



(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 I592438 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 07 月 21 日

(21)申請案號：102132193

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 09 月 06 日

(51)Int. Cl. : *C08K5/378 (2006.01)* *C08L75/04 (2006.01)*
C08L81/00 (2006.01) *C08K3/06 (2006.01)*
G02B1/04 (2006.01) *G02C7/02 (2006.01)*

(30)優先權：2012/09/10 日本 2012-198428
 2012/12/26 日本 2012-282083

(71)申請人：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：岡田浩之 OKADA, HIROYUKI (JP)；堀越裕 HORIKOSHI, HIROSHI (JP)；興石英
 二 KOSHIISHI, EIJI (JP)；嘉村輝雄 KAMURA, TERUO (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

CN 1578802A

審查人員：黃晟峰

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 41 頁

(54)名稱

光學材料用組成物及其製造方法

(57)摘要

依據本發明，藉由含有具有含 2 個 β -環硫丙基之特定構造之(a)化合物、具有含 1 個 β -環硫丙基與 1 個環氧丙基之特定構造之(b)化合物、(c)聚異氰酸酯、及(d)聚硫醇之光學材料用組成物，可抑制鏡片之殘留剝離痕跡之不良發生。本發明之光學材料用組成物較好為進一步含有(e)硫之樣態。本發明之另一實施形態係提供一種光學材料之製造方法，其特徵係在上述光學材料用組成物中添加相對於前述(a)化合物、(b)化合物、(c)聚異氰酸酯及(d)聚硫醇之總量為 0.0001 質量%~10 質量%之鎔鹽作為聚合觸媒，並進行聚合硬化。

發明摘要

※申請案號：102132193

※申請日：102 年 09 月 06 日

※IPC 分類：C08L75/04 (2006.01)

C08K5/78 (2006.01)

C08L81/00 (2006.01)

C08K3/06 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

G02B1/04 (2006.01)

光學材料用組成物及其製造方法

G02C7/02 (2006.01)

【中文】

依據本發明，藉由含有具有含 2 個 β -環硫丙基之特定構造之(a)化合物、具有含 1 個 β -環硫丙基與 1 個環氧丙基之特定構造之(b)化合物、(c)聚異氰酸酯、及(d)聚硫醇之光學材料用組成物，可抑制鏡片之殘留剝離痕跡之不良發生。本發明之光學材料用組成物較好為進一步含有(e)硫之樣態。本發明之另一實施形態係提供一種光學材料之製造方法，其特徵係在上述光學材料用組成物中添加相對於前述(a)化合物、(b)化合物、(c)聚異氰酸酯及(d)聚硫醇之總量為 0.0001 質量%~10 質量%之鎢鹽作為聚合觸媒，並進行聚合硬化。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

光學材料用組成物及其製造方法

【技術領域】

[0001] 本發明之光學材料用組成物係使用於塑膠鏡片、稜鏡、光纖、資料記錄基盤、濾光片等光學材料，其中較好使用於塑膠鏡片。

【先前技術】

[0002] 塑膠鏡片輕量且富韌性，也容易染色。塑膠鏡片特別要求之性能為低比重、高透明性及低黃色度，作為光學性能之高折射率與高阿貝(Abbe)數、高耐熱性、高強度等。高折射率使鏡片可薄片化，而高阿貝數則降低了鏡片之色像差(chromatic aberration)。

近年來，以高折射率與高阿貝數為目的，具有硫原子之有機化合物已有多數報導。其中具有硫原子之聚環硫化合物已知折射率與阿貝數之均衡良好(專利文獻 1)。

另外，已報導於聚環硫化合物中導入用以提高強度之硫代胺基甲酸酯之光學材料(專利文獻 2、3)。

然而導入硫代胺基甲酸酯時，由於耐熱性下降、切削加工時產生臭氣、鏡片發生白濁、及發生稱為紋理之聚合不均，故報導有限制組成比、限制黏度之方法(專利文獻

4~6)。

且，已報導於聚環硫化合物中導入用以維持折射率之硫，導入用以提高耐衝擊性之硫代胺基甲酸酯之光學材料(專利文獻 7)。

然而，於聚環硫化合物中導入硫與硫代胺基甲酸酯之光學材料中，其製造時會有發泡或發熱之問題。因此，為抑制該等問題，已報導使環硫化合物與硫原子之預聚物、與具有異氰酸酯基之化合物及具有巰基之化合物之預聚物反應而製造光學材料之方法(專利文獻 8)。

另外，已報導規定調合方法之方法以抑制所得鏡片之白濁或稱為紋理之聚合不均，(專利文獻 9)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[0003]

[專利文獻 1] 特開平 09-110979 號公報

[專利文獻 2] 特開平 11-352302 號公報

[專利文獻 3] 特開 2001-131257 號公報

[專利文獻 4] 特開 2001-330701 號公報

[專利文獻 5] 特開 2005-220162 號公報

[專利文獻 6] 特開 2007-090574 號公報

[專利文獻 7] 特開 2002-122701 號公報

[專利文獻 8] 特開 2004-339329 號公報

[專利文獻 9] 國際公開 WO2011/007749 號公報

【發明內容】**[發明欲解決之課題]**

[0004] 然而，上述光學材料，尤其是眼鏡用塑膠鏡片之製造中，會有因殘留剝離痕跡之不良造成之良率降低之情況，故其改善為必要。所謂殘留剝離痕跡之不良係聚合硬化後來自模具之剝離痕跡殘留在鏡片上之不良，此若發生則無法作為鏡片使用。尤其是度數高的近視鏡片(minus lense)中顯著見到殘留剝離痕跡之不良，且要求改善。

亦即，本發明之課題係提供製造具有高折射率之光學材料時，可改善因殘留剝離痕跡之不良造成之良率下降之光學材料用組成物、該光學材料用組成物之製造方法、光學材料之製造方法、光學材料及光學鏡片。尤其提供度數高的近視鏡片中殘留剝離痕跡之不良之抑制。

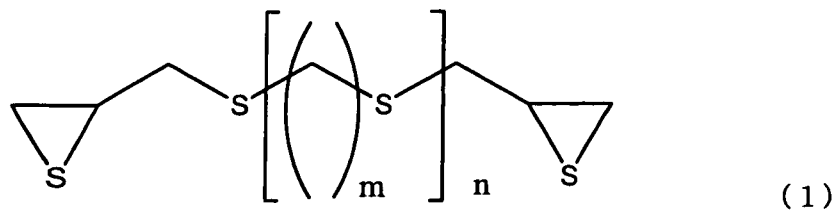
[用以解決課題之手段]

[0005] 本發明人等鑑於該狀況而重複積極研究之結果，發現藉由以下手段可解決上述課題，因而完成本發明。亦即，

〈1〉一種光學材料用組成物，其特徵係含有下述(a)化合物、下述(b)化合物、(c)聚異氰酸酯、及(d)聚硫醇，

(a) 化合物：具有以下述(1)式表示之構造之化合物

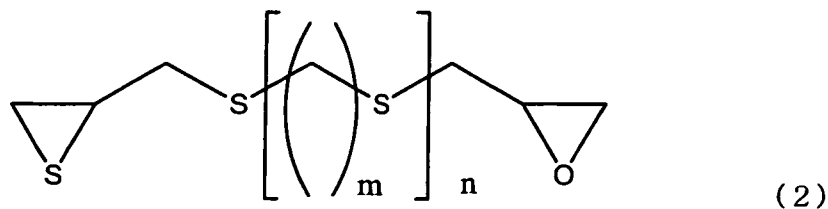
【化1】



(式中， m 表示 0~4 之整數， n 表示 0~2 之整數)，

(b) 化合物：具有以下述(2)式表示之構造之化合物

【化2】



(式中， m 表示 0~4 之整數， n 表示 0~2 之整數)。

〈2〉如上述〈1〉所記載之光學材料用組成物，其中前述(c)聚異氰酸酯係由下列所組成群組選出之至少 1 種以上之化合物：異佛爾酮二異氰酸酯、甲苯二異氰酸酯、二苯基甲烷二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯、間-二甲苯二異氰酸酯、對-二甲苯二異氰酸酯、間-四甲基二甲苯二異氰酸酯、對-四甲基二甲苯二異氰酸酯、1,3-雙(異氰酸根甲基)環己烷、1,4-雙(異氰酸根甲基)環己烷、雙(異氰酸根甲基)降冰片烯、及 2,5-二異氰酸根甲基-1,4-二噻吡(dithiane)，前述(d)聚硫醇係由下列所組成群組選出之至少 1 種以上之化合物：雙(2-巯乙基)硫醚、2,5-二巯甲基-1,4-二噻吡、1,3-雙(巯甲基)苯、1,4-雙(巯甲基)苯、4-巯甲基-1,8-二巯基-3,6-二硫雜辛烷、4,8-二巯甲基-1,11-二巯基-3,6,9-三硫雜十一烷、4,7-二巯甲基-1,11-二巯基-

