



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I761449 B

(45)公告日：中華民國 111 (2022) 年 04 月 21 日

(21)申請案號：107104862

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 02 月 12 日

(51)Int. Cl. : C08G75/08 (2006.01)

C08G75/06 (2006.01)

C08G75/04 (2016.01)

G02B1/04 (2006.01)

(30)優先權：2017/02/17 日本

2017-027502

(71)申請人：日商三菱瓦斯化學股份有限公司(日本)MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC. (JP)

日本

(72)發明人：西森慶彦 NISHIMORI, YOSHIHIKO (JP)；今川陽介 IMAGAWA, YOSUKE (JP)；竹村紘平 TAKEMURA, KOUHEI (JP)；堀越裕 HORIKOSHI, HIROSHI (JP)；山本良亮 YAMAMOTO, YOSHIAKI (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 201529661A

JP 9-71580A

WO 2016/204080A1

審查人員：楊謹瑋

申請專利範圍項數：11 項 圖式數：0 共 25 頁

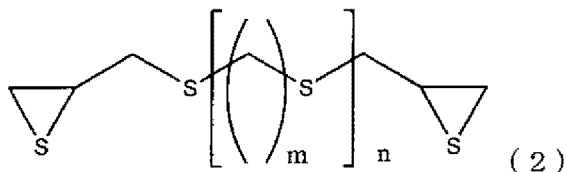
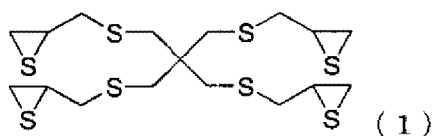
(54)名稱

光學材料用組成物

(57)摘要

提供可設計具備廣泛之物性的光學材料之光學材料用組成物。本發明之光學材料用組成物，含有下述式(1)表示之化合物(A)、1,2,3,5,6-五硫雜環庚烷(b)，及依需要之下述式(2)表示之化合物(B)，化合物(B)之含量，相對於組成物總量而言，為 0~30 質量%。

【化 7】



(式中，m 表示 0~4 之整數，n 表示 0~2 之整數)。



公告本

I761449

【發明摘要】

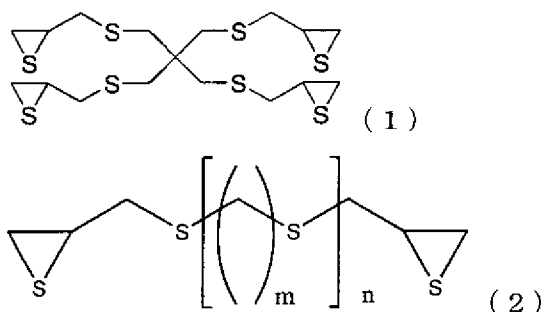
【中文發明名稱】

光學材料用組成物

【中文】

提供可設計具備廣泛之物性的光學材料之光學材料用組成物。本發明之光學材料用組成物，含有下述式(1)表示之化合物(A)、1,2,3,5,6-五硫雜環庚烷(b)，及依需要之下述式(2)表示之化合物(B)，化合物(B)之含量，相對於組成物總量而言，為0~30質量%。

【化7】



(式中，m表示0~4之整數，n表示0~2之整數)。

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

光學材料用組成物

【技術領域】

【0001】本發明係關於塑膠透鏡、稜鏡、光纖、資訊記錄基台、濾光片及接著劑等之光學零件，尤其是眼鏡用塑膠透鏡等之光學透鏡所用的光學材料用組成物者。

【先前技術】

【0002】對光學材料，尤其是眼鏡透鏡所要求之塑膠材料的主要性能，係耐熱性、低比重、高透明性及低黃色度，以及高折射率及高阿貝數等之光學性能，近年來，為了達成高折射率與高阿貝數，係提出含有聚環硫化合物之光學材料用聚合性組成物(專利文獻1~3)。

又，以提高設計性、耐久性及光學特性為目的，對於眼鏡透鏡等之光學透鏡，係實施染色、硬塗覆及抗反射塗覆。於實施該等的步驟中，光學材料係曝露於高溫，可能引起因熱變形所造成的問題。因此期望光學材料之耐熱性提高。以提高光學材料之高折射率化或色調安定性為目的，係對光學材料用組成物進行各種共單體之添加。

但是，因共單體之添加，有聚合後所得之光學材料的交聯密度降低，耐熱性惡化之傾向，由耐熱性方面來看，有共單體之添加量受限制，可提高光學材料之特性的範圍

受到限定之課題。期望藉由提高作為基準之耐熱性，增加共單體之添加容許量，可設計具備廣泛之物性的光學材料之光學材料用組成物。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0003】

