202237706

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 202237706 A

(43)公開日： 中華民國 111 (2022) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：111101795 (22)申請日： 中華民國 111 (2022) 年 01 月 17 日

(51)Int. Cl.： *C08G75/06 (2006.01)* *C08G75/08 (2006.01)*
C08G75/14 (2006.01) *C08G79/00 (2006.01)*
C08L81/04 (2006.01) *G02B1/04 (2006.01)*
G02C7/02 (2006.01)

(30)優先權：2021/01/22 日本 2021-008742

(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：金城浩太 KINJO, KOTA (JP) ；並木康佑 NAMIKI, KOSUKE (JP) ；古川喜久夫 FURUKAWA, KIKUO (JP) ；輿石英二 KOSHIISHI, EIJI (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 33 頁

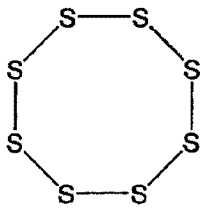
(54)名稱

光硬化性組成物，及其硬化物，以及包含該硬化物的光學材料

(57)摘要

根據本發明，可提供一種光硬化性組成物，其係含有具有下述式(1)所表示之環狀構造的硫(a)、環硫化物化合物(b)、及光聚合起始劑(c)之光硬化性組成物，相對前述硫(a)及環硫化物化合物(b)之合計 100 質量份，硫(a)之含量為 1 ～ 28 質量份。

【化 1】



(1)

【發明摘要】

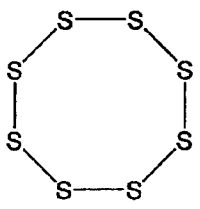
【中文發明名稱】

光硬化性組成物，及其硬化物，以及包含該硬化物的光學材料

【中文】

根據本發明，可提供一種光硬化性組成物，其係含有具有下述式(1)所表示之環狀構造的硫(a)、環硫化物化合物(b)、及光聚合起始劑(c)之光硬化性組成物，相對前述硫(a)及環硫化物化合物(b)之合計100質量份，硫(a)之含量為1～28質量份。

【化1】



(1)

【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】

光硬化性組成物，及其硬化物，以及包含該硬化物的光學材料

【技術領域】

【0001】本發明有關用於製造光學元件接著劑、光學元件用塗佈劑、阻劑材料、稜鏡、光纖、資訊記錄基盤、濾光片、導光板等之光學材料而有用之光硬化性組成物。

【先前技術】

【0002】塑膠材料由於輕量且富含韌性又易於染色，故近年來多使用於各種光學材料。作為多數光學材料所要求之性能之一，舉例為高折射率。關於高折射率之光學材料，可成為折射率1.7以上之光學材料的環硫化物化合物已發現有多種(參見專利文獻1、2及3)。作為塑膠材料之其他高折射率化方法，雖廣為悉知將無機粒子分散於有機樹脂之方法，但由於無法完全避免粒子之光散射而產生霧濁，故基於光透過性之觀點，較佳使用環硫化物化合物。

使用環硫化物化合物之組成物的硬化方法由於幾乎為熱硬化故於用途受到很大限制。又，為了提高生產性亦強烈期望可光硬化之組成物。例如為了對鑭玻璃或藍寶石玻璃等之折射率超過1.73之透明基板上賦予光學功能，而期望有折射率超過1.73且可賦形微細構造之光硬化性組成

物。

【0003】專利文獻4中報導有含有光鹼產生劑之環硫化物組成物利用光硬化之高折射率樹脂硬化物。

作為獲得更高折射率之樹脂硬化物的方法，已知有使硫與環硫化物化合物共聚合之方法。專利文獻5中報導藉由使含有硫之環硫化物化合物熱硬化，獲得折射率超過1.73之透明樹脂。然而，於高折射率之光硬化組成物中使用硫一般有困難。其理由係硫因其強的UV吸收而阻礙光硬化。專利文獻6中報導避開使用硫，藉由替代使用UV吸收小的環狀聚硫化物化合物，可獲得高折射率的光硬化組成物，但折射率相較於專利文獻5所得之樹脂較差。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】

[專利文獻1] 日本特開平9-71580號公報

[專利文獻2] 日本特開平9-110979號公報

[專利文獻3] 日本特開平9-255781號公報

[專利文獻4] 日本特開2011-38050號公報

[專利文獻5] 日本專利第3738817號公報

[專利文獻6] 日本特開2015-255號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0005】本發明之課題在於提供更高折射率之光硬化性組成物及其硬化物即包含該硬化物之光學材料。

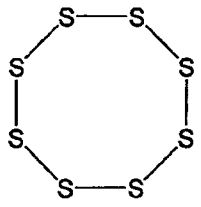
[用以解決課題之手段]

【0006】本發明人等為了解決該課題而進行研究之結果，發現若為特定量之硫含量，則對提高折射率的貢獻較大，且對光硬化之阻礙性較小，含有硫(a)、環硫化物化合物(b)及光聚合起始劑(c)的光硬化性組成物顯示光硬化性，其光硬化物顯示高的折射率。此外發現藉由使用波長為360nm以上的長波長光，可以更短時間使光硬化性組成物光硬化。

亦即本發明如以下。

【0007】[1] 一種光硬化性組成物，其係含有具有下述式(1)所表示之硫(a)、環硫化物化合物(b)、及光聚合起始劑(c)之光硬化性組成物，相對前述硫(a)及環硫化物化合物(b)之合計100質量份，硫(a)之含量為1~28質量份，

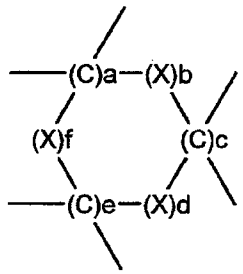
【化1】



(1)。

[2] 如[1]之光硬化性組成物，其中相對前述硫(a)及環硫化物化合物(b)之合計100質量份，含有下述式(2)所表示之環狀化合物(d)80質量份以下，

【化2】



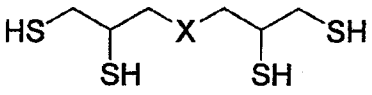
(2)

[式(2)中，C表示碳原子、X表示S、Se或Te，a~f表示0~3的整數、$8 \geqq (a+c+e) \geqq 1$、$8 \geqq (b+d+f) \geqq 2$、及$(b+d+f) \geqq (a+c+e)$]。

[3] 如[1]或[2]之光硬化性組成物，其中相對前述硫(a)及環硫化物化合物(b)之合計100質量份，含有硫醇化合物(e)0.1~20質量份。

[4] 如[3]之光硬化性組成物，其中前述硫醇化合物(e)為下述式(3)~(5)所表示之化合物群所選出的至少1種的多官能硫醇，

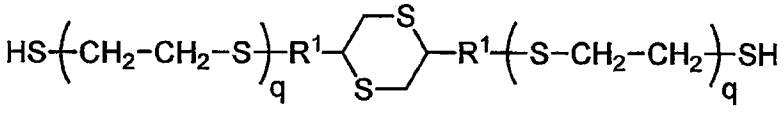
【化3】



(3)