3,6,9-三硫雜十一烷、5,7-二巰甲基-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、季戊四醇肆巰丙酸酯、季戊四醇肆硫代乙醇酸酯、三羥甲基丙烷參硫代乙醇酸酯、及三羥甲基丙烷參巰丙酸酯。

〈3〉如上述〈1〉或〈2〉所記載之光學材料用組成物，其中將前述(a)化合物、(b)化合物、(c)聚異氰酸酯、及(d)聚硫醇之總量作為100質量%時，(a)化合物為50~95質量%，(b)化合物為0.05~20質量%，(c)聚異氰酸酯為1~25質量%，(d)聚硫醇為1~25質量%，且(d)聚硫醇之SH基相對於(c)聚異氰酸酯之NCO基之比例，亦即[(d)聚硫醇之SH基數/(c)聚異氰酸酯之NCO基數](SH基/NCO基)為1.0~2.5。

〈4〉如上述〈1〉或〈2〉所記載之光學材料用組成物，其進一步含有(e)硫。

〈5〉如上述〈4〉所記載之光學材料用組成物，其中將前述(a)化合物、(b)化合物、(c)聚異氰酸酯、(d)聚硫醇及(e)硫之總量作為100質量%時，(a)化合物為50~95質量%，(b)化合物為0.05~20質量%，(c)聚異氰酸酯為1~25質量%，(d)聚硫醇為1~25質量%，(e)硫為0.1~15質量%，且(d)聚硫醇之SH基相對於(c)聚異氰酸酯之NCO基之比例，亦即[(d)聚硫醇之SH基數/(c)聚異氰酸酯之NCO基數](SH基/NCO基)為1.0~2.5。

〈6〉一種光學材料之製造方法，其特徵係於上述〈1〉~〈3〉中任一項所記載之光學材料用組成物中添加相對

於前述(a)化合物、(b)化合物、(c)聚異氰酸酯及(d)聚硫醇之總量為 0.0001 質量%~10 質量%之鎢鹽作為聚合觸媒，並進行聚合硬化。

〈7〉一種光學材料之製造方法，其特徵係於上述〈4〉或〈5〉所記載之光學材料用組成物中添加相對於前述(a)化合物、(b)化合物、(c)聚異氰酸酯、(d)聚硫醇及(e)硫之總量為 0.0001 質量%~10 質量%之鎢鹽作為聚合觸媒，並進行聚合硬化。

〈8〉一種光學材料，其係以上述〈6〉或〈7〉所記載之製造方法所得者。

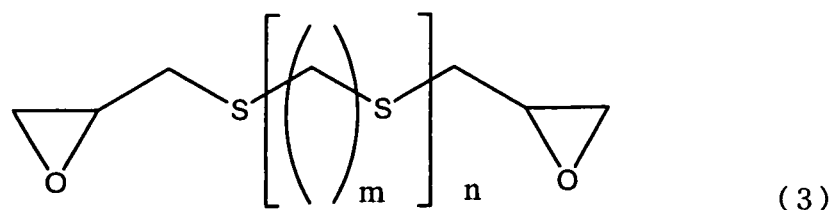
〈9〉一種光學鏡片，其含有上述〈8〉所記載之光學材料。

〈10〉一種光學材料用組成物之製造方法，其係製造上述〈1〉所記載之光學材料用組成物之方法，其具有下列步驟：

使以下述式(3)表示之環氧化合物與硫脲反應而獲得前述(a)化合物與前述(b)化合物之混合物之步驟，及

混合該混合物、前述(c)聚異氰酸酯、及前述(d)聚硫醇之步驟，

【化3】



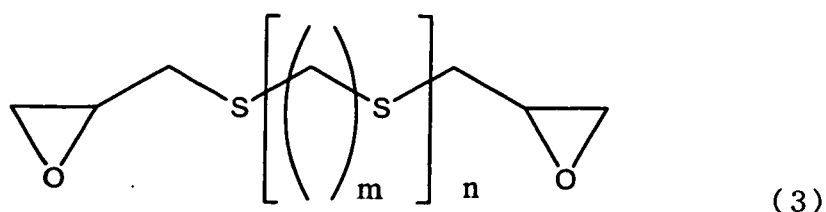
(式中，m 表示 0~4 之整數，n 表示 0~2 之整數)。

〈11〉一種光學材料用組成物之製造方法，其係製造上述〈4〉所記載之光學材料用組成物之方法，其具有下列步驟：

使以下述式(3)表示之環氧化合物與硫脲反應而獲得前述(a)化合物與前述(b)化合物之混合物之步驟，及

混合該混合物、前述(c)聚異氰酸酯、前述(d)聚硫醇及前述(e)硫之步驟，

【化4】



(式中，m 表示 0~4 之整數，n 表示 0~2 之整數)。

[發明效果]

[0006] 藉由本發明之光學材料用組成物可提供僅以往技術之化合物作為原料時，難以獲得之具有充分高的折射率與良好阿貝數之均衡，且可改善因剝離不良造成之良率下降之光學材料。尤其可提供度數高之近視鏡片之殘留剝離痕跡不良之抑制。

【實施方式】

[0007] 本發明係含有前述(a)化合物、前述(b)化合物、(c)聚異氰酸酯、及(d)聚硫醇之光學材料用組成物。且，本發明之較佳樣態係含有前述(a)化合物、前述(b)化合

物、(c)聚異氰酸酯、(d)聚硫醇、及(e)硫之光學材料用組成物。

以下針對本發明中使用之原料，即(a)化合物、(b)化合物、(c)聚異氰酸酯(以下有時稱為「(c)化合物」)、(d)聚硫醇(以下有時稱為「(d)化合物」)、及(e)硫(以下有時稱為「(e)化合物」)詳細說明。

[0008] 本發明中使用之(a)化合物為具有將前述(1)式表示之構造之化合物。(a)化合物之添加量以(a)~(d)化合物(含(e)硫時為(a)~(e)化合物)之合計作為 100 質量%時，通常為 50~95 質量%，較好為 55~90 質量%，最好為 60~85 質量%。(a)化合物之添加量低於 50 質量%時，會有耐熱性下降之情況，超過 95 質量%時會有強度下降之情況。

(a)化合物之具體例列舉為例如雙(β -環硫丙基)硫醚、雙(β -環硫丙基)二硫醚、雙(β -環硫丙硫基)甲烷、1,2-雙(β -環硫丙硫基)乙烷、1,3-雙(β -環硫丙硫基)丙烷、1,4-雙(β -環硫丙硫基)丁烷等環硫醚類。(a)化合物可單獨使用，亦可混合 2 種以上使用。

其中較佳之化合物為雙(β -環硫丙基)硫醚((1)式中 $n=0$)、雙(β -環硫丙基)二硫醚((1)式中 $m=0$ ， $n=1$)，最佳之化合物為雙(β -環硫丙基)硫醚((1)式中 $n=0$)。

[0009] 本發明中使用之(b)化合物為具有以前述(2)式表示之構造之化合物。(b)化合物之添加量以(a)~(d)化合物(含(e)硫時為(a)~(e)化合物)之合計作為 100 質量%時，通常為 0.05~20 質量%，較好為 0.05~15 質量%，更好為

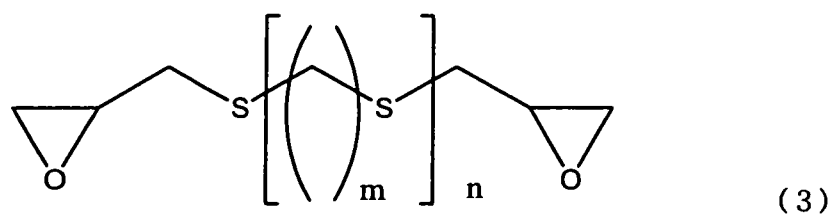
0.1~10 質量%，最好為 0.5~5 質量%，又最好為 0.5~未達 4 重量%。(b)化合物之添加量低於 0.05 質量%時會有產生剝離之情況，超過 20 質量%時也會有產生剝離之情況。

(b)化合物之具體例列舉為例如 β -環氧丙基(β -環硫丙基)硫醚、 β -環氧丙基(β -環硫丙基)二硫醚、 β -環氧丙硫基(β -環硫丙硫基)甲烷、1-(β -環氧丙硫基)-2-(β -環硫丙硫基)乙烷、1-(β -環氧丙硫基)-3-(β -環硫丙硫基)丙烷、1-(β -環氧丙硫基)-4-(β -環硫丙硫基)丁烷等。(b)化合物可單獨使用，亦可混合 2 種以上使用。

