

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3718189号
(P3718189)

(45) 発行日 平成17年11月16日(2005.11.16)

(24) 登録日 平成17年9月9日(2005.9.9)

(51) Int. Cl.⁷

F I

C08G 75/06

C08G 75/06

C08G 75/14

C08G 75/14

G02B 1/04

G02B 1/04

請求項の数 6 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2002-211228 (P2002-211228)	(73) 特許権者	000005887
(22) 出願日	平成14年7月19日(2002.7.19)		三井化学株式会社
(62) 分割の表示	特願平11-350690の分割		東京都港区東新橋一丁目5番2号
原出願日	平成11年12月9日(1999.12.9)	(74) 代理人	100088328
(65) 公開番号	特開2003-119286 (P2003-119286A)		弁理士 金田 暢之
(43) 公開日	平成15年4月23日(2003.4.23)	(74) 代理人	100106297
審査請求日	平成14年7月19日(2002.7.19)		弁理士 伊藤 克博
		(74) 代理人	100106138
			弁理士 石橋 政幸
		(72) 発明者	河戸 伸雄
			福岡県大牟田市浅牟田町30 三井化学株式会社内
		(72) 発明者	森尻 博之
			福岡県大牟田市浅牟田町30 三井化学株式会社内

最終頁に続く

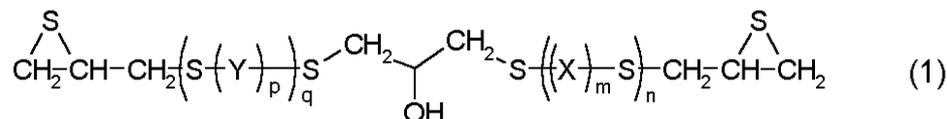
(54) 【発明の名称】 新規エピスルフィド化合物を含む重合性組成物、該重合性組成物よりなる樹脂及びびレンズ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

分子内に1つ以上の水酸基を有する下記式(1)で示されるエピスルフィド化合物を含有する重合性組成物。

【化1】

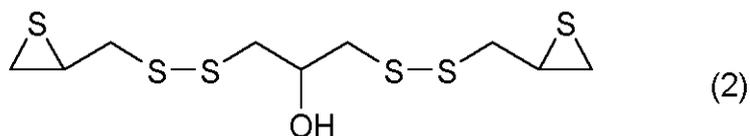


(式中、X、Yは置換又は未置換の直鎖、分岐又は環状の炭素数1～10の炭化水素基、置換又は未置換の1,4-ジチアン基、アリーレン基、アラルキレン基を示す。m、pは0～2の整数を表し、n、qは0～4の整数を表す。)

【請求項2】

式(1)で示されるエピスルフィド化合物が下記式(2)で表される化合物である請求項1記載の重合性組成物。

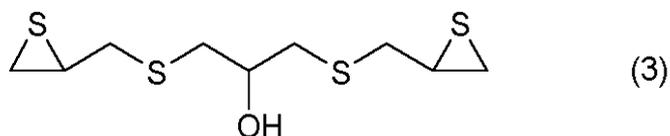
【化2】



【請求項3】

式(1)で示されるエピスルフィド化合物が下記式(3)で表される化合物である請求項1記載の重合性組成物。

【化3】



10

【請求項4】

請求項1～3のいずれかに記載の重合性組成物を、重合して得られるポリスルフィド系樹脂。

【請求項5】

請求項1～3のいずれかに記載の重合性組成物を鋳型内に注入し、次いで重合して得られるプラスチックレンズ。

20

【請求項6】

請求項1～3のいずれかに記載の重合性組成物を、鋳型内に注入し、次いで重合を行うプラスチックレンズの注型重合法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高い屈折率および高い透明性が要求されるプラスチックレンズ、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材料等の樹脂分野に好適に使用される樹脂及びその樹脂の原料となる重合性組成物に関するものであり、特に眼鏡用プラスチックレンズの原料として好適に使用されるエピスルフィド化合物に関する。

30

【0002】

【従来の技術】

プラスチックレンズは、無機レンズに比べ、軽量で割れにくく、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。これらのプラスチックレンズに要求され続けている性能は光学性能としては高屈折率、高アッペ数、物理的性質としては高耐熱性、低比重である。

【0003】

これらの性能の内、高耐熱性、低比重については現在の高屈折率プラスチックレンズでも高いレベルで実現されてきている。現在、これらの目的に広く用いられる樹脂としては、ジエチレングリコールビス(アリルカーボネート)(以下、D.A.Cと称す)をラジカル重合させたものがある。この樹脂は、耐衝撃性に優れていること、軽量であること、染色性に優れていること、切削性および研磨性等の加工性が良好であること等、種々の特長を有している。しかしながら、この樹脂は、屈折率 n_d が1.50前後と低く、レンズの中心厚やコバ厚が厚くなってしまい、より屈折率の高いレンズ用樹脂が望まれていた。

40

【0004】

D.A.C樹脂よりも屈折率を高くしたものとして、樹脂中に硫黄原子を導入した、ポリウレタン樹脂(特開昭63-46213号公報等)や含硫O-(メタ)アクリレート樹脂(特開平1-128966号公報、特開平3-217412号公報、特開平4-161410号公報等)やチオ(メタ)アクリレート樹脂(特開昭63-188660号公報、特

50

開平3 - 59060号公報等)が知られている。ポリチオウレタン樹脂は、高屈折率で耐衝撃性が良好である等、バランスの優れた樹脂である。

【0005】

しかしながら、屈折率とアッペ数に関して屈折率が上昇するほどアッペ数が低くなると言った相反する物性であるため両方を同時に向上させることは非常に困難である。そこで、アッペ数の低下を抑えながら、高屈折率化を行う検討が盛んに行われている。

【0006】

これらの検討の中で最も代表的な提案は、WO - 89 / 10575、特開平9 - 110979号公報及び、特開平9 - 71580号公報及び、特開平9 - 255781号公報及び、特開平11 - 183702号公報及び、特開平11 - 189592号公報及び、特願平11 - 068448公報でエピスルフィド化合物を使用する方法である。

