化して、前記偏光フィルムの少なくとも一方の面にポリウレタン樹脂からなる層を積層する。

以下、各工程に沿って順に説明する。なお、工程（a）は、前述の「ウレタン成形体の製造方法」の工程（1）と同様に行うことができるため説明を省略する。

[0067] 工程（b）

レンズ注型用鋳型の空間内に、熱可塑性ポリエステル等からなる偏光フィルムを、フィルム面の少なくとも一方が対向するモールド内面と並行となるように設置する。偏光フィルムとモールドの間には、空隙部が形成される。偏光フィルムは予め附形されていてもよい。

[0068] 工程（c）

次いで、レンズ注型用鋳型の空間内において、モールドと偏光フィルムとの間の空隙部に、所定の注入手段により本実施形態の光学材料用重合性組成物を注入する。

[0069] 工程 (d)

次いで、光学材料用重合性組成物が注入された偏光フィルムが固定されたレンズ注型用鋳型をオープン中または水中等の加熱可能装置内で所定の温度プログラムにて数時間から数十時間かけて加熱して硬化成型する。

[0070] 重合硬化の温度は、重合性組成物の組成、触媒の種類、モールドの形状等によって条件が異なるため限定できないが、0～140℃の温度で1～48時間かけて行われる。

[0071] 硬化成形終了後、レンズ注型用鋳型から取り出すことで、偏光フィルムの少なくとも一方の面にポリウレタン樹脂からなる層が積層された、本実施形態のプラスチック偏光レンズを得ることができる。

本実施形態のプラスチック偏光レンズは、重合による歪みを緩和することを目的として、離型したレンズを加熱してアニール処理を施すことが望ましい。

[0072] 本実施形態のプラスチック偏光レンズは、必要に応じ、片面又は両面にコーティング層を施して用いられる。コーティング層としては、プラスチック眼鏡レンズと同様の、プライマー層、ハードコート層、反射防止膜層、防曇コート層、防汚染層、撥水層等を挙げることができる。

[0073] また、眼鏡用プラスチックレンズは、包装された状態で比較的長期間保管されることがあり、レンズ保管中に、傷つき、吸湿による変形や、レンズが変色によりレンズの保管期間の違いによって左右で色が異なってしまうなど品質上の問題が生じる場合がある。

その場合、公知（例えば、特開2007-99313公報、特開2007-24998公報、特開平9-216674など）の包装技術により抑制、改善することができる。

具体的には、酸素もしくは酸素および水蒸気の透過を抑制する性質（ガスバリア性）を有する材質からなり、不活性ガスが充填された包装材中に密閉保存する方法や、酸素もしくは酸素および水蒸気の透過を抑制する性質（ガスバリア性）を有する材質からなる包装材中に、脱酸素剤とともに密閉保存

する方法、レンズを真空中に密封する方法などがある。

[0074] 脱酸素剤としては、公知のものを使用することができ、例えば、酸素を吸収する脱酸素剤組成物を、通気性を有する包装材で包装したものをあげることができる。脱酸素剤組成物としては、例えば、還元性金属の酸化反応を利用して酸素を吸収するものを用いることができる。このような脱酸素剤組成物を用いた脱酸素剤には、脱酸素に当たって雰囲気中から水分を補給する必要がある水分依存型脱酸素剤と、雰囲気中からの水分補給を必要としない自力反応型脱酸素剤とがある。自力反応型の脱酸素剤も用いる際はともに乾燥剤（例えばシリカゲルなど）を包装材中に同封すると良い。また、脱酸素機能と乾燥機能を合わせ持つ脱酸素剤を用いても良い（例えば三菱ガス化学株式会社製ファーマキープ（KD、KCタイプ））。また、水分供与体を必要とせずに乾燥雰囲気中で脱酸素機能を発揮する脱酸素剤を用いてもよい。そのような脱酸素剤としては、炭素－炭素不飽和結合を有する架橋高分子からなる脱酸素成分を有する脱酸素剤（例えば特開平11-70331号公報参照）や、遷移金属を担体に担持して活性化してなる金属を主剤とする脱酸素剤（例えば特開平8-38883号公報参照）や、マグネシウム化合物を担体に担持後、還元することにより得られる活性化マグネシウムを主剤とする脱酸素剤（例えば特開2001-37457号公報参照）、不飽和基を有した液状炭化水素オリゴマーを主剤とし酸素吸収促進物質を含むものを担体に担持した酸素吸収組成物を有する脱酸素剤（例えば特開平10-113555号公報参照）等がある。市販されている製品としては、三菱ガス化学株式会社製ファーマキープ（KHタイプ）を挙げることができる。