[專利文獻1]日本特開平10-298287號公報

[專利文獻2]日本特開2001-002933號公報

[專利文獻3]日本特開2010-242093號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

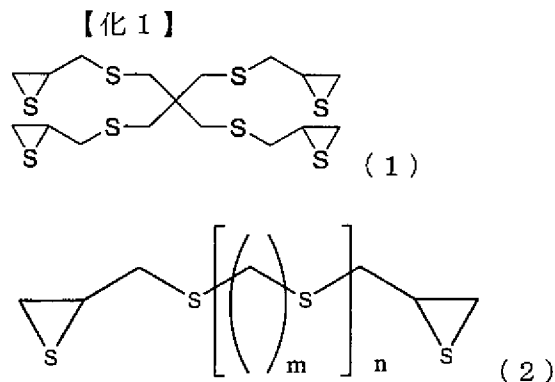
【0004】 提供可設計耐熱性提高且具備廣泛之物性的光學材料之光學材料用組成物係受到期望。

[用以解決課題之手段]

【0005】 本發明者等人發現，藉由含有下述式(1)表示之化合物之特定組成物，可設計具備廣泛之物性的光學材料。亦即，本發明如以下所述。

【0006】 [1] 一種光學材料用組成物，其含有下述式(1)表示之化合物(A)、1,2,3,5,6-五硫雜環庚烷(b)，及依需要之下述式(2)表示之化合物(B)，

化合物(B)之含量，相對於組成物總量而言，為0~30質量%；



(式中， m 表示0~4之整數， n 表示0~2之整數)。

[2] 如[1]之光學材料用組成物，其中化合物(A)之含量，相對於組成物總量而言，為20~80質量%。

[3] 如[1]或[2]之組成物，其進一步含有聚硫醇(a)。

[4] 如[3]之組成物，其中聚硫醇(a)，為由1,2,6,7-四巰基-4-硫雜庚烷、甲烷二硫醇、(氫巰基甲基二氫巰基)甲烷硫醇、雙(2-巰基乙基)硫醚、2,5-雙(巰基甲基)-1,4-二硫雜環己烷、1,2-雙(2-巰基乙硫基)-3-巰基丙烷、4,8-二巰基甲基-1,11-二巰基-3,6,9-三硫雜十一烷、4,7-二巰基甲基-1,11-二巰基-3,6,9-三硫雜十一烷、5,7-二巰基甲基-1,11-二巰基-3,6,9-三硫雜十一烷、1,1,3,3-肆(巰基甲硫基)丙烷、四巰基季戊四醇、1,3-雙(巰基甲基)苯、1,4-雙(巰基甲基)苯及環硫乙烷甲烷硫醇中選擇之至少1種。

[5] 如[1]~[4]中任一項之組成物，其進一步含有硫。

[6] 如[1]~[5]之組成物，其中化合物(A)與化合物(B)之質量比為45：55~100：0。

[7] 如[1]~[6]之組成物，其中化合物(A)與1,2,3,5,6-五硫雜環庚烷(b)之質量比為25：75~95：5。

[8] 如[1]~[7]中任一項之組成物，其中1,2,3,5,6-五硫雜環庚烷(b)之含量，相對於組成物總量而言，為5~70質量%。

[9] 如[1]~[8]中任一項之組成物，其中相對於組成物總量而言，含有

化合物(A)	20~80質量%；
1,2,3,5,6-五硫雜環庚烷(b)	5~70質量%；
化合物(B)	0~30質量%；
聚硫醇(a)	0~10質量%；及
硫	0~25質量%。

[9a] 如[1]~[9]中任一項之組成物，其中相對於組成物總量而言，含有

化合物(A)	20~80質量%；
1,2,3,5,6-五硫雜環庚烷(b)	5~70質量%；
化合物(B)	0~30質量%；
聚硫醇(a)	0~10質量%；
硫	0~25質量%；
聚合觸媒	0~10質量%；及
聚合調整劑	0~5質量%。

[10] 如[1]~[9]、[9a]中任一項之組成物，其中使前述組成物硬化後，於25°C之e線的折射率為1.75以上。

[11] 一種光學材料，其係使如[1]~[10]、[9a]中任一項之組成物硬化而得。

[12] 一種光學透鏡，其含有如[11]之光學材料。

[發明之效果]