其中較佳之化合物為 β -環氧丙基(β -環硫丙基)硫醚((2)式中 $n=0$)、 β -環氧丙基(β -環硫丙基)二硫醚((2)式中 $m=0$ ， $n=1$)，最佳之化合物為 β -環氧丙基(β -環硫丙基)硫醚((2)式中 $n=0$)。

[0010] (1)式及(2)式之化合物可使以下述式(3)表示之環氧化合物與硫脲反應而得。

【化 5】



(式中， m 表示 0~4 之整數， n 表示 0~2 之整數)。

又，以式(3)表示之環氧化合物與硫脲反應獲得(1)式之化合物時，在過程中使反應中斷為有效地獲得(1)式與(2)式之混合物之方法。具體而言，在可使硫脲溶解之極性有機溶劑與可使以式(3)表示之環氧化合物溶解之非極

性有機溶劑之混合溶劑中，在酸或酸酐、或銨鹽存在下進行反應，在反應完成之前予以結束。混合如此獲得之(a)化合物與(b)化合物之混合物、(c)聚異氰酸酯、(d)聚硫醇及(e)硫獲得本發明之光學材料用組成物之方法為本發明之較佳形態。

[0011] 藉前述反應獲得(1)式、(2)式之化合物之方法中，硫脲係使用對應於以式(3)表示之環氧化合物之環氧基之莫耳數亦即理論量，但若重視反應速度、純度則使用理論量~理論量之 2.5 倍莫耳。較好為理論量之 1.3 倍莫耳~理論量之 2.0 倍莫耳，更好為理論量之 1.5 倍莫耳~理論量之 2.0 倍莫耳。可溶解硫脲之極性有機溶劑列舉為甲醇、乙醇等醇類，二乙基醚、四氫呋喃、二噁烷等醚類，甲基溶纖維素、乙基溶纖維素、丁基溶纖維素等羥基醚類，較好為醇類，最好為甲醇。可溶解以式(3)表示之環氧化合物之非極性有機溶劑列舉為戊烷、己烷、庚烷等脂肪族烴類，苯、甲苯等芳香族烴類，二氯甲烷、氯仿、氯苯等鹵化烴類，較好為芳香族烴，最好為甲苯。溶劑比係以極性有機溶劑/非極性有機溶劑=0.1~10.0 之體積比使用，較好為以極性有機溶劑/非極性有機溶劑=0.2~5.0 之體積比使用。體積比未達 0.1 時硫脲之溶解不充分使反應無法充分進行，超過 10.0 時聚合物之生成變得顯著。反應溫度係在 10℃~30℃ 實施。未達 10℃ 時，除反應速度下降外，硫脲之溶解變不充分使反應無法充分進行，超過 30℃ 時，聚合物之生成變顯著。使用之酸或酸酐之具體例列舉為硝酸、

鹽酸、過氯酸、次氯酸、二氧化氯、氫氟酸、硫酸、發煙硫酸、亞硫酰氯(sulfuryl chloride)、硼酸、砷酸、亞砷酸、焦砷酸(pyroarsenic acid)、磷酸、亞磷酸、次磷酸、磷酰氯、磷酰溴、硫化磷、三氯化磷、三溴化磷、五氯化磷、氫氰酸、鉻酸、無水硝酸、無水硫酸、氧化硼、五氧化砷酸、五氧化磷、無水鉻酸、矽膠、二氧化矽氧化鋁、氯化鋁、氯化鋅等之無機酸性化合物，甲酸、乙酸、過乙酸、硫代乙酸、草酸、酒石酸、丙酸、丁酸、琥珀酸、戊酸、己酸、辛酸、環烷酸、甲基巯基丙酸酯、丙二酸、戊二酸、己二酸、環己烷羧酸、硫代二丙酸、二硫代二丙酸乙酸、馬來酸、苯甲酸、苯基乙酸、鄰-甲苯酸、間-甲苯酸、對-甲苯酸、水楊酸、2-甲氧基苯甲酸、3-甲氧基苯甲酸、苯甲酰基苯甲酸、鄰苯二酸、間苯二酸、對苯二酸、水楊酸、二苯乙醇酸、 α -萘羧酸、 β -萘羧酸、乙酸酐、丙酸酐、丁酸酐、琥珀酸酐、馬來酸酐、苯甲酸酐、鄰苯二甲酸酐、均苯四酸酐、偏苯三酸酐、三氟乙酸酐等有機羧酸類，單、二及三甲基磷酸酯、單、二及三乙基磷酸酯、單、二及三異丁基磷酸酯、單、二及三丁基磷酸酯、單、二及三月桂基磷酸酯等磷酸類及該等之磷酸酯部分成爲亞磷酸酯之亞磷酸類，以二甲基二硫代磷酸爲代表之二烷基二硫代磷酸類等有機磷化合物，酚、兒茶酚、第三丁基兒茶酚、2,6-二-第三丁基甲酚、2,6-二-第三丁基乙基酚、間苯二甲酚、氫醌、間苯三酚(phloroglucinol)、焦棓酚、甲酚、乙基酚、丁基酚、壬基酚、羥基苯基乙酸、羥基苯基丙

酸、羥基苯基乙醯胺、羥基苯基乙酸甲酯、羥基苯基乙酸乙酯、羥基苯乙基醇、羥基苯乙基胺、羥基苯甲醛、苯基酚、雙酚 A、2,2'-亞甲基-雙(4-甲基-6-第三丁基酚)、雙酚-F、雙酚-S、 α -萘酚、 β -萘酚、胺基酚、氯酚、2,4,6-三氯酚等酚類、甲烷磺酸、乙烷磺酸、丁烷磺酸、十二烷磺酸、苯磺酸、鄰-甲苯磺酸、間-甲苯磺酸、對-甲苯磺酸、乙基苯磺酸、丁基苯磺酸、十二烷基苯磺酸、對-苯酚磺酸、鄰-甲酚磺酸、間胺基苯磺酸(metanilic acid)、胺基苯磺酸、4B-酸、二胺基二苯乙烯磺酸、聯苯基磺酸、 α -萘磺酸、 β -萘磺酸、8-胺基萘-1-磺酸(peri acid)、5-胺基萘-1-磺酸(Laurent acid)、苯基 J 酸等磺酸類等，亦可併用該等之數種。較好爲甲酸、乙酸、過乙酸、硫代乙酸、草酸、酒石酸、丙酸、丁酸、琥珀酸、戊酸、己酸、辛酸、環烷酸、甲基巯基丙酸酯、丙二酸、戊二酸、己二酸、環己烷羧酸、硫代二丙酸、二硫代二丙酸乙酸、馬來酸、苯甲酸、苯基乙酸、鄰-甲苯酸、間-甲苯酸、對-甲苯酸、水楊酸、2-甲氧基苯甲酸、3-甲氧基苯甲酸、苯甲醯基苯甲酸、鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸、水楊酸、二苯乙醇酸、 α -萘羧酸、 β -萘羧酸、乙酸酐、丙酸酐、丁酸酐、琥珀酸酐、馬來酸酐、苯甲酸酐、苯二甲酸酐、均苯四酸酐、偏苯三酸酐、三氟乙酸酐之有機羧酸類，更好爲乙酸酐、丙酸酐、丁酸酐、琥珀酸酐、馬來酸酐、苯甲酸酐、鄰苯二甲酸酐、均苯四酸酐、偏苯三酸酐、三氟乙酸酐之酸酐，最好爲乙酸酐。添加量通常相對於反應液總量以

0.001 質量%~10 質量%之範圍使用，但較好為 0.01 質量%~5 質量%。添加量未達 0.001 質量%時聚合物之生成變得顯著使反應收率下降，超過 10 質量%時收率顯著下降。

且，銨鹽之具體例列舉為氯化銨、溴化銨、碘化銨、甲酸銨、乙酸銨、丙酸銨、苯甲酸銨、硫酸銨、硝酸銨、碳酸銨、磷酸銨、氫氧化銨等。更好為硝酸銨、硫酸銨、氯化銨，最好為硝酸銨。

該等反應係以 NMR 或 IR、液體層析、或者氣體層析監控，且在殘存具有以(2)式表示之構造的化合物之狀態下終止反應。較好在具有以(2)式表示之構造之化合物為 0.05~20 質量%，更好為 0.1~15 質量%，最好為 0.5~10 質量%，又最好為 0.5~未達 4 重量%之狀態下終止反應。

[0012] 本發明中使用之(c)聚異氰酸酯之添加量以(a)~(d)化合物(含(e)硫時為(a)~(e)化合物)之合計作為 100 質量%時，通常為 1~25 質量%，較好為 2~25 質量%，最好為 5~20 質量%。(c)聚異氰酸酯之添加量低於 1 質量%時會有強度下降之情況，超過 25 質量%時會有色調下降之情況。本發明中使用之(c)聚異氰酸酯可單獨使用，亦可混合 2 種以上使用。