10

【0007】

しかし、上記記載のエピスルフィド化合物を含有する重合性組成物を重合して得られるポリスルフィド系樹脂は、プラスチックレンズにおいて一般的に用いられる方法では染色が困難な場合があり、ファッション性を必要とする眼鏡レンズにおいては眼鏡常用者の要求性能を十分に満足しない場合がある。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は光学物性に優れ、容易に染色可能なポリスルフィド系樹脂の原料であるエピスルフィド化合物を見出すことを目的とするものである。

20

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは前記課題を解決すべく鋭意検討を行ってきた。その結果、分子内に1つの水酸基を持つエピスルフィド化合物を用いることにより、容易に染色可能なポリスルフィド系樹脂が得られることを見出し、本発明に至った。

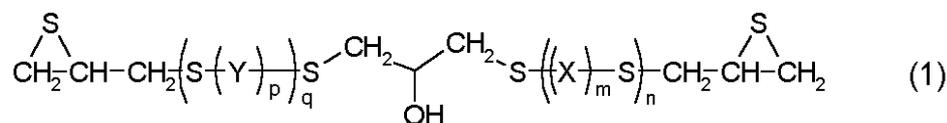
【0010】

即ち、本発明は 1 分子内に1つ以上の水酸基を有する下記式(1)で示されるエピスルフィド化合物及び、

【0011】

【化4】

30



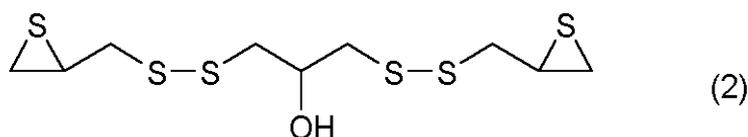
(式中、X、Yは置換又は未置換の直鎖、分岐又は環状の炭素数1～10の炭化水素基、置換又は未置換の1,4-ジチアン基、アリーレン基、アラルキレン基を示す。m、pは0～2の整数を表し、n、qは0～4の整数を表す。)

2 式(1)で示されるエピスルフィド化合物が下記式(2)又は(3)で表される化合物であるエピスルフィド化合物及び、

【0012】

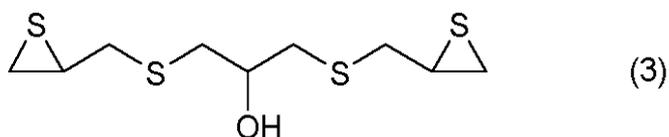
40

【化5】



【0013】

【化6】



【 0 0 1 4 】

3 前記 1 及び 2 の化合物を含有する重合性組成物及び、前記 3 記載の重合性組成物を、重合して得られるポリスルフィド系樹脂、プラスチックレンズ及び、前記 3 記載の重合性組成物を、鋳型内に注入し、次いで重合を行うプラスチックレンズの注型重合法に関するものである。

10

【 0 0 1 5 】

【 発明の実施の形態 】

以下、本発明を詳細に説明する。

【 0 0 1 6 】

本発明において、容易に染色を可能とするポリスルフィド系樹脂の原料として見出されたエピスルフィド化合物は、上記式(1)で表される化合物であり、式中、X、Yで表される炭素数1~10の炭化水素基としては、例えば、メチレン、エチレン、1,2-プロピレン、1,3-プロピレン、1,2-ブチレン、1,3-ブチレン、1,4-ブチレン、1,5-ペンチレン、1,6-ヘキシレン、1,7-ヘプチレン、1,8-オクチレン、1,9-ノニレン、1,10-デシレンなどの直鎖又は分岐のアルキレン及び1,2-シクロヘキシレン、1,3-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキシレンなどの環状アルキレンが挙げられ、更にこれらは水酸基、メルカプト基、カルボニル基、チオカルボニル基などの置換基を有していても良い。

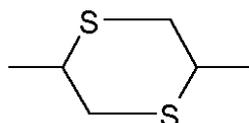
20

【 0 0 1 7 】

1,4-ジチアン基は、下記式で表され、環を構成する炭素原子は更に水酸基等の置換基で置換されていても良い。

【 0 0 1 8 】

【 化 7 】



30

【 0 0 1 9 】

置換又は未置換のアリーレン基としては、フェニレン、ナフチレン基等の未置換アリーレン基、更にこれらに水酸基、メルカプト基、カルボニル基、チオカルボニル基などが置換した置換アリーレン基が挙げられる。

【 0 0 2 0 】

置換又は未置換のアラルキレン基としては、ベンジレン、フェネチレン等の未置換のアラルキレン基、更にこれらに水酸基、メルカプト基、カルボニル基、チオカルボニル基などが置換した置換アラルキレン基が挙げられる。

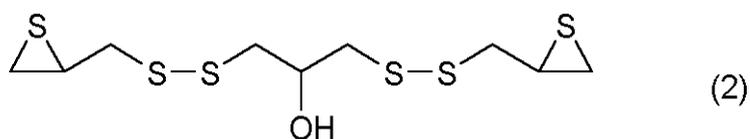
40

【 0 0 2 1 】

最も好ましいエピスルフィド化合物の具体例としては、例えば下記式(2)で表されるビス(-エピチオプロピルジチオ)-2-プロパノール及び下記式(3)で表されるビス(-エピチオプロピルチオ)-2-プロパノールが挙げられる。

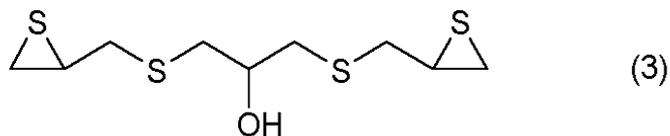
【 0 0 2 2 】

【 化 8 】



【 0 0 2 3 】

【 化 9 】



10

【 0 0 2 4 】

式(2)で表されるビス(- エピチオプロピルジチオ) - 2 - プロパノールの合成法としては以下の方法が挙げられる。

【 0 0 2 5 】

1, 3 - ジクロロ - 2 - プロパノールを出発原料として用い、 Na_2CS_3 によりトリチオカーボネート化を行う。トリチオカーボネート化剤は NaSH と NaOH を反応させて生成する Na_2S と、二硫化炭素を反応させて形成する Na_2CS_3 を用いる。トリチオカーボネート化剤の使用量はハロゲンに対して0.8 ~ 5.0当量であり、好ましくは1.0 ~ 3.0当量である。0.8当量以下では収率が低下し、5.0当量以上では経済的に不利になる場合がある。反応温度は0 ~ 150 であり、好ましくは20 ~ 120 である。使用する反応溶媒はメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、ノナノール、デカノール、ウンデカノール、ドデカノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコールなどのアルコール類または水またはDMFが好ましく用いられる。好ましくはDMF、水、メタノールである。これらは単独で用いても、2種類以上混合してもよい。

