

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2021-505632

(P2021-505632A)

(43) 公表日 令和3年2月18日(2021.2.18)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07C 263/18 (2006.01)	C07C 263/18	4H006
C07C 265/14 (2006.01)	C07C 265/14	4J002
C08L 75/04 (2006.01)	C08L 75/04	4J034
C08K 5/03 (2006.01)	C08K 5/03	
C08K 5/09 (2006.01)	C08K 5/09	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 26 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2020-531638 (P2020-531638)	(71) 出願人	508148079 エスケイシー・カンパニー・リミテッド SKC CO., LTD. 大韓民国16336キョンギド、スウォン シ、チャンアング、チャンアンロ309ボ ンギル84
(86) (22) 出願日	平成30年12月26日 (2018.12.26)	(74) 代理人	110001139 SK特許業務法人
(85) 翻訳文提出日	令和2年6月9日 (2020.6.9)	(74) 代理人	100130328 弁理士 奥野 彰彦
(86) 国際出願番号	PCT/KR2018/016621	(74) 代理人	100130672 弁理士 伊藤 寛之
(87) 国際公開番号	W02019/132491		
(87) 国際公開日	令和1年7月4日 (2019.7.4)		
(31) 優先権主張番号	10-2017-0180889		
(32) 優先日	平成29年12月27日 (2017.12.27)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	韓国 (KR)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 安定性および反応性が改善されたイソシアネート組成物、並びにこれを用いた光学レンズ

(57) 【要約】

実現例は、安定性および反応性が改善されたイソシアネート組成物およびこれを用いたプラスチック光学レンズに関するものであり、前記イソシアネート組成物は、組成物内の塩素含有量が22ppm~500ppmに調節され安定性が改善されたので、長期間保管時にも反応性の低下を防止することができる。したがって、実施例によるイソシアネート組成物は、調製後、長期間保管された後で使用されても、チオール系化合物と重合して、屈折率、アッベ数、透明度、ガラス転移温度、黄色度などの物性に優れたポリチオウレタン系光学材料として調製され得るので、眼鏡レンズ、カメラレンズ等の分野において有用である。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

塩素系保存安定剤および水添キシリレンジイソシアネート（H₆XDI）を含み、
全体の組成物内に前記塩素系保存安定剤に由来する塩素の含有量が 22 ppm ~ 500 ppm であり、

全体の組成物中に含まれている NCO 基の含有量が 42 重量% ~ 45 重量% である、イソシアネート組成物。

【請求項 2】

前記塩素系保存安定剤が塩素イオンを含む、請求項 1 に記載のイソシアネート組成物。

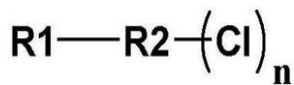
【請求項 3】

前記塩素系保存安定剤が、ベンゾトリクロリド、ベンジルクロリド、ベンゾイルクロリド、および C₁₋₁₀ アルカノイルクロリドからなる群より選択される、請求項 1 に記載のイソシアネート組成物。

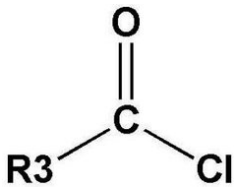
【請求項 4】

前記塩素系保存安定剤は、下記化学式 1 または 2 で表される化合物である、請求項 1 に記載のイソシアネート組成物：

[化 1]



[化 2]



前記式において、

n は 1 ~ 3 の整数であり、

R1 はハロゲン、ヒドロキシ、またはアミノで置換または非置換された C₆₋₁₀ アリールであり、

R2 は C₁₋₁₀ アルキレンであり、

R3 はハロゲン、ヒドロキシ、またはアミノで置換または非置換された C₆₋₁₀ アリール、またはハロゲン、ヒドロキシ、またはアミノで置換または非置換された C₁₋₁₀ アルキルである。

【請求項 5】

前記イソシアネート組成物が 80 の温度で 6 ヶ月間放置される際、発生する沈殿物の量が組成物の総重量を基準に 1 重量% 以下である、請求項 1 に記載のイソシアネート組成物。

【請求項 6】

初期組成物内の NCO 基の含有量と、80 の温度で 6 ヶ月間放置された後の組成物内の NCO 基の含有量との差が 5 重量% 以下である、請求項 1 に記載のイソシアネート組成物

【請求項 7】

前記イソシアネート組成物が、前記組成物と接触する部位が塩素と反応性のない容器に密封され、80 の温度で 6 ヶ月間放置される際、初期組成物内の NCO 基の含有量と、前記条件で 6 ヶ月間放置された後の組成物内の NCO 基の含有量との差が 4 重量% 以下である、請求項 1 に記載のイソシアネート組成物。

【請求項 8】

10

20

30

40

50

塩素系保存安定剤および水添キシリレンジイソシアネート（ H_6XDI ）を含み、
 全体の組成物内に含まれている $NC=O$ 基の含有量が42重量%～45重量%であり、
 前記組成物が、前記組成物と接触する部位が塩素と反応性のない容器に密封され、80
 の温度で6ヶ月間放置される際、初期組成物内の $NC=O$ 基の含有量と、前記条件で6ヶ
 月間放置された後の組成物内の $NC=O$ 基の含有量との差が4重量%以下である、イソシア
 ネート組成物。

【請求項9】

(1)ジメチルシクロヘキシルアミンからイソシアネート合成工程により水添キシリレ
 ンジイソシアネート（ H_6XDI ）を含有する組成物を調製する段階と、

(2)前記水添キシリレンジイソシアネートを含有する組成物に含まれている塩素の含
 有量を22ppm～500ppmになるように調節する段階とを含み、

前記組成物が80の温度で6ヶ月間放置される際、初期組成物内の $NC=O$ 基の含有量
 と、前記条件で6ヶ月間放置された後の組成物内の $NC=O$ 基の含有量との差が4重量%以
 下である、イソシアネート組成物の調製方法。

【請求項10】

前記段階(2)が、前記 H_6XDI 含有組成物にベンゾトリクロリド、ベンジルクロリ
 ド、ベンゾイルクロリド、および C_{1-10} アルカノイルクロリドからなる群より選択さ
 れる1種以上、または塩素イオンを含む塩素系保存安定剤を添加して行われる、請求項9
 に記載のイソシアネート組成物の調製方法。

【請求項11】

前記段階(2)が、前記 H_6XDI 含有組成物を加熱蒸留する段階をさらに含む、請求
 項9に記載のイソシアネート組成物の調製方法。

【請求項12】

イソシアネート組成物およびチオール系化合物を含み、

前記イソシアネート組成物は、塩素系保存安定剤および水添キシリレンジイソシアネー
 ト（ H_6XDI ）を含み、

前記イソシアネート組成物内に前記塩素系保存安定剤に由来する塩素含有量が22pp
 m～500ppmであり、前記イソシアネート組成物内に含まれている $NC=O$ 基の含有量
 が42重量%～45重量%である、重合性組成物。

【請求項13】

イソシアネート組成物およびチオール系化合物を含む重合性組成物が硬化して形成され
 たポリチオウレタンを含み、

前記イソシアネート組成物は、塩素系保存安定剤および水添キシリレンジイソシアネー
 ト（ H_6XDI ）を含み、

前記イソシアネート組成物内に前記塩素系保存安定剤に由来する塩素含有量が22pp
 m～500ppmであり、前記イソシアネート組成物内に含まれている $NC=O$ 基の含有量
 が42重量%～45重量%である、光学レンズ。

【請求項14】

前記光学レンズが、1～20の黄色度（ YI ）および550nmの波長で85.0%～
 99.9%の光透過率を有する、請求項13に記載の光学レンズ。

【請求項15】

前記光学レンズが、30～45のアップベ数および75～120のガラス転移温度を
 有する、請求項13に記載の光学レンズ。

【請求項16】

(A)イソシアネート組成物を提供する段階と、

(B)チオール系化合物を提供する段階と、

(C)前記イソシアネート組成物と前記チオール系化合物とを含む重合性組成物を提供
 する段階と、

(D)前記重合性組成物を硬化させる段階とを含み、

前記イソシアネート組成物は、塩素系保存安定剤および水添キシリレンジイソシアネー

10

20

30

40

50

ト (H₆XDI) を含み、

前記イソシアネート組成物内に前記塩素系保存安定剤に由来する塩素含有量が 22 ppm ~ 500 ppm であり、前記イソシアネート組成物内に含まれている NCO 基の含有量が 42 重量% ~ 45 重量% である、光学レンズの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

実現例は、安定性および反応性が改善されたイソシアネート組成物、並びにこれを用いた光学レンズに関するものである。

【背景技術】

【0002】

プラスチック光学材料は、ガラスのような無機材料からなる光学材料に比べて軽量でありながら、割れにくく染色性に優れているので、眼鏡レンズ、カメラレンズ等の光学材料として広く利用されている。最近では、高透明性、高屈折率、低比重、高耐熱性、高耐衝撃性などの光学材料の高性能化が求められている。