また、自力反応型脱酸素剤としては、例えば特公昭57-31449号公報に記載され

た脱酸素剤中に水分供与体を存在させて、そこから脱酸素に必要な水分を供給するようにしたものもある。

[0075] 包装材中への不活性ガスの充填および包装材の密閉は、包装材内の空気を脱気した後に不活性ガスを充填することにより包装材内の空気を不活性ガス



に置換し、その状態で包装材の開口部を密閉することにより行うことができる。

包装材内に充填される不活性ガスとしては、窒素、アルゴン、ヘリウム、ネオン等を用いることができる。経済性の観点から窒素ガスを使用することが好ましい。

水分によるレンズ変形などの劣化防止や包装材中に残存した空気中の水分を除去するために、乾燥剤（例えばシリカゲルなど）を包装材中にレンズとともに同封してもよい。

包装材としては、少なくとも酸素の透過を抑制する材質からなる、酸素透過率の低いアルミニウムなどの金属箔層を有するものが好ましい例としてあげられる。

## 実施例

[0076] 以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

[0077] アルコールに含まれる 1 級と 2 級の水酸基の合計モル数に対する 2 級の水酸基の割合は、プロトン核磁気共鳴スペクトル<sup>1</sup>H-NMR（400MHz）を用いて算出した。測定条件は以下のとおりである。

装置：ECP-400P（日本電子社製）

積算回数：16回

観測範囲：8000Hz

測定温度：室温（21-22℃）

シーケンス；シングルパルス

パルス幅：5.75μs（45°パルス）

繰り返し時間：7.2s

30mg～35mgのアルコールを重クロロホルムに希釈した後、0.1mlのトリフルオロ酢酸無水物を装入して20～25℃で1時間反応させ、反応が完結していることを確認した。その反応液を用いて、<sup>1</sup>H-NMRを測定して、次式から2級水酸基の割合を算出した。

$$X = A / (A + B / 2) \times 100$$

X : 2級水酸基の割合

A : 化学シフト 5.3 ~ 5.6 ppm (メチン基のプロトンの化学シフト) の積分値

B : 化学シフト 4.2 ~ 4.5 ppm (メチレン基のプロトンの化学シフト) の積分値

[0078] 樹脂の性能試験において、屈折率、アッベ数、比重、透明性、脈理、耐熱性、染色性、染色後の有機溶剤による洗浄における色落ち、強度は、以下の方法により評価した。

[0079] ・屈折率 (n<sub>e</sub>)、アッベ数 (ν<sub>e</sub>) : プルフリッヒ屈折計を用い、20℃で測定した。

・比重 : アルキメデス法により測定した。

・透明性 : 得られたレンズを暗所にてプロジェクターに照射して、曇り、不透明物質、テープからの粘着成分の溶出の有無を目視にて判断した。曇り、不透明物質、テープからの溶出が確認されないものを「透明性あり」、確認されたものを「透明性なし」とした。

・脈理 : 得られたレンズを高圧水銀ランプに投影して、レンズ内に歪みが見られてないものを「脈理なし」、見られるものを「脈理あり」とした。

・耐熱性 : TMAペネトレーション法 (50g 荷重、ピン先 0.5mmφ、昇温速度 10℃/min) でのガラス転移温度 T<sub>g</sub> を測定した。

[0080] ・染色性 : 純水 3000g に、「FSP Red E-A」(双葉産業株式会社) 1.0g、「FSP Yellow P-E」(双葉産業株式会社) 1.0g、「FSP Blue AUL-S」(双葉産業株式会社) 4.0g、「ニッカサンソルト #7000」(日華化学株式会社) 28.2g、「DK-CN」(大和化学工業株式会社) 8.0g を添加し、染料分散液を調整した。厚さ 9mm の樹脂を 95℃にて 5 分間これに浸漬して、染色した。染色された樹脂の 638nm における透過率 (%T) を測定した。

[0081] ・染色後の有機溶剤による洗浄における色落ち : 染色された樹脂を、メタノールで洗い流して、再び 638nm における透過率 (%T) を測定して、洗

浄前後の透過率の差を観察した。

[0082] ・強度：島津製作所製オートグラフ（型式AGS-J）を用いて、クロスヘッド等速条件(1.2mm/min)にて三点曲げ試験を実施して、最大点応力 (N/mm<sup>2</sup>) を測定した。

[0083] [実施例1]

トリメチロールプロパンのプロピレンオキサイド付加体（Bayer社製；Desmophen 4011T）52.9g（上記測定法により求めた2級水酸基の割合：70%）、Zelec UN（STEPAN社製；酸性リン酸エステル）0.8g、TINUVIN 292（BASF社製；光安定剤）0.4gを混合溶解し、均一溶液とした。2,4-トリレンジイソシアネートと2,6-トリレンジイソシアネートの混合物47.1gに、紫外線吸収剤（共同薬品社製；バイオソープ583）1.50gを混合溶解し、均一溶液とした。それぞれの溶液を20℃で混合して、400Paにて脱泡を行った後に成型モールドへ注入した。これを重合オーブンへ投入して、15℃～120℃まで24時間かけて徐々に昇温して重合した。重合終了後、オーブンから取り出して成型モールドからの離型作業を行った。離型性は良好であり、モールドの剥離は見られなかった。得られた成形体をさらに120℃で2時間アニール処理を行った。得られた成形体は透明性があり、屈折率（ $n_e$ ）1.55、アッベ数（ $\nu_e$ ）34、比重1.20、T<sub>g</sub>は100℃以上あり、光学材料用途として好適であった。結果を表-1に示す。