[式(3)中，X表示硫化物或二硫化物]

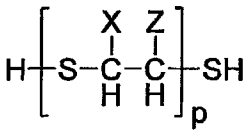
【化4】



(4)

[式(4)中，q表示0~3的整數、R^1表示碳數0~3的伸烷基]

【化5】



(5)

[式(5)中，p表示2~4的整數，X及Z各自獨立，表示氫原子、巰基或甲基硫醇基、亦可為對每個重複單位相異之基，分子中的X及Z中，至少1個為巰基或甲基硫醇基]。

[5] 如[1]~[4]之任一項之光硬化性組成物，其中相對前述硫(a)及環硫化物化合物(b)之合計100質量份，含有酸性化合物(f)0.001~1質量份。

[6] 如[2]~[5]之任一項之光硬化性組成物，其中前述式(2)中，X為S。

[7] 如[2]~[6]之任一項之光硬化性組成物，其中前述環狀化合物(d)為自1,2-二硫雜環丁烷、三硫雜環丁烷、1,2-二硫雜環戊烷、1,2,3-三硫雜環戊烷、1,2,4-三硫雜環戊烷、四硫雜環戊烷、1,2-二噻烷、1,2,3-三噻烷、1,2,4-三噻烷、1,3,5-三噻烷、1,2,3,4-四噻烷、1,2,4,5-四噻烷、戊噻烷、1,2,3-三硫雜環庚烷、1,2,4-三硫雜環庚烷、1,2,5-三硫雜環庚烷、1,2,3,4-四硫雜環庚烷、1,2,3,5-四硫雜環庚烷、1,2,4,5-四硫雜環庚烷、1,2,4,6-四硫雜環庚烷、1,2,3,4,5-戊硫雜環庚烷、1,2,3,4,6-戊硫雜環庚烷、1,2,3,5,6-戊硫雜環庚烷、及六硫雜環庚烷所構成的群中選出1種以上。

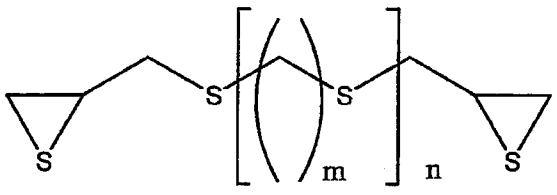
[8] 如[1]~[7]之任一項之光硬化性組成物，其中相對硫(a)及環硫化物化合物(b)之合計100質量份，含有前述光

聚合起始劑(c) 0.1~10質量份。

[9] 如[1]~[8]之任一項之光硬化性組成物，其中前述光聚合起始劑(c)為光鹼產生劑。

[10] 如[1]~[9]之任一項之光硬化性組成物，其中前述環硫化物化合物(b)具有下述式(6)所表示之構造，

【化6】



(6)

(式中，m表示0~4的整數、n表示0~2的整數)。

[11] 如[1]~[10]之任一項之光硬化性組成物，其係以胺化合物使硫的一部份或全部進行反應所成。

[12] 一種使用波長360nm以上之光，將[1]~[11]之任一項之光硬化性組成物進行光硬化所成之硬化物。

[13] 如[12]之硬化物，其中以鈉D線測定之折射率為1.72以上。

[14] 一種包含[13]之硬化物的光學材料。

[15] 一種硬化物之製造方法，其係包含對[1]~[11]之任一項之光硬化性組成物，使用波長360nm以上之光進行光硬化而獲得硬化物之步驟。

[發明效果]

【0008】本發明之光硬化性組成物具有充分光硬化性，由於其硬化物之折射率(nD)為1.72以上之高折射率，

故可提供高性能之光學材料。

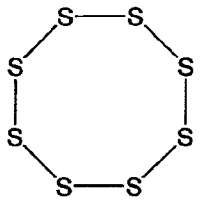
【實施方式】

【0009】本發明之光硬化性組成物含有硫(a)、環硫化物化合物(b)及光聚合起始劑(c)。

以下，針對本發明中使用的原料硫(a)、環硫化物化合物(b)、光聚合起始劑(c)及可作為光硬化性組成物而添加之化合物詳細說明。

【0010】本發明中使用之硫(a)係具有下述式(1)所表示之環狀構造的硫。硫(a)之取得方法未特別限制。可使用市售品，亦可藉已知方法合成。

【化7】



(1)。

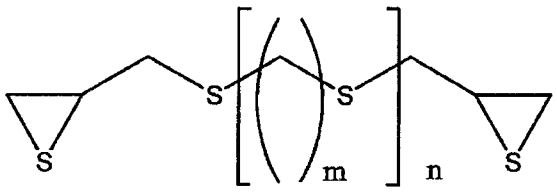
【0011】光硬化性組成物中之硫(a)之比例，相對前述硫(a)及環硫化物化合物(b)之合計100質量份，為1~28質量份，較佳為3~20質量份，特佳為5~18質量份。硫(a)之含量超過28質量份時，有所得光硬化物變黃之情況。

【0012】本發明中使用之環硫化物化合物(b)包括所有環硫化物化合物。

以下，作為環硫化物化合物(b)之具體例，分別列舉具有鏈狀脂肪族骨架、脂肪族環狀骨架、芳香族骨架之化合物，但不限於此。

【0013】作為具有鏈狀脂肪族骨架之化合物舉例為下述式(6)所表示之化合物。

【化8】



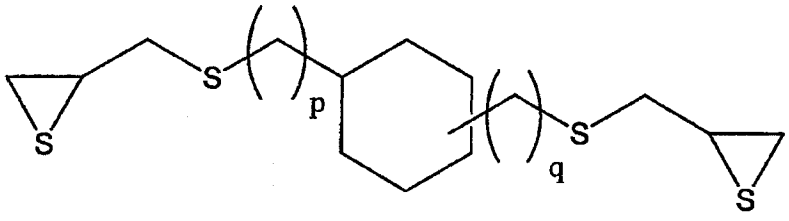
(6)

(式(6)中，m表示0~4的整數，n表示0~2的整數)。

【0014】作為具體例，可舉例為雙(β-環硫丙基)硫化物(上述式(6)中n=0)、雙(β-環硫丙基)二硫化物(上述式(6)中m=0、n=1)、雙(β-環硫丙硫基)甲烷(上述式(6)中m=1，n=1)、1,2-雙(β-環硫丙硫基)乙烷(上述式(6)中m=2，n=1)、1,3-雙(β-環硫丙硫基)丙烷(上述式(6)中m=3，n=1)、1,4-雙(β-環硫丙硫基)丁烷(上述式(6)中m=4，n=1)、雙(β-環硫丙硫基乙基)硫化物(上述式(6)中m=2，n=2)。