【0003】

プラスチック光学材料のうちポリチオウレタンは、優れた光学特性および機械的物性を有し、光学材料として広く使用されている。ポリチオウレタンは、チオールとイソシアネートとを反応させて調製することができ、前記チオールおよび/またはイソシアネートの物性は、調製されるポリチオウレタンの物性に大きく影響を与え得る。一般に、ポリチオウレタンから製造されたレンズは、屈折率が高く軽量で、比較的耐衝撃性が高いので広く使用されているが、チオールおよびイソシアネートの重合反応時に気泡の発生や、反応性の低下、副反応の発生、重合速度制御が容易ではないという短所がある。

【0004】

ポリチオウレタンの原料となるチオールおよび/またはイソシアネートは、種類、含有量などを調節する方法により光学特性を向上させようとする研究が続いており、例えば、チオールの水分含有量を調節して重合時の重合速度を制御することにより、レンズの透明性を向上させようとする試みがあった(特許文献1)。

【0005】

この外、イソシアネートの種類や物性などを制御して重合反応を制御する方法も広く知られている。ポリチオウレタン重合時に使用されるイソシアネートは、一般に脂肪族または芳香族アミンをホスゲン(phosgene)と反応させて調製し得るが、例えば、キシレンジアミン、シクロヘキシルジメチルアミンなどをホスゲンと反応させて、キシリレンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート(H₆XDI)等が得られる(ホスゲン法)。または、ホスゲンの外に、アルキルカルボン酸または八口アルキルカルボニル基を有する化合物と反応させて得ることもできる(非ホスゲン(non-phosgene)法)。

【0006】

ホスゲン法により得られたイソシアネートは、通常の方法により蒸留して精製する。これは、反応直後に生成されたイソシアネートの不純物の除去のみならず、イソシアネートのNCO基の自己反応により生成された二量体(dimer)または三量体(trimer)に副反応が伴わないようにするためである。

【0007】

例えば、キシリレンジイソシアネートは、硬化速度が速く、レンズ製造時の黄変の発生が少ないので、広く使用されている原料であるが、前術のようなNCO基の高い反応性により製品の製造時に均一な特性を実現するのが難しく、副反応に起因して長期間の保存時に本来の物性を失い易いという欠点がある。また、NCO基の自己反応に起因する副反応が伴われるだけでなく、これによってNCO基の含有量も異なり得るので、反応性に影響を与え得る。その結果、固相の物質が析出されるか、または外部から流入された水分との反応により、このような現象がさらに加速化する問題がある。これを防止あるいは遅延させるために、様々な安定剤を使用したりもするが、これは黄変を誘発したり、反応性に影

10

20

30

40

50

響を与えたりして、ポリウレタンの調製時、さらに別の問題を発生させたりもする。また、キシリレンジイソシアネートの場合、他種のイソシアネートとは異なり、添加剤の種類および含有量による副作用がはるかに大きく表れるため、好適な配合を見出すのに難しさがあり、このような欠点を補う安定性の高いイソシアネートに対する要求が大きくなっている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】韓国公開特許公報第2012-0076329号公報

【発明の概要】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

キシリレンジイソシアネートを用いて光学材料を調製する際、高い反応性のため、様々な種類の副反応が誘発されることがあり、これは固相物質を発生させ、光学特性に致命的な影響を与え得る。これを解決するために、キシリレンジイソシアネート内の反応性に影響を与え得る不純物を極微量に減らそうとする試みはあるが、不純物の含有量を最大に下げるとは、商業的に非常に難しく、管理にもコストが多くかかる。そこで、本発明者が研究した結果、水添キシリレンジイソシアネート(H₆XDI)組成物が一定量の塩素を含有すると、安定性が改善され、反応性の低下を防止できることを見出した。

【0010】

20

したがって、実現例により、塩素含有量を特定の範囲に調節して、安定性および反応性が改善されたイソシアネート組成物、並びにその調製方法を提供することとする。

【0011】

また、実現例により、前記イソシアネート組成物を用いた重合性組成物、光学材料、およびプラスチック光学レンズの製造方法を提供することとする。

【課題を解決するための手段】

【0012】

一実現例によると、塩素系保存安定剤および水添キシリレンジイソシアネート(H₆XDI)を含み、全体の組成物内に前記塩素系保存安定剤に由来する塩素の含有量が22ppm~500ppmであり、全体の組成物内に含まれているNCO基の含有量が42重量%~45重量%であるイソシアネート組成物を提供する。

30

【0013】

他の実現例によると、塩素系保存安定剤および水添キシリレンジイソシアネート(H₆XDI)を含み、全体の組成物内に含まれているNCO基の含有量が42重量%~45重量%であり、前記組成物が、前記組成物と接触する部位が塩素と反応性のない容器に密封され80℃の温度で6ヶ月間放置される際、初期組成物内のNCO基含有量と、前記条件において6ヶ月間放置された後の組成物内のNCO基含有量との差が4重量%以下である、イソシアネート組成物を提供する。

【0014】

また他の実現例によると、(1)ジメチルシクロヘキシルアミンからイソシアネート合成工程により水添キシリレンジイソシアネート(H₆XDI)を含有する組成物を調製する段階と、(2)前記水添キシリレンジイソシアネートを含有する組成物に含まれている塩素の含有量を22ppm~500ppmになるように調節する段階とを含み、前記H₆XDI含有組成物が80℃の温度で6ヶ月間放置される際、初期組成物内のNCO基含有量と、前記条件において6ヶ月間放置された後の組成物内のNCO基含有量との差が4重量%以下である、イソシアネート組成物の調製方法を提供する。

40

【0015】

また他の実現例によると、イソシアネート組成物およびチオール系化合物を含み、前記イソシアネート組成物は、塩素系保存安定剤および水添キシリレンジイソシアネート(H₆XDI)を含み、前記イソシアネート組成物内に前記塩素系保存安定剤に由来する塩素

50

含有量が 22 ppm ~ 500 ppm であり、前記イソシアネート組成物内に含まれている NCO 基の含有量が 42 重量% ~ 45 重量% である、重合性組成物を提供する。

【0016】

また他の実現例によると、イソシアネート組成物およびチオール系化合物を含む重合性組成物が硬化して形成されたポリチオウレタンを含み、前記イソシアネート組成物は、塩素系保存安定剤および水添キシリレンジイソシアネート (H₆XDI) を含み、前記イソシアネート組成物内に前記塩素系保存安定剤に由来する塩素含有量が 22 ppm ~ 500 ppm であり、前記イソシアネート組成物内に含まれている NCO 基の含有量が 42 重量% ~ 45 重量% である、光学レンズを提供する。

【0017】

また他の実現例によると、(A) イソシアネート組成物を提供する段階と、(B) チオール系化合物を提供する段階と、(C) 前記イソシアネート組成物と前記チオール系化合物とを含む重合性組成物を提供する段階と、(D) 前記重合性組成物を硬化させる段階とを含み、前記イソシアネート組成物は、塩素系保存安定剤および水添キシリレンジイソシアネート (H₆XDI) を含み、前記イソシアネート組成物内に前記塩素系保存安定剤に由来する塩素含有量が 22 ppm ~ 500 ppm であり、前記イソシアネート組成物内に含まれている NCO 基の含有量が 42 重量% ~ 45 重量% である、光学レンズの製造方法を提供する。

【発明の効果】

【0018】

実現例によるイソシアネート組成物は、一定量の塩素を含有して安定性が向上されたので、長期間の保管時にも反応性の低下を防止することができる。

【0019】

したがって、実施例によるイソシアネート組成物は、調製後に長期間保管された後で使用されても、チオールと重合して屈折率、アッペ数、透明度、ガラス転移温度、黄色度などの物性に優れたポリチオウレタン系光学材料として調製され得るので、眼鏡レンズ、カメラレンズ等の分野において有用である。

【発明を実施するための形態】

【0020】

以下、実現例により本発明を詳細に説明する。実現例は、以下に開示した内容に限定されるものではなく、発明の要旨が変更されない限り、様々な形態に変形され得る。

【0021】

本明細書において「含む」ということは、特別な記載がない限り、他の構成要素をさらに含み得ることを意味する。

【0022】

また、本明細書に記載された構成成分の量、反応条件などを表すすべての数字および表現は、特別な記載がない限り、すべての場合に「約」という用語で修飾されるものと理解すべきである。

【0023】

一実現例は、塩素系保存安定剤および水添キシリレンジイソシアネート (H₆XDI) を含み、全体の組成物内に前記塩素系保存安定剤に由来する塩素の含有量が 22 ppm ~ 500 ppm であり、全体の組成物内に含まれている NCO 基の含有量が 42 重量% ~ 45 重量% であるイソシアネート組成物を提供する。