また、トリメチロールプロパンのプロピレンオキサイド付加体の<sup>1</sup>H-NMR測定チャートを図1に示す。図1中、「A」は化学シフト5.3～5.6ppmのピークを示し、「B」は化学シフト4.2～4.5ppmのピークを示す。

[0084] [実施例2～9]

イソシアネートやアルコールを表-1に記載の組成に変えた以外は、実施例1と同様な方法で成形体を得た。結果を表-1に示す。

[0085] [比較例1]

特開昭 5 7 - 1 3 6 6 0 1 号公報の記載に従い、イソシアネートとして 2, 4 - トリレンジイソシアネートと 2, 6 - トリレンジイソシアネートの混合物、アルコールとしてトリメチロールプロパンと 1, 4 - シクロヘキサジメタノールの混合物（上記測定法により求めた 2 級水酸基の割合：0 %）を用い、表 - 1 の組成とした以外は、実施例 1 と同様な方法で、成形体の製造を試みた。イソシアネートとアルコールとの混合を 2 0 °C で行ったが、均一に溶解しなかった。そこで攪拌しながら徐々に昇温したところ、7 0 °C で均一に溶解することを確認した。しかし均一に溶解した 2 分後に、白煙が生じるとともに急激に発熱して硬化してしまったため、成型モールドに注型することができなかった。結果を表 - 1 に示す。

[0086] [比較例 2]

イソシアネートとして 2, 4 - トリレンジイソシアネートと 2, 6 - トリレンジイソシアネートの混合物、アルコールとして 1, 4 - ブタンジオール（上記測定法により求めた 2 級水酸基の割合：0 %）を用い、表 - 1 の組成とした以外は、実施例 1 と同様な方法で、成形体の製造を試みた。イソシアネートとアルコールとの混合を 2 0 °C で行い、数十秒で均一に溶解することを確認した。しかし 2 分後に内温が約 8 0 °C まで達するほど急激な発熱が見られた。直後に白煙が生じるとともに硬化してしまったため、成型モールドに注型することができなかった。結果を表 - 1 に示す。

[0087] [比較例 3]

イソシアネートとして 2, 4 - トリレンジイソシアネートと 2, 6 - トリレンジイソシアネートの混合物、アルコールとしてグリセロール（上記測定法により求めた 2 級水酸基の割合：3 2 %）を用い、表 - 1 の組成とした以外は、実施例 1 と同様な方法で、成形体の製造を試みた。イソシアネートとアルコールとの混合を 2 0 °C で行ったが、均一に溶解しなかった。そこで攪拌しながら徐々に昇温したところ、6 0 °C で均一に溶解することを確認した。しかし均一に溶解した直後に、白煙が生じるとともに急激に発熱して硬化してしまったため、成型モールドに注型することができなかった。結果を表

－ 1 に示す。

[0088] [比較例 4]

イソシアネートとして 2, 4-トリレンジイソシアネートと 2, 6-トリレンジイソシアネートの混合物、アルコールとして、ペンタエリスリトールのエチレンオキサイド付加体 29.7 g とジプロピレングリコール 12.7 g の混合物（上記測定法により求めた 2 級水酸基の割合：35%）を用い、表－1 の組成とした以外は、実施例 1 と同様な方法で、成形体の製造を試みた。イソシアネートとアルコールの混合を 20℃で行い、9 分後に均一に溶解することを確認した。しかし均一に溶解した直後に、白煙が生じるとともに急激に発熱して硬化してしまったため、成型モールドに注型することができなかった。結果を表－1 に示す。

[0089] [比較例 5]

イソシアネートとして 4, 4'-メチレンービス（シクロヘキシルイソシアネート）、アルコールとして、トリメチロールプロパンのプロピレンオキサイド付加体 25.8 g とトリメチロールプロパン 2.8 g とジ（トリメチロールプロパン）2.0 g とトリプロピレングリコール 8.0 g との混合物（上記測定法により求めた 2 級水酸基の割合：54%）を用い、表－1 の組成とした以外は、実施例 1 と同様な方法で、成形体の製造を試みた。イソシアネートとアルコールの混合を 20℃で行ったが、均一に溶解しなかった。そこで攪拌しながら徐々に昇温したところ、60℃で均一に溶解することを確認した。その後は、実施例と同様な方法で成形体を得た。結果を表－1 に示す。

[0090] [比較例 6]

イソシアネートとして 4, 4'-メチレンービス（シクロヘキシルイソシアネート）、アルコールとしてグリセロールのプロピレンオキサイド付加体（上記測定法により求めた 2 級水酸基の割合：88%）を用い、表－1 の組成とした以外は、実施例 1 と同様な方法で、成形体の製造を試みた。イソシアネートとアルコールの混合を 20℃で行ったが、均一に溶解しなかった。そこで攪拌しながら徐々に昇温したところ、60℃で均一に溶解することを確認した。

認した。その後は、実施例と同様な方法で成形体を得た。結果を表－１に示す。

[0091] [表1]

