

(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2005-336104

(P2005-336104A)

(43) 公開日 平成17年12月8日(2005.12.8)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C07C 319/12	C O 7 C 319/12	4 H 0 0 6
C07C 323/52	C O 7 C 323/52	4 H 0 3 9
C08G 18/38	C O 8 G 18/38	Z 4 J 0 3 4
G02B 1/04	G O 2 B 1/04	
// C07B 61/00	C O 7 B 61/00 3 0 0	
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 11 頁)		

(21) 出願番号	特願2004-157275 (P2004-157275)	(71) 出願人	000005887 三井化学株式会社 東京都港区東新橋一丁目5番2号
(22) 出願日	平成16年5月27日(2004.5.27)	(72) 発明者	隈 茂教 福岡県大牟田市浅牟田町30 三井化学株式会社社内
		(72) 発明者	徳永 幸一 福岡県大牟田市浅牟田町30 三井化学株式会社社内
		(72) 発明者	深津 典彦 福岡県大牟田市浅牟田町30 三井化学株式会社社内
		(72) 発明者	小林 誠一 福岡県大牟田市浅牟田町30 三井化学株式会社社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 ペンタエリスリトールメルカプトカルボン酸エステルの製造方法およびそれからなる重合性組成物

(57) 【要約】

【課題】 ペンタエリスリトールとメルカプトカルボン酸を反応させて得られるペンタエリスリトールメルカプトカルボン酸エステルであって、ポリ(イソ)チオシアナートと重合させたときに白濁のないポリウレタン系レンズが得られるものを提供する。

【解決手段】 ナトリウムおよびカルシウムの含有量が合計で1.0重量%以下、且つビスペンタエリスリトールの含有量が5.0重量%以下であるペンタエリスリトールと、メルカプトカルボン酸とを反応させて、ペンタエリスリトールメルカプトカルボン酸エステルを製造する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

ナトリウムおよびカルシウムの含有量が合計で 1.0 重量%以下、且つビスペンタエリスリトールの含有量が 5.0 重量%以下であるペンタエリスリトールと、メルカプトカルボン酸とを反応させるペンタエリスリトールメルカプトカルボン酸エステルの製造方法。

【請求項 2】

上記ペンタエリスリトール中のアルカリ金属およびアルカリ土類金属の含有量が合計で 1.0 重量%以下である、請求項 1 記載のペンタエリスリトールメルカプトカルボン酸エステルの製造方法。

【請求項 3】

上記ペンタエリスリトール中の Li、Na、K、Rb、Cs、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、および、Zn の含有量が合計で 1.0 重量%以下である、請求項 1 記載のペンタエリスリトールメルカプトカルボン酸エステルの製造方法。

【請求項 4】

請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載の製造方法によって得られたペンタエリスリトールメルカプトカルボン酸エステル。

【請求項 5】

請求項 4 記載のペンタエリスリトールメルカプトカルボン酸エステルとポリイソ(チオ)シアナート化合物からなる重合性組成物。

【請求項 6】

請求項 5 記載の重合性組成物を硬化させて得られる樹脂。

【請求項 7】

請求項 6 記載の樹脂からなる光学素子。

【請求項 8】

請求項 6 記載の樹脂からなるレンズ。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、ペンタエリスリトールメルカプトカルボン酸エステルとその製造法、及び良好な光学物性を与えるポリウレタン系レンズに使用されるペンタエリスリトールメルカプトカルボン酸エステルとポリイソ(チオ)シアナート化合物からなる重合性組成物に関する。

【背景技術】**【0002】**

プラスチックレンズは、無機レンズに比べ軽量で割れ難く、染色が可能のため近年、眼鏡レンズ、カメラレンズ等の光学素子に急速に普及してきている。

【0003】

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

【0004】

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

【0005】

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

10

20

30

40

50

【0006】

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

【0007】

このエステル化合物の原料であるペンタエリスリトールは、通常、アセトアルデヒドとホルムアルデヒドとを縮合して製造される。その純度は通常、約90重量%で数種類の不純物を含む。その中でもペンタエリスリトールのホルムアルデヒド2分子縮合体であるビスペンタエリスリトールが挙げられる。このビスペンタエリスリトールが、5重量%を超えて含まれると、ポリイソシアネート化合物との重合終了後にモールドからの離型が困難であったり、得られたレンズの内部に気泡を生じるなどの問題が生じることが知られている。(特許文献5、6参照)。