【0024】

具体的に、前記塩素系保存安定剤は、前記 H₆XDI の反応性をより安定化させ、H₆XDI の保存安定性を向上させることができる。

【0025】

前記塩素系保存安定剤は、塩素イオンであってもよく、または下記化学式 1 または 2 で表される化合物であり得る。

【0026】

10

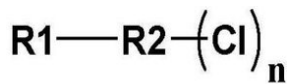
20

30

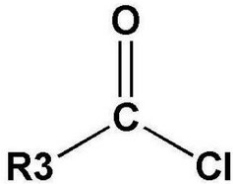
40

50

[化 1]



[化 2]



10

前記式において、 n は1～3の整数であり、 $R1$ はハロゲン、ヒドロキシ、またはアミノで置換または非置換された C_{6-10} アリールであり、 $R2$ は C_{1-10} アルキレンであり、 $R3$ はハロゲン、ヒドロキシ、またはアミノで置換または非置換された C_{6-10} アリール、もしくはハロゲン、ヒドロキシ、またはアミノで置換または非置換された C_{1-10} アルキルである。

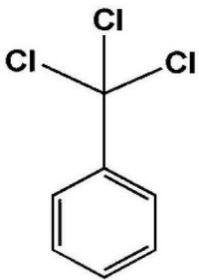
【 0 0 2 7 】

具体的に、前記塩素系保存安定剤は、ベンゾトリクロリド（下記化学式3）、ベンジルクロリド（下記化学式4）、ベンゾイルクロリド（下記化学式5）、および C_{1-10} アルカノイルクロリド（下記化学式6）からなる群より選択される1種以上の塩素系保存安定剤を含み得る。

20

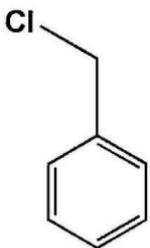
【 0 0 2 8 】

[化 3]



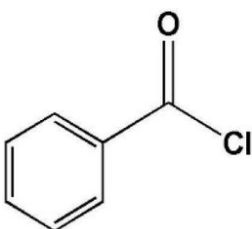
30

[化 4]



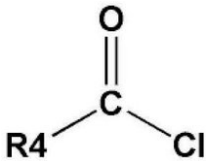
40

[化 5]



50

[化 6]



この際、前記化学式 6 において R 4 は C₁ - C₁₀ アルキルである。

【 0 0 2 9 】

前記イソシアネート組成物は、前記組成物内に含まれる塩素含有量を適切なレベルに調節することが重要である。

10

【 0 0 3 0 】

具体的に、前記イソシアネート組成物に含まれる塩素の含有量、すなわち、前記塩素系保存安定剤に由来する塩素の含有量は、約 22 ppm ~ 600 ppm、約 22 ppm ~ 500 ppm、約 24 ppm ~ 500 ppm、約 30 ppm ~ 500 ppm、または約 50 ppm ~ 500 ppm であり得る。前記イソシアネート組成物内の塩素含有量が前記範囲を有するとき、長期保存安定性および光学特性の面からより優れる。より具体的に、前記イソシアネート組成物内の塩素含有量が前記範囲未満であると、H₆XDI の高い反応性を効果的に抑制できず、組成物内の NCO 間の自己反応などの副反応が起こり、長期間保存する際に白濁や沈殿物が発生することがあり、前記範囲を超えると、過量の塩素または塩素系化合物に起因する黄変が発生し得る。

20

【 0 0 3 1 】

前記塩素含有量は、前記イソシアネート組成物内に含有された塩素成分、すなわち、塩素保存安定剤に由来する塩素イオンおよび塩素系化合物に含まれている塩素成分の合計含有量を意味するものであり、燃焼イオンクロマトグラフィーなどの方法により測定される。

【 0 0 3 2 】

前記イソシアネート組成物は、前記組成物内に含まれている NCO 基の含有量が 42 重量% ~ 45 重量%、または 43 重量% ~ 45 重量% であり得る。前記イソシアネート組成物内に含まれている NCO 基の含有量の範囲は、組成物内で NCO 間の自己反応が起きていない状態における理論的 NCO 含有量に近いものであり、前記範囲内のときに、一実現例に係るイソシアネート組成物の物性が低下しないであろう。

30

【 0 0 3 3 】

前記 NCO 基の含有量 (NCO%) は、組成物内に含まれている自由 NCO (反応性 NCO) 基の重量を百分率に換算した値であり、塩酸を用いた逆滴定などの方法により測定され得る。

【 0 0 3 4 】

このように塩素含有量が調節された前記イソシアネート組成物は、保存安定性が非常に優れている。

【 0 0 3 5 】

例えば、前記イソシアネート組成物は、80 の温度で 6 ヶ月間放置される際、発生する沈殿物の量が組成物の総重量を基準に 1 重量% 以下、0.5 重量% 以下、または 0.3 重量% 以下であり得る。

40

【 0 0 3 6 】

また、前記イソシアネート組成物は、初期組成物内の NCO 基の含有量と、80 の温度で 6 ヶ月間放置された後の組成物内の NCO 基の含有量との差が 5 重量% 以下であり、好ましくは 4 重量% 以下、3 重量% 以下、2 重量% 以下、または 1 重量% 以下であり得る。

【 0 0 3 7 】

さらに、前記イソシアネート組成物は、塩素と反応性のない保管容器に保管することに

50

より、組成物の長期保存安定性をより向上させ得る。具体的に、前記イソシアネート組成物は、前記組成物と接触する部位が塩素と反応性のない容器に密封され、80 の温度で6ヶ月間放置される際、初期組成物内のNCO基の含有量と、前記条件で6ヶ月間放置された後の組成物内のNCO基の含有量との差が4重量%以下であり、好ましくは、3重量%以下、2質量%以下、または1重量%以下であり得る。

【0038】

この際、前記保管容器は、塩素と反応性のないエポキシ系、ポリエチレン系、フッ素系（テフロンなど）、シリコン系、フェノール系、アルキド系、ポリエステル系、アクリル系、アミノ系、ビニル系コーティング剤などのポリマーコーティング剤；またはモリブデン系、リン酸系、亜鉛系コーティング剤などの無機金属系などが1種以上コーティングされた容器であり得る。

10

【0039】

したがって、一実現例は、塩素系保存安定剤およびH₆XDIを含み、全体の組成物内に含まれているNCO基の含有量が42重量%～45重量%であり、前記組成物が、前記組成物と接触する部位が塩素と反応性のない容器に密封され80 の温度で6ヶ月間放置される際、初期組成物内のNCO基の含有量と、前記条件で6ヶ月間放置された後の組成物内のNCO基含有量との差が4重量%以下であるイソシアネート組成物を提供する。

【0040】

前記イソシアネート組成物内のH₆XDIの含有量は、90重量%以上、95重量%以上、99重量%以上、90重量%以上100重量%未満、95重量%以上100重量%未満、または99重量%以上100重量%未満であり得る。

20

【0041】

さらに、一実現例は、(1)ジメチルシクロヘキシルアミンからイソシアネート合成工程により水添キシリレンジイソシアネート(H₆XDI)を含有する組成物を調製する段階と、(2)前記H₆XDIを含有する組成物に含まれている塩素の含有量を22ppm～500ppmになるように調節する段階とを含み、前記組成物が80 の温度で6ヶ月間放置される際、初期組成物内のNCO基の含有量と、前記条件で6ヶ月間放置された後の組成物内のNCO基の含有量との差が4重量%以下である、イソシアネート組成物の調製方法を提供する。

【0042】

具体的に、前記調製方法によると、前記段階(1)においては、ジメチルシクロヘキシルアミン、具体的に(3-(アミノメチル)シクロヘキシル)メタンアミンをイソシアネート合成工程(ホスゲン法または非ホスゲン法)によりH₆XDIを含有する組成物を得ることができる。

30

【0043】

例えば、具体的に(3-(アミノメチル)シクロヘキシル)メタンアミンを、ホスゲン、ハロC₁₋₁₀アルキルクロロホルメート、またはハロジC₁₋₁₀アルキルカーボネートと反応させて、H₆XDIを含有する組成物を得ることができる。

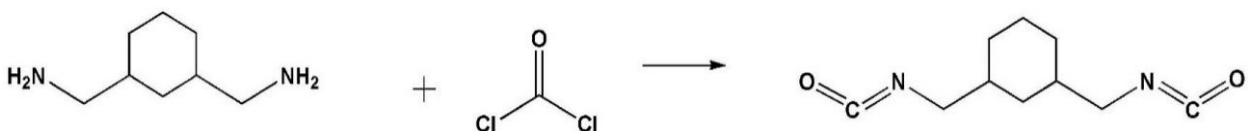
【0044】

ホスゲン法の一例によると、下記反応式1に示すように、(3-(アミノメチル)シクロヘキシル)メタンアミンをエステル系溶媒中で、30 以下の温度で塩酸と反応させてアミン塩酸塩を得た後、これを120～170 の温度にてホスゲンと反応させてH₆XDIを合成することができる。