【0015】作為具有脂肪族環狀骨架之化合物舉例為下述式(7)或(8)所表示之化合物。

【化9】

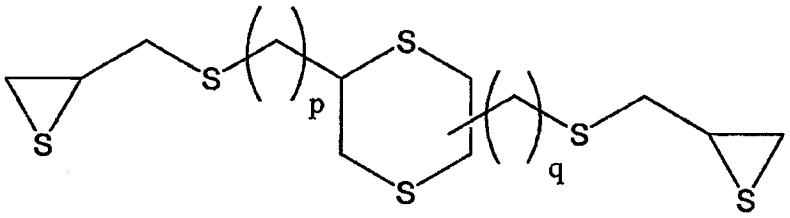


(7)

(式(7)中，p、q各自獨立表示0~4的整數)。

【0016】作為具體例可舉例1,3及1,4-雙(β-環硫丙硫基)環己烷(上述式(7)中p=0，q=0)、1,3及1,4-雙(β-環硫丙硫基甲基)環己烷(上述式(7)中p=1，q=1)。

【化10】



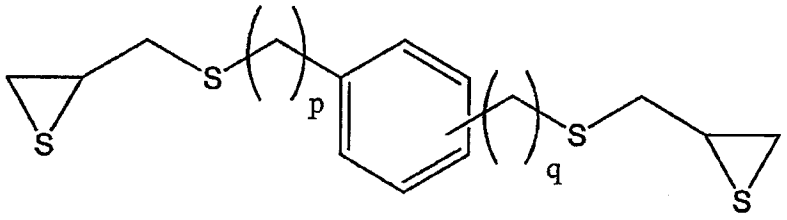
(8)

(式(8)中，p、q各自獨立表示0~4的整數)。

【0017】作為具體例可舉例2,5-雙(β-環硫丙硫基)-1,4-二噻烷(上述式(8)中p=0，q=0)、2,5-雙(β-環硫丙硫基乙硫基甲基)-1,4-二噻烷(上述式(8)中p=1，q=1)。

【0018】作為具有芳香族骨架之化合物舉例為下述式(9)、(10)或(11)所表示之化合物。

【化11】

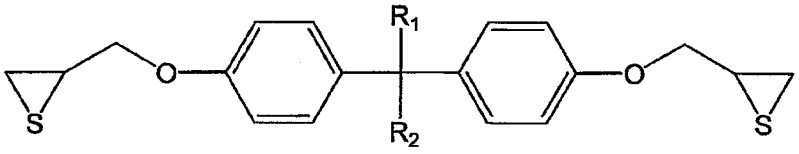


(9)

(式(9)中，p及q各自獨立表示0~4的整數)。

【0019】作為具體例舉例為1,3及1,4-雙(β-環硫丙硫基)苯(上述式(9)中p=0，q=0)、1,3及1,4-雙(β-環硫丙硫基甲基)苯(上述式(9)中p=1，q=1)。

【化12】



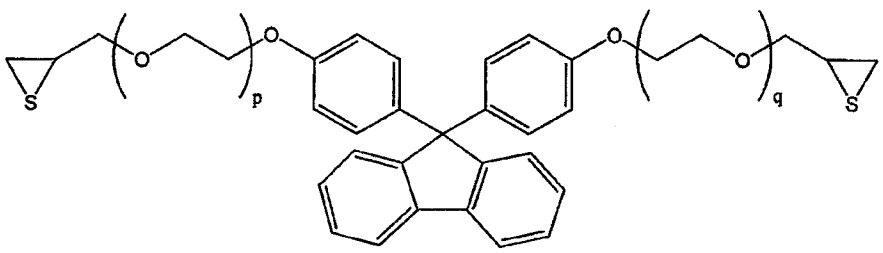
(10)

(式(10)中，R_1及R_2各自獨立表示氫原子、甲基、乙基或苯基)。

【0020】作為具體例，可舉例R_1、R_2均為氫原子的雙

酚F型環硫化物化合物、均為甲基之雙酚A型環硫化物化合物。

【化13】



(11)

(式(11)中，p、q各自獨立表示0或1的整數)。

【0021】作為具體例，可舉例為上述式(11)中p=0，q=0之化合物、上述式(11)中p=1，q=1之化合物。

【0022】該等可單獨使用，亦可混合2種以上使用。基於取得性之觀點，較佳之化合物係具有鏈狀脂肪族骨架之上述式(6)所表示之化合物，特佳之化合物係雙(β-環硫丙基)硫化物(上述式(6)中n=0)及雙(β-環硫丙基)二硫化物(上述式(6)中m=0，n=1)。

【0023】環硫化物化合物(b)之取得方法未特別限制。可使用市售品，亦可藉習知方法合成。例如雙(β-環硫丙基)硫化物(上述式(6)中n=0)可依據習知技術(日本專利第3491660號公報)合成。

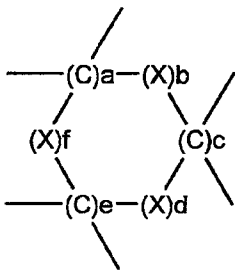
【0024】光硬化性組成物中之環硫化物化合物(b)之比例，相對於硫(a)及環硫化物化合物(b)之合計100質量份，較佳為72質量份，更佳為80~97質量份，特佳為82~95質量份。環硫化物化合物(b)未達72質量份時，有與硫(a)之反應不足之情況。

【0025】本發明中使用之光聚合起始劑(c)，只要可使環硫化物化合物(b)光硬化者，則未特別限制。例如可使用自由基產生劑、酸產生劑、鹼產生劑等。由於鹼觸媒對環硫化物化合物(b)的聚合活性最高，因此最期望使用鹼產生劑。光聚合起始劑(c)之較佳具體例，舉例為四丁基銨=丁基三苯基硼酸鹽、四丁基銨=丁基三(4-第三丁基苯基)硼酸鹽、四丁基銨=丁基三(1-萘基)硼酸鹽、四丁基銨=丁基三(4-甲基-1-萘基)硼酸鹽等。就對環硫化物化合物(b)之溶解性、環硫化物化合物(b)之聚合性、組成物之使用壽命之均衡良好，最佳為四丁基銨=丁基三(1-萘基)硼酸鹽。又，作為其他較佳光聚合起始劑(c)，舉例為DBN(二氮雜雙環壬烯)及DBU(二氮雜雙環十一碳烯)等之胺類等之產生鹼的化合物(光鹼產生劑)等。且，本發明中之環硫化物化合物(b)中亦可添加增感劑而使用。藉由添加增感劑，以低能量紫外線照射即可硬化。