10

【0008】

このようなビスペンタエリスリトールを含むペンタエリスリトールは、160 から200 の加熱処理により、ビスペンタエリスリトールの含有量を5重量%以下にすることができ、さらには含有量98重量%以上のペンタエリスリトールへと精製できることが知られている(特許文献5参照)。しかしながら、このようにして精製されたペンタエリスリトールを用いた場合においても、得られたペンタエリスリトールメルカプトカルボン酸エステルと、ポリイソシアネート化合物とを重合させて、得られるレンズが白濁することがあり、その抑制が望まれていた。

20

【0009】

【特許文献1】特開昭60-199016号公報

【特許文献2】特開昭60-217229号公報、

【特許文献3】特開昭63-46213号公報

【特許文献4】特公昭39-9071号公報

【特許文献5】特開昭56-20530号公報

【特許文献6】特開平10-120646号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明の目的は、ペンタエリスリトールとメルカプトカルボン酸を反応させて得られるペンタエリスリトールメルカプトカルボン酸エステルであって、ポリ(イソ)チオシアネートと重合させたときに白濁のないポリウレタン系レンズが得られるものを提供することにある。

30

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らは、上述の課題を解決するために鋭意検討した結果、ポリウレタン系レンズが白濁する原因がモノマーであるペンタエリスリトールメルカプトカルボン酸エステルにあることが判った。更に鋭意検討を続けた結果、驚くべきことに、ビスペンタエリスリトールの含有量が特定量以下であり、かつ、ナトリウムおよびカルシウムの合計の含有量が特定量以下であるペンタエリスリトールを原料として製造したペンタエリスリトールメルカプトカルボン酸エステルを使用すれば、上記問題は解決され白濁の抑制された無色透明なポリウレタン系レンズが得られることを見出し、本発明に至った。

40

【0012】

即ち、本発明は、

1) ナトリウムおよびカルシウムの含有量が合計で1.0重量%以下、且つビスペンタエリスリトールの含有量が5.0重量%以下であるペンタエリスリトールと、メルカプトカルボン酸を反応させるペンタエリスリトールメルカプトカルボン酸エステルの製造方法に関する。

さらに、下記2から8)は、それぞれ本発明の好ましい実施態様の1つである。

50

2) 上記ペンタエリスリトール中のアルカリ金属およびアルカリ土類金属の含有量が合計で1.0重量%以下である、1)記載のペンタエリスリトールメルカプトカルボン酸エステルの製造方法。

3) 上記ペンタエリスリトール中のLi、Na、K、Rb、Cs、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、および、Znの含有量が合計で1.0重量%以下である、1)記載のペンタエリスリトールメルカプトカルボン酸エステルの製造方法。

4) 上記1)から3)のいずれか1項に記載の製造方法によって得られたペンタエリスリトールメルカプトカルボン酸エステル。

5) 上記4)に記載のペンタエリスリトールメルカプトカルボン酸エステルとポリイソ(チオ)シアナート化合物からなる重合性組成物。ここで「ペンタエリスリトールメルカプトカルボン酸エステルとポリイソ(チオ)シアナート化合物からなる」とは、当該重合性組成物の一部が当該ペンタエリスリトールメルカプトカルボン酸エステルおよびポリイソ(チオ)シアナート化合物で構成されている場合、および、当該重合性組成物の一部が当該ペンタエリスリトールメルカプトカルボン酸エステルおよびポリイソ(チオ)シアナート化合物で構成されている場合、の双方を含む趣旨である。 10

6) 上記5)記載の重合性組成物を硬化させて得られる樹脂。

7) 上記6)記載の樹脂からなる光学素子。

8) 上記6)記載の樹脂からなるレンズ。

上記7)および8)において、「樹脂からなる」とは、当該光学素子または当該レンズの全部が当該樹脂で構成されている場合、および、当該光学素子または当該レンズの一部が当該樹脂で構成されている場合、の双方を含む趣旨である。 20

【発明の効果】

【0013】

本発明のペンタエリスリトールメルカプトカルボン酸エステルの製造方法およびこの方法により得られるポリウレタン系レンズは、上述の課題を解決する。これにより白濁の抑制された無色透明のポリウレタン系レンズが提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

本発明のエステル化合物の原料となるペンタエリスリトールは、ビスペンタエリスリトールの含有量、および、ナトリウムおよびカルシウムの合計の含有量によって特定される。即ち、ビスペンタエリスリトールの含有量が5.0重量%以下、かつ、ナトリウムおよびカルシウムの含有量が合計で1.0重量%以下であるペンタエリスリトールが用いられる。 30