【0007】本發明之光學材料用組成物，具有以下之一個以上之效果。

(1)藉由使用本發明之光學材料用組成物，可設計耐熱性提高、增加共單體之添加容許量、具備廣泛之物性的光學材料。

(2)可得到具有優良耐熱性及高折射率之光學材料。

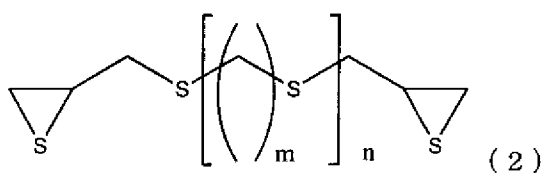
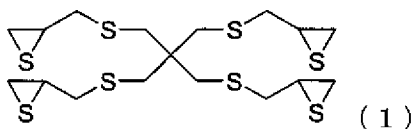
【實施方式】

【0008】以下，敘明實施形態及例示物等以詳細說明本發明，但本發明不限定於以下所示之實施形態及例示物等，可在不脫離本發明之要旨的範圍內任意變更來實施。

【0009】本發明之一形態，關於一種光學材料用組成物，其含有下述式(1)表示之化合物(A)、1,2,3,5,6-五硫雜環庚烷(b)，及依需要之下述式(2)表示之化合物(B)，

化合物(B)之含量，相對於組成物總量而言，為0~30質量%；

【化2】



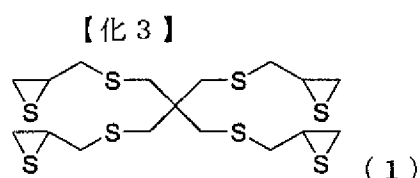
(式中， m 表示0~4之整數， n 表示0~2之整數)。

以下詳細說明各構成要素。

【0010】

[化合物(A)]

化合物(A)，為下述式(1)表示之具有4個硫代環氧基之硫醚化合物，具有提高光學材料之折射率與耐熱性的效果。



該化合物之獲得方法並無特殊限定，例如能夠以四巰基季戊四醇為原料以日本特開平09-110979記載之方法合成，可適合地使用。

【0011】光學材料用組成物中之化合物(A)的比例，相對於組成物總量而言，係0.1~99.5質量%、較佳為3~90質量%、更佳為5~90質量%、又更佳為10~90質量%、又再更佳為20~90質量%、特佳為20~80質量%、最佳為20~50質量%。藉由於該範圍，可得到充分之耐熱性提高效果。

【0012】

[聚硫醇(a)]

光學材料用組成物可依需要含有聚硫醇(a)。聚硫醇(a)，為每1分子具有2個以上之巰基的硫醇化合物。聚硫醇(a)係有改善由本發明之光學材料用組成物所得之樹脂於加熱時的色調之效果。

本發明中所使用之聚硫醇並無特殊限定，但由色調改善效果高而言，較佳之具體例，可列舉1,2,6,7-四巰基-4-硫雜庚烷、甲烷二硫醇、(氫硫基甲基二氫硫基)甲烷硫醇、雙(2-巰基乙基)硫醚、2,5-雙(巰基甲基)-1,4-二硫雜環己烷、1,2-雙(2-巰基乙硫基)-3-巰基丙烷、4,8-二巰基甲基-1,11-二巰基-3,6,9-三硫雜十一烷、4,7-二巰基甲基-1,11-二巰基-3,6,9-三硫雜十一烷、5,7-二巰基甲基-1,11-二巰基-3,6,9-三硫雜十一烷、1,1,3,3-肆(巰基甲硫基)丙烷、四巰基季戊四醇、1,3-雙(巰基甲基)苯、1,4-雙(巰基甲基)苯，及環硫乙烷甲烷硫醇，特佳為雙(2-巰基乙基)硫醚、1,2,6,7-四巰基-4-硫雜庚烷，最佳為1,2,6,7-四巰基-4-硫雜庚烷。此等可使用市售品或藉由公知方法所合成之物，又，可合併使用2種以上。此等可使用市售品或藉由公知方法所合成之物，又，可合併使用2種以上。

【0013】光學材料用組成物中聚硫醇(a)之比例，相對於組成物總量而言，較佳為0~25質量%(例如0.1~25質量%)、更佳為0~20質量%(例如0.5~20質量%)、又更佳為0~10質量%(例如0.5~10質量%)、特佳為0~5質量%(例如0.5~5質量%)。藉由於該範圍，色調安定效果與耐熱性的平衡變佳。

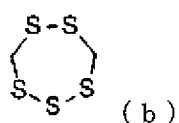
【0014】

[1,2,3,5,6-五硫雜環庚烷(b)]