光硬化性組成物中之光聚合起始劑(c)的比例，相對於硫(a)及環硫化物化合物(b)之合計100質量份，較佳為0.1~10質量份，更佳為0.1~3.0質量份，特佳為0.2~1.0質量份。光聚合起始劑(c)少於0.1質量份時，光硬化性變低，超過10質量份時，有硬化物的折射率大幅降低之情況。

【0026】本發明中可較佳使用之環狀化合物(d)具有下述式(2)所表示之構造。

【化１４】



(2)

(式(2)中，C表示碳原子、X表示S、Se或Te，a~f表示0~3的整數、8≧(a+c+e)≧1、8≧(b+d+f)≧2、及(b+d+f)≧(a+c+e))。

【0027】前述式(2)中之X，基於取得性、毒性之觀點，較佳為S或Se，更佳為S。

基於取得性、折射率、對光活性之低阻礙性之觀點，a~f較佳為8≧(a+c+e)≧1，7≧(b+d+f)≧2，更佳為5≧(a+c+e)≧1，7≧(b+d+f)≧2。更佳為滿足(b+d+f)≧(a+c+e)之關係。

又，為了獲得高折射率，環狀化合物(d)中之S、Se及Te的合計較佳為50質量%以上。

【0028】環狀化合物(d)之具體例舉例如下者，但不限定於此。

舉例為二硫雜環丙烷、1,2-二硫雜環丁烷、1,3-二硫雜環丁烷、三硫雜環丁烷、1,2-二硫雜環戊烷、1,3-二硫雜環戊烷、1,2,3-三硫雜環戊烷、1,2,4-三硫雜環戊烷、四硫雜環戊烷、1,2-二噻烷、1,3-二噻烷、1,4-二噻烷、1,2,3-三噻烷、1,2,4-三噻烷、1,3,5-三噻烷、1,2,3,4-四噻烷、1,2,4,5-四噻烷、雙(1,2,3,5,6-五硫雜環庚基)甲烷、雙

(1,2,3,5,6-五硫雜環庚基)甲烷、1,2-二硫雜環庚烷、1,3-二硫雜環庚烷、1,4-二硫雜環庚烷、1,2,3-三硫雜環庚烷、1,2,4-三硫雜環庚烷、1,2,5-三硫雜環庚烷、1,3,5-三硫雜環庚烷、1,2,3,4-四硫雜環庚烷、1,2,3,5-四硫雜環庚烷、1,2,4,5-四硫雜環庚烷、1,2,4,6-四硫雜環庚烷、1,2,3,4,5-戊硫雜環庚烷、1,2,3,4,6-戊硫雜環庚烷、1,2,3,5,6-戊硫雜環庚烷、六硫雜環庚烷、二硒雜環丁烷、三硒雜環丁烷、二硒雜環戊烷、三硒雜環戊烷、四硒雜環戊烷、二硒雜環己烷、三硒雜環己烷、四硒雜環己烷、五硒雜環己烷、二硒雜環庚烷、三硒雜環庚烷、四硒雜環庚烷、五硒雜環庚烷、六硒雜環庚烷、二碲雜環丁烷、三碲雜環丁烷、二碲雜環戊烷、三碲雜環戊烷、四碲雜環戊烷、二碲雜環己烷、三碲雜環己烷、四碲雜環己烷、五碲雜環己烷、二碲雜環庚烷、三碲雜環庚烷、四碲雜環庚烷、五碲雜環庚烷、六碲雜環庚烷及該等之具有環狀骨架構造之衍生物(替代氫原子而轉變為各種取代基之化合物)。

【0029】較佳之具體例，基於取得或合成容易、成為高折射率之組成物之觀點，為1,2-二硫雜環丁烷、三硫雜環丁烷、1,2-二硫雜環戊烷、1,2,3-三硫雜環戊烷、1,2,4-三硫雜環戊烷、四硫雜環戊烷、1,2-二噻烷、1,2,3-三噻烷、1,2,4-三噻烷、1,3,5-三噻烷、1,2,3,4-四噻烷、1,2,4,5-四噻烷、戊噻烷、1,2,3-三硫雜環庚烷、1,2,4-三硫雜環庚烷、1,2,5-三硫雜環庚烷、1,2,3,4-四硫雜環庚烷、1,2,3,5-四硫雜環庚烷、1,2,4,5-四硫雜環庚烷、

1,2,4,6-四硫雜環庚烷、1,2,3,4,5-戊硫雜環庚烷、1,2,3,4,6-戊硫雜環庚烷、1,2,3,5,6-戊硫雜環庚烷、六硫雜環庚烷及該等之具有環狀骨架構造之衍生物(替代氫原子而轉變為各種取代基之化合物)，基於對環硫化物化合物(b)之溶解性之觀點，特佳為1,2,4,5-四噻烷、1,2,3,5,6-戊硫雜環庚烷。

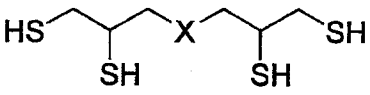
【0030】環狀化合物(d)之取得方法未特別限制。可使用市售品，亦可自原油或動植物等天然物採取萃取，或亦可藉習知方法合成。

作為合成方法之一例舉例為N. Takeda等，Bull. Chem. Soc. Jpn., 68, 2757(1995)、F. Feher等人，Angew. Chem. Int. Ed., 7, 301(1968)、G. W. Kutney等人，Can. J. Chem, 58, 1233(1980)。

【0031】光硬化性組成物中之環狀化合物(d)之比例，相對於硫(a)及環硫化物化合物(b)之合計100質量份，較佳為80質量份以下，更佳為12~75質量份，特佳為20~70質量份。環狀化合物(d)之比例超過80質量份時，有所得光硬化物變黃之情況。

【0032】本發明中較佳使用之硫醇化合物(e)的構造未特別的限制，但基於取得性與光硬化性組成物的高折射率之觀點，較佳為下述式(3)至(5)所表示之多官能硫醇化合物。

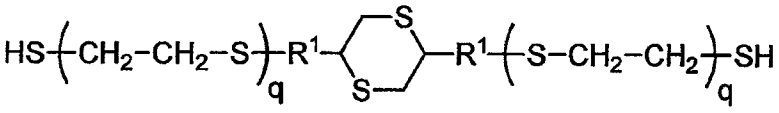
【化15】



(3)

(式(3)中，X表示硫化物或二硫化物)。

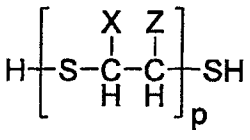
【化16】



(4)

(式(4)中，q表示0~3的整數、R^1表示碳數0~3的伸烷基)。

【化17】



(5)