【0015】

ビスペンタエリスリトールが5.0重量%以下であれば、離型性に優れ、気泡の生じないポリウレタン系レンズを得る事ができる。ビスペンタエリスリトールの含有量は、例えば、特許文献5にあるように、ガスクロマトグラフィーによって測定することができるし、特許文献6にあるように高速液体クロマトグラフィーによって測定することもできる。ビスペンタエリスリトールの含有量は、従来公知の方法を適宜採用することによって、低減することができる。例えば、特許文献5に記載のように160 から200 において加熱処理しても良いし、特許文献6に記載のように窒素雰囲気下で加熱還流しながら加水分解しても良い。これらの手段を適切に適用することによって、ビスペンタエリスリトールの含有量が5.0重量%以下であるペンタエリスリトールを得ることができる。 40

【0016】

また、ナトリウムおよびカルシウムの含有量が合計で1.0重量%以下であれば、当該ペンタエリスリトールを用いて製造されたペンタエリスリトールメルカプトカルボン酸エステルとポリイソ(チオ)シアナートと重合させて得られるポリウレタン系レンズは、白濁の抑制された無色透明なポリウレタン系レンズとなる。白濁の抑制の観点からは、本発明に用いるペンタエリスリトールのナトリウムおよびカルシウムの含有量は、合計で1. 50

0重量%以下、好ましくは合計で0.5重量%以下、さらに好ましくは合計で0.2重量%以下である。また、同様に白濁の抑制の観点から、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の含有量が合計で1.0重量%以下であることが好ましく、さらに好ましくは、Li、Na、K、Rb、Cs、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、および、Znの各種金属元素の含有量が合計で1.0重量%以下であることが望ましい。

【0017】

金属元素の含有量の測定法は、次のとおりである。Na等の軽金属については、ペンタエリスリトールを水溶液とさせた後、イオンクロマトグラフ法により定量する。重金属全般については、ペンタエリスリトールを灰化後、発色液に溶解して発色させて、吸光度を測定する原子吸光法や、プラズマ発光分析装置等で、含有量を定量する。

10

ナトリウムおよびカルシウムの含有量、さらには、アルカリ金属およびアルカリ土類金属をはじめとする上記各種金属の含有量は、従来公知の方法を適宜採用することによりこれを低減し、1.0重量%以下にすることができる。例えば、塩酸、硫酸等による酸処理によって低減することもできるし、水系による再結晶法によっても、低減することができる。

【0018】

もう一方の原料であるメルカプトカルボン酸は、一分子中に1個以上のメルカプト基と一個以上のカルボキシル基をもつ化合物であり、品質的には特に制限されず、通常の工業薬品が好適に使用される。具体的には、例えば、チオグリコール酸、チオ乳酸、3-メルカプトプロピオン酸、チオリンゴ酸、チオサリチル酸等が挙げられるが、これら例示化合物に限定されるものではない。また、これらは単独でも2種以上をペンタエリスリトールと反応させても差し支えない。

20

【0019】

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

【0020】

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

30

【0021】

上述の方法によって得られる本発明のペンタエリスリトールメルカプトカルボン酸エステルは、例えば以下の化合物が挙げられる。ペンタエリスリトールチオグリコール酸エステル、ペンタエリスリトール3-メルカプトプロピオン酸エステル、ペンタエリスリトールチオ乳酸エステル、ペンタエリスリトールチオサリチル酸エステル等を挙げることができるが、本発明がこれら例示化合物に限定されるものではない。また、これらエステル化合物は、ペンタエリスリトールのヒドロキシ基が完全にエステル化された化合物、一部しかエステル化されていない化合物でも良い。更にこれらエステル化合物は2種以上混合してもよい。

40

【0022】

本発明のポリソ(チオ)シアナート化合物は、一分子中に少なくとも2個以上のイソ(チオ)シアナート基を有する化合物で、特に制限はないが、具体的には、ヘキサメチレンジイソシアナート、2,2-ジメチルペンタレンジイソシアナート、2,2,4-トリメチルヘキサレンジイソシアナート、ブテンジイソシアナート、1,3-ブタジエン-1,4-ジイソシアナート、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート、1,6