其具體例可列舉為例如二伸乙基二異氰酸酯、四亞甲基二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯、三甲基六亞甲基二異氰酸酯、二環己烷二異氰酸酯、1,3-雙(異氰酸根甲基)環己烷、1,4-雙(異氰酸根甲基)環己烷、異佛爾酮二異氰酸酯、2,6-雙(異氰酸根甲基)十氫萘、離胺酸三異氰酸酯

、甲苯二異氰酸酯、鄰-甲苯二異氰酸酯、二苯基甲烷二異氰酸酯、二苯基醚二異氰酸酯、3-(2'-異氰酸根環己基)丙基異氰酸酯、異亞丙基雙(環己基異氰酸酯)、2,2'-雙(4-異氰酸根苯基)丙烷、三苯基甲烷三異氰酸酯、雙(二異氰酸根甲苯基)苯基甲烷、4,4',4''-三異氰酸根-2,5-二甲氧基苯基胺、3,3'-二甲氧基聯苯胺-4,4'-二異氰酸酯、1,3-苯二異氰酸酯、1,4-苯二異氰酸酯、4,4'-二異氰酸根聯苯、4,4'-二異氰酸根-3,3'-二甲基聯苯、二環己基甲烷-4,4'-二異氰酸酯、1,1'-亞甲基雙(4-異氰酸根苯)、1,1'-亞甲基雙(3-甲基-4-異氰酸根苯)、間-二甲苯二異氰酸酯、對-二甲苯二異氰酸酯、間-四甲基二甲苯二異氰酸酯、對-四甲基二甲苯二異氰酸酯、1,3-雙(2-異氰酸根-2-丙基)苯、2,6-雙(異氰酸根甲基)萘、1,5-萘二異氰酸酯、雙(異氰酸根甲基)四氫二環戊二烯、雙(異氰酸根甲基)二環戊二烯、雙(異氰酸根甲基)四氫噻吩、雙(異氰酸根甲基)降冰片烯、雙(異氰酸根甲基)金剛烷、硫代二乙基二異氰酸酯、硫代二丙基二異氰酸酯、硫代二己基二異氰酸酯、雙[(4-異氰酸根甲基)苯基]硫醚、2,5-二異氰酸根-1,4-二噻唑、2,5-二異氰酸根甲基-1,4-二噻唑、2,5-二異氰酸根甲基噻吩、二硫代二乙基二異氰酸酯、二硫代二丙基二異氰酸酯。

[0013] 然而，關於本發明中使用之(c)聚異氰酸酯並不限於該等，且，該等可單獨使用，亦可混合 2 種以上使用。

該等之較佳具體例為選自下列中之至少一種以上之化

合物：異佛爾酮二異氰酸酯、甲苯二異氰酸酯、二苯基甲烷二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯、間-二甲苯二異氰酸酯、對-二甲苯二異氰酸酯、間-四甲基二甲苯二異氰酸酯、對-四甲基二甲苯二異氰酸酯、1,3-雙(異氰酸根甲基)環己烷、1,4-雙(異氰酸根甲基)環己烷、雙(異氰酸根甲基)降冰片烯、及 2,5-二異氰酸根甲基-1,4-二噻吡，其中較佳之化合物為異佛爾酮二異氰酸酯、甲苯二異氰酸酯、二苯基甲烷二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯、1,3-雙(異氰酸根甲基)環己烷、間-二甲苯二異氰酸酯，最佳之化合物為異佛爾酮二異氰酸酯、間-二甲苯二異氰酸酯、1,3-雙(異氰酸根甲基)環己烷。

[0014] 本發明中使用之(d)聚硫醇之添加量以(a)~(d)化合物(含(e)硫時為(a)~(e)化合物)之合計作為 100 質量%時，通常為 1~25 質量%，較好為 2~25 質量%，最好為 5~20 質量%。(d)聚硫醇之添加量低於 1 質量%時會有耐氧化性下降之情況，超過 25 質量%時會有耐熱性下降之情況。本發明中使用之(d)聚硫醇可單獨使用，亦可混合 2 種以上均無妨。

其具體例列舉為例如甲烷二硫醇、甲烷三硫醇、1,2-二巰基乙烷、1,2-二巰基丙烷、1,3-二巰基丙烷、2,2-二巰基丙烷、1,4-二巰基丁烷、1,6-二巰基己烷、雙(2-巰基乙基)醚、雙(2-巰基乙基)硫醚、1,2-雙(2-巰基乙氧基)乙烷、1,2-雙(2-巰基乙硫基)乙烷、2,3-二巰基-1-丙醇、1,3-二巰基-2-丙醇、1,2,3-三巰基丙烷、2-巰基甲基-1,3-二巰基

丙烷、2-巯基甲基-1,4-二巯基丁烷、2-(2-巯基乙硫基)-1,3-二巯基丙烷、4-巯基甲基-1,8-二巯基-3,6-二硫雜辛烷、2,4-二巯基甲基-1,5-二巯基-3-硫雜戊烷、4,8-二巯基甲基-1,11-二巯基-3,6,9-三硫雜十一烷、4,7-二巯基甲基-1,11-二巯基-3,6,9-三硫雜十一烷、5,7-二巯基甲基-1,11-二巯基-3,6,9-三硫雜十一烷、1,1,1-參(巯基甲基)丙烷、肆(巯基甲基)甲烷、乙二醇雙(2-巯基乙酸酯)、乙二醇雙(3-巯基丙酸酯)、二乙二醇雙(2-巯基乙酸酯)、二乙二醇雙(3-巯基丙酸酯)、1,4-丁二醇雙(2-巯基乙酸酯)、1,4-丁二醇雙(3-巯基丙酸酯)、三羥甲基丙烷參硫乙醇酸酯、三羥甲基丙烷參巯基丙酸酯、季戊四醇肆硫乙醇酸酯、季戊四醇肆巯基丙酸酯、1,2-二巯基環己烷、1,3-二巯基環己烷、1,4-二巯基環己烷、1,3-雙(巯基甲基)環己烷、1,4-雙(巯基甲基)環己烷、2,5-二巯基甲基-1,4-二噻吡、2,5-二巯基甲基-1,4-二噻吡、2,5-雙(2-巯基乙硫基甲基)-1,4-二噻吡、2,5-二巯基甲基-1-硫雜環己烷、2,5-二巯基乙基-1-硫雜環己烷、2,5-二巯基甲基噻吩、1,2-二巯基苯、1,3-二巯基苯、1,4-二巯基苯、1,3-雙(巯基甲基)苯、1,4-雙(巯基甲基)苯、2,2'-二巯基聯苯、4,4'-二巯基聯苯、雙(4-巯基苯基)甲烷、2,2-雙(4-巯基苯基)丙烷、雙(4-巯基苯基)醚、雙(4-巯基苯基)硫醚、雙(4-巯基苯基)砜、雙(4-巯基甲基苯基)甲烷、2,2-雙(4-巯基甲基苯基)丙烷、雙(4-巯基甲基苯基)醚、雙(4-巯基甲基苯基)硫醚、2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑、3,4-噻吩二硫醇、1,1,3,3-肆(巯基甲硫基)丙烷。

該等中較佳具體例為雙(2-巰基乙基)硫醚、2,5-二巰基甲基-1,4-二噻吡、1,3-雙(巰基甲基)苯、1,4-雙(巰基甲基)苯、4-巰基甲基-1,8-二巰基-3,6-二硫雜辛烷、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、季戊四醇肆巰基丙酸酯、季戊四醇肆硫乙醇酯、三羥甲基丙烷參硫乙醇酸酯、三羥甲基丙烷參巰基丙酸酯，更好為雙(2-巰基乙基)硫醚、2,5-雙(2-巰基甲基)-1,4-二噻吡、4-巰基甲基-1,8-二巰基-3,6-二硫雜辛烷、1,3-雙(巰基甲基)苯、季戊四醇肆巰基丙酸酯、季戊四醇肆硫乙醇酸酯，最好之化合物為雙(2-巰基乙基)硫醚、2,5-二巰基甲基-1,4-二噻吡、4-巰基甲基-1,8-二巰基-3,6-二硫雜辛烷。

[0015] 再者，(d)聚硫醇之 SH 基相對於(c)聚異氰酸酯之 NCO 基之比例，亦即[(d)聚硫醇之 SH 基數/(c)聚異氰酸酯之 NCO 基數](SH 基/NCO 基)較好為 1.0~2.5，更好為 1.25~2.25，又更好為 1.5~2.0。上述比例低於 1.0 時，會有硬化物著色為黃色之情況，高於 2.5 時會有耐熱性下降之情況。