(式(5)中，p表示2~4的整數，X及Z各自獨立，表示氫原子、巰基或甲基硫醇基、亦可為對每個重複單位相異之基，分子中的X及Z中，至少1個為巰基或甲基硫醇基)。

【0033】作為式(3)所表示之化合物之例，舉例為1,2,6,7-四巰基-4-硫雜庚烷、雙(2,3-二巰基丙基)二硫化物。

作為式(4)所表示之化合物之例，舉例為2,5-二巰基-1,4-二噻烷、2,5-二巰基甲基-1,4-二噻烷、2,5-二巰基乙基-1,4-二噻烷等。

作為式(5)所表示之化合物例舉例為1,5-二巰基-3-硫雜戊烷、2-巰基甲基-1,5-二巰基-3-硫雜戊烷、2,4-雙(巰基甲基)-1,5-二巰基-3-硫雜戊烷、4-巰基甲基-1,8-二巰基-

3,6-二硫雜辛烷、4,8-雙(巰基甲基)-1,11-二巰基-3,6,9-三硫雜十一烷、4,7-雙(巰基甲基)-1,11-二巰基-3,6,9-三硫雜十一烷、5,7-雙(巰基甲基)-1,11-二巰基-3,6,9-三硫雜十一烷等。

【0034】發明中藉由添加硫醇化合物(e)，可改善光硬化物之色調(專利文獻6)。硫醇化合物(e)之添加量，相對於硫(a)及環硫化物化合物(b)之合計100質量份，較佳為0.1~20質量份，更佳為1~10質量份。未達0.1質量份時，色調未充分改善，超過20質量份時，所得硬化物可能會變軟。

【0035】又，本發明中可將酸性化合物(f)添加於光硬化性組成物中。藉由添加酸性化合物(f)，光硬化性組成物之使用時間變長。本發明所用之酸性化合物(f)，只要可溶解於光硬化性組成物中則未特別限制。

【0036】酸性化合物(f)可使用各種質子酸或路易斯酸。

作為質子酸，基於對組成物溶液之溶解度之觀點，特佳為具有磺酸基、羧酸基或磷酸基之有機酸。特佳之化合物的具體例為甲烷磺酸、三氟甲烷磺酸、苯磺酸、甲苯磺酸、十二烷基苯磺酸、樟腦磺酸、甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、苯甲酸、鄰苯二甲酸、草酸、磷酸乙酯、磷酸二乙酯、磷酸丁酯、磷酸二丁酯、磷酸乙酯、磷酸二乙酯、磷酸丁氧基乙酯，磷酸二丁氧基乙酯。

作為路易斯酸之較佳化合物的具體例為二丁基錫二氯

化物、丁基錫三氯化物、二辛基錫二氯化物、辛基錫三氯化物、二丁基二氯鍺、丁基三氯鍺、二苯基二氯鍺、苯基三氯鍺、三苯基銻二氯化物，特佳之化合物為二丁基錫二氯化物。酸性化合物(f)可單獨使用，亦可混合2種以上使用。

【0037】酸性化合物(f)之使用量，相對於硫(a)及環硫化物化合物(b)之合計100質量份，較佳為0.001~1質量份，更佳為0.001~0.2質量份。添加量少於0.001質量份時，安定化效果小，多於1質量份時，有光硬化性降低之情況。

【0038】又，本發明之光硬化性組成物中可添加增感劑(g)。藉由於光硬化性組成物中添加增感劑(g)，可更有效地自光聚合起始劑(c)游離出鹼基。結果，可實現縮短曝光時間及促進光硬化性組成物之聚合。

較佳之增感劑(g)，為取代或未取代之二苯甲酮、噻噸酮、蒽醌等之芳香族酮或噁嗪、吖啶、吩嗪及若單明等之染料，及茀、茀酮、萘等之具有共軛雜環之化合物。特佳為取代或未取代之二苯甲酮、噻噸酮及茀。

具體可舉例為二苯甲酮、4,4'-雙(二甲胺基)二苯甲酮、4,4'-雙(二乙胺基)二苯甲酮、4,4'-雙(乙基甲基胺基)二苯甲酮、4,4'-二苯基二苯甲酮、4,4'-二苯氧基二苯甲酮、4,4'-雙(對-異丙基苯氧基)二苯甲酮、4-甲基二苯甲酮、2,4,6-三甲基二苯甲酮、4-苯基二苯甲酮、2-甲氧羰基二苯甲酮、4-苯甲醯-4'-甲基二苯基硫化物、4-甲氧基-3,3'-甲基二苯甲

酮、異丙基噻噸酮、氯噻噸酮、1-氯-4-丙氧基噻噸酮、2-(三氟甲基)噻噸酮、2,4-二甲基噻噸酮、2,4-二乙基噻噸酮、1,3-二甲基-2-(2-乙基己氧基)噻噸酮、芴、9,9-二甲基芴、9,9-雙[4-(2-羥基乙氧基)苯基]芴，該等可單獨使用，亦可以混合2種以上使用。

增感劑(g)之使用量，相對於硫(a)及環硫化物化和物(b)之合計100質量份，較佳為0.05~10質量份，更佳為0.05~3質量份，最佳為0.1~1質量份。

【0039】又，本發明之光硬化性組成物中，基於耐候性、耐氧化性、強度、表面硬度、與基材之密著性、折射率、染色性等之各種性能提高之目的，亦可添加環氧化合物類、異(硫)氰酸酯類、酚類、胺類等。該情況下，根據需要，可另外添加習知之聚合硬化觸媒。此外，為了製造本發明之光學材料，根據需要，亦可添加熱硬化觸媒、抗氧化劑、藍化劑、紫外線吸收劑、各種性能改良添加劑等。該等添加劑之添加量通常相對於光硬化性組成物總量為0.0001~5質量份。

【0040】相對於硫(a)及環硫化物化合物(b)之合計100質量份，硫(a)為7質量%以上之情況，較佳於光硬化性組成物中添加胺系化合物與硫預先反應，而提高硫的溶解性。作為所添加之胺化合物較佳為受阻胺化合物或咪唑化合物，作為具體例，舉例為甲基丙烯酸1-甲基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基酯及2-巰基-1-甲基-4,5-二氫咪唑等之化合物。

【0041】本發明之光硬化性組成物藉由照射紫外線或可見光而硬化。此時使用之光源，只要可產生紫外線或可見光之裝置則未特別限制。具體而言，可舉例為高壓汞燈、超高壓汞燈、金屬鹵化物燈、大功率金屬鹵化物燈、氙氣燈、發光二極體(紫外線LED)等。使用360~410nm之發光強度高的光源時，光硬化性組成物之硬化速度較快而較佳，更佳為380nm以上之光源。又，藉由以長通濾波器等截止未達360nm之光，可改善光硬化物之色調。

【0042】本發明之光硬化性組成物於光硬化時，有因空氣中氧的影響而受到聚合阻礙之情況。因此，為了縮短曝光時間或為了使光硬化性組成物充分聚合，較佳於低氧濃度環境中進行曝光。具體而言，舉例為以氮氣或氬氣、氦氣等之惰性氣體置換進行曝光之方法，及減壓下進行曝光之方法。作為此時之氧濃度較佳為10%以下，更佳為5%以下。