50

、11 - ウンデカントリイソシアナート、1, 3, 6 - ヘキサメチレントリイソシアナート、1, 8 - ジイソシアナート - 4 - イソシアナートメチルオクタン、ビス(イソシアナートエチル)カーボネート、ビス(イソシアナートエチル)エーテル、リジンジイソシアナートメチルエステル、リジントリイソシアナート等の脂肪族ポリイソシアナート化合物、

【0023】

1, 2 - ジイソシアナートベンゼン、1, 3 - ジイソシアナートベンゼン、1, 4 - ジイソシアナートベンゼン、2, 4 - ジイソシアナートトルエン、エチルフェニレンジイソシアナート、イソプロピルフェニレンジイソシアナート、ジメチルフェニレンジイソシアナート、ジエチルフェニレンジイソシアナート、ジイソプロピルフェニレンジイソシアナート、トリメチルベンゼントリイソシアナート、ベンゼントリイソシアナート、ピフェニルジイソシアナート、トルイジンジイソシアナート、4, 4' - メチレンビス(フェニルイソシアナート)、4, 4' - メチレンビス(2 - メチルフェニルイソシアナート)、ビベンジル - 4, 4' - ジイソシアナート、ビス(イソシアナートフェニル)エチレン、ビス(イソシアナートエチル)ベンゼン、ビス(イソシアナートプロピル)ベンゼン、', ', ' - テトラメチルキシリレンジイソシアナート、ビス(イソシアナートブチル)ベンゼン、ビス(イソシアナートメチル)ナフタリン、ビス(イソシアナートメチルフェニル)エーテル、ビス(イソシアナートエチル)フタレート、2, 6 - ジ(イソシアナートメチル)フラン等の芳香環化合物を有するポリイソシアナート化合物、

10

【0024】

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

20

30

【0025】

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

【0026】

ビス(4 - イソシアナートフェニル)ジスルフィド、ビス(2 - メチル - 5 - イソシアナートフェニル)ジスルフィド、ビス(3 - メチル - 5 - イソシアナートフェニル)ジスルフィド、ビス(3 - メチル - 6 - イソシアナートフェニル)ジスルフィド、ビス(4 - メチル - 5 - イソシアナートフェニル)ジスルフィド、ビス(4 - メトキシ - 3 - イソシアナートフェニル)ジスルフィド等の芳香族ジスルフィド系ポリイソシアナート化合物、

40

【0027】

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

【0028】

1, 2 - ジイソチオシアナートエタン、1, 6 - ジイソチオシアナートヘキサン等の脂肪族

50

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

【0029】

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

【0030】

1-イソチオシアナト-4-[(2-イソチオシアナト)スルホニル]ベンゼン、チオビス(4-イソチオシアナトベンゼン)、スルホニル(4-イソチオシアナトベンゼン)、ジチオビス(4-イソチオシアナトベンゼン)等の含硫芳香族ポリイソチオシアナート化合物、2,5-ジイソチオシアナトチオフエン、2,5-ジイソチオシアナト-1,4-ジチアン等の含硫脂環族化合物、

【0031】

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

【0032】

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

【0033】

ペンタエリスリトールメルカプトカルボン酸エステルとポリイソ(チオ)シアナート化合物の使用割合は、通常、SH基/NC O基=0.3~2.0の範囲内、好ましくは0.7~2.0の範囲内である。

【0034】

本発明のポリウレタン系樹脂の諸物性、操作性、及び重合反応性等を改良する目的で、ウレタン樹脂を形成するエステル化合物とイソ(チオ)シアナート化合物の他に、アミン等に代表される活性水素化合物、エポキシ化合物、オレフィン化合物、カーボネート化合物、エステル化合物、金属、金属酸化物、有機金属化合物、無機物等のウレタン形成原料以外の1種又は2種以上を加えても良い。

【0035】

また、目的に応じて公知の成形法におけると同様に、鎖延長剤、架橋剤、光安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、油溶染料、充填剤、離型剤、ブルーイング剤などの種々の物質を添加してもよい。所望の反応速度に調整するために、チオカルバミン酸S-アルキルエステル或いは、ポリウレタンの製造において用いられる公知の反応触媒を適宜に添加することもできる。本発明のポリウレタン系樹脂からなるレンズは通常、注型重合により得ら

10

20

30

40

50

れる。

【0036】

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

【0037】

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

【0038】

また、本発明のポリウレタン系レンズは、必要に応じ反射防止、高硬度付与、耐磨耗性向上、耐薬品性向上、防曇性付与、あるいはファッション性付与等の改良を行うため、表面研磨、帯電防止処理、ハードコート処理、無反射コート処理、染色処理、調光処理等の物理的、化学的処理を施す事ができる。