[0016] 本發明中較好使用之(e)硫之添加量以(a)~(e)化合物之合計作為 100 質量%時，通常為 0.1~15 質量%，較好為 0.2~10 質量%，最好為 0.3~5 質量%。

本發明中使用之硫之形狀為任何形狀均無妨。具體而言，硫為微粉硫、膠體硫、沉降硫、結晶硫、昇華硫等，

但較好爲粒子微細之微粉硫。

本發明所使用之硫之製法可爲任一種方法均無妨。硫之製法有由天然硫礦之昇華純化法、埋藏在地下之硫藉由熔融法進行挖掘、以由石油或天然氣之脫硫步驟等獲得之硫化氫等作爲原料之回收法等，任一種製法均無妨。

本發明中使用之硫之粒徑小於 10 網目，亦即硫較好爲比 10 網目細之微細微粉。硫之粒徑大於 10 網目時，硫不易完全溶解。因此，在第一步驟中會引起不佳反應等，有發生缺點之情況。硫之粒徑更好小於 30 網目，最好小於 60 網目。

本發明中所用之硫的純度較好爲 98%以上，更好爲 99.0%以上，又更好爲 99.5%以上，最好爲 99.9%以上。硫之純度爲 98%以上時，相較於未達 98%之情況，所得光學材料之色調進一步獲得改善。

[0017] 使本發明之光學材料用組成物聚合硬化獲得光學材料時，較好於(a)化合物、(b)化合物、(c)聚異氰酸酯、及(d)聚硫醇中添加聚合觸媒。再者，使本發明之光學材料用組成物聚合硬化獲得光學材料時，較好於(a)化合物、(b)化合物、(c)聚異氰酸酯、(d)聚硫醇、及(e)硫中添加聚合觸媒。聚合觸媒較好爲鎘鹽，最好爲四級銨鹽、四級鎘鹽、三級銻鹽、二級銻鹽，其中更好爲與光學材料用樹脂組成物之相溶性良好之四級銨鹽及四級鎘鹽，又更好爲四級鎘鹽。又更好之聚合觸媒列舉爲溴化四正丁基銨、氯化三乙基苄基銨、氯化十六烷基二甲基苄基銨、氯化 1-

正十二烷基吡啶鎘等四級銨鹽，溴化四正丁基鎘、溴化四苯基鎘等四級鎘鹽。該等中，更好之聚合觸媒為溴化四正丁基銨、氯化三乙基苄基銨、溴化四正丁基鎘，最佳之聚合觸媒為溴化四正丁基鎘。

聚合觸媒之添加量由於隨著組成物之成分、混合比及聚合硬化方法而變化故無法一概而論，但以(a)~(d)化合物(含(e)硫時為(a)~(e)化合物)之合計 100 質量%，通常為 0.0001 質量%~10 質量%，較好為 0.001 質量%~5 質量%，更好為 0.01 質量%~1 質量%，最好為 0.01 質量%~0.5 質量%。聚合觸媒之添加量多於 10 質量%時會有急速聚合且產生著色之情況。且，聚合觸媒之添加量少於 0.0001 質量%時會有光學材料用樹脂組成物未完全硬化而使耐熱性變得不良之情況。

[0018] 另外，以本發明之製造方法製造光學材料時，當然可於(a)~(d)化合物(含(e)硫時為(a)~(e)化合物)中添加習知之抗氧化劑、紫外線吸收劑、抗黃化劑、上藍劑、顏料等添加劑，以進一步提高所得光學材料之實用性。

抗氧化劑之較佳例列舉為酚衍生物。其中較佳之化合物為多元酚、鹵素取代之酚類，更好之化合物為兒茶酚、焦棓酚、烷基取代之兒茶酚類，最好之化合物為兒茶酚。

紫外線吸收劑之較佳例為苯并三唑系化合物，最好之化合物為 2-(2-羥基-5-甲基苯基)-2H-苯并三唑、5-氯-2-(3,5-二第三丁基-2-羥基苯基)-2H-苯并三唑、2-(2-羥基-4-辛基苯基)-2H-苯并三唑、2-(2-羥基-4-甲氧基苯基)-2H-苯

并三唑、2-(2-羟基-4-乙氧基苯基)-2H-苯并三唑、2-(2-羟基-4-丁氧基苯基)-2H-苯并三唑、2-(2-羟基-4-辛氧基苯基)-2H-苯并三唑、2-(2-羟基-5-第三辛基苯基)-2H-苯并三唑。

該等抗氧化劑及紫外線吸收劑之添加量通常以(a)~(d)化合物(含(e)硫時為(a)~(e)化合物)之合計 100 質量%，分別為 0.01~5 質量%。

[0019] 使光學材料用樹脂組成物聚合硬化時，基於延長使用壽命(pot life)或聚合發熱之分散化等目的，可視需要於(a)~(d)化合物(含(e)硫時為(a)~(e)化合物)中添加聚合調整劑。聚合調整劑可列舉為長期周期表中第 13~16 族之鹵化物。該等中較佳者為矽、鍺、錫、銻之鹵化物，更好為具有烷基之鍺、錫、銻之鹵化物。進而更好之化合物為二氯化二丁基錫、三氯化丁基錫、二氯化二辛基錫、三氯化辛基錫、二丁基二氯鍺、丁基三氯鍺、二苯基二氯鍺、苯基三氯鍺、二氯化三苯基銻，最佳之化合物為二氯化二丁基錫。聚合調整劑可單獨使用亦可混合 2 種以上使用。

聚合調整劑之添加量相對於(a)~(d)化合物(含(e)硫時為(a)~(e)化合物)之總計 100 質量%為 0.0001~5.0 質量%，較好為 0.0005~3.0 質量%，更好為 0.001~2.0 質量%。聚合調整劑之添加量少於 0.0001 質量%時，無法確保所得光學材料之充分使用壽命，聚合調整劑之添加量多於 5.0 質量%時，光學材料用樹脂組成物無法充分硬化，會有所得光學材料之耐熱性下降之情況。

[0020] 將如此獲得之光學材料用樹脂組成物注入於

模具等模型中，經聚合而成爲光學材料。

本發明之光學材料用樹脂組成物注模時，以 $0.1\sim 5\mu\text{m}$ 左右之孔徑之過濾器等過濾並去除雜質時，就提高本發明之光學材料之品質而言亦較佳。

本發明之光學材料用樹脂組成物之聚合通常如下述般進行。亦即，硬化時間通常爲 $1\sim 100$ 小時，硬化溫度通常爲 $-10^{\circ}\text{C}\sim 140^{\circ}\text{C}$ 。聚合係藉由在特定之聚合溫度保持特定時間之步驟、進行 $0.1^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 之升溫之步驟、進行 $0.1^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 之降溫之步驟，或組合該等步驟而進行。

此外，硬化結束後，使所得光學材料在 $50\sim 150^{\circ}\text{C}$ 之溫度進行退火處理 10 分鐘~5 小時左右，係用以去除本發明之光學材料變形之較佳處理。接著亦可對所得光學材料視需要進行染色、硬塗覆、耐衝擊性塗覆、抗反射、賦予防霧性等之表面處理。

[實施例]

[0021] 以下列舉實施例及比較例說明本發明之內容，但本發明並不限於以下之實施例者。

又，針對藉由以下之實施例及比較例之方法獲得之光學材料之殘留剝離痕跡之不良分別藉以下方法進行評價。

將光學材料用樹脂組成物注入於由 2 片玻璃板與膠帶構成之鏡片模具中，在 30°C 加熱 30 小時，在 10 小時內以一定速度升溫至 100°C ，最後在 100°C 加熱 1 小時，而進行聚合硬化。放冷後，自模具脫模，在 110°C 退火處理 60

分鐘後，以目視觀察表面狀態。製備 10 片，每 1 片均無剝離痕跡者記為「A」，1 片有剝離痕跡者記為「B」，2 片有剝離痕跡者記為「C」，3 片以上有剝離痕跡者記為「D」。A、B 及 C 均為合格，但以 A 及 B 較佳，A 為最佳。

[0022]

(實施例 1)