20

【 0 0 2 6 】

次いで酸で加水分解を行うことで、1, 3 - ジメルカプト - 2 - プロパノールが得られる。

30

【 0 0 2 7 】

加水分解に用いられる酸としては、塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、硫酸、硝酸、リン酸などの無機酸及び、ギ酸、酢酸、プロピオン酸などの有機酸が挙げられる。好ましくは無機酸であり、より好ましくは塩酸、硫酸である。酸の使用量は先に使用した Na_2CS_3 に対して0.8 ~ 3.0当量が好ましく、1.0 ~ 2.0当量の範囲がより好ましい。反応温度は0 ~ 90 であり、好ましくは20 ~ 50 の範囲である。反応溶媒はトリチオカーボネート化反応で使用した溶媒をそのまま用いたほうが効率的である。また、1, 3 - ジメルカプト - 2 - プロパノールを蒸留して精製することは何ら差し支えない。

【 0 0 2 8 】

上記の製法で合成した1, 3 - ジメルカプト - 2 - プロパノールをハロゲン化剤と反応させることにより水酸基をハロゲン化する。次いで、塩基と反応させることにより、3 - メルカプト - 1, 2 - プロピレンスルフィドが得られる。

40

【 0 0 2 9 】

ここで用いられるハロゲン化剤としては、塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸などのハロゲン化水素酸または三塩化リン、三臭化リン、塩化スルフリル、塩化チオニルなどが好ましい。ハロゲン化剤の使用量は水酸基に対して0.5 ~ 20.0当量であり、好ましくは0.8 ~ 5.0当量である。反応温度は-30 ~ 100 であり、好ましくは-20 ~ 50 である。用いられる反応溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、ナフタリン、テトラリン、ピフェニルな

50

どの芳香族炭化水素化合物または塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、塩化エチレン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、ペンタクロロエタン、ヘキサクロロエタン、ジクロロエチレン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、ジクロロプロパン、トリクロロプロパン、塩化イソプロピル、塩化ブチル、塩化ヘキシル、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、クロロトルエン、クロロナフタリンなどのハロゲン化炭化水素化合物またはエチルエーテル、ジクロロエチルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、ヘキシルエーテル、メチルフェニルエーテル、エチルフェニルエーテル、ブチルフェニルエーテル、ジオキサン、トリオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル類またはアセトン、メチルアセトン、エチルメチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルヘキシルケトン、ジエチルケトン、エチルブチルケトン、ジプロピルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類または酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸ペンチル、酢酸ヘキシル、酢酸オクチル、酢酸シクロヘキシル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ブチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸ベンジルなどのエステル類などであり、これらは単独で用いても、2種類以上混合してもよい。

10

【0030】

閉環反応で用いられる塩基は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素アンモニウム、アンモニア水などが挙げられ、好ましくは炭酸水素系塩基である。塩基の使用量は先に使用したハロゲン化剤に対して1.0~3.0当量が好ましく、1.1~2.0当量の範囲がより好ましい。反応温度は0~90であり、好ましくは5~50の範囲である。反応溶媒はハロゲン化反応で使用した溶媒と水を混合して用いるのが好ましい。また、3-メルカプト-1,2-プロピレンスルフィドを蒸留して精製することは何ら差し支えない。

20

【0031】

上記の製法で合成した1,3-ジメルカプト-2-プロパノールと3-メルカプト-1,2-プロピレンスルフィドを、酸化剤により酸化することで、ビス(-エピチオプロピルジチオ) -2-プロパノールが得られる。

【0032】

ここで用いられる酸化剤は、塩素、臭素、ヨウ素、ヨウ化カリウムを混合したヨウ素、次亜塩素酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素水、有機過酸類などが挙げられる。酸化剤の使用量は3-メルカプト-1,2-プロピレンスルフィドに対して1.0~5.0当量であり、好ましくは1.0~2.0当量である。反応温度は-50~100の範囲で通常行われるが、好ましくは-20~50である。用いられる反応溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、ナフタリン、テトラリン、ピフェニルなどの芳香族炭化水素化合物または塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、塩化エチレン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、ペンタクロロエタン、ヘキサクロロエタン、ジクロロエチレン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、ジクロロプロパン、トリクロロプロパン、塩化イソプロピル、塩化ブチル、塩化ヘキシル、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、クロロトルエン、クロロナフタリンなどのハロゲン化炭化水素化合物またはメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、ノナノール、デカノール、ウンデカノール、ドデカノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコールなどのアルコール類またはエチルエーテル、ジクロロエチルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、ヘキシルエーテル、メチルフェニルエーテル、エチルフェニルエーテル、ブチルフェニルエーテル、ジオキサン、トリオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル類またはアセトン、メチルアセトン、エチルメチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルヘキシルケトン、ジエチルケトン、エチルブ

30

40

50

チルケトン、ジプロピルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類または酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸ペンチル、酢酸ヘキシル、酢酸オクチル、酢酸シクロヘキシル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ブチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸ベンジルなどのエステル類及び水などであり、通常酸化剤に対して不活性な溶媒が選択される。これらは単独で用いても、2種類以上混合してもよい。

【0033】

式(3)で表されるビス(- エピチオプロピルチオ) - 2 - プロパノールの合成法としては以下の方法が挙げられる。

【0034】

上記の製法で合成した1, 3 - ジメルカプト - 2 - プロパノールに対し、塩基の存在下、エピハロヒドリンを反応させるとハロゲン化アルコールが得られる。次いで塩基を用いて脱ハロゲン化を行うことで、エポキシ化合物が得られる。更にチア化剤を用いて反応させることにより、ビス(- エピチオプロピルチオ) - 2 - プロパノールが得られる。