又，亦舉例為藉由以聚丙烯薄膜等之透明薄膜被覆光硬化性組成物的表面進行曝光之方法或將光硬化性組成物密封注入以玻璃等之透明模具內進行曝光之方法。

【0043】以紫外線或可見光照射光硬化性組成物後，藉由進行加熱處理，可進一步促進硬化。紫外線照射後，可根據對光學材料所要求之硬化度適當選擇加熱溫度及時間，但加熱溫度較佳自室溫至150°C，加熱時間自1分鐘至3天。

【0044】本發明之硬化物，以鈉D線(nD)測定之折射

率較佳為1.72以上，更佳為1.73以上，又更佳為1.74以上，特佳為1.75以上。本發明中折射率之測定方法可採用下述實施例記載之方法。

[實施例]

【0045】以下藉由實例等具體說明本發明，但本發明不限定於此。

又實施例中，分別係1,2,3,5,6-五硫雜環庚烷係依據文獻(H. C. Hansen等人，Tetrahedron, 41, 5145(1985))中記載之方法合成，雙(β-環硫丙基)硫化物係依據日本專利第3491660公報中記載之方法合成，1,2,6,7-四巰基-4-硫雜庚烷係依據日本專利第4645979號公報合成，2,5-雙(巰基甲基)-1,4-二噻烷係依據日本專利第2895987號公報合成，以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及5,7-二巰基甲基-1,11-二巰基-3,6,9-三硫雜十一烷為主成分之聚硫醇係依據WO2007/129450號公報合成。四丁基銨=丁基三(1-萘基)硼酸鹽係由昭和電工股份有限公司獲得，直接使用。4-苯甲醯基-4'-甲基二苯基硫化物係自DKSH日本公司以製品名Lunacure BMS取得，直接使用。硫係自細井化學工業股份有限公司取得，直接使用。

【0046】

[評價方法]

對光硬化性組成物進行曝光時之光源係使用UV-LED光

照射裝置365(日本PHOSEON技術股份有限公司製，峰值波長365nm，光強度600mW/cm^2)、UV-LED光照射裝置385(日本PHOSEON技術股份有限公司製，峰值波長385nm，光強度600mW/cm^2)、UV-LED光照射裝置395(CCS股份有限公司製，峰值波長395nm，光強度720mW/cm^2)及UV-LED光照射裝置405(CCS股份有限公司製，峰值波長405nm，光強度720mW/cm^2)。關於UV-LED光照射裝置315，係將購入之峰值波長315nm之LED(THORLABS，LED315W)排列於底盤上，流通直流電流，作為UV照射器使用。

光硬化性組成物之硬化速度，係將光硬化性組成物以2片載玻片(松浪玻璃工業股份有限公司製S9213)夾住做成厚度400~500μm，以UV-LED光照射裝置照射時，以為了使未反應單體未達5%所需之照射時間進行評價。未反應單體量係自由FT/IR測定裝置(JASCO公司製，FT/IR-4200)所得之光譜之波數610cm^{-1}的波峰面積算出。照射時間未達1分鐘時評價為硬化速度「A」，1分鐘以上且未達3分鐘時評價為「B」，3分鐘以上時評價為「C」。

硬化物之折射率(nD)係使用阿倍折射計(ATAGO公司製「NAR-4T」)測定鈉D線之值。測定用之硬化物係將光硬化性組成物與間隔物一起以2片載玻片夾作成厚度400~500μm，以UV-LED光照射裝置照射光5分鐘而製作。測定溫度設為20℃。

【0047】

[實施例1]

添加作為硫(a)之硫5質量份(以下，稱a-1化合物)、作為環硫化物化合物(b)之雙(β-環硫丙基)硫化物95質量份(以下稱b-1化合物)、相對於該等之合計100質量份之作為光聚合起始劑之四丁基銨=丁基三(1-萘基)硼酸鹽(以下稱c-1化合物) 0.5質量份、作為增感劑之4-苯甲醯基-4'-甲基二苯基硫化物(以下稱g-1化合物) 0.5質量份，於30℃攪拌，作成均勻溶液。以孔徑0.45μm之PTFE過濾器將其過濾，獲得光硬化性組成物。將其以介隔厚度0.50mm之間隔物而對向之2片玻璃板夾住，以UV-LED光照射裝置365進行光照射使硬化，卸除玻璃板獲得樹脂硬化物。評價結果示於表1。

【0048】

[實施例2]

添加作為硫之a-1化合物5.3質量份、作為環硫化物化合物之b-1化合物94.7質量份、相對於該等之合計100質量份之作為硫醇化合物(e)之4,8-雙(巰基甲基)-1,11-二巰基-3,6,9-三硫雜十一烷、4,7-雙(巰基甲基)-1,11-二巰基-3,6,9-三硫雜十一烷及5,7-雙(巰基甲基)-1,11-二巰基-3,6,9-三硫雜十一烷之混合物(以下稱e-1化合物)5.3質量份、作為光聚合起始劑之四丁基銨=丁基三(1-萘基)硼酸鹽(以下稱c-1化合物)0.5質量份、作為增感劑之4-苯甲醯基-4'-甲基二苯基硫化物(以下稱g-1化合物)0.5質量份，於30℃攪拌，作成均勻溶液。以孔徑0.45μm之PTFE過濾器將其過濾，獲得光硬化性組成物。將其以介隔厚度0.50mm

之間隔物而對向之2片玻璃板夾住，以UV-LED光照射裝置365進行光照射使硬化，卸除玻璃板獲得樹脂硬化物。評價結果示於表1。

【0049】

[實施例3]

以與實施例2相同方法製作光硬化性組成物並評價。除了設為表1所示之硬化條件以外，以與實施例2相同方式獲得樹脂硬化物。評價結果示於表1。

【0050】

[實施例4]

投入作為硫之a-1化合物12.6質量份、作為環硫化物化合物之b-1化合物87.4質量份、相對於該等之合計100質量份之作為預備反應觸媒之甲基丙烯酸1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基酯(以下稱LA-82) 10ppm，於60℃攪拌5小時，使a-1化合物與b-1化合物溶解作成均勻溶液。隨後，將該組成液冷卻至30℃，相對於a-1化合物與b-1化合物之合計100質量份，添加作為光聚合起始劑之c-1化合物0.5質量份、作為增感繼之g-1化合物0.5質量份、作為硫醇化合物之e-1化合物5.3質量份並於30℃攪拌，作成均勻溶液。以孔徑0.45μm的PTFE過濾器將其過濾，獲得光硬化性組成物。將其以介隔厚度0.50mm之間隔物而對向之2片玻璃板夾住，以UV-LED光照射裝置365進行光照射使硬化，卸除玻璃板獲得樹脂硬化物。評價結果示於表1。