1,2,3,5,6-五硫雜環庚烷(b)，為下述式(b)表示之化合物，其具有提高由本發明之光學材料用組成物所得之光學

材料(樹脂)之折射率的效果。

【化4】



1,2,3,5,6-五硫雜環庚烷(b)之獲得方法並無特殊限制。可使用市售品，亦可由原油或動植物等之天然物中採取萃取，又亦可由公知方法合成。

合成法之一例，可列舉 N. Takeda 等，Bull. Chem. Soc. Jpn., 68, 2757(1995)、F. Feher 等，Angew. Chem. Int. Ed., 7, 301(1968)、G. W. Kutney 等，Can. J. Chem, 58, 1233(1980)等記載之方法。

【0015】光學材料用組成物中使用1,2,3,5,6-五硫雜環庚烷(b)時的比例，相對於組成物總量而言，較佳為5~70質量%、更佳為5~50質量%。藉由於該範圍，可兼顧折射率提高與光學材料之透明性。

【0016】化合物(A)與1,2,3,5,6-五硫雜環庚烷(b)之質量比(化合物(A)：1,2,3,5,6-五硫雜環庚烷(b))，較佳為25：75~95：5。藉由於該範圍，可兼顧高的折射率與優良的色調。

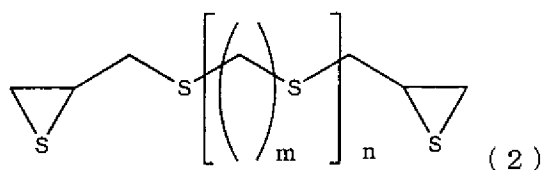
【0017】

[化合物(B)]

光學材料用組成物可依需要含有化合物(B)。化合物(B)為下述式(2)表示之具有2個環硫基之環硫化合物。化合物(B)可與化合物(A)共聚合，藉由與化合物(A)一併使用，

具有提高硬化反應性之效果。

【化5】



(式中， m 表示0~4之整數， n 表示0~2之整數)。

【0018】其中尤以雙(β -環硫丙基)硫醚及雙(β -環硫丙基)二硫醚為佳，特佳為雙(β -環硫丙基)硫醚。雙(β -環硫丙基)硫醚相當於上述式(2)中 $m=n=0$ 之化合物，雙(β -環硫丙基)二硫醚相當於上述式(2)中 $m=0$ 且 $n=1$ 之化合物。

【0019】光學材料用組成物中之化合物(B)之含量，相對於組成物總量而言，較佳為0~30質量%、更佳為0~25質量%。藉由於該範圍，可在確保優良色調的同時，提高硬化反應性。

【0020】化合物(A)與化合物(B)之質量比(化合物(A)：化合物(B))，較佳為45：55~100：0、更佳為50：50~100：0。藉由於該範圍，可兼顧高的折射率與優良的色調。

【0021】

[硫]

光學材料用組成物亦可依需要含有硫。硫係有提高由本發明之光學材料用組成物所得到之光學材料(樹脂)之折射率的效果。

本發明所用之硫的形狀係任意形狀均可。具體而言，

硫可列舉微粉硫、膠體硫、沈降硫、結晶硫、昇華硫等，由溶解速度之觀點而言，較佳為粒子細之微粉硫。

本發明所用之硫的粒徑(直徑)較佳為小於10目數(mesh)。硫之粒徑大於10目數時，硫不易完全溶解。硫之粒徑更佳為小於30目數、最佳為小於60目數。

本發明所用之硫的純度，較佳為98%以上、更佳為99.0%以上、又更佳為99.5%以上、最佳為99.9%以上。硫之純度為98%以上時，相較於未達98%時，所得光學材料之色調更為改善。

滿足上述條件之硫，可容易地獲得市售品，可適合地使用。

【0022】光學材料用組成物中，硫的比例，相對於組成物總量而言，係0~40質量%(例如1~40質量%)、較佳為0~30質量%(例如5~30質量%、10~30質量%)、更佳為0~25質量%(例如5~25質量%)、特佳為0~20質量%(例如5~20質量%)。其係因藉由於該範圍，折射率提高效果與溶解性之平衡優良之故。

【0023】較佳之光學材料用組成物之組成的一例，係如以下所示。

相對於組成物總量而言，含有

化合物(A) 20~80質量%(更佳為20~50質量%)；

1,2,3,5,6-五硫雜環庚烷(b) 5~70質量%(更佳為5~50質量%)；

化合物(B) 0~30質量%(更佳為0~25質量%)；

聚硫醇(a) 0~10質量%(更佳為0~5質量%)；及

硫 0~25質量%(更佳為0~20質量%)