40

【0045】

[反応式1]



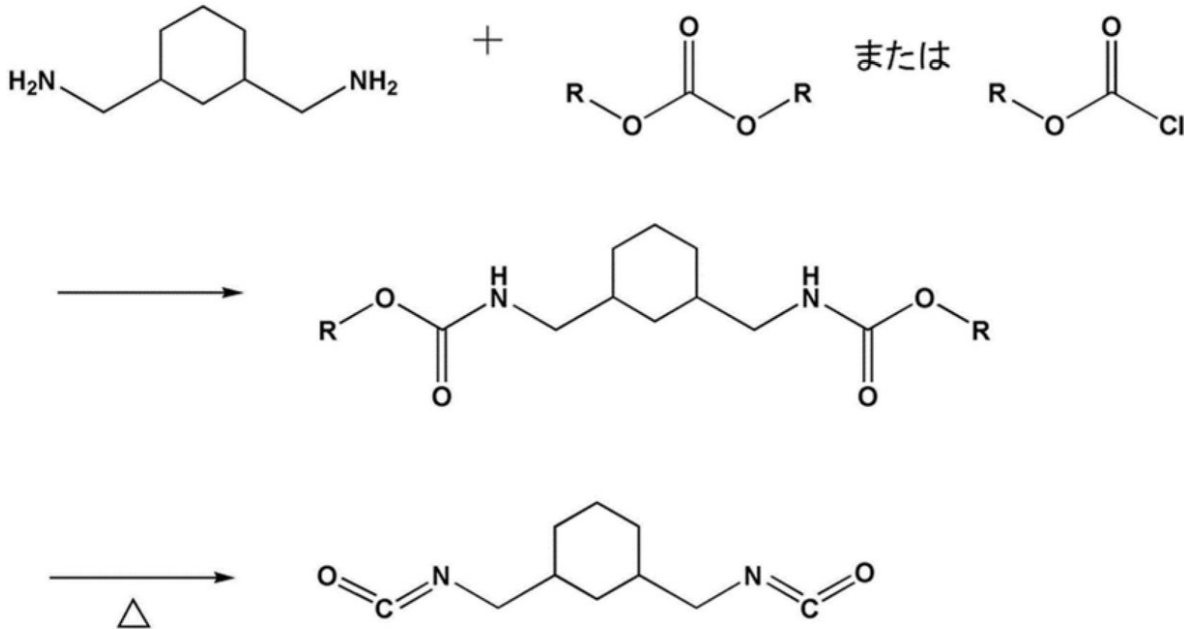
50

【0046】

非ホスゲン法の一例によると、下記反応式2に示すように、(3-(アミノメチル)シクロヘキシル)メタンアミンを、ハロC₁₋₁₀アルキルクロホルメートまたはハロジC₁₋₁₀アルキルカーボネートと反応させてビスカルバメートを調製し、触媒および130~250の高温条件下の溶媒中で熱分解してH₆XDIを合成することができる。

【0047】

[反応式2]



前記反応式2において、RはハロC₁₋₁₀アルキルである。
ここで、前記ハロはF、Cl、Br、またはIであり得る。

【0048】

以上の方法により、H₆XDIを含有する組成物が調製され、この際、前記ホスゲン法によっては、水素化が可能な塩素イオンがともに生成され、前記非ホスゲン法によっては、水素化が可能な塩素イオンが生成されないため、組成物内の塩素含有量を人為的に調節する必要がある。

【0049】

前記段階(2)においては、前の段階で得るH₆XDIを含有する組成物に塩素系保存安定剤を添加して、組成物内に含まれている塩素の含有量を22ppm~500ppmになるように調節することにより、組成物の保存安定性を高めることができる。

【0050】

例えば、前記段階(2)は、前記段階(1)で得られた組成物に、ベンゾトリクロリド、ベンジルクロリド、ベンゾイルクロリド、およびC₁₋₁₀アルカノイルクロリドからなる群より選択される1種以上、または塩素イオンを含む塩素系保存安定剤を添加して、塩素の含有量を調節することができる。前記組成物に前述のような塩素系保存安定剤を添加して、20~50の間で攪拌して混合することにより行うことができる。この際、前記塩素系保存安定剤は、前記で例示した種類の化合物を、必要量をもって適宜使用し得る。

【0051】

または、前記段階(2)は、前記段階(1)で得られた組成物に塩素系保存安定剤として塩素を添加して塩素の含有量を調節することができる。塩素を使用する場合、前記工程は、前記組成物を常温で攪拌しながら塩素ガスを注入して溶解した後、減圧下で非溶解状態の塩素ガスを除去することにより行うことができる。

【0052】

前記段階(2)を行う際、前記塩素系保存安定剤が過剰に存在/投入された場合には、これを除去する工程がさらに行われ得る。すなわち、前記段階(2)の以降、前記組成物内に存在する過量の塩素イオンまたは塩素系化合物を除去するために加熱蒸留して、組成物内の塩素含有量を22ppm~500ppmに調節する段階をさらに含み得る。また、各塩素の添加/除去工程後に組成物内の塩素含有量を測定して、塩素含有量を22ppm~500ppmに調節することができる。この際、必要に応じて、前記工程をさらに追加して行うこともできる。

【0053】

前述のようなイソシアネート組成物は、塩素と反応しない容器に保管して保存することができる。

10

【0054】

具体的に、一実現例は、塩素系保存安定剤およびH₆XDIを含み、全体の組成物内に含まれているNCO基の含有量が42重量%~45重量%であるイソシアネート組成物および前記イソシアネート組成物を収容する容器を含むイソシアネート組成物の貯蔵体を提供し得る。この際、前記イソシアネート組成物と接触する容器の部位は、塩素と反応性がない。

【0055】

イソシアネート組成物内の塩素成分が金属等の反応性物質と接触する場合、時間の経過によりイソシアネート組成物内に金属イオン等の不純物の濃度が高くなって変質のおそれがあり、さらには、レンズ製造時の反応性および光学特性に致命的な影響を与え得る。したがって、実現例による貯蔵体は、塩素と反応性のない接触部を有する容器を用いて、容器の腐食による金属イオン等の溶出を防止することができる。

20

【0056】

例えば、前記容器において、前記イソシアネート組成物と接触する部位は、非金属からなり得る。具体的に、前記容器において前記組成物と接触する部位は、塩素と反応性のないエポキシ系、ポリエチレン系、フッ素系(テフロン等)、シリコン系、フェノール系、アルキド系、ポリエステル系、アクリル系、アミノ系、ビニル系コーティング剤などのポリマーコーティング剤;またはモリブデン系、リン酸系、亜鉛系コーティング剤などの無機金属系などが1種以上コーティングされたものであり得る。

30

【0057】

このような前記貯蔵体は、容器と組成物との間で反応を起こさないので、長期間保管しても、容器から組成物に溶出される物質がほとんどない。

【0058】

一例として、前記イソシアネート組成物は、前記容器に密封され80の温度で6ヶ月間放置される際、初期組成物内のNCO基の含有量と、前記条件で6ヶ月間放置された後の組成物内のNCO基の含有量との差が4重量%以下であり、前記容器から溶出された物質の総含有量が0.8ppm以下、0.6ppm以下、または0.4ppm以下であり得る(試験例1および2を参照)。

【0059】

別の例として、前記イソシアネート組成物は、前記容器に密封され80の温度で1ヶ月間放置される際、初期組成物内のNCO基の含有量と、前記条件で1ヶ月間放置された後の組成物内のNCO基の含有量との差が4重量%以下であり、前記容器から溶出された物質の総含有量が0.8ppm以下、0.6ppm以下、または0.4ppm以下であり得る。

40

【0060】

また、一実現例は、イソシアネート組成物およびチオール系化合物を含み、前記イソシアネート組成物は塩素系保存安定剤およびH₆XDIを含み、前記イソシアネート組成物内に前記塩素系保存安定剤に由来する塩素含有量が22ppm~500ppmであり、前記イソシアネート組成物内に含まれているNCO基の含有量が42重量%~45重量%で

50

ある重合性組成物を提供する。

【0061】

前記重合性組成物は、前記イソシアネート組成物およびチオール系化合物を混合した状態、または分離された状態で含み得る。すなわち、前記重合性組成物内で、前記イソシアネート組成物およびチオール系化合物は、互いに接触して混合された状態であるか、または分離されて互いに接触していない状態であり得る。