【0035】

エピハロヒドリン類としては、エピクロロヒドリン、エピブロモヒドリンなどが好ましい。エピハロヒドリン類の使用量はメルカプト基に対して0.5 ~ 2.0当量であり、好ましくは0.9 ~ 1.2当量である。塩基としては、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジメチルヘキシルアミン、ジエチルアニリン、ピリジン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素アンモニウム、ナトリウムメチラート、t - ブトキシカリウム、燐酸一水素二ナトリウム、酢酸ナトリウムなどの有機・無機塩基類が挙げられる。好ましくは無機塩基類で、より好ましくは水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、炭酸カリウムである。塩基の使用量は1, 3 - ジメルカプト - 2 - プロパノールに対して0.1 ~ 10.0質量%の範囲で用いられ、好ましくは、0.3 ~ 5.0質量%の範囲で用いられる。反応温度は-20 ~ 50 °Cであり、好ましくは0 ~ 25 °Cである。反応溶媒は使用しなくても構わないが、使用する場合はベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、ナフタリン、テトラリン、ビフェニルなどの芳香族炭化水素化合物または塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、塩化エチレン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、ペンタクロロエタン、ヘキサクロロエタン、ジクロロエチレン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、ジクロロプロパン、トリクロロプロパン、塩化イソプロピル、塩化ブチル、塩化ヘキシル、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、クロロトルエン、クロロナフタリンなどのハロゲン化炭化水素化合物またはメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、ノナノール、デカノール、ウンデカノール、ドデカノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコールなどのアルコール類または水が好ましく用いられる。通常、反応試剤に不活性な溶媒が選択される。これらは単独で用いても、2種類以上混合してもよい。

【0036】

引き続き、この反応マスに以下の塩基類を反応させることで、ビス(- エピチオプロピルチオ) - 2 - プロパノールが得られる。塩基としては、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジメチルヘキシルアミン、ジエチルアニリン、ピリジン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、ナトリウムメチラート、t - ブトキシカリウム、燐酸一水素二ナトリウム、酢酸ナトリウムなどの有機・無機塩基類が挙げられる。好ましくは無機塩基類で、より好ましくは水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、炭酸カリウムである。塩基の使用量は先に使用したエピハロヒドリン類に対して1.0 ~ 10.0当量の範囲で用いられ、好ましくは、2.0 ~ 5.0当量で用いられる。反応温度は-10 ~ 60 °Cの範囲であり、好ましくは5 ~ 40 °Cである。通常は、この

10

20

30

40

50

ような2段法によってエポキシ化合物を合成するが、1,3-ジメルカプト-2-プロパノールに後で加えられるエピハロヒドリン類に対して当量以上の有機・無機塩基類を加え、ついでエピハロヒドリン類を加える1段法でも合成可能である。反応終了後、反応マスを希酸で洗浄することは、取り出し時の分液性、エポキシ体の収率を上げる上で、好ましい方法である。

【0037】

次いで行われるエピスルフィド化のチア化剤としては、チオシアン酸ナトリウム、チオシアン酸カリウム、チオシアン酸アンモニウム、チオシアン酸カルシウム、チオシアン酸鉛、チオ尿素、トリフェニルホスフィンスルフィド、3-メチルベンゾチアゾール-2-チオンなどが挙げられ、好ましくはチオシアン酸塩、チオ尿素などである。チア化剤の使用量はエポキシ基に対して0.5~5.0当量であり、好ましくは0.8~3.0当量である。0.5当量以下では収率が低下し、5.0当量以上では経済的に不利になる場合がある。反応温度はチア化剤の種類によって大きく異なるため特に限定はできないが、チオ尿素を使用する場合は10~40℃が好ましく、チオシアン酸塩を使用する場合は20~60℃が好ましい。本発明に関わるエピスルフィド化合物またはそれを含む樹脂組成物を合成する場合、通常、エポキシ化合物の合成時と同様な反応溶媒が使用される。反応溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、ナフタリン、テトラリン、ピフェニルなどの芳香族炭化水素化合物または塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、塩化エチレン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、ペンタクロロエタン、ヘキサクロロエタン、ジクロロエチレン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、ジクロロプロパン、トリクロロプロパン、塩化イソプロピル、塩化ブチル、塩化ヘキシル、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、クロロトルエン、クロロナフタリンなどのハロゲン化炭化水素化合物またはメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、ノナノール、デカノール、ウンデカノール、ドデカノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコールなどのアルコール類または酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸ペンチル、酢酸ヘキシル、酢酸オクチル、酢酸シクロヘキシル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ブチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸ベンジルなどのエステル類が好ましく用いられる。これらは単独で用いても、2種類以上混合してもよい。

【0038】

チオ尿素を使用してエピスルフィド化反応を行う場合、触媒及び自己重合の抑制剤として、反応系内に無機酸類及び有機酸類及びその無水物を添加することで、反応成績を向上させることができる。具体的には、塩酸、硫酸、発煙硫酸、硝酸、リン酸、炭酸、青酸などの無機酸、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸などの単官能有機酸及びその誘導体としてのクロロ酢酸、クロロプロピオン酸などの誘導体化有機酸、その他、チオ酢酸、シュウ酸、酒石酸、コハク酸、フマル酸、マレイン酸、乳酸、安息香酸、クエン酸などの有機酸及びその誘導体化有機酸、また、有機酸についてはその無水物、五酸化リン、シリカゲル、酸性アルミナなどが挙げられる。これらの酸類は、通常反応液総重量に対して、0.001~10.0質量%程度であるが、これら酸類をそのまま反応溶媒として使用することも可能である。またこれらの酸類は、得られたエポキシ化合物を取り出す際及び製品としての安定性を向上させる目的で、洗浄剤もしくは安定剤としても使用できる。洗浄剤として用いる場合は、pH6以下の水溶液として反応液の洗浄を行えば、効果が得られ、pH3以下ではその効果が大きい場合が多い。安定剤として用いる場合は、製品総重量に対して0.001~10.0質量%の範囲で加えられ、好ましくは0.01~1.0質量%の範囲で加えられる。

【0039】

本発明に関わるエピスルフィド化合物を含む重合性組成物とは、分子内に1つ以上の水酸基と1つ以上のエピチオ基を有するエピスルフィド化合物を少なくとも1種類含有する組

10

20

30

40

50

成物である。これらの組成物には、これら化合物の2量体、3量体、4量体などのポリスルフィドオリゴマー類、重合抑制剤として添加した無機酸類及び有機酸類、溶媒その他副生物等の有機化合物、無機化合物も問題にならない範囲に含まれる。