表-1

| 実施例  | イソシアネート    | 活性水素化合物                                        | 2級の<br>水酸基の割合 | 光学物性                        |                           | 比重   | 透明性 | 脈理 | 耐熱性 | 染色性 | 染色レンズの<br>洗浄剤による<br>色落ち |                     | 強度 |
|------|------------|------------------------------------------------|---------------|-----------------------------|---------------------------|------|-----|----|-----|-----|-------------------------|---------------------|----|
|      |            |                                                |               | 屈折率<br>(n <sub>e</sub> )    | アンベ数<br>(γ <sub>e</sub> ) |      |     |    |     |     | T <sub>g</sub><br>(°C)  | 染色後の<br>透過率<br>(%T) |    |
| 実施例1 | i-1(47.1g) | A-1(52.9g)                                     | 70            | 1.55                        | 34                        | 1.20 | あり  | なし | 109 | 8   | 0.4                     | 166                 |    |
| 実施例2 | i-2(47.1g) | A-1(52.9g)                                     | 70            | 1.55                        | 34                        | 1.20 | あり  | なし | 110 | 10  | 0.4                     | 168                 |    |
| 実施例3 | i-1(51.4g) | A-1(32.5g), A-2(3.5g)<br>A-3(2.5g), A-4(10.1g) | 54            | 1.55                        | 33                        | 1.21 | あり  | なし | 109 | 11  | 0.4                     | 170                 |    |
| 実施例4 | i-1(59.0g) | A-1/A-5/A-6<br>(28.7g/8.2g/4.1g)               | 52            | 1.57                        | 31                        | 1.26 | あり  | なし | 135 | 13  | 0.7                     | 170                 |    |
| 実施例5 | i-1(45.6g) | A-1/A-7<br>(49.0g/5.4g)                        | 66            | 1.55                        | 34                        | 1.20 | あり  | なし | 106 | 7   | 0.7                     | 164                 |    |
| 実施例6 | i-1(50.8g) | A-8(49.2g)                                     | 88            | 1.55                        | 33                        | 1.23 | あり  | なし | 118 | 17  | 0.6                     | 188                 |    |
| 実施例7 | i-1(48.9g) | A-8/A-9<br>(46.0g/5.1g)                        | 85            | 1.55                        | 33                        | 1.23 | あり  | なし | 109 | 8   | 0.1                     | 160                 |    |
| 実施例8 | i-1(57.6g) | A-10/A-11<br>(21.2g/21.2g)                     | 52            | 1.57                        | 31                        | 1.26 | あり  | なし | 110 | 14  | 0.6                     | 201                 |    |
| 実施例9 | i-1(46.2g) | A-12(53.8g)                                    | 82            | 1.55                        | 34                        | 1.21 | あり  | なし | 112 | 20  | 0.6                     | 172                 |    |
| 比較例1 | i-1(59.9g) | A-2/A-13<br>(15.6g/24.5g)                      | 0             | 組成物を調合中に硬化したため、成型モールドに注型できず |                           |      |     |    |     |     |                         |                     |    |
| 比較例2 | i-1(67.0g) | A-14(33.0g)                                    | 0             | 組成物を調合中に硬化したため、成型モールドに注型できず |                           |      |     |    |     |     |                         |                     |    |
| 比較例3 | i-1(74.9g) | A-5(25.1g)                                     | 32            | 組成物を調合中に硬化したため、成型モールドに注型できず |                           |      |     |    |     |     |                         |                     |    |
| 比較例4 | i-1(57.6g) | A-10/A-11<br>(29.7g/12.7g)                     | 35            | 組成物を調合中に硬化したため、成型モールドに注型できず |                           |      |     |    |     |     |                         |                     |    |
| 比較例5 | i-3(61.4g) | A-1(25.8g), A-2(2.8g)<br>A-3(2.0g), A-4(8.0g)  | 54            | 1.51                        | 54                        | 1.11 | あり  | なし | 93  | 10  | 3.5                     | 114                 |    |
| 比較例6 | i-3(60.8g) | A-9(39.2g)                                     | 88            | 1.51                        | 50                        | 1.13 | あり  | なし | 98  | 9   | 2.6                     | 130                 |    |

[0092] i-1: 2, 4-トリレンジイソシアネートと2, 6-トリレンジイソシアネートの混合物

i-2: 2, 4-トリレンジイソシアネート

i-3: 4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)

A-1: トリメチロールプロパンのプロピレンオキサイド付加体(Bayer社製、Desmophen 4011T)

A-2: トリメチロールプロパン(東京化成社製、製品番号T0480)

A-3: ジ(トリメチロールプロパン)(Aldrich社製、製品番号416134)

A-4: トリプロピレングリコール(東京化成社製、製品番号T0523)

A-5: グリセロール(和光純薬社製、製品番号075-00616)

A-6: ジグリセロール(東京化成社製、製品番号T0119)

A-7: トリメチロールプロパンのエチレンオキサイド付加体 (Aldrich社製、製品番号409782、平均分子量: 約730)

A-8: グリセロールのプロピレンオキサイド付加体 (Aldrich社製、製品番号410284、平均分子量: 約266)

A-9: グリセロールのエチレンオキサイド付加体 (Aldrich社製、製品番号441864、平均分子量: 約1000)

A-10: ペンタエリスリトールのエチレンオキサイド付加体 (Aldrich社製、製品番号416150、平均分子量: 約270)