【0062】

前記重合性組成物内のSH基/NCO基のモル比は、0.5~3.0、または0.8~1.3であり得る。

【0063】

前記チオール系化合物は、チオールオリゴマーまたはポリチオールであり得、1種または2種以上を混合して使用し得る。

【0064】

前記チオール系化合物の具体例としては、3,3'-チオビス[2-[(2-メルカプトエチル)チオ]-1-プロパンチオール]、ビス[2-(2-メルカプトエチルチオ)-3-メルカプトプロピル]スルフィド、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、2,3-ビス(2-メルカプトエチルチオ)プロパン-1-チオール、2,2-ビス(メルカプトメチル)-1,3-プロパンジチオール、ビス(2-メルカプトエチル)スルフィド、テトラキス(メルカプトメチル)メタン、2-(2-メルカプトエチルチオ)プロパン-1,3-ジチオール、2-[2,3-ビス(2-メルカプトエチルチオ)プロピルチオ]エタンチオール、ビス(2,3-ジメルカプトプロパニル)スルフィド、ビス(2,3-ジメルカプトプロパニル)ジスルフィド、1,2-ビス[(2-メルカプトエチル)チオ]-3-メルカプトプロパン、1,2-ビス[2-(2-メルカプトエチルチオ)-3-メルカプトプロピルチオ]エタン、2-(2-メルカプトエチルチオ)-3-2-メルカプト-3-[3-メルカプト-2-(2-メルカプトエチルチオ)-プロピルチオ]プロピルチオ-プロパン-1-チオール、2,2-ビス-(3-メルカプト-プロピオニルオキシメチル)-ブチルエステル、2-(2-メルカプトエチルチオ)-3-(2-{2-[3-メルカプト-2-(2-メルカプトエチルチオ)-プロピルチオ]エチルチオ}エチルチオ)プロパン-1-チオール、(4R,11S)-4,11-ビス(メルカプトメチル)-3,6,9,12-テトラチアテトラデカン-1,14-ジチオール、(S)-3-[(R-2,3-ジメルカプトプロピル)チオ]プロパン-1,2-ジチオール、(4R,14R)-4,14-ビス(メルカプトメチル)-3,6,9,12,15-ペンタチアヘプタン-1,17-ジチオール、(S)-3-({R-3-メルカプト-2-[(2-メルカプトエチル)チオ]プロピルチオ}プロピルチオ)-2-[(2-メルカプトエチル)チオ]プロパン-1-チオール、3,3'-ジチオビス(プロパン-1,2-ジチオール)、(7R,11S)-7,11-ビス(メルカプトメチル)-3,6,9,12,15-ペンタチアヘプタデカン-1,17-ジチオール、(7R,12S)-7,12-ビス(メルカプトメチル)-3,6,9,10,13,16-ヘキサチアオクタデカン-1,18-ジチオール、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、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、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、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(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(2-メルカプトアセテート)、ビスペンタエリスリトールエーテルヘキサキス(3-メルカプトプロピオネート)、1,1,3,3-テトラキス(メルカプトメチルチオ)プロパン、1,1,2,2-テトラキス(メルカプトメチルチオ)エタン、4,6-ビス(メルカプトメチルチオ)-1,3-ジチアン、ペンタエリスリトールテトラキス(2-メルカプトアセテート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)、2-[2,2-ビス(メルカプトジメチルチオ)エチル]-1,3-ジチアン等が挙げられる。

10

20

30

40

50

【0065】

この外にも、前記重合性組成物は、必要に応じて、内部離型剤、紫外線吸収剤、重合開始剤、熱安定剤、色補正剤、鎖延長剤、架橋剤、光安定剤、酸化防止剤、充填剤などの添加剤をさらに含み得る。

【0066】

前記内部離型剤としては、パーフルオロアルキル基、ヒドロキシアルキル基、またはリン酸エステル基を有するフッ素系非イオン界面活性剤、ジメチルポリシロキサン基、ヒドロキシアルキル基またはリン酸エステル基を有するシリコン系非イオン界面活性剤；トリメチルセチルアンモニウム塩、トリメチルステアシルアンモニウム塩、ジメチルエチルセチルアンモニウム塩、トリエチルドデシルアンモニウム塩、トリオクチルメチルアンモニウム塩、ジエチルシクロヘキサドデシルアンモニウム塩のようなアルキル第4級アンモニウム塩；酸性リン酸エステルの中から選択された成分が1種または2種以上使用され得る。

10

【0067】

前記紫外線吸収剤としては、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、サリチレート系、シアノアクリレート系、オキサニリド系などが使用され得る。

【0068】

前記重合開始剤としては、アミン系、リン系、有機スズ系、有機銅系、有機ガリウム、有機ジルコニウム、有機鉄系、有機亜鉛、有機アルミニウムなどが使用され得る。

【0069】

前記熱安定剤としては、金属脂肪酸塩系、リン系、鉛系、有機スズ系などを1種または2種以上混合して使用可能である。

20

【0070】

一実現例は、イソシアネート組成物およびチオール系化合物を含む重合性組成物が硬化して形成されたポリチオウレタンを含み、前記イソシアネート組成物は塩素系保存安定剤およびH₂XDIを含み、前記イソシアネート組成物内に前記塩素系保存安定剤に由来する塩素含有量が22ppm~500ppmであり、前記イソシアネート組成物内に含まれているNCO基の含有量が42重量%~45重量%である、光学レンズを提供する。

【0071】

前記光学レンズの原料となるポリチオウレタンは、前述のように、塩素含有量が調節されたイソシアネート組成物とチオール系化合物とが重合（および硬化）されて調製され得る。この際、前記重合反応においてSH基/NCO基のモル比は、0.5~3.0、または0.8~1.3であり得る。

30

【0072】

また、前記重合反応時に反応速度を調節するために、ポリウレタンの調製に通常用いられる反応触媒が添加され得る。前記触媒は、重合開始剤および硬化触媒の役割を同時に果たせ得る。前記触媒はスズ系触媒を使用することができ、例えば、ジブチルスズジクロリド、ジブチルスズジラウレート、ジメチルスズジクロリドなどを使用され得る。

【0073】

前記光学レンズは、より優れた光学特性を示す。

40

具体的に、前記光学レンズは、ガラス転移温度(T_g)に優れている。例えば、前記光学レンズは、ガラス転移温度(T_g)が75以上、80以上、85以上、または88以上であり得る。具体的に、75~120の範囲、80~120の範囲、95~120の範囲、80~100の範囲、85~100の範囲、または85~90の範囲であり得る。

【0074】

さらに、前記光学レンズは無色透明で、屈折率とアッペ数などの光学特性に優れている。

【0075】

前記光学レンズは、屈折率が1.50~1.75の範囲、1.50~1.70の範囲、

50

1.50 ~ 1.65 の範囲、または 1.55 ~ 1.65 の範囲であり得る。

【0076】

前記光学レンズは、アッペ数が 20 以上であり得、より具体的に 30 以上であり得る。例えば、前記光学レンズは、アッペ数が 20 ~ 50 の範囲、25 ~ 50 の範囲、30 ~ 45 の範囲、30 ~ 43 の範囲、35 ~ 43 の範囲、36 ~ 43 の範囲、37 ~ 43 の範囲は、36 ~ 40 の範囲、または 37 ~ 40 の範囲であり得る。

【0077】

前記光学レンズは、光透過率、例えば、550 nm の波長における光透過率が 85.0 % ~ 99.9 % であり得、より限定すると、87.0 % ~ 99.0 %、または 87.0 % ~ 95.0 % であり得る。

10

【0078】

前記光学レンズは、黄色度 (YI) が 25 以下、または 20 以下であり得る。具体的には、1 ~ 25 の範囲、1 ~ 20 の範囲、3 ~ 20 の範囲、または 5 ~ 15 の範囲であり得る。

【0079】

一例によると、前記光学レンズは、1 ~ 20 の黄色度 (YI) および 550 nm 波長において 85.0 % ~ 99.9 % の光透過率を有し得る。また、前記光学レンズは、30 ~ 45 のアッペ数および 75 ~ 120 のガラス転移温度を有し得る。

【0080】

さらに、一実現例は、(A) イソシアネート組成物を提供する段階と、(B) チオール系化合物を提供する段階と、(C) 前記イソシアネート組成物と前記チオール系化合物とを含む重合性組成物を提供する段階と、(D) 前記重合性組成物を硬化させる段階とを含み、前記イソシアネート組成物は、塩素系保存安定剤および H₆XDI を含み、前記イソシアネート組成物内に前記塩素系保存安定剤に由来する塩素含有量が 22 ppm ~ 500 ppm であり、前記イソシアネート組成物内に含まれている NCO 基の含有量が 42 重量 % ~ 45 重量 % である光学レンズの製造方法を提供する。