【0051】

[實施例5、6]

以與實施例4相同方法製作光硬化性組成物並評價。除了設為表1所示之硬化條件以外，以與實施例4相同方法獲得樹脂硬化物。評價結果示於表1。

【0052】

[實施例7]

添加作為硫之a-1化合物10.8質量份、作為環硫化物化合物之b-1化合物89.2質量份、相對於該等之合計100質量份之以環狀化合物1,2,3,5,6-五硫雜環庚烷作為主成分之聚硫醇(以下稱d-1化合物)24.8質量份、作為光聚合起始劑之c-1化合物0.5質量份、作為增感劑之g-1化合物0.5質量份、作為硫醇化合物之e-1化合物10.0質量份，於30℃攪拌，作成均勻溶液。以孔徑0.45μm之PTFE過濾器將其過濾，獲得光硬化性組成物。將其以介隔厚度0.50mm之間隔物而對向之2片玻璃板夾住，以UV-LED光照射裝置385進行光照射使硬化，卸除玻璃板獲得樹脂硬化物。評價結果示於表1。

【0053】

[實施例8]

添加作為硫之a-1化合物10.8質量份、作為環硫化物化合物之b-1化合物89.2質量份、相對於該等之合計100質量份之以環狀化合物1,2,3,5,6-五硫雜環庚烷作為主成分之聚硫醇(以下稱d-1化合物)24.8質量份、作為預備反應觸媒之LA-82 1.0ppm，於60℃攪拌5小時，使a-1化合物、b-1化合

物與d-1化合物溶解作成均勻溶液。將該組成物冷卻至30℃，相對於a-1化合物與b-1化合物之合計100質量份，添加作為光聚合起始劑之c-1化合物0.5質量份、作為增感劑之g-1化合物0.5質量份、作為硫醇化合物之e-1化合物10.0質量份，於30℃攪拌，作成均勻溶液。以孔徑0.45μm之PTFE過濾器將其過濾，獲得光硬化性組成物。將其以介隔厚度0.50mm之間隔物而對向之2片玻璃板夾住，以UV-LED光照射裝置385進行光照射使硬化，卸除玻璃板獲得樹脂硬化物。評價結果示於表1。

【0054】

[實施例9]

除了設為表1所示組成比以外，以與實施例8相同方法製作光硬化性組成物並評價。評價結果示於表1。

【0055】

[實施例10、11]

以與實施例9相同方法製作光硬化性組成物並評價。除了設為表1所示之硬化條件以外，以與實施例8相同方法獲得樹脂硬化物。評價結果示於表1。

【0056】

[實施例12、13]

除了設為表1所示組成比以外，以與實施例8相同方法製作光硬化性組成物並評價。除了設為表1所示之硬化條件以外，以與實施例8相同方法獲得樹脂硬化物。評價結果示於表1。

【0057】

[實施例14]

除了設為表1所示組成比以外，以與實施例8相同方法製作光硬化性組成物並評價。除了設為表1所示之硬化條件以外，以與實施例8相同方法獲得樹脂硬化物。評價結果示於表1。

【0058】

[參考例1]

添加作為硫之a-1化合物5.0質量份、作為環硫化物化合物之b-1化合物95質量份、相對於該等之合計100質量份之作為硫醇化合物(e)之e-1化合物5.0質量份、作為光聚合起始劑之c-1化合物0.5質量份、作為增感劑之g-1化合物0.5質量份，於30℃攪拌，作成均勻溶液。以孔徑0.45μm之PTFE過濾器將其過濾，獲得光硬化性組成物。將其以介隔厚度0.50mm之間隔物而對向之2片玻璃板夾住，以UV-LED光照射裝置315進行光照射使硬化，卸除玻璃板獲得樹脂硬化物。評價結果示於表1。

【0059】

[表1]

	硬化性組成液之組成						預備反應條件				硬化條件			硬化速度	硬化後折射率 (nD)
	硫 (a)	環硫化物化合物 (b)	環狀化合物 (d)	硫醇化合物 (e)	硬化劑 (c)	增感劑 (g)	預備反應溫度 (℃)	預備反應時間 (h)	預備反應觸媒	預備反應觸媒添加量(ppm)	照射波長 (nm)	照射強度 (mW/cm^2)	加熱溫度 (℃)		
實施例1	(a-1) 5.0	(b-1) 95.0			(c-1) 0.5	(g-1) 0.5					365	300		C	1.72
實施例2	(a-1) 5.3	(b-1) 94.7		(e-1) 5.3	(c-1) 0.5	(g-1) 0.5					365	300		B	1.72
實施例3	(a-1) 5.3	(b-1) 94.7		(e-1) 5.3	(c-1) 0.5	(g-1) 0.5					365	300	100	A	1.72
實施例4	(a-1) 12.6	(b-1) 87.4		(e-1) 5.3	(c-1) 0.5	(g-1) 0.5	60	5	LA-82	10.0	365	300		C	1.73
實施例5	(a-1) 12.6	(b-1) 87.4		(e-1) 5.3	(c-1) 0.5	(g-1) 0.5	60	5	LA-82	10.0	365	300	100	B	1.73
實施例6	(a-1) 12.6	(b-1) 87.4		(e-1) 5.3	(c-1) 0.5	(g-1) 0.5	60	5	LA-82	10.0	383	300	100	A	1.73
實施例7	(a-1) 10.8	(b-1) 89.2	(d-1) 24.8	(e-1) 10.0	(c-1) 0.5	(g-1) 0.5					385	300	100	A	1.74
實施例8	(a-1) 10.8	(b-1) 89.2	(d-1) 24.8	(e-1) 10.0	(c-1) 0.5	(g-1) 0.5	60	5	LA-82	1.0	385	300	100	A	1.74
實施例9	(a-1) 17.9	(b-1) 82.1	(d-1) 14.9	(e-1) 4.2	(c-1) 0.5	(g-1) 0.5	60	5	LA-82	1.0	385	300	100	B	1.75
實施例10	(a-1) 17.9	(b-1) 82.1	(d-1) 14.9	(e-1) 4.2	(c-1) 0.5	(g-1) 0.5	60	5	LA-82	1.0	395	300	100	A	1.75
實施例11	(a-1) 17.9	(b-1) 82.1	(d-1) 14.9	(e-1) 4.2	(c-1) 0.5	(g-1) 0.5	60	5	LA-82	1.0	405	300	100	A	1.75
實施例12	(a-1) 17.9	(b-1) 82.1	(d-1) 14.9	(e-2) 4.2	(c-1) 0.5	(g-1) 0.5	60	5	LA-82	1.0	395	300	100	A	1.75
實施例13	(a-1) 17.9	(b-1) 82.1	(d-1) 14.9	(e-3) 4.2	(c-1) 0.5	(g-1) 0.5	60	5	LA-82	1.0	395	300	100	A	1.75
實施例14	(a-1) 18.2	(b-1) 81.8	(d-1) 72.7	(e-1) 9.1	(c-1) 0.5	(g-1) 0.5	60	5	LA-82	1.0	395	300	100	B	1.76
參考例1	(a-1) 5.0	(b-1) 95.0		(e-1) 5	(c-1) 0.5	(g-1) 0.5					315	300		不可	