A-11: ジプロピレングリコール (東京化成社製、製品番号D0933)

A-12: ペンタエリスリトールのプロピレンオキサイド付加体 (Aldrich社製、製品番号418749、平均分子量: 約428)

A-13: 1, 4-シクロヘキサンジメタノール (東京化成社製、製品番号C0479)

A-14: 1, 4-ブタンジオール (東京化成社製、製品番号B0680)

[0093] 比較例1～4に示すように、アルコール(B)に含まれる、1級と2級の水酸基の合計モル数に対して2級の水酸基の割合が50%未満である場合、当該組成物を調合する際に急激に発熱して硬化しまうため、成型モールドに注型することができず、成形体を得ることができなかった。また、比較例5、6に示すように、2級の水酸基の割合が50%以上であっても、芳香族イソシアネートを含まない場合、耐熱性が低く、染色後の溶剤洗浄による色落ちが認められ、さらに強度(3点曲げ試験)が低かった。

これに対して、本発明の光学材料用重合性組成物によれば、調合や注型時における作業性に優れ、耐熱性、強度(3点曲げ試験)、染色性に優れるとともに、さらに脈理の発生や染色後の溶剤洗浄による色落ちが抑制されたウレタン成形体、すなわちこれらのバランスに優れたウレタン成形体を得られることが明らかとなった。

### 産業上の利用可能性

[0094] 本発明の光学材料用重合性組成物から得られるウレタン成形体は、高い透

明性が要求される各種光学材料、特に眼鏡レンズにおいて好適に使用することができる。

[0095] この出願は、2012年11月21日に出願された日本出願特願2012-255568を基礎とする優先権、および2013年3月26日に出願された日本出願特願2013-063478を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

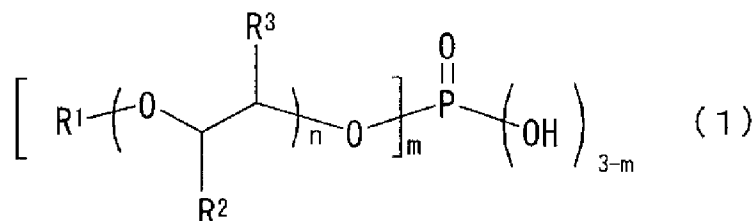
[0096] 本発明は以下の態様も取り得る。

[1] (A) 芳香族イソシアネートを含むイソシアネートと、

(B) アルコールと、

(C) 下記一般式(1)

[化4]



(式中、mは1または2の整数を示し、nは0～18の整数を示し、R<sup>1</sup>は炭素数1～20のアルキル基を示し、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>はそれぞれ独立に水素原子、メチル基またはエチル基を示す。)

で表される酸性リン酸エステルと、を含んでなり、

アルコール(B)に含まれる水酸基の合計モル数に対して、2級の水酸基の割合が50%以上である、重合性組成物。

[2] アルコール(B)が、グリセロール、ジグリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジ(トリメチロールプロパン)、グリセロールのエチレンオキサイド付加体、トリメチロールプロパンのエチレンオキサイド付加体、ペンタエリスリトールのエチレンオキサイド付加体、グリセロールのプロピレンオキサイド付加体、トリメチロールプロパンのプロピレンオキサイド付加体、およびペンタエリスリトールのプロピレンオキサイド付加体から選ばれる1種以上の化合物を含む、[1]に記載の重合性



組成物。

[3] アルコール (B) が、グリセロールのプロピレンオキサイド付加体、またはトリメチロールプロパンのプロピレンオキサイド付加体、およびペンタエリスリトールのプロピレンオキサイド付加体から選ばれる 1 種以上の化合物を含む、[1] または [2] に記載の重合性組成物。

[4] 芳香族イソシアネートが、2, 4-トリレンジイソシアネート、または 2, 4-トリレンジイソシアネートと 2, 6-トリレンジイソシアネートの混合物である、[1] ~ [3] のいずれかに記載の重合性組成物。

[5] 酸性リン酸エステル (C) が、イソシアネート (A) とアルコール (B) の合計 100 重量部に対して、0.1 重量部~3.0 重量部の量で含まれる、[1] ~ [4] のいずれかに記載の重合性組成物。

[6] ヒンダードアミン系化合物をさらに含み、

該ヒンダードアミン系化合物が、イソシアネート (A) とアルコール (B) の合計 100 重量部に対して、0.1 重量部~2.0 重量部の量で含まれる、[1] ~ [5] のいずれかに記載の重合性組成物。

[7] アルコール (B) と酸性リン酸エステル (C) を混合した後に、芳香族イソシアネートを含むイソシアネート (A) を 30℃以下で混合し、[1] に記載の重合性組成物を得る工程と、