20

【0081】

前記イソシアネート組成物は、(1) ジメチルシクロヘキシルアミンからイソシアネート合成工程により H₆XDI を含有する組成物を得る段階と、(2) 前記段階 (1) で得られた H₆XDI 含有組成物に塩素系保存安定剤を添加して、H₆XDI 含有組成物内に含まれている塩素の含有量を 22 ppm ~ 500 ppm に調節する段階とを行って得られる。

30

【0082】

この際、前記各段階 (1) および (2) は、先般 H₆XDI 組成物の調製方法の段階 (1) および (2) において説明したような条件および手順どおりに行われ、必要に応じて前記で例示したように、加熱蒸留により過量の塩素を除去する工程が追加されることもある。

【0083】

以降、前記 H₆XDI 含有組成物をチオール系化合物と混合し、金型にて加熱硬化させて光学レンズを製造することができる。そのために、まず、H₆XDI 含有組成物をチオール系化合物と混合して重合性組成物を調製し、前記重合性組成物を減圧下で脱気 (degassing) した後、光学レンズ成形用金型に注入する。このような脱気および金型の注入は、例えば、20 ~ 40 の温度範囲で行われ得る。

40

【0084】

金型に注入した後は、通常通り、低温から高温に徐々に加熱して重合を行う。前記重合反応時の温度は 30 ~ 150、または 40 ~ 130 であり得る。また、反応速度を調節するために、ポリウレタンの調製に通常用いられる触媒を添加することができ、その具体的な種類は前記で例示したとおりである。

【0085】

前記のような方法により得られたポリチオウレタン成形物を金型から分離して光学レン

50

ズを得ることができる。

【0086】

前述のように、実現例によるイソシアネート組成物は、一定量の塩素を含有して安定性が向上されたので、長期間の保管時にも反応性の低下を防止することができる。したがって、実現例によるイソシアネート組成物は、調製後、長期間保管された後で使用されても、チオール系化合物と重合して屈折率、アッベ数、透明度、ガラス転移温度、黄色度などの物性に優れたポリチオウレタン系光学材料として調製され得るので、眼鏡レンズ、カメラレンズ等の分野において有用である。

【0087】

(実施例)

前記内容を以下の実施例により、さらに詳細に説明する。但し、下記実施例は、本発明を例示するためのものであるのみ、実施例の範囲はこれらにのみ限定されるものではない。

【0088】

(実施例1：イソシアネート組成物の調製)

(1)材料の準備

[3-(アミノメチル)シクロヘキシル]メタンアミン5重量部をo-ジクロロベンゼン7.8重量部に溶解してアミン溶液を調製した。以降、o-ジクロロベンゼン5.2重量部にホスゲン4.4重量部を溶解した溶液をブラインコンデンサにより10℃に冷却して反応容器に入れ、これに前記調製したアミン溶液を50℃以下の温度にて徐々に添加した。この際、アミン溶液の添加量は、アミン1モルに対してホスゲン5モルとなるようにした。その後、反応容器を密封して2時間反応溶液を撹拌した。140℃の温度および3kg/cm²の圧力条件で3時間さらに反応を行った後、反応で生成された塩酸ガスを放出した。反応が完了した後、過量のホスゲンを蒸留工程により除去した。生成物を減圧下における分別蒸留により精製してH₆XDI含有組成物を得た。

【0089】

(2)塩素含有量の調節

前記で得られたH₆XDI含有組成物に、下記表1に示すような塩素系保存安定剤を添加して、塩素含有量が多様に調節されたイソシアネート組成物1~7を調製した。

【0090】

具体的に、塩素イオンを添加する工程は、H₆XDI含有組成物を常温で撹拌しながら塩素ガスを注入して1時間溶解させ、その後、減圧下で約30分間溶解されていない塩素ガスを除去することにより行われた。また、塩素系保存安定剤を添加する工程は、下記の表1に記載の各々の塩素系保存安定剤を添加して35℃にて1時間ほど十分に撹拌させることにより行われた。

【0091】

以降、組成物内の塩素の含有量を燃焼イオンクロマトグラフィーにより測定して過量が存在する場合、組成物を80℃にて蒸留して塩素イオンおよび/または塩素系化合物を除去した。そして、さらに塩素含有量を測定し、必要に応じて前記の工程を繰り返した後、組成物内の最終的な塩素含有量を表1にまとめた。

【0092】

(実施例2：光学レンズの製造)

前記実施例1と同様の方法によりイソシアネート組成物を調製するが、下記評価例1に記載のような塩素系保存安定剤を使用した。

【0093】

具体的に、前記イソシアネート組成物520gに、チオール系化合物として3,3'-チオビス[2-[(2-メルカプトエチル)チオ]-1-プロパンチオール]を479.3g、硬化触媒としてジブチルスズジクロリドを0.15g、および内部離型剤としてStepan社のZelec(登録商標)UN0.80gをさらに添加し、均一に混合して重合性組成物を調製した。次いで、窒素雰囲気下で30分間の減圧撹拌により気泡を除去

10

20

30

40

50

し、3 μmのテフロンフィルターでろ過した。ろ過された重合性組成物を粘着テープにより組み立てられたガラスモールドに窒素圧力を利用して注入した。重合性組成物が注入されたガラスモールドを強制循環式オープンに入れ、25 から120 まで5 /分の速度で昇温させ、120 にて18時間重合させた。以降、重合された樹脂を130 にて4時間さらに硬化し、ガラスモールドからレンズを離型させて、中心厚さ1.2mmのそれぞれの光学レンズを得た。

【0094】

[評価例]

<評価例1：イソシアネート組成物の評価>

前記実施例1で調製したイソシアネート組成物について、以下のような方法で保存安定性を評価した。その結果を下記表1～3に示した。

10

【0095】

(1) 塩素含有量によるイソシアネート組成物の保存安定性の評価

前記実施例1において塩素含有量が多様に調節されたイソシアネート組成物1～7について、組成物内の初期NCO基の含有量(NCO%)を逆滴定(back titration)法により測定した。まず、理論的NCOに対して過量のn-ブチルアミンを投入して反応させ、残留する過量のn-ブチルアミンを0.1N濃度の塩酸試薬で分析した。その結果を表1にまとめた。

【0096】

また、各イソシアネート組成物の初期の色、白濁の発生有無、および沈殿物の存在有無を表1にまとめた。白濁および沈殿物の有無は、透明なガラス瓶にイソシアネート組成物を入れ、窒素を充填して密封した後に一日以上放置して、外観および底に沈んだ沈殿物の有無を観察して判定した。この際、組成物を入れたガラス瓶が透明または沈殿が発生していない場合は、濁っているか沈殿が発生した場合は×として評価した。また、発生する沈殿物の量が組成物の総重量を基準に1%以下である場合は、1%を超える場合は×として評価した。

20

【0097】

以降、イソシアネート組成物1～7を80 の温度で6ヶ月間保管し、前記と同様の方法によりイソシアネート組成物1～7についてNCO%を測定し、色、白濁の発生有無、および沈殿物の存在有無を確認した。評価方法および評価基準は、前記で説明した通りである。その結果を下記表1に示した。

30

【0098】

【表1】

イソシアネート組成物	塩素系保存安定剤	塩素(ppm)	初期				6か月後(@80°C)			
			NCO%	色	白濁	沈殿	NCO%	色	白濁	沈殿
組成物1	ベンゾイルクロリド	20	43.3	透明	×	×	40.3	透明	○	○
組成物2	塩素イオン	50	43.3	透明	×	×	43.3	透明	×	×
組成物3	ベンゾイルクロリド	200	43.3	透明	×	×	43.3	透明	×	×
組成物4	塩素イオン+ベンゾイルクロリド	370	43.3	透明	×	×	43.3	透明	×	×
組成物5	塩素イオン+ベンゾイルクロリド	500	43.3	透明	×	×	43.3	透明	×	×
組成物6	塩素イオン+ベンゾイルクロリド	610	43.3	透明	×	×	43.3	黄変	×	×
組成物7	ベンゾイルクロリド	800	43.3	透明	×	×	43.3	黄変	×	×

40

【0099】

前記表1を見ると、塩素含有量が22ppm～500ppm以内であるイソシアネート

50

組成物（組成物 2～5）は、いずれも 6 ヶ月保存後に N C O % の変動がほとんどなく、透明色を保持しており、白濁や沈殿が発生していないので、長期間保存時にも安定性が優れているものと確認された。

【 0 1 0 0 】

一方、塩素含有量が 2 2 p p m 未満であるか、5 0 0 p p m を超えるその他のイソシアネート組成物は、6 ヶ月保存後に黄変が発生したり、白濁や沈殿が発生したりして、長期保管時に安定性が低下することを確認した。