【0040】

本発明に関わるエピスルフィド化合物を含む重合性組成物は、主に得られる樹脂の屈折率等の光学物性の調節や耐衝撃性、比重等の諸物性を調節するためや、モノマーの粘度、その他の取扱い性を調整するためなど、樹脂の改良をする目的で、樹脂改質剤を加えることができる。

【0041】

樹脂の改質剤としては、本発明に関わるエピスルフィド化合物以外のエピスルフィド化合物類、エポキシ樹脂、チオール化合物、メルカプト有機酸類、有機酸類及び無水物類、アミノ酸及びメルカプトアミン類、アミン類、(メタ)アクリレート類等を含むオレフィン類が挙げられる。

【0042】

樹脂改質剤として添加を可能とするアミン化合物の好ましいものの具体例としては、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、イソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、*sec*-ブチルアミン、*tert*-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、ミリスチルアミン、3-ペンチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、1,2-ジメチルヘキシルアミン、アリルアミン、アミノメチルピシクロヘプタン、シクロペンチルアミン、シクロヘキシルアミン、2,3-ジメチルシクロヘキシルアミン、アミノメチルシクロヘキサン、アニリン、ベンジルアミン、フェネチルアミン、2,3-、あるいは4-メチルベンジルアミン、*o*-、*m*-、あるいは*p*-メチルアニリン、*o*-、*m*-、あるいは*p*-エチルアニリン、アミノモルホリン、ナフチルアミン、フルフリルアミン、*p*-アミノジフェニルメタン、トルイジン、アミノピリジン、アミノフェノール、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、メトキシエチルアミン、2-(2-アミノエトキシ)エタノール、3-エトキシプロピルアミン、3-プロポキシプロピルアミン、3-ブトキシプロピルアミン、3-イソプロポキシプロピルアミン、3-イソブトキシプロピルアミン、2,2-ジエトキシエチルアミン等の単官能1級アミン化合物、エチレンジアミン、1,2-、あるいは1,3-ジアミノプロパン、1,2-、1,3-、あるいは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、1,10-ジアミノデカン、1,2-、1,3-、あるいは1,4-ジアミノシクロヘキサン、*o*-、*m*-あるいは*p*-ジアミノベンゼン、3,4-あるいは4,4'-ジアミノベンゾフェノン、3,4-あるいは4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、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スルフィド、3,3'-、あるいは4,4'-ジアミノジフェニルスルフォン、2,7-ジアミノフルオレン、1,5-、1,8-、あるいは2,3-ジアミノナフタレン、2,3-、2,6-、あるいは3,4-ジアミノピリジン、2,4-、あるいは2,6-ジアミノトルエン、*m*-、あるいは*p*-キシレンジアミン、イソホロンジアミン、ジアミノメチルピシクロヘプタン、1,3-、あるいは1,4-ジアミノメチルシクロヘキサン、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*-アミノエチルモルホリン、*N*-アミノプロピルモルホリン等の1級ポリアミン化合物、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、ジオクチルアミン、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、*N*-メチルアリルアミン、ピペリジン、ピロリジン、ジフェニルアミン、*N*-メチルアミン、*N*-エチルアミン、ジベンジルアミン、*N*-メチルベンジルアミン、*N*-エチルベンジルアミン、ジシクロヘキシルアミン、*N*-メチルアニリン、*N*-エチルアニリン、ジナフチルアミン、1-メチルピペラジン、モルホリ

10

20

30

40

50

ン等の単官能2級アミン化合物、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, 5 - ジアミノペンタン、N, N' - ジエチル - 1, 6 - ジアミノヘキサン、N, N' - ジエチル - 1, 7 - ジアミノヘプタン、ピペラジン、2 - メチルピペラジン、2, 5 - ジメチルピペラジン、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級ポリアミン化合物等を挙げることができるが、これらの例示化合物のみに限定されるものではない。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。これら例示化合物の内、より好ましいものは、ベンジルアミン、ピペラジン類である。

【0043】

また、樹脂改質剤として添加を可能とするエポキシ樹脂の好ましいものの具体例としては、ビスフェノールAグリシジルエーテル等の多価フェノール化合物とエピハロヒドリン化合物との縮合反応により得られるフェノール系エポキシ化合物、水添ビスフェノールAグリシジルエーテル等の多価アルコール化合物とエピハロヒドリン化合物との縮合により得られるアルコール系エポキシ化合物、3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチル - 3', 4' - エポキシシクロヘキサンカルボキシレートや1, 2 - ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル等の多価有機酸化合物とエピハロヒドリン化合物との縮合により得られるグリシジルエステル系エポキシ化合物、一級及び二級ジアミン化合物とエピハロヒドリン化合物との縮合により得られるアミン系エポキシ化合物等その他、ビニルシクロヘキセンジエポキシド等脂肪族多価エポキシ化合物等を挙げることができるが、これらの例示化合物のみに限定されるものではない。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。

【0044】

また、チオール化合物の好ましいものの具体例としてはメチルメルカプトタン、エチルメルカプトタン、1, 2 - エタンジチオール、1, 2 - プロパンジチオール、1, 3 - プロパンジチオール、2, 2 - プロパンジチオール、1, 4 - ブタンジチオール、1, 2, 3 - トリメルカプトプロパン、テトラキス(メルカプトメチル)メタン、1, 2 - ジメルカプトシクロヘキサン、ビス(2 - メルカプトエチル)スルフィド、2, 3 - ジメルカプト - 1 - プロパノール、エチレングリコールビス(3 - メルカプトプロピオネート)、ジエチレングリコールビス(3 - メルカプトプロピオネート)、ジエチレングリコールビス(2 - メルカプトグリコレート)、ペンタエリスリトールテトラキス(2 - メルカプトチオグリコレート)、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)、トリメチロールプロパントリス(2 - メルカプトチオグリコレート)、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)、1, 1, 1 - トリメチルメルカプトエタン、1, 1, 1 - トリメチルメルカプトプロパン、2, 5 - ジメルカプトメチルチオファン、4 - メルカプトメチル - 1, 8 - ジメルカプト - 3, 6 - ジチアオクタン、2, 5 - ジメルカプトメチル - 1, 4 - ジチアン、2, 5 - ビス{(2 - メルカプトエチル)チオメチル} - 1, 4 - ジチアン、1, 3 - シクロヘキサンジチオール、1, 4 - シクロヘキサンジチオール、4, 8 - ジメルカプトメチル - 1, 11 - ジメルカプト - 3, 6, 9 - トリチアウンデカン、4, 7 - ジメルカプトメチル - 1, 11 - ジメルカプト - 3, 6, 9 - トリチアウンデカン、5, 7 - ジメルカプトメチル - 1, 11 - ジメルカプト - 3, 6, 9 - トリチアウンデカン等の脂肪族チオール、及び、