前記重合性組成物を鋳型内に注型する工程と、

30℃以下から前記重合性組成物の重合を開始し、該組成物を重合する工程と、

を含む成形体の製造方法。

[8] [7] に記載の製造方法で得られる成形体。

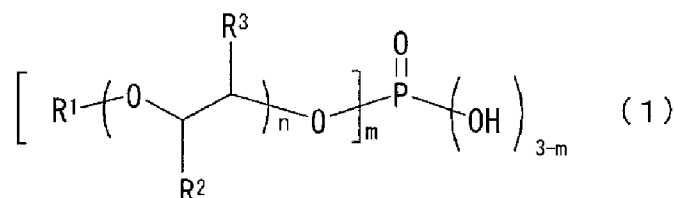
[9] [8] に記載の成形体からなる光学材料。

[10] [9] に記載の光学材料からなるプラスチックレンズ。

## 請求の範囲

- [請求項1] (A) 芳香族イソシアネートを含む、イソシアナト基を二つ以上有する一種以上のイソシアネートと、  
 (B) 水酸基を二つ以上有する一種以上のアルコールと、  
 (C) 下記一般式 (1)

[化1]



(式中、 $m$ は1または2の整数を示し、 $n$ は0～18の整数を示し、 $\text{R}^1$ は炭素数1～20のアルキル基を示し、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ はそれぞれ独立に水素原子、メチル基またはエチル基を示す。)

で表される酸性リン酸エステルと、を含んでなり、

アルコール (B) に含まれる1級と2級の水酸基の合計モル数に対して、2級の水酸基の割合が50%以上である、光学材料用重合性組成物。

- [請求項2] アルコール (B) が、グリセロール、ジグリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジ(トリメチロールプロパン)、グリセロールのエチレンオキサイド付加体、トリメチロールプロパンのエチレンオキサイド付加体、ペンタエリスリトールのエチレンオキサイド付加体、グリセロールのプロピレンオキサイド付加体、トリメチロールプロパンのプロピレンオキサイド付加体、およびペンタエリスリトールのプロピレンオキサイド付加体から選ばれる1種以上の化合物を含む、請求項1に記載の光学材料用重合性組成物。

- [請求項3] アルコール (B) が、グリセロールのプロピレンオキサイド付加体、またはトリメチロールプロパンのプロピレンオキサイド付加体、およびペンタエリスリトールのプロピレンオキサイド付加体から選ばれ

る1種以上の化合物を含む、請求項1または2に記載の光学材料用重合性組成物。

[請求項4] 前記芳香族イソシアネートが、2,4-トリレンジイソシアネート、または2,4-トリレンジイソシアネートと2,6-トリレンジイソシアネートの混合物である、請求項1から3のいずれか1項に記載の光学材料用重合性組成物。

[請求項5] 酸性リン酸エステル(C)が、イソシアネート(A)とアルコール(B)の合計100重量部に対して、0.1重量部～3.0重量部の量で含まれる、請求項1から4のいずれか1項に記載の光学材料用重合性組成物。

[請求項6] ヒンダードアミン系化合物をさらに含み、  
該ヒンダードアミン系化合物が、イソシアネート(A)とアルコール(B)の合計100重量部に対して、0.1重量部～2.0重量部の量で含まれる、請求項1から5のいずれか1項に記載の光学材料用重合性組成物。

[請求項7] アルコール(B)と酸性リン酸エステル(C)とを混合した後に、芳香族イソシアネートを含む、イソシアナト基を二つ以上有する一種以上のイソシアネート(A)を30℃以下で混合し、請求項1から6のいずれかに記載の重合性組成物を得る工程と、  
前記重合性組成物を鋳型内に注型する工程と、  
30℃以下から前記重合性組成物の重合を開始し、該組成物を重合する工程と、  
を含む成形体の製造方法。

[請求項8] 請求項1から6のいずれか1項に記載の光学材料用重合性組成物から得られる成形体。

[請求項9] 請求項8に記載の成形体からなる光学材料。

[請求項10] 請求項9に記載の光学材料からなるプラスチックレンズ。

[請求項11] アルコール(B)と酸性リン酸エステル(C)とを混合した後に、

芳香族イソシアネートを含む、イソシアナト基を二つ以上有する一種以上のイソシアネート（A）を30℃以下で混合し、請求項1から6のいずれかに記載の重合性組成物を得る工程と、