【 0 1 0 1 】

（ 2 ）保管容器によるイソシアネート組成物の保存安定性の評価

前記実施例 1 において、塩素含有量が多様に調節されたイソシアネート組成物 1～7 について、これらの初期金属イオン濃度を分析した後、互いに異なる材質の容器に 8 0 の温度条件で 6 ヶ月間保管した後、残留金属イオンの濃度を分析した。

【 0 1 0 2 】

表 2 はステンレス鋼（S U S 3 0 4）容器で、表 3 はポリエチレンにより内部がコーティングされたスチール容器で保管したサンプルを分析した結果である。

【 0 1 0 3 】

【表 2】

イソシアネート組成物	塩素 (ppm)	ステンレス鋼容器で保管							
		初期値 (ppm)				6 ヶ月後 (@80°C, ppm)			
		Cr	Fe	Mn	Ni	Cr	Fe	Mn	Ni
組成物 1	20	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
組成物 2	50	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.4	<0.1	<0.1
組成物 3	200	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.8	<0.1	<0.1
組成物 4	370	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	3.2	<0.1	4.3
組成物 5	500	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.5	13	5.5	6.0
組成物 6	610	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	1.8	35	20	39
組成物 7	800	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	3.6	99	85	67

【 0 1 0 4 】

【表 3】

イソシアネート組成物	塩素 (ppm)	ポリエチレンにより内部がコーティングされた容器で保管							
		初期値 (ppm)				6 ヶ月後 (@80°C, ppm)			
		Cr	Fe	Mg	Ni	Cr	Fe	Mg	Ni
組成物 1	20	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
組成物 2	50	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
組成物 3	200	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
組成物 4	370	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
組成物 5	500	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
組成物 6	610	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
組成物 7	800	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1

【 0 1 0 5 】

前記表 2 および 3 を見ると、イソシアネート組成物をステンレス鋼容器で保管する場合、組成物内の塩素含有量が増加するほど、溶出される金属の量が大幅に増加した。しかし、ポリエチレンにより内部がコーティングされたスチール容器に保管する場合には、組成物内の塩素含有量が増加しても、検出される金属が非常に少量であることを確認できる。

【 0 1 0 6 】

< 評価例 2 : 光学レンズの評価 >

前記実施例 2 において製造した光学レンズについて、以下のような方法により物性を評価した。その結果を下記表 4 に示した。

【 0 1 0 7 】

(1) 屈折率およびアッペ数

光学レンズについて、A t a g o 社製のアッペ屈折計である D R - M 4 モデルを使用して、2 0 における屈折率およびアッペ数を測定した。

【 0 1 0 8 】

(2) 黄色度 (Y I) および光透過率

光学レンズについて、ミノルタ社の色彩色差計 C T - 2 1 0 を使用して色度座標 x および y を測定した後、測定値を下記の数学式 1 に適用して黄色度を計算した。また、同一機器を使用して得たスペクトルで 5 5 0 n m 波長における透過度を透過率として示した。

[数 1]

$$Y . I . = (2 3 4 x + 1 0 6 y + 1 0 6) / y$$

【 0 1 0 9 】

(3) ガラス転移温度 (T g 、)

光学レンズについて、熱機械分析装置 (T M A Q 4 0 0 、 T A Instruments 社) を用いたペネトレーションテスト (5 0 g 荷重、ピン先端 0 . 5 m m 、加熱速度 1 0 / 分) によりガラス転移温度を測定した。

【 0 1 1 0 】

(4) 脈理

光学レンズ 1 0 0 枚を水銀ランプの下で肉眼により観察し、不均一相が確認されたレンズは脈理があるものと分類して百分率を算出した。その結果、脈理の発生率が 5 % 未満の場合に良好と判定し、5 % 以上の場合に不良と判定した。

【 0 1 1 1 】

【表 4】

イソシアネート組成物	塩素 (ppm)	屈折率 (nd)	アッペ数 (ve)	光透過度 (%)	T g (°C)	黄色度 (Y. I.)	脈理
組成物 1	20	測定不可	測定不可	65	75	10	不良
組成物 2	50	1.6322	37	87	90	12	良好
組成物 3	200	1.6331	38	87	91	12	良好
組成物 4	370	1.6333	38	89	88	11	良好
組成物 5	500	1.6312	39	88	90	10	良好
組成物 6	610	1.6321	36	80	90	25	不良
組成物 7	800	1.6322	35	70	89	46	不良

【 0 1 1 2 】


前記表 4 を見ると、塩素含有量が 2 2 p p m ~ 5 0 0 p p m であるイソシアネート組成物 (組成物 2 ~ 5) は、6 ヶ月の保管後レンズの製造に使用しても、そこから製造されたレンズの屈折率、アッペ数、透過率、T g、および黄色度がいずれも優れていた。一方、塩素含有量が 2 2 p p m 未満であるが、5 0 0 p p m を超える場合のイソシアネート組成物 (組成物 1、6 および 7) は、6 ヶ月の保管後レンズの製造に使用すると、それにより製造されたレンズの屈折率、アッペ数、透過率、T g および黄色度、脈理のいずれか 1 つ以上の試験結果が低調に表れた。

【 0 1 1 3 】

このような結果は、塩素の含有量が H₆XDI の反応性に大きく影響を与えるからである。具体的に、イソシアネート組成物内の塩素含有量が 2 2 p p m 未満の場合は、H₆XDI の過剰な反応性に起因して組成物の保存安定性が低下し、これによってレンズ製造時に反応が早くなり過ぎて光学特性が不均一となったものであり、塩素含有量が 5 0 0 p p

mを超える場合は、H₆XDIの反応性遅延効果が過度であるため、レンズ製造時に未反応および/または未硬化が発生するので、光学特性が低下して低調な結果を示したものと予想される。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/KR2018/016621
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C08G 18/76(2006.01); C08K 5/03(2006.01); C08K 5/07(2006.01); C08G 18/64(2006.01); G02B 1/04(2006.01); C07C 265/08(2006.01); C07C 263/18(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) C08G 18/76; B29D 11/00; C07C 249/00; C07C 265/12; C07C 265/14; C08G 18/32; C08G 18/72; C08G 18/73; C08G 18/75; C08J 3/075; C09K 3/00; C08K 5/03; C08K 5/07; C08G 18/64; G02B 1/04; C07C 265/08; C07C 263/18 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: isocyanate, chlorine-based storage stabilizer, hydrogenated xylylene diisocyanate, plastic optical lens, thiol-based, polythiourethane, optical material		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 07-033851 A (TAKEDA CHEM IND., LTD.) 03 February 1995 See claims 1, 10, 11; paragraph [0020]; table 1.	1,2,5-8,12-16
Y		3,4
A		9-11
Y	KR 10-2009-0082371 A (BAYER MATERIALSCIENCE AG.) 30 July 2009 See paragraphs [0016], [0022]; the examples.	3,4,10
X	KR 10-2015-0063573 A (MITSUI CHEMICALS, INC.) 09 June 2015 See paragraphs [0177]-[0211].	9,11
Y		10
A	US 5728317 A (LAQUA, G. et al.) 17 March 1998 See the entire document.	1-16
PX	KR 10-1842254 B1 (SKC CO., LTD.) 27 March 2018 See claims 1, 4-20.	1-16
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 05 APRIL 2019 (05.04.2019)		Date of mailing of the international search report 05 APRIL 2019 (05.04.2019)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongse-ro, Seo-gu, Daejeon, 35208, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2018/016621

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date		
JP 07-033851 A	03/02/1995	DE 69413317 T2	29/04/1999		
		DE 69413317 T3	11/02/2010		
		EP 0630927 A2	28/12/1994		
		EP 0630927 A3	04/01/1995		
		EP 0630927 B1	16/09/1998		
		EP 0630927 B2	01/07/2009		
		JP 2004-285359 A	14/10/2004		
		JP 3993645 B2	17/10/2007		
		US 5576412 A	19/11/1996		
		KR 10-2009-0082371 A	30/07/2009	AU 2007-308443 A1	02/05/2008
BR P10718020 A2	12/11/2013				
CA 2667503 A1	02/05/2008				
CN 101526278 A	09/09/2009				
DE 102006050793 A1	30/04/2008				
EP 2086597 A1	12/08/2009				
JP 2010-507693 A	11/03/2010				
MX 2009004340 A	05/05/2009				
RU 2009119723 A	10/12/2010				
US 2008-0102126 A1	01/05/2008				
US 8133509 B2	13/03/2012				
WO 2008-049527 A1	02/05/2008				
KR 10-2015-0063573 A	09/06/2015			CN 104781229 A	15/07/2015
				CN 104781229 B	01/03/2017
		CN 105017080 A	04/11/2015		
		CN 105017080 B	12/10/2016		
		CN 105556377 A	04/05/2016		
		CN 105556377 B	01/03/2017		
		EP 3037411 A1	29/06/2016		
		EP 3051331 A1	03/08/2016		
		EP 3051331 B1	04/07/2018		
		EP 3168256 A1	17/05/2017		
		HK 1209099 A1	24/03/2016		
		HK 1224383 A1	18/08/2017		
		JP 2016-020549 A	04/02/2016		
		JP 2016-021040 A	04/02/2016		
		JP 5674990 B1	09/01/2015		
		JP 5675011 B1	09/01/2015		
		JP 5710065 B1	13/03/2015		
		JP 5877251 B2	02/03/2016		
		KR 10-1578334 B1	16/12/2015		
		KR 10-1598769 B1	29/02/2016		
		KR 10-1701687 B1	01/02/2017		
		KR 10-2015-0063576 A	09/06/2015		
		KR 10-2016-0044036 A	22/04/2016		
TW 201516021 A	01/05/2015				
TW 201520238 A	01/06/2015				
TW 201808891 A	16/03/2018				