之光學材料用組成物。

較佳之光學材料用組成物之組成的其他一例，係如以下所示。

相對於組成物總量而言，含有

化合物(A) 20~80質量%(更佳為20~50質量%)；

1,2,3,5,6-五硫雜環庚烷(b) 5~70質量%(更佳為5~50質量%)；

化合物(B) 0~30質量%(更佳為0~25質量%)；

聚硫醇(a) 0~10質量%(更佳為0~5質量%)；

硫 0~25質量%(更佳為0~20質量%)；

聚合觸媒 0~10質量%(更佳為0.0001~10質量%)；及

聚合調整劑 0~5質量%(更佳為0.0001~5.0質量%)

之光學材料用組成物。

【0024】

[其他成分]

又，本發明之光學材料用組成物，亦可含有可與化合物(A)共聚合之其他聚合性化合物。

其他聚合性化合物，可列舉化合物(A)及化合物(B)以外之環硫化合物、乙烯基化合物、甲基丙烯酸化合物、丙烯酸化合物及烯丙基化合物。

其他聚合性化合物之添加量，只要係不阻礙本發明之效果的範圍，則無特殊限制，例如，相對於組成物總量而言，係0~30質量%。

【0025】 又，亦能夠以改良耐氧化性、耐候性、染色性、強度及折射率等各種性能為目的，添加可與本發明之組成成分(包含使組成成分進行預備聚合反應所得之聚合物)的一部分或全部反應之化合物作為各種性能改良劑，來進行聚合硬化。

可與如此組成成分的一部分或全部反應之化合物的具體例子，可列舉環氧化合物類、異(硫代)氰酸酯類、羧酸類、羧酸酐類、酚類、胺類、乙烯基化合物類、烯丙基化合物類、丙烯酸化合物類及甲基丙烯酸化合物類。此等化合物之添加量，只要係不阻礙本發明之效果的範圍，則無特殊限制，例如，相對於組成物總量而言，係0~10質量%。

【0026】 又，為了聚合硬化，光學材料用組成物亦可

含有聚合觸媒及/或聚合調節劑。

一形態之光學材料用組成物，進一步含有聚合觸媒。

聚合觸媒例如可列舉胺類、膦類、4級銨鹽類、4級磷鹽類、3級銻鹽類、2級銻鹽類、無機酸類、路易士酸類、有機酸類、矽酸類、四氟化硼酸類、過氧化物、偶氮化系化合物、醛與氨系化合物之縮合物、胍類、硫脲類、噻唑類、亞磺醯胺類、秋蘭姆類、二硫代胺基甲酸鹽類、黃原酸鹽類、酸性磷酸酯類等。較佳為胺類、膦類、4級銨鹽類、4級磷鹽類。聚合觸媒可單獨亦可混合2種以上使用。

聚合觸媒之添加量並無特殊限制，例如，相對於組成物總量而言，係0.0001~10質量%。

一形態之光學材料用組成物，進一步含有聚合調整劑。

聚合調整劑，可列舉長週期表之第13~16族之鹵化物。此等當中較佳者為矽、鍺、錫、銻之鹵化物，更佳者為具有烷基之鍺、錫、銻之鹵化物。聚合調整劑可單獨亦可混合2種以上使用。

聚合調整劑之添加量並無特殊限制，例如，相對於組成物總量而言，係0.0001~5.0質量%。

【0027】又，亦可添加公知之抗氧化劑、發藍劑 (bluing agent)、紫外線吸收劑、消臭劑、密合性改善劑及脫模性改善劑等之添加劑。此等添加劑之量，只要係不阻礙本發明之效果的範圍，則無特殊限制，例如，相對於組成物總量而言，係0~10質量%。

【 0028 】

[光學材料用組成物]

本發明之光學材料用組成物，係藉由將化合物(A)、1,2,3,5,6-五硫雜環庚烷(b)，及依需要之化合物(B)、聚硫醇(a)、硫及其他成分混合為均勻狀態而調製。

【 0029 】

[光學材料用組成物之硬化]

藉由將光學材料用組成物注模於塑模等之模中，並聚合，可成為光學材料。就達成光學材料之高度的透明性方面而言，較佳為於將光學材料用聚合性組成物注入塑模之前預先進行脫氣處理。

就提高本發明之光學材料的品質的觀點而言，較佳為於本發明之光學材料用組成物之注模時，以0.1~5 μm 左右之孔徑的濾器等將雜質過濾去除。

【 0030 】 本發明之光學材料用組成物之聚合(硬化)通常係於以下條件進行。

硬化時間通常係1~100小時，硬化溫度通常為-10 $^{\circ}\text{C}$ ~140 $^{\circ}\text{C}$ 。聚合(硬化)係藉由於特定聚合溫度保持特定時間之步驟、進行0.1 $^{\circ}\text{C}$ ~100 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的昇溫之步驟、進行0.1 $^{\circ}\text{C}$ ~100 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的降溫之步驟，或組合此等步驟來進行。再者，硬化時間係指包含昇溫過程/降溫過程等的聚合硬化時間，除了於特定聚合(硬化)溫度保持之步驟以外，係包含朝向特定聚合(硬化)溫度昇溫/冷卻之步驟。