【0039】

以下、本発明を実施例により具体的に説明する。用いたペンタエリスリトールの分析は以下の方法で行った。また、得られた樹脂の性能のうち、屈折率、離型性、気泡、および透明度は以下の試験法により評価した。

・ビスペンタエリスリトール含有量：ペンタエリスリトールを水に溶解させ、高速液体クロマトグラフィーによって、測定した。

・ナトリウムおよびカルシウムの含有量：ペンタエリスリトールを水に溶解後、高速液体イオンクロマトグラフィーにより、測定した。

・その他の金属の含有量：ペンタエリスリトールを灰化後、塩酸酸性とした後に純水で希釈した溶液を、誘導結合プラズマ発光分光装置にて測定した。

・屈折率(n_e)、アッペ数(e)：プルフリッヒ屈折計を用い20で測定した。

・離型性評価：外径84mm、高さ17mmと外径84mm、高さ11mmのガラスモールドとテープで作成した凸型成型モールドを用いて評価した。各々10セット仕込み、重合終了後、室温まで放冷してモールドの破損又は割れが1枚もなかった場合を()、それ以外を(x)とした。

・気泡評価：100倍の顕微鏡でプラスチックレンズを観察して、内部に気泡があった場合を(x)、無かった場合を()とした。

・透明度：厚さ9mm、75mmの円形平板を作成し、濃淡画像装置で測定を行い、C輝度で50以下の場合を()、51以上を(x)とした。

【0040】

[実施例1]

(ペンタエリスリトール(3-メルカプトプロピオン酸)エステルの合成)

攪拌機、還流冷却水分分離器、窒素ガスパーズ管、及び温度計を取り付けた1リットル4つ口反応フラスコ内に、ビスペンタエリスリトール4.7重量%、ナトリウム分0.1重量%(金属成分はナトリウムのみ)を含んだ純度95.2%のペンタエリスリトール143.0重量部(1.0mol)、p-トルエンスルホン酸・一水塩4.0重量部、トルエン172.0重量部、3-メルカプトプロピオン酸、440.3重量部(4.15mol)を加え、加熱還流下で副生する水を連続的に系外に抜きながら5時間(内温104~121)反応を行い、室温迄冷却した。系外に抜き出した水量は、理論生成水に対して99.0%であった。反応液を、塩基洗浄、水洗浄を行い、加熱減圧下でトルエン及び微量の水分を除去後、濾過してペンタエリスリトール-3-メルカプトプロピオン酸エステル(以下PEMPと略す)465.0重量部を得た。得られたPEMPのAPHAは10、SHVは、7.81eq/gであった。

【0041】

(プラスチックレンズの製造)

m-キシリレンジイソシアナート87重量部、硬化触媒としてジブチル錫ジクロライド

10

20

30

40

50

0.01重量部、ゼレックUN（酸性リン酸エステル）0.18重量部、バイオソープ583（紫外線吸収剤）0.10重量部を、20にて混合溶解させた。得られたPEMP113重量部を装入混合し、混合均一液とした。この均一液を600Paにて1時間脱泡を行った後、3μmテフロン（登録商標）フィルターにて濾過を行った後、ガラスモールドとテープからなるモールド型へ注入した。このモールド型をオープンへ投入し、10～120まで徐々に昇温し、18時間で重合した。重合終了後、オープンからモールド型を取り出し、離型して樹脂を得た。得られた樹脂を更に120で3時間アニールを行った。得られた樹脂は無色で透明性の高い良好なものであり、屈折率（ n_e ）1.600、アッペ数（ e ）35、離型性評価、気泡評価、透明度を表すC輝度は20であり、に該当した。

10

【0042】

[実施例2]

実施例1で用いたペンタエリスリトールに代えて、ビスペンタエリスリトール4.0重量%、カルシウム分0.02重量%（金属成分はカルシウムのみ）を含んだ純度95.5%のペンタエリスリトールを用いた他は、実施例1と同様にペンタエリスリトール（3-メルカプトプロピオン酸）エステルを合成した。得られたペンタエリスリトール（3-メルカプトプロピオン酸）エステルを用いて、実施例1と同様にプラスチックレンズを製造して評価した。得られたプラスチックレンズの評価結果を表1に示す。

【0043】

[実施例3]