レンズ注型用鋳型内に、偏光フィルムの少なくとも一方の面がモールドから離隔した状態で、該偏光フィルムを固定する工程と、

前記偏光フィルムと前記モールドとの間の空隙に、前記重合性組成物を注入する工程と、

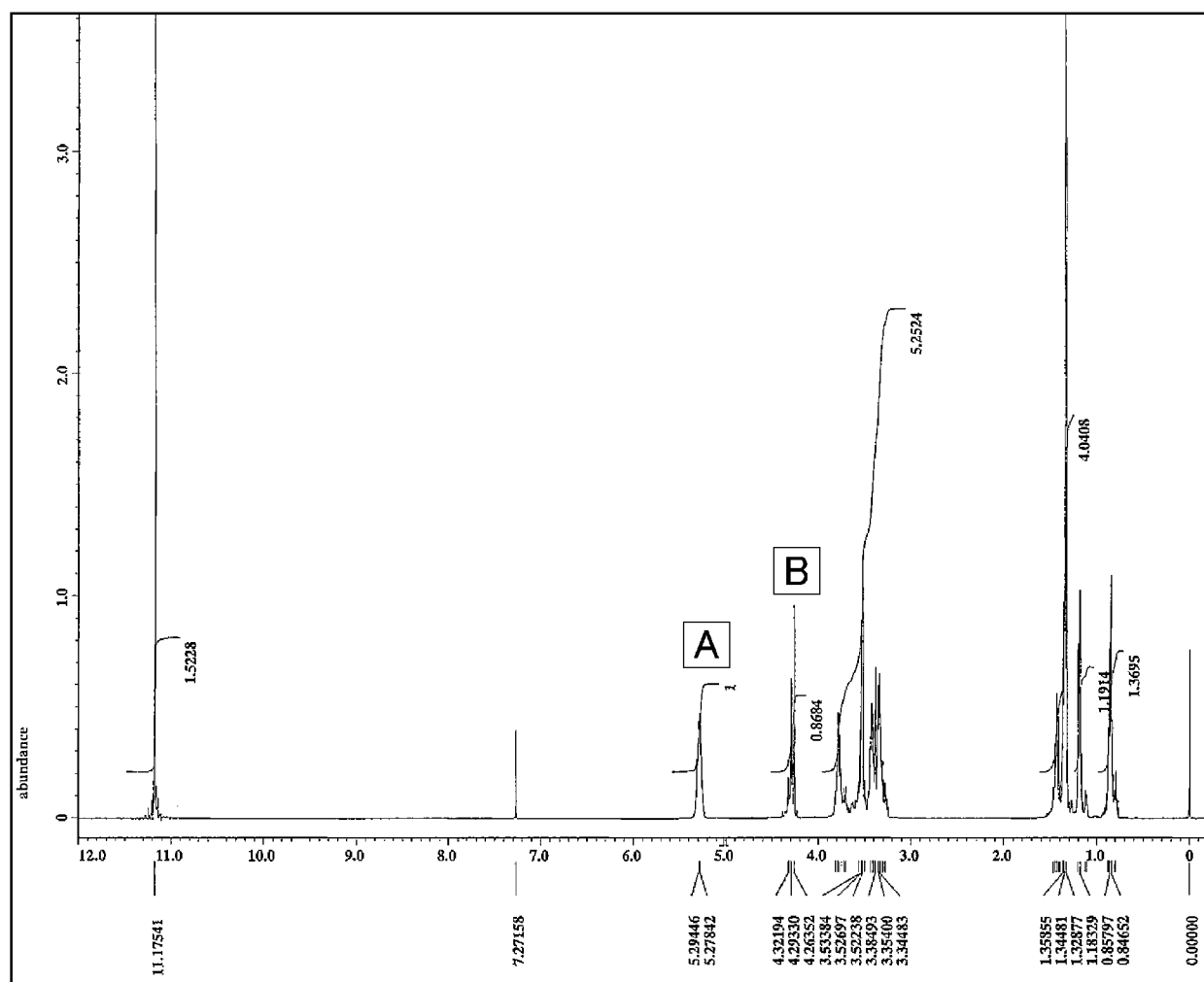
30℃以下から前記重合性組成物の重合を開始し、該組成物を重合硬化して、前記偏光フィルムの少なくとも一方の面にポリウレタン樹脂からなる層を積層する工程と、

を含む、プラスチック偏光レンズの製造方法。

[請求項12]

請求項11に記載の製造方法により得られたプラスチック偏光レンズ。

[図1]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/079790

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G18/48(2006.01)i, C08G18/16(2006.01)i, C08G18/66(2006.01)i, C08K5/3432(2006.01)i, C08K5/521(2006.01)i, C08L75/04(2006.01)i, G02B1/04(2006.01)i, G02C7/12(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)

C08G18/00-18/87, C08K5/3432, C08K5/521, C08L75/04, G02B1/04, G02C7/12

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 | 1996-2014 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2014 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2014 |

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<br>A    | JP 6-136086 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.),<br>17 May 1994 (17.05.1994),<br>table 4, comparative example 19<br>(Family: none)                                                                                                                                                  | 1, 5, 8-10<br>2-4, 6, 7, 11,<br>12 |
| Y<br>A    | JP 60-194401 A (Asahi Glass Co., Ltd.),<br>02 October 1985 (02.10.1985),<br>claims; page 6, lower right column, lines 8 to<br>13; page 7, upper left column, line 19; page 7,<br>lower right column, line 18 to page 8, upper<br>left column, line 3; example 6<br>(Family: none) | 1, 4-12<br>2, 3                    |

☒ 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  
15 January, 2014 (15.01.14)

Date of mailing of the international search report  
28 January, 2014 (28.01.14)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/079790