又，為了去除本發明之光學材料的變形，較佳為硬化

結束後，將所得之光學材料於50~150℃之溫度進行10分鐘~5小時左右的退火處理。亦可進一步對所得之光學材料，依需要進行染色、硬塗覆、耐衝擊性塗覆、抗反射、防霧性賦予等之表面處理。

【0031】如上所述，藉由將上述光學材料用組成物聚合硬化，可製造光學材料。本發明亦包含一種光學材料之製造方法，其包含將上述光學材料用組成物聚合硬化。

進一步地，將上述光學材料用組成物硬化所得到之光學材料(成形體；硬化物；硬化樹脂)，也包含於本發明中。

【0032】本發明之光學材料用組成物，藉由含有化合物(A)及1,2,3,5,6-五硫雜環庚烷(b)，可達成優良耐熱性，可減低其他共單體之添加所致的耐熱性降低之影響。因此，可於光學材料用組成物中摻合各種共單體，且增加其摻含量，藉此可設計具備廣泛物性之光學材料。

特別地，本發明之一實施形態之光學材料用組成物，可賦予具有優良耐熱性及高折射率之光學材料。

【0033】使光學材料用組成物硬化時之光學材料的折射率，較佳為1.70以上、更佳為1.75以上、特佳為1.78以上。折射率可藉由折射率計測定，其係於25℃，以e線(波長546.1nm)所測定之值。

就光學材料之耐熱性而言，使光學材料昇溫時不存在軟化點，或者軟化點較佳為50℃以上、更佳為55℃以上。軟化點可藉由TMA(熱機械分析)測定。TMA曲線之溫度微

分曲線的DTMA之峰值越小，越不容易引起熱所致之軟化，故較佳，DTMA之峰值較佳為 $2\mu\text{m}/^\circ\text{C}$ 以下。

【0034】本發明之光學材料，有用於例如光學構件、機械零件材料、電氣/電子零件材料、汽車零件材料、土木建築材料、成形材料等，此外塗料或接著劑之材料等的各種用途。其中尤以光學材料，例如眼鏡透鏡、(數位)相機用攝影透鏡、光束聚光透鏡、光擴散用透鏡等之透鏡；LED用密封材、光學用接著劑、光傳輸用接合材料、光纖、稜鏡、濾光片、繞射光柵、錶玻璃、顯示裝置用之蓋玻璃等之透明玻璃或蓋玻璃等之光學用途；LCD、有機EL或PDP等之顯示元件用基板；彩色濾光片用基板、觸控面板用基板、資訊記錄基板、顯示器背光、導光板、顯示器保護膜、抗反射膜、防霧膜等之塗覆劑(塗覆膜)等之顯示裝置用途等為適宜。作為上述光學材料，特別以光學透鏡、稜鏡、光纖、資訊記錄基台、濾光片等之光學材料，其中尤以光學透鏡為適宜。

使用本發明之光學材料用組成物所製造之光學透鏡，安定性、色相、透明性等優良，因此可使用於望遠鏡、雙目鏡、電視投影機等以往使用高價格的高折射率玻璃透鏡之領域，係極為有用。較佳為依需要以非球面透鏡之形態使用。

[實施例]

【0035】以下藉由實施例以具體說明本發明，但只要

發揮本發明之效果，可適當變更實施形態。

【0036】光學材料之分析、評估係由以下方法進行。

[光學材料之折射率]

光學材料之折射率係使用數位精密折射率計(島津製作所股份有限公司製、KPR-2000)，測定於25°C之e線之折射率。

[光學材料之耐熱性評估]

將樣品切出厚度3mm，於0.5mm ϕ 之插針賦予50g之荷重，以10°C/分鐘昇溫進行TMA測定(SEIKO INSTRUMENTS製、TMA/SS6100)，以所得之TMA曲線的溫度微分曲線之DTMA之波峰溫度，及峰值來進行評估。

該峰值越小，越不易引起熱所致的軟化，評估為耐熱性高。特別是峰值為負，或無波峰時，視為無軟化點。

【0037】

[合成例1]

肆(β -環硫丙硫基甲基)甲烷(化合物A1)之合成

對四巰基季戊四醇10.0g(0.050mol)添加甲醇50mL，冷卻至5°C。對該溶液添加48%氫氧化鈉水溶液0.42g(0.0049mol)後，將溶液保持於15°C以下同時滴下表氯醇20.3g(0.22mol)。滴下結束後，進一步於5°C進行攪拌1小時。