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2018/016621

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
		TW 201808892 A	16/03/2018
		TW 1610958 B	11/01/2018
		TW 1621605 B	21/04/2018
		TW 1621606 B	21/04/2018
		TW 1623517 B	11/05/2018
		US 2015-0342276 A1	03/12/2015
		US 2015-0346387 A1	03/12/2015
		US 2016-0238857 A1	18/08/2016
		US 9475903 B2	25/10/2016
		US 9477012 B2	25/10/2016
		US 9720137 B2	01/08/2017
		WO 2015-046369 A1	02/04/2015
		WO 2015-046370 A1	02/04/2015
US 5728317 A	17/03/1998	DE 000004331083 A1	16/03/1995
		EP 0643042 A1	15/03/1995
		EP 0643042 B1	17/07/1996
KR 10-1842254 B1	27/03/2018	CN 108586705 A	28/09/2018
		EP 3404053 A1	21/11/2018
		JP 2018-193370 A	06/12/2018
		US 2018-0334428 A1	22/11/2018

국제조사보고서

국제출원번호
PCT/KR2018/016621

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))
C08G 18/76(2006.01)i, C08K 5/03(2006.01)i, C08K 5/07(2006.01)i, C08G 18/64(2006.01)i, G02B 1/04(2006.01)i, C07C 265/08(2006.01)i, C07C 263/18(2006.01)i

B. 조사된 분야
조사된 최소문헌(국제특허분류틀 기재)
C08G 18/76; B29D 11/00; C07C 249/00; C07C 265/12; C07C 265/14; C08G 18/32; C08G 18/72; C08G 18/73; C08G 18/75; C08J 3/075; C09K 3/00; C08K 5/03; C08K 5/07; C08G 18/64; G02B 1/04; C07C 265/08; C07C 263/18

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌
한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))
eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 이소시아네이트, 염소계 저장 안정제, 수소화 자일렌다이소시아네이트, 플라스틱 광학 렌즈, 티올계, 폴리티우우레탄, 광학 재료

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JP 07-033851 A (TAKEDA CHEM IND., LTD.) 1995.02.03 청구항 1, 10, 11; 단락 [0020]; 표 1 참조.	1, 2, 5-8, 12-16
Y		3, 4
A		9-11
Y	KR 10-2009-0082371 A (마이엘 머티리얼사이언스 아게) 2009.07.30 단락 [0016], [0022]; 실시예 참조.	3, 4, 10
X	KR 10-2015-0063573 A (미쓰이 가가쿠 가부시카가이사) 2015.06.09 단락 [0177]-[0211] 참조.	9, 11
Y		10
A	US 5728317 A (LAQUA, G. 등) 1998.03.17 전체 문헌 참조.	1-16
PX	KR 10-1842254 B1 (에스케이씨 주식회사) 2018.03.27 청구항 1, 4-20 참조.	1-16

추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일 2019년 04월 05일 (05.04.2019)	국제조사보고서 발송일 2019년 04월 05일 (05.04.2019)
--	---

ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 권용경 전화번호 +82-42-481-3371
---	------------------------------------

국제조사보고서 대응특허에 관한 정보		국제출원번호 PCT/KR2018/016621	
국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 07-033851 A	1995/02/03	DE 69413317 T2 DE 69413317 T3 EP 0630927 A2 EP 0630927 A3 EP 0630927 B1 EP 0630927 B2 JP 2004-285359 A JP 3993645 B2 US 5576412 A	1999/04/29 2010/02/11 1994/12/28 1995/01/04 1998/09/16 2009/07/01 2004/10/14 2007/10/17 1996/11/19
KR 10-2009-0082371 A	2009/07/30	AU 2007-308443 A1 BR PI0718020 A2 CA 2667503 A1 CN 101528278 A DE 102006050793 A1 EP 2086597 A1 JP 2010-507693 A MX 2009004340 A RU 2009119723 A US 2008-0102126 A1 US 8133509 B2 WO 2008-049527 A1	2008/05/02 2013/11/12 2008/05/02 2009/09/09 2008/04/30 2009/08/12 2010/03/11 2009/05/05 2010/12/10 2008/05/01 2012/03/13 2008/05/02
KR 10-2015-0063573 A	2015/06/09	CN 104781229 A CN 104781229 B CN 105017080 A CN 105017080 B CN 105556377 A CN 105556377 B EP 3037411 A1 EP 3051331 A1 EP 3051331 B1 EP 3168256 A1 HK 1209099 A1 HK 1224383 A1 JP 2016-020549 A JP 2016-021040 A JP 5674990 B1 JP 5675011 B1 JP 5710065 B1 JP 5877251 B2 KR 10-1578334 B1 KR 10-1598769 B1 KR 10-1701687 B1 KR 10-2015-0063576 A KR 10-2016-0044036 A TW 201516021 A TW 201520238 A TW 201808891 A	2015/07/15 2017/03/01 2015/11/04 2016/10/12 2016/05/04 2017/03/01 2016/06/29 2016/08/03 2018/07/04 2017/05/17 2016/03/24 2017/08/18 2016/02/04 2016/02/04 2015/01/09 2015/01/09 2015/03/13 2016/03/02 2015/12/16 2016/02/29 2017/02/01 2015/06/09 2016/04/22 2015/05/01 2015/06/01 2018/03/16

서식 PCT/ISA/210 (대응특허 추가용지) (2015년 1월)

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2018/016621

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		TW 201808892 A	2018/03/16
		TW I610958 B	2018/01/11
		TW I621605 B	2018/04/21
		TW I621606 B	2018/04/21
		TW I623517 B	2018/05/11
		US 2015-0342276 A1	2015/12/03
		US 2015-0346387 A1	2015/12/03
		US 2016-0238857 A1	2016/08/18
		US 9475903 B2	2016/10/25
		US 9477012 B2	2016/10/25
		US 9720137 B2	2017/08/01
		WO 2015-046369 A1	2015/04/02
		WO 2015-046370 A1	2015/04/02
US 5728317 A	1998/03/17	DE 000004331083 A1	1995/03/16
		EP 0643042 A1	1995/03/15
		EP 0643042 B1	1996/07/17
KR 10-1842254 B1	2018/03/27	CN 108586705 A	2018/09/28
		EP 3404053 A1	2018/11/21
		JP 2018-193370 A	2018/12/06
		US 2018-0334428 A1	2018/11/22

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I		テーマコード(参考)
C 0 8 K 5/29 (2006.01)	C 0 8 K	5/29	
C 0 8 G 18/00 (2006.01)	C 0 8 G	18/00	L
C 0 8 G 18/38 (2006.01)	C 0 8 G	18/38	0 5 5
C 0 8 G 18/75 (2006.01)	C 0 8 G	18/75	0 8 0

(81) 指定国・地域 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ

(特許庁注：以下のものは登録商標)

1. テフロン

- (72) 発明者 シン、ジョンファン
大韓民国、ギョンギ - ド、スウォン - シ、グオンセン - グ、ドンスウォン - ロ 1 4 5 ボン - ギル、7 4、1 0 3 - 1 4 0 3
- (72) 発明者 ミョン、ジョンファン
大韓民国、ギョンギ - ド、シフン - シ、ウォルゴッヘアン - ロ 1 6 1 ボン - ギル、2 5、1 0 3 - 1 7 0 2
- (72) 発明者 ハン、ヒョクヒ
大韓民国、ギョンギ - ド、ソンナム - シ、ブンダン - グ、ジュンアンゴンウォン - ロ、5 4、2 1 8 - 1 0 9

F ターム(参考) 4H006 AA02 AB46 AD40
4J002 CK021 EB126 EM006 ER007 FD036 FD147 GP01
4J034 CA31 CA32 HA01 HA07 HC17 HC22 HC46 HC52 HC64 HC67
HC71 KA01 KB02 KC17 KE02 LB01 QB08 QB11 QB16 QD03
RA13