a-1：硫

b-1：雙(β-環硫丙基)硫化物

c-1：四丁基銨=丁基三(1-萘基)硼酸鹽

d-1：以1,2,3,5,6-五硫雜環庚烷為主成分之聚硫醇

e-1：4,8-雙(巰基甲基)-1,11-二巰基-3,6,9-三硫雜十一烷、4,7-雙(巰基甲基)-1,11-二巰基-3,6,9-三硫雜十一烷及5,7-雙(巰基甲基)-1,11-二巰基-3,6,9-三硫雜十一烷之混合物

e-2：2,5-雙(巰基甲醇)-1,4-二噻烷

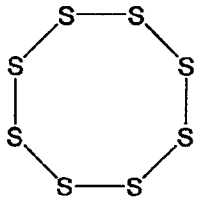
e-3：1,2,6,7-四巰基-4-硫雜庚烷

g-1：4-苯甲醯基-4'-甲基二苯基硫化物

【發明申請專利範圍】

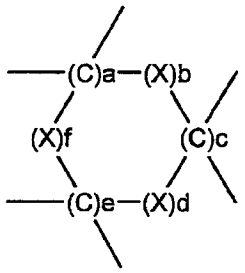
【請求項1】一種光硬化性組成物，其係含有具有下述式(1)所表示之環狀構造的硫(a)、環硫化物化合物(b)、及光聚合起始劑(c)之光硬化性組成物，

相對前述硫(a)及環硫化物化合物(b)之合計100質量份，硫(a)之含量為1~28質量份，



(1)。

【請求項2】如請求項1之光硬化性組成物，其中相對前述硫(a)及環硫化物化合物(b)之合計100質量份，含有下述式(2)所表示之環狀化合物(d)80質量份以下，



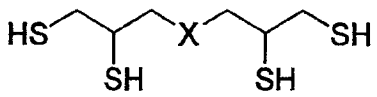
(2)

[式中，C表示碳原子、X表示S、Se或Te，a~f表示0~3的整數、$8 \geqq (a+c+e) \geqq 1$、$8 \geqq (b+d+f) \geqq 2$、及$(b+d+f) \geqq (a+c+e)$]。

【請求項3】如請求項1或2之光硬化性組成物，其中相對前述硫(a)及環硫化物化合物(b)之合計100質量份，含有硫醇化合物(e)0.1~20質量份。

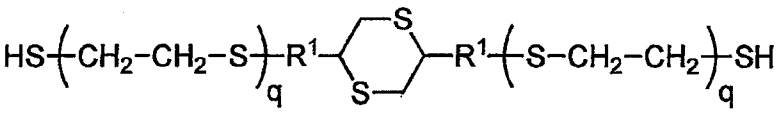
【請求項4】如請求項3之光硬化性組成物，其中前述

硫醇化合物(e)為下述式(3)~(5)所表示之化合物群所選出的至少1種的多官能硫醇，



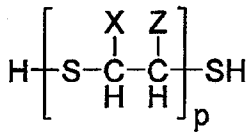
(3)

[式(3)中，X表示硫化物或二硫化物]



(4)

[式(4)中，q表示0~3的整數、R^1表示碳數0~3的伸烷基]



(5)

[式(5)中，p表示2~4的整數，X及Z各自獨立，表示氫原子、巰基或甲基硫醇基、亦可為對每個重複單位相異之基，分子中的X及Z中，至少1個為巰基或甲基硫醇基]。

【請求項5】如請求項1~4之任一項之光硬化性組成物，其中相對前述硫(a)及環硫化物化合物(b)之合計100質量份，含有酸性化合物(f)0.001~1質量份。

【請求項6】如請求項2~5之任一項之光硬化性組成物，其中前述式(2)中，X為S。

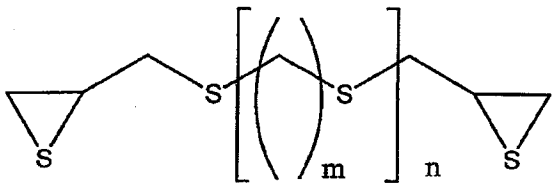
【請求項7】如請求項2~6之任一項之光硬化性組成物，其中前述環狀化合物(d)為自1,2-二硫雜環丁烷、三硫雜環丁烷、1,2-二硫雜環戊烷、1,2,3-三硫雜環戊烷、1,2,4-三硫雜環戊烷、四硫雜環戊烷、1,2-二噻烷、1,2,3-

三噻烷、1,2,4-三噻烷、1,3,5-三噻烷、1,2,3,4-四噻烷、1,2,4,5-四噻烷、戊噻烷、1,2,3-三硫雜環庚烷、1,2,4-三硫雜環庚烷、1,2,5-三硫雜環庚烷、1,2,3,4-四硫雜環庚烷、1,2,3,5-四硫雜環庚烷、1,2,4,5-四硫雜環庚烷、1,2,4,6-四硫雜環庚烷、1,2,3,4,5-戊硫雜環庚烷、1,2,3,4,6-戊硫雜環庚烷、1,2,3,5,6-戊硫雜環庚烷、及六硫雜環庚烷所構成的群中選出1種以上。

【請求項8】如請求項1~7之任一項之光硬化性組成物，其中相對硫(a)及環硫化物化合物(b)之合計100質量份，含有前述光聚合起始劑(c)0.1~10質量份。

【請求項9】如請求項1~8之任一項之光硬化性組成物，其中前述光聚合起始劑(c)為光鹼產生劑。

【請求項10】如請求項1~9之任一項之光硬化性組成物，其中前述環硫化物化合物(b)具有下述式(6)所表示之構造，



(6)

(式中，m表示0~4的整數、n表示0~2的整數)。

【請求項11】如請求項1~10之任一項之光硬化性組成物，其係以胺化合物使硫的一部份或全部進行反應所成。

【請求項12】一種使用波長360nm以上之光，將請求項1~11之任一項之光硬化性組成物進行光硬化所成之硬化物。

【請求項13】如請求項12之硬化物，其中以鈉D線測定之折射率為1.72以上。

【請求項14】一種包含請求項13之硬化物的光學材料。

【請求項15】一種硬化物之製造方法，其係包含對請求項1~11之任一項之光硬化性組成物，使用波長360nm以上之光進行光硬化而獲得硬化物之步驟。