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | Relevant to claim No. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y<br>A    | JP 8-208794 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.),<br>13 August 1996 (13.08.1996),<br>claim 1; paragraphs [0013], [0036]; table 2,<br>example 35; table 3, example 40; paragraph<br>[0056]<br>(Family: none)                                                                                                                                                                                                                                                         | 1, 4-12<br>2, 3       |
| Y<br>A    | JP 1-302202 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.),<br>06 December 1989 (06.12.1989),<br>claims 1 to 4; page 2, upper right column, line<br>19 to lower left column, line 8; page 2, lower<br>right column, line 17 to page 3, upper left<br>column, line 5; page 4, upper right column,<br>line 1 to lower left column, line 16<br>& US 5753730 A & US 5594088 A<br>& EP 329388 A2 & DE 68919095 C<br>& AU 2998489 A & BR 8900712 A<br>& CA 1320806 A & CN 1036269 A | 1, 4-12<br>2, 3       |
| Y<br>A    | JP 3-287641 A (Asahi Optical Co., Ltd.),<br>18 December 1991 (18.12.1991),<br>claim 1; page 3, upper left column, lines 10 to<br>16<br>(Family: none)                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 1, 4-12<br>2, 3       |
| Y         | WO 2008/018168 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.,<br>Hopnic Laboratory Co., Ltd.),<br>14 February 2008 (14.02.2008),<br>claim 8<br>& JP 4843677 B & US 2008/0036964 A1<br>& US 2011/0215493 A1 & EP 2051129 A1<br>& CN 101490601 A & KR 10-2009-0038483 A<br>& KR 10-1067605 B                                                                                                                                                                                          | 11, 12                |
| A         | JP 1-163012 A (Hoya Corp.),<br>27 June 1989 (27.06.1989),<br>entire text<br>& US 4975328 A & GB 2210378 A<br>& DE 3832111 A & FR 2620650 A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 1-12                  |
| A         | WO 2010/032365 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.),<br>25 March 2010 (25.03.2010),<br>claims 1, 8<br>& US 2010/0075154 A1 & EP 2341091 A1<br>& CN 102143984 A & KR 10-2011-0044272 A                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 1-12                  |

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08G18/48(2006.01)i, C08G18/16(2006.01)i, C08G18/66(2006.01)i, C08K5/3432(2006.01)i,  
C08K5/521(2006.01)i, C08L75/04(2006.01)i, G02B1/04(2006.01)i, G02C7/12(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（I P C））

Int.Cl. C08G18/00-18/87, C08K5/3432, C08K5/521, C08L75/04, G02B1/04, G02C7/12

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   | 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1 9 7 1 - 2 0 1 4 年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1 9 9 6 - 2 0 1 4 年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1 9 9 4 - 2 0 1 4 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<br>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<br>請求項の番号                     |
|-----------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|
| X<br>A          | JP 6-136086 A（三井東圧化学株式会社）1994. 05. 17,<br>[表 4]の比較例 19 （ファミリーなし）                                                                    | 1, 5, 8-10<br>2-4, 6, 7, 11,<br>12 |
| Y<br>A          | JP 60-194401 A（旭硝子株式会社）1985. 10. 02, 特許請求の範囲,<br>第 6 頁右下欄第 8-13 行, 第 7 頁左上欄第 19 行, 第 7 頁右下欄第 18<br>行-第 8 頁左上欄第 3 行, 実施例 6 （ファミリーなし） | 1, 4-12<br>2, 3                    |

☒ 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

「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  
「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

「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  
「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

国際調査を完了した日

1 5 . 0 1 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 8 . 0 1 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）  
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5  
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）

武貞 亜弓

4 J

3 1 3 0

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7



| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                 |
|-----------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号  |
| Y<br>A                | JP 8-208794 A (三井東圧化学株式会社) 1996. 08. 13,<br>請求項 1, [0013], [0036], [表 2] の実施例 35, [表 3] の実施例 40,<br>[0056] (ファミリーなし)                                                                                                                                                             | 1, 4-12<br>2, 3 |
| Y<br>A                | JP 1-302202 A (三井東圧化学株式会社) 1989. 12. 06,<br>特許請求の範囲 1)-4), 第 2 頁右上欄第 19 行-左下欄第 8 行, 第 2 頁<br>右下欄第 17 行-第 3 頁左上欄第 5 行, 第 4 頁右上欄第 1 行-左下欄<br>第 16 行 & US 5753730 A & US 5594088 A & EP 329388 A2<br>& DE 68919095 C & AU 2998489 A & BR 8900712 A & CA 1320806 A<br>& CN 1036269 A | 1, 4-12<br>2, 3 |
| Y<br>A                | JP 3-287641 A (旭光学工業株式会社) 1991. 12. 18,<br>特許請求の範囲(1), 第 3 頁左上欄第 10-16 行 (ファミリーなし)                                                                                                                                                                                               | 1, 4-12<br>2, 3 |
| Y                     | WO 2008/018168 A1 (三井化学株式会社、株式会社ホプニク研究所)<br>2008. 02. 14, 請求項 8 & JP 4843677 B & US 2008/0036964 A1<br>& US 2011/0215493 A1 & EP 2051129 A1 & CN 101490601 A<br>& KR 10-2009-0038483 A & KR 10-1067605 B                                                                         | 11, 12          |
| A                     | JP 1-163012 A (ホーヤ株式会社) 1989. 06. 27, 全文<br>& US 4975328 A & GB 2210378 A & DE 3832111 A & FR 2620650 A                                                                                                                                                                          | 1-12            |
| A                     | WO 2010/032365 A1 (三井化学株式会社) 2010. 03. 25, 請求項 1, 8<br>& US 2010/0075154 A1 & EP 2341091 A1 & CN 102143984 A<br>& KR 10-2011-0044272 A                                                                                                                                           | 1-12            |