ベンジルメルカプタン、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、1, 2 - ビス(メルカプトメチル)ベンゼン、1, 3 - ビス(メルカプトメチル)ベンゼン、1, 4 - ビス(メルカプトメチル)ベンゼン、2, 2' - ジメルカプトビフェニル、4, 4' - ジメルカプトビフェニル、ビス(4 - メルカプトフェニル)メタン、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)スルホン、2, 2 - ビス(4 - メルカプトフェニル)プロパン、1, 2, 3 - トリメルカプトベンゼン、1, 2, 4 - トリメルカプトベンゼン、1, 2, 5 - トリメルカプトベンゼン等の芳香族チオールが挙げられるが、これらの例示化合物のみに限定されるものではない。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。

10

【0045】

メルカプト有機酸化合物の好ましいものの具体例としては、チオグリコール酸、3 - メルカプトプロピオン酸、チオ酢酸、チオ乳酸、チオリンゴ酸、チオサリチル酸等が挙げられるが、これら例示化合物のみに限定されるものではない。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。

【0046】

有機酸及びその無水物の好ましいものの具体例としては、チオジグリコール酸、チオジプロピオン酸、ジチオジプロピオン酸、無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルノルボルネン酸無水物、メチルナルボルナン酸無水物、無水マレイン酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸等が挙げられるが、これらの例示化合物のみに限定されるものではない。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。

20

【0047】

オレフィン類の好ましいものの具体例としては、ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、ブトキシエチルアクリレート、ブトキシメチルメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、2 - ヒドロキシエチルアクリレート、2 - ヒドロキシメチルメタクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、フェノキシエチルアクリレート、フェノキシエチルメタクリレート、フェニルメタクリレート、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、テトラエチレングリコールジアクリレート、テトラ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、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、エチレングリコールビスグリシジルアクリレート、エチレングリコールビスグリシジルメタクリレート、ビスフェノールAジアクリレート、ビスフェノールAジメタクリレート、2, 2 - ビス(4 - アクロキシエトキシフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - メタクロキシエトキシフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - アクロキシジエトキシフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - メタクロキシジエトキシフェニル)プロパン、ビスフェノールFジアクリレート、ビスフェノールFジメタクリレート、1, 1 - ビス(4 - アクロキシエトキシフェニル)メタン、1, 1 - ビス(4 - メタクロキシエトキシフェニル)メタン、1, 1 - ビス(4 - アクロキシジエトキシフェニル)メタン、1, 1 - ビス(4 - メタクロキシジエトキシフェニル)メタン、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート、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、グリセロールジアクリレート、グリセロールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、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、メチルチオアクリレート、メチルチオメタクリレート、フェニルチオアクリレート、ベンジルチオメタクリレート、キシリレンジチオールジアクリレート、キシリレンジチオールジメタクリレート、メルカプトエチルスルフィドジアクリレート、メルカプトエチルスルフィドジメタクリレート等の(メタ)アクリレート化合物、アリルグ

30

40

50

リシジルエーテル、ジアリルフタレート、ジアリルテレフタレート、ジアリルイソフタレート、ジアリルカーボネート、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、スチレン、クロロスチレン、メチルスチレン、プロモスチレン、ジプロモスチレン、ジビニルベンゼン、3,9-ジビニルスピロビ(m-ジオキサン)等のビニル化合物、ジイソプロペニルベンゼン等が挙げられるが、これらの例示化合物のみに限定されるものではない。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。

【0048】

これら、数種の樹脂改質剤はいずれも単独種でも2種類以上を混合して使用しても良い。

【0049】

本発明の重合性組成物は、硬化触媒の存在下あるいは不存在下に、加熱あるいは常温放置により重合がなされ、樹脂を製造することができる。ただし、硬化触媒不存在下では重合が良好に進行せず重合不良となるまたは重合しない場合がある。本発明に用いる硬化触媒としては本発明の樹脂改質剤以外のアミン類、ホスフィン類、ルイス酸類、ラジカル重合触媒類、カチオン重合触媒類等が通常用いられる。

【0050】

硬化触媒の好ましいものの具体例としては、トリエチルアミン、トリn-ブチルアミン、トリn-ヘキシルアミン、N,N-ジイソプロピルエチルアミン、トリエチレンジアミン、トリフェニルアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン、N,N-ジブチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N,N-ジメチルベンジルアミン、N,N-ジエチルベンジルアミン、トリベンジルアミン、N-メチルジベンジルアミン、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン、N,N-ジエチルシクロヘキシルアミン、N,N-ジメチルブチルアミン、N-メチルジシクロヘキシルアミン、N-メチルモルホリン、N-イソプロピルモルホリン、ピリジン、キノリン、N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジエチルアニリン、
、
、あるいは
-ピコリン、2,2'-ビピリジル、1,4-ジメチルピペラジン、ジシアンジアミド、テトラメチルエチレンジアミン、ヘキサメチレンテトラミン、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)-7-ウンデセン、2,4,6-トリス(N,N-ジメチルアミノメチル)フェノール等の脂肪族及び芳香族3級アミン類、その他、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリn-プロピルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリn-ブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリベンジルホスフィン、1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン、1,2-ビス(ジメチルホスフィノ)エタン等のホスフィン類、ジメチル錫ジクロライド、ジブチル錫ジクロライド、ジブチル錫ジラウレート、テトラクロロ錫、ジブチル錫オキサイド、塩化亜鉛、アセチルアセトン亜鉛、塩化アルミ、フッ化アルミ、トリフェニルアルミ、テトラクロロチタン、酢酸カルシウム等のルイス酸、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(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、n-ブチル-4,4'-ビス(t-ブチルパーオキシ)バレレート、t-ブチルパーオキシベンゾエート等のラジカル重合触媒、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロリン酸、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロ砒酸、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモン、トリフェニルスルフォニウムテトラフルオロ硼酸、トリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロリン酸、トリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロ砒酸等のカチオン重合触媒が挙げられるが、これら例示化合物のみに限定されるものではない。

