

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)

新穎環狀化合物及含有其的光學材料用組成物

【技術領域】

[0001] 本發明係關於新穎環狀化合物及含有其的光學材料用組成物，且關於一種新穎環狀化合物及含有其的光學材料用組成物，適合用於塑膠透鏡、稜鏡、光纖、資訊記錄盤、濾光器等之光學材料，其中尤其是塑膠透鏡。

[0002]

【先前技術】

塑膠透鏡為輕質且富於韌性，染色也容易。塑膠透鏡所要求的特別性能係低比重、高透明性及低黃色度，作為光學性能的高折射率、高亞貝數、高耐熱性、高強度等。高折射率使透鏡的薄壁化成為可能，高亞貝數則減低了透鏡的色差。

近年來，以高折射率及高亞貝數作為目的，報告提出許多使用具有硫原子的有機化合物之例子。其中，已知具有硫原子的聚環硫化合物，折射率與亞貝數的平衡為良好(專利文獻 1)。又，由於聚環硫化合物可與各種的化合物反應，故為了物性提昇而提出了與硫胺甲酸乙酯(thiourethane)等各種化合物的組成物(專利文獻 2～5)。又，由聚環硫化合物所成的組成物，為了更高折射率化，

已提出含有無機化合物之光學材料，該無機化合物係具有硫原子及/或硒原子(專利文獻 6)。

[0003]

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻 1]日本特開平 09-110979 號公報

[專利文獻 2]日本特開平 10-298287 號公報

[專利文獻 3]日本特開 2001-002783 號公報

[專利文獻 4]日本特開 2001-131257 號公報

[專利文獻 5]日本特開 2002-122701 號公報

[專利文獻 6]日本特開 2004-137481 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

[0004] 然而，上述光學材料、特別是於眼鏡用塑膠透鏡的製造中，對於聚合硬化的透鏡而存有來自壓模的剝痕殘留不良或因來自壓模的脫模不良而致產率降低之情形。

所謂剝痕殘留不良意指於聚合硬化後來自壓模的剝痕殘留在透鏡上之不良，此者若產生時將不能作為透鏡來使用。特別是對於度數高的負透鏡，明顯可見剝痕殘留的不良，故要求著改善。又所謂脫模不良意指因為脫模性差，故於透鏡脫模時產生透鏡缺陷不良，此者若產生時將不能作為透鏡來使用。特別是對於度數高的正透鏡，明顯可見

脫模不良，故要求著改善。

該等不良係相反之不良，通常有剝離變得良好則脫模性為惡化，脫模性變得良好則有剝離惡化之傾向。因此，要求著同時抑制改善該等之不良的方法。

本發明之課題係提供可改善剝痕殘留不良或因透鏡的脫模不良而致產率的降低之化合物，包含該化合物與環硫化合物的光學材料用組成物、光學材料及光學透鏡以及此等之製造法。

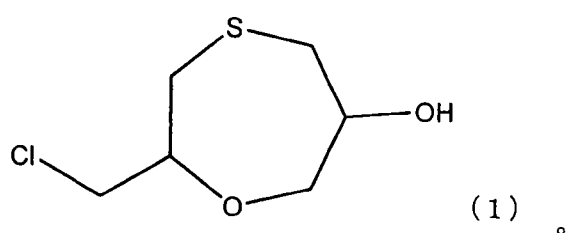
[解決課題之手段]

[0005] 本發明人鑒於如此般的狀況經深入研究之結果，藉由包含特定的化合物與環硫化合物的光學材料用組成物可解決本課題，遂而完成本發明。

[0006] 即，本發明係如以下般。

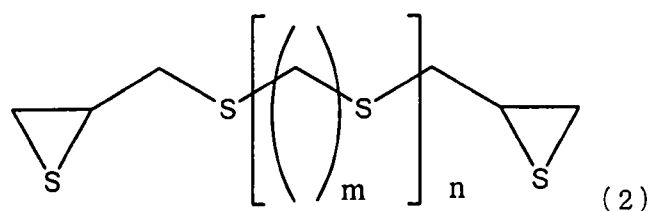
< 1 > 一種下述式(1)所表示的環狀化合物，

【化1】



< 2 > 一種光學材料用組成物，其係包含上述 < 1 > 之式(1)所表示的環狀化合物、與下述式(2)所表示的環硫化合物，

【化2】



(式中， m 係表示 $0 \sim 4$ 之整數， n 係表示 $0 \sim 2$ 之整數)。

< 3 > 如上述 < 2 > 之光學材料用組成物，其中，前述式 (1) 所表示的環狀化合物為 $0.001 \sim 5.0$ 質量%。

< 4 > 如上述 < 2 > 或 < 3 > 之光學材料用組成物，其中，進而包含聚硫醇。

< 5 > 如上述 < 2 > $\sim$ < 4 > 中任一項之光學材料用組成物，其中，進而包含無機硫。

< 6 > 如上述 < 4 > 或 < 5 > 之光學材料用組成物，其中，進而包含聚異氰酸酯。

< 7 > 一種聚合硬化性組成物，其係包含上述 < 2 > $\sim$ < 6 > 中任一項之光學材料用組成物、與相對於該光學材料用組成物之總量而言為 0.0001 質量% ~ 10 質量%的聚合觸媒。