於(a)雙(β -環硫丙基)硫醚(以下(a-1)化合物) 1319g、(b) β -環氧丙基(β -環硫丙基)硫醚(以下(b-1)化合物) 1g、(c)異佛爾酮二異氰酸酯(以下(c-1)化合物) 340g、(d)雙(2-巰基乙基)硫醚(以下(d-1)化合物) 340g 中添加作為紫外線吸收劑之 2-(2-羥基-5-第三辛基苯基)-2H-苯并三唑 20g、脫模劑之 Zeilec UN(Stepan 公司製) 0.2g、作為聚合觸媒之溴化四正丁基鎂 2g，在 20℃充分混合成均勻。接著在 4kPa 之真空度中進行脫氣，將光學材料用樹脂組成物注入於由 2 片玻璃板與膠帶構成之(1)模具徑 75mm，中心厚 7mm，板邊厚 15mm 之半鏡片，及(2)模具徑 75mm，中心厚 1mm，板邊厚 10mm 之近視鏡片用模具中，且在 30℃加熱 30 小時，以 10 小時內以一定速度升溫至 100℃，最後在 100℃加熱 1 小時，進行聚合硬化。放冷後，自模具脫模，在 110℃進行退火處理 60 分鐘，以目視觀察表面狀態。所得光學材料之剝離痕跡之結果示於表 1。

[0023]

(實施例 2)

除了設為(a)(a-1)化合物 1306g、(b)(b-1)化合物 14g以外，重複實施例 1。所得光學材料之剝離痕跡之結果示於表 1。

[0024]

(實施例 3)

除了設為(a)(a-1)化合物 1280g、(b)(b-1)化合物 40g以外，重複實施例 1。所得光學材料之剝離痕跡之結果示於表 1。

[0025]

(實施例 4)

除了設為(a)(a-1)化合物 1240g、(b)(b-1)化合物 80g以外，重複實施例 1。所得光學材料之剝離痕跡之結果示於表 1。

[0026]

(實施例 5)

除了設為(a)(a-1)化合物 1200g、(b)(b-1)化合物 120g以外，重複實施例 1。所得光學材料之剝離痕跡之結果示於表 1。

[0027]

(實施例 6)

除了設為(a)(a-1)化合物 1100g、(b)(b-1)化合物 220g以外，重複實施例 1。所得光學材料之剝離痕跡之結果示於表 1。

[0028]

(比較例 1)

除了未添加(b)化合物，且設為(a)(a-1)化合物 1320g、(c)(c-1)化合物 340g、(d)(d-1)340g 以外，重複實施例 1。所得光學材料之剝離痕跡之結果示於表 1。由於未使用(b)化合物，故產生剝離。

[0029]

[表1]

實施例 比較例	組成(質量%)				SH/NCO比	剝離痕跡 模具(1)	剝離痕跡 模具(2)
	a - 1	b - 1	c - 1	d - 1			
實施例 1	65.95	0.05	17.00	17.00	1.44	B	B
實施例 2	65.30	0.70	17.00	17.00	1.44	A	A
實施例 3	64.00	2.00	17.00	17.00	1.44	A	A
實施例 4	62.00	4.00	17.00	17.00	1.44	A	A
實施例 5	60.00	6.00	17.00	17.00	1.44	A	B
實施例 6	55.00	11.00	17.00	17.00	1.44	B	C
比較例 1	66.00	0	17.00	17.00	1.44	D	D

[0030]

(實施例 7)

於(a)(a-1)化合物 1399g、(b) (b-1)化合物 1g、(c) 1,3-雙(異氰酸根甲基)環己烷(以下(c-2)化合物) 240g、(d) 4-巰基甲基-1,8-二巰基-3,6-二硫雜辛酸(以下(d-2)化合物) 360g 中添加作為紫外線吸收劑之 2-(2-羥基-5-第三辛基苯基)-2H-苯并三唑 20g、脫模劑之 Zeilec UN (Stepan 公司製) 0.2g、作為聚合觸媒之溴化四正丁基鎂 2g，在 20℃充分混合成均勻。接著在 4kPa 之真空度中進行脫氣，將光學材料用樹脂組成物注入於由 2 片玻璃板與膠帶構成之(1)模具徑 75mm，中心厚 7mm，板邊厚 15mm 之半鏡片，

及(2)模具徑 75mm，中心厚 1mm，板邊厚 10mm 之近視鏡片用模具中，在 30℃加熱 30 小時，以 10 小時內以一定速度升溫至 100℃，最後在 100℃加熱 1 小時，進行聚合硬化。放冷後，自模具脫模，在 110℃進行退火處理 60 分鐘，以目視觀察表面狀態。所得光學材料之剝離結果示於表 2。

[0031]

(實施例 8)

除了設為(a) (a-1)化合物 1390g、(b) (b-1)化合物 10g 以外，重複實施例 7。所得光學材料之剝離痕跡之結果示於表 2。

[0032]

(實施例 9)

除了設為(a) (a-1)化合物 1360g、(b) (b-1)化合物 40g 以外，重複實施例 7。所得光學材料之剝離痕跡之結果示於表 2。

[0033]

(實施例 10)

除了設為(a) (a-1)化合物 1320g、(b) (b-1)化合物 80g 以外，重複實施例 7。所得光學材料之剝離痕跡之結果示於表 2。

[0034]

(實施例 11)

除了設為(a) (a-1)化合物 1280g、(b) (b-1)化合物 120g 以外，重複實施例 7。所得光學材料之剝離痕跡之結

果示於表 2。

[0035]

(實施例 12)

除了設為(a) (a-1)化合物 1080g、(b) (b-1)化合物 320g 以外，重複實施例 7。所得光學材料之剝離痕跡之結果示於表 2。

[0036]

(比較例 2)

除了未添加(b)化合物，且設為(a) (a-1)化合物 1400g、(c) (c-2)化合物 240g、(d) (d-2)360g 以外，重複實施例 7。所得光學材料之剝離痕跡之結果示於表 2。由於未使用(b)化合物，故產生剝離。

[0037]

[表2]

實施例 比較例	組成(質量%)				SH/NC0比	剝離痕跡 模具(1)	剝離痕跡 模具(2)
	a-1	b-1	c-2	d-2			
實施例 7	69.95	0.05	12.00	18.00	1.68	B	B
實施例 8	69.50	0.50	12.00	18.00	1.68	A	A
實施例 9	68.00	2.00	12.00	18.00	1.68	A	A
實施例 10	66.00	4.00	12.00	18.00	1.68	A	A
實施例 11	64.00	6.00	12.00	18.00	1.68	A	B
實施例 12	54.00	16.00	12.00	18.00	1.68	C	C
比較例 2	70.00	0	12.00	18.00	1.68	D	D

[0038]

(實施例 13)

饋入雙(β-環氧丙基)硫醚 1464g(10mol)、硫脲 3048g(40mol)、乙酸酐 120g(1.2mol)、以及作為溶劑之甲

苯 10 升、甲醇 10 升，在 20℃ 反應 5 小時，反應結束前以 10% 硫酸水溶液洗淨，隨後進行水洗，餾除溶劑。所得化合物為 1520g，以液體層析分析之結果，為 (a-1) 化合物：(b-1) 化合物 = 93 : 7 之混合物。

以該混合物 1320g、(c) (c-1) 化合物 340g、(d) (d-1) 340g 進行與實施例 1 相同之操作。所得光學材料之剝離痕跡之結果示於表 3。

[0039]

(實施例 14)

饋入雙 (β-環氧丙基) 硫醚 1464g(10mol)、硫脲 3048g(40mol)、乙酸酐 120g(1.2mol)、以及作為溶劑之甲苯 10 升、甲醇 10 升，在 22℃ 反應 7 小時，反應結束前以 10% 硫酸水溶液洗淨，隨後進行水洗，餾除溶劑。所得化合物為 1520g，以液體層析分析之結果，為 (a-1) 化合物：(b-1) 化合物 = 98 : 2 之混合物。

以該混合物 1320g、(c) (c-1) 化合物 340g、(d) (d-1) 340g 進行與實施例 1 相同之操作。所得光學材料之剝離痕跡之結果示於表 3。

[0040]

(比較例 3)

饋入雙 (β-環氧丙基) 硫醚 1464g(10mol)、硫脲 3048g(40mol)、乙酸酐 120g(1.2mol)、以及作為溶劑之甲苯 10 升、甲醇 10 升，在 30℃ 反應 10 小時，反應完成後以 10% 硫酸水溶液洗淨，隨後進行水洗，餾除溶劑。所得

化合物為 1515g，以液體層析分析之結果，為(a-1)化合物，未檢出(b-1)化合物。

以所得(a-1)化合物 1320g、(c) (c-1)化合物 340g、(d) (d-1) 340g 進行與實施例 1 相同之操作。所得光學材料之剝離痕跡之結果示於表 3。

[0041]

[表3]

實施例 比較例	組成(質量%)				SH/NCO比	剝離痕跡 模具(1)	剝離痕跡 模具(2)
	a-1	b-1	c-1	d-1			
實施例 1 3	61.38	4.62	17.00	17.00	1.44	A	A
實施例 1 4	64.68	1.32	17.00	17.00	1.44	A	A
比較例 3	66.00	0	17.00	17.00	1.44	D	D

[0042]

(實施例 15)