【0051】

これら硬化触媒は単独でも2種以上を混合して用いても良い。

【0052】

硬化触媒の添加量は、式(1)で示されるエピスルフィド化合物を含有する組成物の総重量に対して0.001~10.0質量%の範囲で用いられ、好ましくは0.01~1.0質量%の範囲で使用される。硬化触媒の添加量が0.001質量%未満であるとその効果が小さいため重合不良の原因となる場合がある。一方、10.0質量%を越えてもできる

10

20

30

40

50

が、ポットライフが短くなったり、透明性、光学物性、又は耐候性が低下するなどの不都合が生じてくる場合がある。

【0053】

本発明の樹脂を得るための重合法、重合条件等は、用いる硬化触媒等の種類や量、単量体の種類や割合によって、一概に限定することはできないが、代表的な重合方法としては、たとえば注型重合が挙げられる。即ち、ガスカートまたはテープ等で保持された成型モールド間に、本発明の減圧処理された重合性組成物を注入する。ここで重合性組成物には必要に応じて硬化触媒および樹脂改質剤を混合しておいてもよい。次いで、オープン中や水中など加熱可能装置内で加熱することにより硬化させ、樹脂を取り出すことができる。

【0054】

成型モールドに注入された本発明の重合性組成物の加熱重合条件は、本発明の上記式(1)で示される化合物、及び樹脂改質剤の種類、硬化触媒の種類、成型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できないが、およそ-50~200の温度で0.1~100時間かけて行われる。

【0055】

場合によっては、10 から150 の温度範囲で保持するかまたは徐々に昇温し、1~80時間で重合させれば好ましい結果を与えることがある。

【0056】

更には、本発明の重合性組成物は、紫外線等の照射により重合時間の短縮を図ることも可能である。この際には、ラジカル重合触媒等の硬化触媒等を添加しても良い。

【0057】

本発明の樹脂の成形の際には、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、本発明以外の着色防止剤、染料、充填剤、内部及びまたは外部離型剤、内部及びまたは外部密着性改善剤、更なる染色性向上剤として水酸基を有した化合物などの種々の物質を添加してもよい。

【0058】

また、取り出した樹脂成形体については、必要に応じて、アニール等の処理を行ってもよい。更に、本発明の樹脂は、注型重合時の成型モールドを変えることにより種々の形態の成形体として得ることができ、眼鏡レンズ、カメラレンズ、発光ダイオード(LED)等の光学材料、透明樹脂としての各種の用途に使用することができる。中でも、眼鏡レンズ、カメラレンズ等の光学材料として好適である。

【0059】

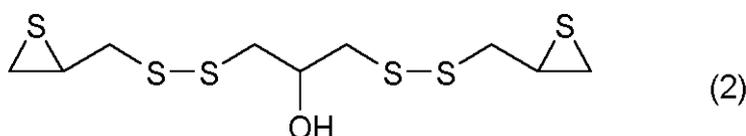
さらに、本発明の光学材料を用いたレンズでは、必要に応じ、反射防止、高硬度付与、耐摩耗性向上、耐薬品性向上、防曇性付与、あるいは、ファッション性付与等の改良を行うため、表面研磨、帯電防止処理、ハードコート処理、無反射コート処理、染色処理等の物理的あるいは化学的処理を施すことができる。

【0060】

以下、実施例により本発明を説明する。実施例及び比較例については、下記式(2)で示されるビス(エピチオプロピルジチオ)-2-プロパノール(以下、化合物Aと略す)、下記式(3)で示されるビス(エピチオプロピルチオ)-2-プロパノール(以下、化合物Bと略す)に基づく結果を記した。

【0061】

【化10】



【0062】

【化11】

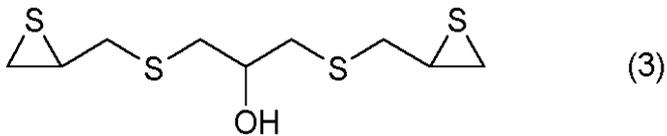
10

20

30

40

50



【0063】

実施例 1

(化合物 A の合成)

攪拌棒、温度計を備えた反応フラスコに、70% NaSH 320 g と DMF 500 ml を加えた。内温を 35 で保ちながら攪拌したところに、滴下ポートで 49% NaOH 340 g を 2 時間で滴下し、30 分間熟成した。熟成後、内温を 35 で保ちながら、滴下ポートで二硫化炭素 320 g を 2 時間で滴下し、1 時間熟成した。熟成後、内温を 65 で保ちながら、滴下ポートで 1,3-ジクロロ-2-プロパノール 258 g (2.0 mol) を 4 時間で滴下し、2 時間熟成した。反応終了後、35% 塩酸 650 g を加え、1 時間攪拌した。加水分解後、トルエン 600 ml と水 1200 ml を加えて、静置後下層の水層を廃棄した。得られた有機層を純水で洗浄した後、溶媒を留去し、残った残渣を蒸留することで、純度 97% の 1,3-ジメルカプト-2-プロパノール (純換収率 81%) が得られた。

10

【0064】

攪拌棒、温度計を備えた反応フラスコに、1,3-ジメルカプト-2-プロパノール 100 g (0.80 mol) と塩化メチレン 450 ml を加えた。内温を 0 で保ちながら攪拌したところに、滴下ポートで三臭化リン 73 g (0.27 mol) を 1 時間で滴下し、1 時間熟成した。熟成後炭酸水素ナトリウム 134.4 g (1.60 mol)、水 100 ml を装入し有機層をアルカリ洗した。続いて 36% 塩酸で中和後、有機層の溶媒を留去した。得られた残存物を蒸留することで、純度 96 質量% の 3-メルカプト-1,2-プロピレンスルフィド (純換収率 59%) が得られた。

20

【0065】

攪拌棒、温度計を備えた反応フラスコに、1,3-ジメルカプト-2-プロパノール 32 g (97 質量%、0.25 mol)、3-メルカプト-1,2-プロピレンスルフィド 27.7 g (96 質量%、0.25 mol)、トルエン 250 ml、メタノール 250 ml、ヨウ化カリウム 84 g (0.50 mol) を加えた。内温を -20 で保ちながら攪拌したところに、ヨウ素固体 127 g (0.50 mol) を 1 時間で分割装入し、2 時間熟成した。反応終了後、トルエン 250 ml を追加して、有機層を取り出し濾過後、食塩水、1% 硫酸水、食塩水で洗浄を行った。得られた有機層を無水硫酸マグネシウムで脱水後濾過し、得られた濾液の溶媒を留去した。得られた残存物をシリカゲルクロマトグラフィーにて精製することで、化合物 A (純換収率 32%) が得られた。