之後，將溶液冷卻至5°C，同時滴下將48%氫氧化鈉

水溶液 16.3g(0.20mol)溶解於甲醇 20mL而得之溶液。滴下結束後進一步進行 2 小時攪拌，添加甲苯 100mL 及水 100mL。將甲苯層水洗 3 次，餾去溶劑得到肆(β -環氧丙硫基甲基)甲烷 20.1g(0.047mol)。

對所得之肆(β -環氧丙硫基甲基)甲烷 20.1g(0.047mol) 添加甲苯 100mL、甲醇 100mL、乙酸酐 1.24g(0.012mol)及硫脲 30.5g(0.40mol)，於 20°C 進行 24 小時攪拌。之後，添加甲苯 400mL 及 5% 硫酸 400mL，將甲苯層水洗 3 次，餾去溶劑以得到 16.8g 之肆(β -環硫丙硫基甲基)甲烷之粗製物。藉由將粗製物進一步進行二氧化矽凝膠管柱精製，得到 11.2g(0.023mol)之肆(β -環硫丙硫基甲基)甲烷(以下稱為化合物 A1)。

以下之實驗所用的化合物 A1 為以此方法所合成者。

【0038】

[實施例 1]

將化合物(A)之肆(β -環硫丙硫基甲基)甲烷(化合物 A1)65 質量份、1,2,3,5,6-五硫雜環庚烷(b)(以下僅稱為「五硫雜環庚烷(b)」)35 質量份，及作為聚合觸媒之四-n-丁基磷溴化物 0.02 質量份及作為聚合調整劑之二-n-丁基錫二氯化物 0.05 質量份予以混合，並且進行真空脫氣，得到光學材料用組成物。

將所得之光學材料用組成物於 30°C 加熱 10 小時，花費 10 小時昇溫至 100°C，最後於 100°C 加熱 5 小時，使其聚合硬化。放冷後，於 120°C 進行 30 分鐘退火處理。所得之光

學材料的評估係彙整於表1。

【0039】

[實施例2~12、比較例1~4]

遵照表1所示組成，進行與實施例1相同之操作，以得到光學材料。

所得之光學材料的評估係彙整於表1。

【0040】

表1

	組成(質量%)								光學材料評估		
	化合物(A)	聚硫醇(a)		五硫雜環庚烷(b)	硫	化合物(B)		(A):(B)	折射率	DTMA波峰	
		種類	含量			種類	含量			溫度[°C]	值[$\mu\text{m}/^\circ\text{C}$]
實施例1	65	-	0	35	0	-	0	-	1.752	65	1.3
實施例2	70	a1	10	20	0	-	0	-	1.734	無軟化點	
實施例3	80	a1	10	10	0	-	0	-	1.724	無軟化點	
實施例4	60	a1	5	25	10	-	0	-	1.758	78	0.35
實施例5	55	-	0	35	0	B1	10	85:15	1.751	63	1.6
實施例6	40	a1	10	20	0	B1	30	57:43	1.730	57	1.5
實施例7	40	a1	10	10	10	B1	30	57:43	1.751	60	1.1
實施例8	25	a1	1	30	19	B1	25	50:50	1.799	無軟化點	
實施例9	25	a2	1	30	19	B1	25	50:50	1.800	無軟化點	
實施例10	25	a3	1	30	19	B1	25	50:50	1.800	無軟化點	
實施例11	40	a3	1	45	9	B1	5	89:11	1.794	無軟化點	
實施例12	25	a1	1	30	19	B2	25	50:50	1.801	無軟化點	
比較例1	0	-	0	35	0	B1	65	-	1.751	53	7.3
比較例2	0	a1	10	20	0	B1	70	-	1.729	48	6
比較例3	0	a1	5	25	10	B1	60	-	1.755	48	3.1
比較例4	30	a1	10	20	0	B1	40	43:57	1.729	52	2.5

【0041】再者，表中之數值表示組成物中的化合物之含量(質量份)。又，與表中之數值一併記載之a1~a3及B1、B2之標記，表示所使用之化合物。表中之化合物係使用以下者。

A1：肆(β -環硫丙硫基甲基)甲烷

a1：雙(2-巰基乙基)硫醚

a2：1,3-雙(巰基甲基)苯

a3：1,2,6,7-四巰基-4-硫雜庚烷

B1：雙(β -環硫丙基)硫醚

B2：雙(β -環硫丙基)二硫醚

再者，化合物 a3 例如能夠以日本特開 2005-263791 號記載之方法合成。

【0042】由上述表 1，確認到使用含有式(1)表示之化合物(A)及 1,2,3,5,6-五硫雜環庚烷(b)，以及依需要之聚硫醇(a)及硫的光學材料用組成物時(實施例 1~4)，可得到具有高的折射率與優良耐熱性之光學材料。