於(a) (a-1)化合物 1579g、(b) (b-1)化合物 1g、(c) 間-二甲苯二異氰酸酯(以下(c-3)化合物) 142g、(d) 季戊四醇肆巰基丙酸酯(以下(d-3)化合物) 132g、及(d-1)化合物 136g、(e)硫(以下(e-1)化合物) 5g 中添加作為紫外線吸收劑之 2-(2-羥基-5-第三辛基苯基)-2H-苯并三唑 20g、脫模劑之 Zeilec UN(Stepan 公司製) 0.2g、作為聚合觸媒之溴化四正丁基鎘 2g、作為聚合調整劑之二氯化二丁基錫 0.2g，在 20℃充分混合成均勻。接著在 1.3kPa 之真空度中進行脫氣，將光學材料用樹脂組成物注入於由 2 片玻璃板與膠帶構成之(1)模具徑 75mm，中心厚 7mm，板邊厚 15mm 之半鏡片，及(2)模具徑 75mm，中心厚 1mm，板邊

厚 10mm 之近視鏡片用模具中，在 30℃加熱 30 小時，以 10 小時內以一定速度升溫至 100℃，最後在 100℃加熱 1 小時，進行聚合硬化。放冷後，自模具脫模，在 110℃進行退火處理 60 分鐘後，以目視觀察表面狀態。所得光學材料之剝離痕跡之結果示於表 4。

[0043]

(實施例 16)

除了設為(a) (a-1)化合物 1566g、(b) (b-1)化合物 14g 以外，重複實施例 15。所得光學材料之剝離痕跡之結果示於表 4。

[0044]

(實施例 17)

除了設為(a) (a-1)化合物 1540g、(b) (b-1)化合物 40g 以外，重複實施例 15。所得光學材料之剝離痕跡之結果示於表 4。

[0045]

(實施例 18)

除了設為(a) (a-1)化合物 1500g、(b) (b-1)化合物 80g 以外，重複實施例 15。所得光學材料之剝離痕跡之結果示於表 4。

[0046]

(實施例 19)

除了設為(a) (a-1)化合物 1420g、(b) (b-1)化合物 160g 以外，重複實施例 15。所得光學材料之剝離痕跡之

結果示於表 4。

[0047]

(實施例 20)

除了設為(a) (a-1)化合物 1360g、(b) (b-1)化合物 220g 以外，重複實施例 15。所得光學材料之剝離痕跡之結果示於表 4。

[0048]

(比較例 4)

除了未添加(b)化合物，且設為(a) (a-1)化合物 1580g、(c) (c-3)化合物 142g、(d) (d-3) 132g、(d-1)化合物 136g、(e) (e-1)化合物 10g 以外，重複實施例 15。所得光學材料之剝離痕跡之結果示於表 4。由於未使用(b)化合物，故產生剝離。

[0049]

[表4]

實施例 比較例	組成(質量%)						SH/NC0 比	剝離痕跡 模具(1)	剝離痕跡 模具(2)
	a-1	b-1	c-3	d-3	d-1	e-1			
實施例15	78.95	0.05	7.10	6.60	6.80	0.50	1.88	B	B
實施例16	78.30	0.70	7.10	6.60	6.80	0.50	1.88	A	A
實施例17	77.00	2.00	7.10	6.60	6.80	0.50	1.88	A	A
實施例18	75.00	4.00	7.10	6.60	6.80	0.50	1.88	A	A
實施例19	71.00	8.00	7.10	6.60	6.80	0.50	1.88	A	B
實施例20	68.00	11.00	7.10	6.60	6.80	0.50	1.88	B	C
比較例4	79.00	0	7.10	6.60	6.80	0.50	1.88	D	D

[0050]

(實施例 21)

於(a) (a-1)化合物 1259g、(b) (b-1)化合物 1g、(c)

(c-2)化合物 220g、(d) 2,5-二巯基甲基-1,4-二噻咻(以下(d-4)化合物) 380g、(e) (e-1)化合物 140g 中添加作為紫外線吸收劑之 2-(2-羥基-5-第三辛基苯基)-2H-苯并三唑 20g、脫模劑之 Zeilec UN(Stepan 公司製) 0.2g、作為聚合觸媒之溴化四正丁基鎘 2g，在 20℃充分混合成均勻。接著在 1.3kPa 之真空度中進行脫氣，將光學材料用樹脂組成物注入於由 2 片玻璃板與膠帶構成之(1)模具徑 75mm，中心厚 7mm，板邊厚 15mm 之半鏡片，及(2)模具徑 75mm，中心厚 1mm，板邊厚 10mm 之近視鏡片用模具中，在 30℃加熱 30 小時，以 10 小時內以一定速度升溫至 100℃，最後在 100℃加熱 1 小時，進行聚合硬化。放冷後，自模具脫模，在 110℃進行退火處理 60 分鐘後，以目視觀察表面狀態。所得光學材料之剝離之結果示於表 5。

[0051]

(實施例 22)

除了設為(a)(a-1)化合物 1250g、(b)(b-1)化合物 10g 以外，重複實施例 21。所得光學材料之剝離痕跡之結果示於表 5。

[0052]

(實施例 23)

除了設為(a) (a-1)化合物 1220g、(b)(b-1)化合物 40g 以外，重複實施例 21。所得光學材料之剝離痕跡之結果示於表 5。

[0053]

(實施例 24)

除了設為(a) (a-1)化合物 1180g、(b) (b-1)化合物 80g 以外，重複實施例 21。所得光學材料之剝離痕跡之結果示於表 5。

[0054]

(實施例 25)

除了設為(a) (a-1)化合物 1140g、(b) (b-1)化合物 120g 以外，重複實施例 21。所得光學材料之剝離痕跡之結果示於表 5。

[0055]

(實施例 26)

除了設為(a) (a-1)化合物 940g、(b) (b-1)化合物 320g 以外，重複實施例 21。所得光學材料之剝離痕跡之結果示於表 5。

[0056]

(比較例 5)

除了未添加(b)化合物，且設為(a) (a-1)化合物 1400g、(c) (c-2)化合物 220g、(d) (d-4) 380g、(e) (e-1)化合物 140g 以外，重複實施例 21。所得光學材料之剝離痕跡之結果示於表 5。由於未使用(b)化合物，故產生剝離。

[0057]

[表5]

實施例 比較例	組成(質量%)					SH/NC0比	剝離痕跡 模具(1)	剝離痕跡 模具(2)
	a-1	b-1	c-2	d-4	e-1			
實施例 2 1	62.95	0.05	11.00	19.00	7.00	1.58	B	B
實施例 2 2	62.50	0.50	11.00	19.00	7.00	1.58	A	A
實施例 2 3	61.00	2.00	11.00	19.00	7.00	1.58	A	A
實施例 2 4	59.00	4.00	11.00	19.00	7.00	1.58	A	A
實施例 2 5	57.00	6.00	11.00	19.00	7.00	1.58	A	B
實施例 2 6	47.00	16.00	11.00	19.00	7.00	1.58	C	C
比較例 5	63.00	0	11.00	19.00	7.00	1.58	D	D

[0058]

(實施例 27)

饋入雙(β-環氧丙基)硫醚 1464g(10mol)、硫脲 3048g(40mol)、乙酸酐 120g(1.2mol)、以及作為溶劑之甲苯 10 升、甲醇 10 升，在 20℃反應 5 小時，反應結束前以 10%硫酸水溶液洗淨，隨後進行水洗，餾除溶劑。所得化合物為 1520g，以液體層析分析之結果，為(a-1)化合物：(b-1)化合物=93：7 之混合物。

以該混合物 1580g、(c) (c-3)化合物 142g、(d) (d-3)化合物 132g、(d-1)化合物 136g、(e) (e-1)化合物 10g 進行與實施例 15 相同之操作。所得光學材料之剝離痕跡之結果示於表 6。

[0059]

(實施例 28)

饋入雙(β-環氧丙基)硫醚 1464g(10mol)、硫脲 3048g(40mol)、乙酸酐 120g(1.2mol)、以及作為溶劑之甲苯 10 升、甲醇 10 升，在 22℃反應 7 小時，反應結束前以

10%硫酸水溶液洗淨，隨後進行水洗，餾除溶劑。所得化合物為 1520g，以液體層析分析之結果，為(a-1)化合物：(b-1)化合物=98：2之混合物。

以該混合物 1580g、(c) (c-3)化合物 142g、(d) (d-3)化合物 132g、(d-1)化合物 136g、(e) (e-1)化合物 10g 進行與實施例 15 相同之操作。所得光學材料之剝離痕跡之結果示於表 6。

[0060]

(比較例 6)