< 8 > 一種光學材料，其係將上述 < 2 > $\sim$ < 6 > 中任一項之光學材料用組成物或如上述 < 7 > 之聚合硬化性組成物硬化而成。

< 9 > 一種光學透鏡，其係包含上述 < 8 > 之光學材料。

< 10 > 一種光學材料之製造方法，其係包含下述步驟：添加相對於上述 < 2 > $\sim$ < 6 > 中任一項之光學材料用組成物之總量而言為 0.0001 質量% ~ 10 質量%的聚合觸媒來進行

聚合硬化之步驟。

< 11 > 如上述 < 10 > 之光學材料之製造方法，其中，於聚合硬化前使式(2)所表示的環硫化合物、與硫進行局部聚合反應。

[發明的效果]

[0007] 藉由本發明，藉由添加式(1)所表示的環狀化合物，將可同時地抑制使包含環硫化合物的組成物聚合硬化時的剝離不良與脫模不良，且工業上可效率佳地生產塑膠透鏡等之光學材料。又，藉由添加式(1)所表示的環狀化合物，將亦可抑制環硫化合物之保管中的黏度變化，故可使生產條件穩定化。

【實施方式】

[實施發明之最佳形態]

[0008] 以下，詳細地說明本發明。

本發明係前述式(1)所表示的環狀化合物、及包含前述式(1)所表示的環狀化合物與聚合性化合物之光學材料用組成物。作為聚合性化合物，可舉例環硫化合物、乙烯基化合物、甲基丙烯酸化合物、丙烯酸化合物、烯丙基化合物，較佳為環硫化合物，又較佳為前述式(2)所表示的環硫化合物。

本發明之光學材料用組成物中之前述式(1)所表示的環狀化合物之比例，係以 0.001~5.0 質量%為較佳，又較

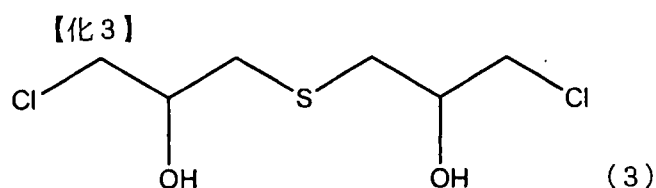
佳為 0.005～3.0 質量%，特佳為 0.01～2.0 質量%。式(1)所表示的環狀化合物若高於 5.0 質量%時，將會有降低耐熱性或耐光性、且產生脫模不良而對於光學材料之生產性帶來不良影響。又，式(1)所表示的環狀化合物若低於 0.001 質量%時，將產生剝離不良而對於光學材料之生產性帶來不良影響。

又，光學材料用組成物中之前述式(2)所表示的環硫化合物之比例，係以 40～99.99 質量%為較佳，又較佳為 50～99.99 質量%，特佳為 60～99.99 質量%。

以下，對於前述式(1)所表示的環狀化合物來作詳細地說明。

[0009] 以下，對於本發明之式(1)所表示的環狀化合物之製造法來作說明，但製造方法無特別限定。

作為本發明之式(1)所表示的環狀化合物之製造方法，係藉由硫化氫與環氧氯丙烷之反應，得到下述式(3)所表示的化合物後，將所得的式(3)所表示的化合物，在醇溶劑中與鹼反應，並進行分子內脫鹵化氫反應後，進行酸處理，作為與其他的閉環化合物等之混合物，可得到式(1)所表示的環狀化合物。藉由利用有機溶劑萃取該粗製物，洗淨、並分離目的化合物而來純化，可得到式(1)所表示的環狀化合物。



[0010] 對於式(3)所表示的化合物之製造方法來作具體的記載。

式(3)所表示的化合物係藉由硫化氫與環氧氯丙烷之反應而得。

使環氧氯丙烷與硫化氫反應時，較佳為使用觸媒。作為觸媒，可舉例無機酸、有機酸、路易斯酸、矽酸、硼酸、季銨鹽、無機鹼、及有機鹼。較佳為有機酸、季銨鹽、及無機鹼，又較佳為季銨鹽、及無機鹼。作為具體例，可舉例四甲基氯化銨、四甲基溴化銨、四甲基乙酸銨、四乙基氯化銨、四乙基溴化銨、四乙基乙酸銨、四丁基氯化銨、四丁基溴化銨、四丁基乙酸銨、四己基氯化銨、四己基溴化銨、四己基乙酸銨、四辛基氯化銨、四辛基溴化銨、四辛基乙酸銨、氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鎂、及氫氧化鈣。其中，較佳為氫氧化鈉、氫氧化鉀、及氫氧化鈣。