又，確認到進一步含有特定量化合物(B)時(實施例 5~12)，亦可得到具有高的折射率與優良耐熱性之光學材料。

特別是摻合特定量之化合物(A)、化合物(B)、1,2,3,5,6-五硫雜環庚烷(b)、聚硫醇(a)及硫之實施例 8~12 中，確認到可達成超過 1.79 之高的折射率及優良之耐熱性。

另一方面，不含化合物(A)之比較例 1~3 或化合物(B)之含量超過 30 質量%之比較例 4 中，確認到耐熱性不良。

[產業上之可利用性]

【0043】將本發明之光學材料用組成物聚合硬化而得的硬化物，可適合使用作為塑膠透鏡、稜鏡、光纖、資訊記錄基台、濾光片及接著劑等之光學材料。

【發明申請專利範圍】

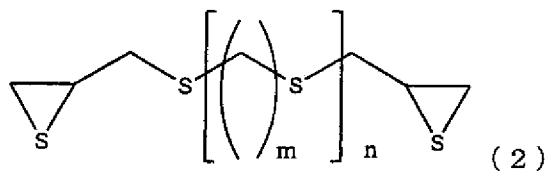
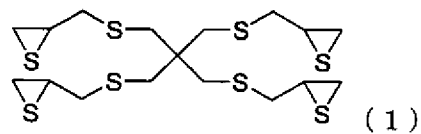
【第 1 項】

一種光學材料用組成物，其含有下述式(1)表示之化合物(A)及 1,2,3,5,6-五硫雜環庚烷(1,2,3,5,6-pentathiepane)(b)，或

含有下述式(1)表示之化合物(A)、1,2,3,5,6-五硫雜環庚烷(b)及下述式(2)表示之化合物(B)，

化合物(A)之含量，相對於組成物總量而言，為 20~80 質量%，

化合物(B)之含量，相對於組成物總量而言，為 0~10 質量%；



(式中，m表示0~4之整數，n表示0~2之整數)。

【第 2 項】

如請求項 1 之組成物，其進一步含有聚硫醇(a)。

【第 3 項】

如請求項 2 之組成物，其中聚硫醇(a)，為由 1,2,6,7-四巰基-4-硫雜庚烷、甲烷二硫醇、(氫巰基甲基二氫巰基)甲烷硫醇、雙(2-巰基乙基)硫醚、2,5-雙(巰基甲基)-1,4-二硫雜環己烷、1,2-雙(2-巰基乙硫基)-3-巰基丙烷、4,8-二巰

基甲基-1,11-二巰基-3,6,9-三硫雜十一烷、4,7-二巰基甲基-1,11-二巰基-3,6,9-三硫雜十一烷、5,7-二巰基甲基-1,11-二巰基-3,6,9-三硫雜十一烷、1,1,3,3-肆(巰基甲硫基)丙烷、四巰基季戊四醇、1,3-雙(巰基甲基)苯、1,4-雙(巰基甲基)苯及環硫乙烷甲烷硫醇中選擇之至少 1 種。

【第 4 項】

如請求項 1~3 中任一項之組成物，其進一步含有硫。

【第 5 項】

如請求項 1~3 中任一項之組成物，其中化合物(A)與化合物(B)之質量比為 45 : 55~100 : 0。

【第 6 項】

如請求項 1~3 中任一項之組成物，其中化合物(A)與 1,2,3,5,6-五硫雜環庚烷(b)之質量比為 25 : 75~95 : 5。

【第 7 項】

如請求項 1~3 中任一項之組成物，其中 1,2,3,5,6-五硫雜環庚烷(b)之含量，相對於組成物總量而言，為 5~70 質量 %。

【第 8 項】

如請求項 1~3 中任一項之組成物，其中相對於組成物總量而言，含有

化合物(A)	20~80 質量 % ;
1,2,3,5,6-五硫雜環庚烷(b)	5~70 質量 % ;
化合物(B)	0~10 質量 % ;
聚硫醇(a)	0~10 質量 % ; 及
硫	0~25 質量 % 。

【第 9 項】

如請求項 1~3 中任一項之組成物，其中使前述組成物硬化後，於 25°C 之 e 線的折射率為 1.75 以上。

【第 10 項】

一種光學材料，其係使如請求項 1~9 中任一項之組成物硬化而得。

【第 11 項】

一種光學透鏡，其含有如請求項 10 之光學材料。