饋入雙(β-環氧丙基)硫醚 1464g(10mol)、硫脲 3048g(40mol)、乙酸酐 120g(1.2mol)、以及作為溶劑之甲苯 10 升、甲醇 10 升，在 30℃反應 10 小時，反應結束後以 10%硫酸水溶液洗淨，隨後進行水洗，餾除溶劑。所得化合物為 1515g，以液體層析分析之結果，為(a-1)化合物，未檢出(b-1)化合物。

以所得(a) (a-1)化合物 1580g、(c) (c-3)化合物 142g、(d) (d-3)化合物 132g、(d-1)化合物 136g、(e) (e-1)化合物 10g 進行與實施例 15 相同之操作。所得光學材料之剝離痕跡之結果示於表 6。

[0061]

[表6]

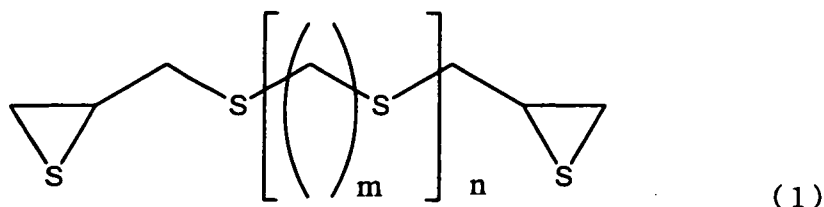
實施例 比較例	組成(質量%)						SH/NCO 比	剝離痕跡 模具(1)	剝離痕跡 模具(2)
	a - 1	b - 1	c - 3	d - 3	d - 1	e - 1			
實施例 2 7	73.47	5.53	7.10	6.60	6.80	0.50	1.88	A	A
實施例 2 8	77.42	1.58	7.10	6.60	6.80	0.80	1.88	A	A
比較例 6	79.00	0	7.10	6.60	6.80	0.50	1.88	D	D

申請專利範圍

1. 一種光學材料用組成物，其特徵係含有下述(a)化合物、下述(b)化合物、(c)聚異氰酸酯及(d)聚硫醇，

(a)化合物：具有以下述(1)式表示之構造之化合物

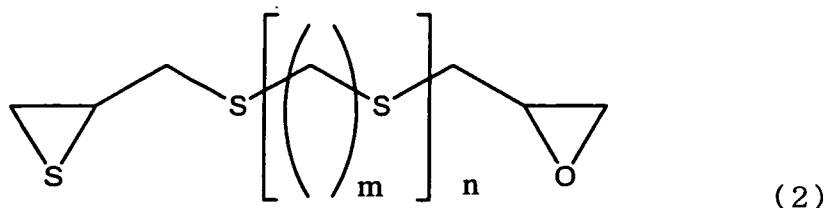
【化1】



(式中，m 表示 0~4 之整數，n 表示 0~2 之整數)，

(b)化合物：具有以下述(2)式表示之構造之化合物

【化2】



(式中，m 表示 0~4 之整數，n 表示 0~2 之整數)，

將前述(a)化合物、(b)化合物、(c)聚異氰酸酯及(d)聚硫醇之總量作為 100 質量%時，(a)化合物為 50~95 質量%，(b)化合物為 0.05~20 質量%，(c)聚異氰酸酯為 1~25 質量%，(d)聚硫醇為 1~25 質量%，且(d)聚硫醇之 SH 基相對於(c)聚異氰酸酯之 NCO 基之比例，亦即[(d)聚硫醇之 SH 基數/(c)聚異氰酸酯之 NCO 基數](SH 基/NCO 基)為 1.0~2.5。

2. 如請求項 1 之光學材料用組成物，其中前述(c)聚異氰酸酯係由下列所組成群組選出之至少 1 種以上之化合

物：異佛爾酮二異氰酸酯、甲苯二異氰酸酯、二苯基甲烷二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯、間-二甲苯二異氰酸酯、對-二甲苯二異氰酸酯、間-四甲基二甲苯二異氰酸酯、對-四甲基二甲苯二異氰酸酯、1,3-雙(異氰酸根甲基)環己烷、1,4-雙(異氰酸根甲基)環己烷、雙(異氰酸根甲基)降冰片烯、及 2,5-二異氰酸根甲基-1,4-二噻吡(dithiane)，前述(d)聚硫醇係由下列所組成群組選出之至少 1 種以上之化合物：雙(2-巯乙基)硫醚、2,5-二巯甲基-1,4-二噻吡、1,3-雙(巯甲基)苯、1,4-雙(巯甲基)苯、4-巯甲基-1,8-二巯基-3,6-二硫雜辛烷、4,8-二巯甲基-1,11-二巯基-3,6,9-三硫雜十一烷、4,7-二巯甲基-1,11-二巯基-3,6,9-三硫雜十一烷、5,7-二巯甲基-1,11-二巯基-3,6,9-三硫雜十一烷、1,1,3,3-肆(巯基甲硫基)丙烷、季戊四醇肆巯丙酸酯、季戊四醇肆硫代乙醇酸酯、三羥甲基丙烷參硫代乙醇酸酯、及三羥甲基丙烷參巯丙酸酯。

3. 如請求項 1 或 2 之光學材料用組成物，其進一步含有(e)硫。

4. 如請求項 3 之光學材料用組成物，其中將前述(a)化合物、(b)化合物、(c)聚異氰酸酯、(d)聚硫醇及(e)硫之總量作為 100 質量%時，(a)化合物為 50~95 質量%，(b)化合物為 0.05~20 質量%，(c)聚異氰酸酯為 1~25 質量%，(d)聚硫醇為 1~25 質量%，(e)硫為 0.1~15 質量%，且(d)聚硫醇之 SH 基相對於(c)聚異氰酸酯之 NCO 基之比例，亦即[(d)聚硫醇之 SH 基數/(c)聚異氰酸酯之 NCO 基數](SH

基/NCO 基)爲 1.0~2.5。

5. 一種光學材料之製造方法，其特徵係於請求項 1 或 2 之光學材料用組成物中添加相對於前述(a)化合物、(b)化合物、(c)聚異氰酸酯及(d)聚硫醇之總量爲 0.0001 質量%~10 質量%之鎢鹽作爲聚合觸媒，並進行聚合硬化。

6. 一種光學材料之製造方法，其特徵係於請求項 3 或 4 之光學材料用組成物中添加相對於前述(a)化合物、(b)化合物、(c)聚異氰酸酯、(d)聚硫醇及(e)硫之總量爲 0.0001 質量%~10 質量%之鎢鹽作爲聚合觸媒，並進行聚合硬化。

7. 一種光學材料，其係以請求項 5 或 6 之製造方法所得者。

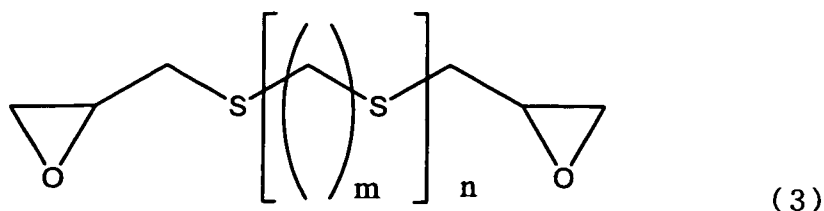
8. 一種光學鏡片，其含有請求項 7 之光學材料。

9. 一種光學材料用組成物之製造方法，其係製造請求項 1 之光學材料用組成物之方法，其具有下列步驟：

使以下述式(3)表示之環氧化合物與硫脲反應而獲得前述(a)化合物與前述(b)化合物之混合物之步驟，及

混合該混合物、前述(c)聚異氰酸酯及前述(d)聚硫醇之步驟，

【化 3】



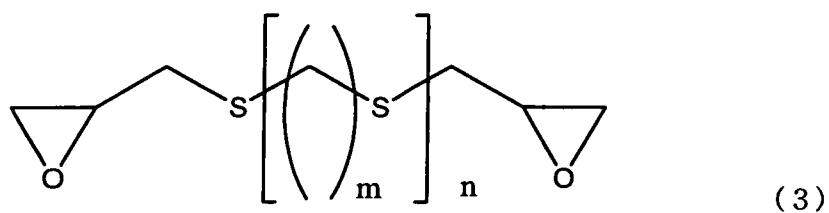
(式中，m 表示 0~4 之整數，n 表示 0~2 之整數)。

10. 一種光學材料用組成物之製造方法，其係製造請求項 3 之光學材料用組成物之方法，其具有下列步驟：

使以下述式(3)表示之環氧化合物與硫脲反應而獲得前述(a)化合物與前述(b)化合物之混合物之步驟，及

混合該混合物、前述(c)聚異氰酸酯、前述(d)聚硫醇及前述(e)硫之步驟，

【化4】



(式中，m 表示 0~4 之整數，n 表示 0~2 之整數)。