30

【0066】

この同定分析結果は以下の通りである。

(MS) $M/z = 332 (M^+)$ (IR) 3300 cm^{-1} (水酸基)、 614 cm^{-1} (エピチオ基)

40

(元素分析結果)

【0067】

【表 1】

	実測値	計算値
C	32.3	32.5
H	5.0	4.9
O	4.9	4.8
S	58.0	57.8

【0068】

実施例 2

(化合物 B の合成)

攪拌棒、温度計を備えた反応フラスコに、1,3-ジメルカプト-2-プロパノール 64 g (0.50 mol)、49%苛性ソーダ 2 g、メタノール 150 ml を加えた。内温を 5 ~ 10 で保ちながら攪拌したところに、滴下ロートでエピクロロヒドリン 94 g (1.02 mol) を 3 時間で滴下し、2 時間熟成した。次いで内温を 5 ~ 10 で保ちながら攪拌したところに、滴下ロートで 49% 苛性ソーダ 163 g (2.00 mol) を 3 時間で滴下し、トルエン 250 ml を加えて 5 ~ 15 で 3 時間熟成した。反応終了後、トルエン 500 ml を追加し、有機層を取り出し、食塩水で洗浄を行った。得られた有機層を 1% 硫酸水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで脱水後濾過し、得られた濾液の溶媒を留去した。シリカゲルクロマトグラフィーにて精製することで、ビス(- エポキシプロピルチオ) - 2 - プロパノールが得られた。(純換収率 76%)

【0069】

攪拌棒、温度計を備えた反応フラスコに、ビス(- エポキシプロピルチオ) - 2 - プロパノール 71 g (0.30 mol)、チオ尿素 80 g、酢酸 2 g、トルエン 350 ml、メタノール 350 ml を加えて、20 ~ 25 で 6 時間反応させた。反応終了後、トルエン 350 ml を追加し、食塩水で洗浄を行った。得られた有機層を無水硫酸マグネシウムで脱水後濾過し、得られた濾液の溶媒を留去した。シリカゲルクロマトグラフィーにて精製することで、化合物 B が得られた。(純換収率 36%)

【0070】

この同定分析結果は以下の通りである。

(MS) $M/z = 268 (M^+)$ (IR) 3300 cm^{-1} (水酸基)、 614 cm^{-1} (エピチオ基)

(元素分析結果)

【0071】

【表 2】

	実測値	計算値
C	40.1	40.3
H	6.1	6.0
O	6.0	6.0
S	48.0	47.8

【0072】

実施例 3

実施例 1 で得られた化合物 A 20 g に、硬化触媒として N,N-ジシクロヘキシルメチルアミン 0.02 g と N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン 0.008 g を添加して攪拌した。この混合溶液を 9 mm 平板状の成型モールドに注入し、30 から 120 まで徐々に昇温し、24 時間で重合が終了した。冷却後離型して、プラスチックレンズを得た。得られたレンズは透明性に優れ、外観に問題はなかった。

【0073】

実施例4

純水1リットルに、染色剤として三池染料(株)社製眼鏡レンズ用分散染料「MLP-Blue」1.5g、「MLP-Yellow」2.0g、「MLP-Red」1.5gを添加し、染料分散液を調製した。これを90℃に加熱し、実施例3で得られたプラスチックレンズを5分間浸漬することにより、染色を行った。染色後のレンズの分光分析を行った結果、波長430nm、530nm、570nm、640nmにおける透過率は、染色前と比べてそれぞれ27%、26%、29%、12%減少し、良好に染色されていた。

【0074】

実施例5

実施例2で得られた化合物B20gを実施例3と同様な処方でレンズ化した。得られたレンズは透明性に優れ、外観に問題はなかった。得られたプラスチックレンズを実施例4と同様な処方で染色した。染色後のレンズの分光分析を行った結果、波長430nm、530nm、570nm、640nmにおける透過率は、染色前と比べてそれぞれ22%、20%、22%、17%減少し、良好に染色されていた。

【0075】

比較例1

特開平9-71580号公報に記載の方法によって得られたビス(4-エピチオプロピル)スルフィド20gを実施例3と同様な処方でレンズ化した。得られたプラスチックレンズを実施例4と同様な処方で染色した。染色後のレンズの分光分析を行った結果、波長430nm、530nm、570nm、640nmにおける透過率は、染色前と比べてそれぞれ4%、2%、3%、1%減少するにとどまり、染色できないことがわかった。

【0076】

以上の結果を表-1に示す。

【0077】

【表3】

表-1

	屈折率Nd	アッペ数nd	染色性	透明性
実施例4	1.73	32	○	○
実施例5	1.68	35	○	○
比較例1	1.70	37	×	○

【0078】

上記表-1において、屈折率及びアッペ数はプルフリッヒ屈折計を用いて20℃で測定した値であり、染色性は透過率が染色前と比較して10%以上減少したものを○、それ未満を×、透明性はスライドプロジェクターで成形物に光を当て、目視により観察したが、いずれも良好(○)であった。

【0079】

【発明の効果】

本発明により、光学物性に優れ、非常に高い屈折率を有するエピスルフィド樹脂を容易に染色することができ、プラスチックレンズ、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材料等の樹脂分野、特にファッション性が重視されるメガネレンズの分野に貢献する。

フロントページの続き

- (72)発明者 島川 千年
福岡県大牟田市浅牟田町30 三井化学株式会社内
- (72)発明者 龍 昭憲
福岡県大牟田市浅牟田町30 三井化学株式会社内
- (72)発明者 小林 誠一
福岡県大牟田市浅牟田町30 三井化学株式会社内
- (72)発明者 金村 芳信
福岡県大牟田市浅牟田町30 三井化学株式会社内

審査官 佐々木 秀次

- (56)参考文献 特開平11-140070(JP,A)
特開平11-189592(JP,A)
特開平11-183702(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
C08G 75/06
C08G 75/14
CA(STN)
REGISTRY(STN)