3-メルカプトプロピオン酸の代わりに、チオグリコール酸382.3重量部（4.15mol）を用いたほかは、実施例1と同様な方法でペンタエリスリトールチオグリコール酸エステルを合成した。得られたペンタエリスリトールチオグリコール酸エステルを用いて、実施例1と同様にプラスチックレンズを製造して評価した。得られたプラスチックレンズの評価結果を表1に示す。

20

【0044】

[比較例1]

実施例1で用いたペンタエリスリトールに代えて、ビスペンタエリスリトール1.0重量%、ナトリウム分3.1重量%（金属成分はナトリウムのみ）を含んだ純度95.9%のペンタエリスリトールを用いた他は、実施例1と同様にペンタエリスリトール（3-メルカプトプロピオン酸）エステルを合成した。得られたペンタエリスリトール（3-メルカプトプロピオン酸）エステルを用いて、実施例1と同様にプラスチックレンズを製造して評価した。得られたプラスチックレンズの評価結果を表1に示す。

30

【0045】

[比較例2]

実施例1で用いたペンタエリスリトールに代えて、ビスペンタエリスリトール5.0重量%、ナトリウム分0.2重量%（金属成分はナトリウムのみ）を含んだ純度94.8%のペンタエリスリトールを用いた他は、実施例1と同様にペンタエリスリトール（3-メルカプトプロピオン酸）エステルを合成した。得られたペンタエリスリトール（3-メルカプトプロピオン酸）エステルを用いて、実施例1と同様にプラスチックレンズを製造して評価した。得られたプラスチックレンズの評価結果を表1に示す。

40

【0046】

[比較例3]

実施例1で用いたペンタエリスリトールに代えて、ビスペンタエリスリトール5.0重量%、ナトリウム分3.1重量%（金属成分はナトリウムのみ）を含んだ純度91.9%のペンタエリスリトールを用いた他は、実施例1と同様にペンタエリスリトール（3-メルカプトプロピオン酸）エステルを合成した。得られたペンタエリスリトール（3-メルカプトプロピオン酸）エステルを用いて、実施例1と同様にプラスチックレンズを製造して評価した。得られたプラスチックレンズの評価結果を表1に示す。

【0047】

50

[比較例 4]

実施例 1 で用いたペンタエリスリトールに代えて、ビスペンタエリスリトール 5 . 0 重量%、カルシウム分 3 . 1 重量% (金属成分はカルシウムのみ) を含んだ純度 9 1 . 9 % のペンタエリスリトールを用いた他は、実施例 1 と同様にペンタエリスリトール (3 - メルカプトプロピオン酸) エステルを合成した。得られたペンタエリスリトール (3 - メルカプトプロピオン酸) エステルを用いて、実施例 1 と同様にプラスチックレンズを製造して評価した。得られたプラスチックレンズの評価結果を表 1 に示す。

【 0 0 4 8 】

[比較例 5]

実施例 3 で用いたペンタエリスリトールに代えて、ビスペンタエリスリトール 5 . 0 重量%、カルシウム分 3 . 1 重量% (金属成分はカルシウムのみ) を含んだ純度 9 1 . 9 % のペンタエリスリトールを用いた他は、実施例 3 と同様にペンタエリスリトールチオグリコール酸エステルを合成した。得られたペンタエリスリトールチオグリコール酸エステルを用いて、実施例 1 と同様にプラスチックレンズを製造して評価した。得られたプラスチックレンズの評価結果を表 1 に示す。

【 0 0 4 9 】

【表 1】

	プラスチックレンズの評価				
	屈折率 (n e)	アッベ数 (v e)	離型性	気泡評価	透明性 C 輝度
実施例 1	1. 6 0 0	3 6	○	○	○
実施例 2	1. 6 0 0	3 6	○	○	○
実施例 3	1. 6 1 0	3 5	○	○	○
比較例 1	1. 6 0 0	3 6	○	○	×
比較例 2	1. 6 0 0	3 6	×	×	○
比較例 3	1. 6 0 0	3 6	×	×	×
比較例 4	1. 6 0 0	3 6	×	×	×
比較例 5	1. 6 1 0	3 5	×	×	×

10

20

30

フロントページの続き

F ターム(参考) 4H006 AA02 AC48 BA52 TA04
4H039 CA66 CD10 CD30 CL25
4J034 BA02 CA32 CB05 CC09 HA01 HA07 HB02 HB03 HC01 HC03
HC07 HC12 HC13 HC22 HC24 HC25 HC46 HC52 HC54 HC61
HC64 HC71 HC73 QB08 QC10 RA13