[0011] 觸媒的添加量只要是為了進行反應有利即可，無特別限制，較佳為使用相對於環氧氯丙烷 1 莫耳而言為 0.00001~0.5 莫耳，又較佳為使用 0.001~0.1 莫耳。觸媒量若未滿 0.00001 莫耳時，反應不進行或變得過慢而為不佳，若超過 0.5 莫耳時，反應則過度進行使得控制變得困難而為不佳。環氧氯丙烷與硫化氫之比例只要是為了反應進行即可，無特別限制，較佳為相對於硫化氫的環氧氯丙烷的莫耳比(環氧氯丙烷/硫化氫)為 0.6~8，又較佳為 0.8~6，更佳為 1.0~4。莫耳比若未滿 0.6 或超過 8

時，未反應的原材料之剩餘將變多，而對於經濟上而言不佳。

[0012] 可以使用溶劑，也可以不使用溶劑，若使用時，可使用水、醇類、醚類、酮類、芳香烴類、鹵化烴類等。作為具體例，可舉例水、甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、乙二醇、二乙基醚、四氫呋喃、二噁烷、甲基溶纖劑、乙基溶纖劑、丁基溶纖劑、甲基乙基酮、丙酮、苯、甲苯、二甲苯、二氯乙烷、三氯甲烷、氯苯等。其中，較佳為水、甲醇、及甲苯，特佳為水、及甲醇。

反應溫度只要是為了進行反應有利即可，無特別限制，較佳為 $-10^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$ ，又較佳為 $5^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$ ，更佳為 $10^{\circ}\text{C} \sim 40^{\circ}\text{C}$ 。反應時間無特別限制，通常為 20 小時以下。若未滿 -10°C 時，反應不進行或變得過慢，故不佳，若超過 80°C 時，低聚物化而變成高分子量，故不佳。

[0013] 接著，對於式(1)所表示的環狀化合物之製造方法來作記載。

式(1)所表示的環狀化合物係藉由將式(3)所表示的化合物與鹼反應後進行酸處理，可得到與其他副生物之混合物。

作為使與式(3)所表示的化合物反應的鹼之具體例，可舉例氨、鹼金屬及鹼土類金屬的氫氧化物、鹼金屬及鹼土類金屬的碳酸鹽、鹼金屬的碳酸氫鹽、鹼金屬及鹼土類金屬的銨鹽等。該等亦可作為水溶液來使用。較佳為氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鈣、碳酸鈉、碳酸鉀、碳酸銨、

碳酸氫鈉、及碳酸氫鉀，又較佳為氫氧化鈉、及氫氧化鉀。

所使用的鹼的量不能一概地規定，通常相對於式(3)所表示的化合物的當量而言，使用鹼為 0.20~2.0 當量，較佳為使用 0.50~1.5 當量，又較佳為使用 0.70~1.0 當量。鹼的量若少時，或若過多時，則收量將為降低。

[0014] 於反應時以使用溶劑為較佳，該情形所使用的溶劑無特別限制可以使用任何溶劑，較佳為可使用水、醇類、醚類、酮類、脂肪族烴類、芳香烴類、鹵化烴類等。該等可單獨使用亦可混合來使用。作為醇類之具體例，可舉例甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、乙二醇等，作為醚類之具體例，可舉例二乙基醚、四氫呋喃、二噁烷等，作為酮類之具體例，可舉例甲基溶纖劑、乙基溶纖劑、丁基溶纖劑、甲基乙基酮、丙酮等，作為脂肪族烴類之具體例，可舉例己烷、庚烷、辛烷等，作為芳香烴類之具體例，可舉例苯、甲苯、二甲苯等，作為鹵化烴類之具體例，可舉例二氯乙烷、三氯甲烷、氯苯等。又較佳為水、及醇類，作為該具體例，可舉例水、甲醇、丙醇、異丙醇等。其中，較佳為甲醇。

溶劑的量無特別限制，通常相對於式(3)所表示的化合物 100 質量份而言為 10~10000 質量份，較佳為 100~5000 質量份，又較佳為 500~1000 質量份。

反應溫度較佳為 -5℃ 以下，又較佳為 -10℃ 以下，更佳為 -15℃ 以下。反應時間無特別限制。反應溫度若高

時，將降低對式(1)所表示的環狀化合物之反應選擇率，且降低式(1)所表示的環狀化合物的收率。又，亦可將式(3)所表示的化合物滴入於有機溶劑與鹼性化合物的水溶液之混合溶劑中來進行反應。

[0015] 更，於上述所得的反應液中加入酸使其反應後，加入有機溶劑並萃取，可得到包含式(1)所表示的環狀化合物的粗製物。作為酸無特別限制可使用任何種類，較佳為硫酸、鹽酸、硝酸、及乙酸，又較佳為硫酸、及鹽酸。於該粗製物以水洗淨後，用蒸餾或管柱純化等來作純化，可得到式(1)所表示的環狀化合物。

[0016] 本發明之光學材料用組成物係以包含前述式(1)所表示的環狀化合物作為特徵，但以於作為聚合性化合物之前述式(2)所表示的環硫化合物中，依前述的指定量來事先添加前述式(1)所表示的環狀化合物為較佳。藉由將前述式(1)所表示的環狀化合物添加於前述式(2)所表示的環硫化合物中來保管，將可抑制保管中的黏度變化，而可使光學材料之生產條件穩定化。

[0017] 本發明之光學材料用組成物中，可使用作為聚合性化合物之前述式(2)所表示的環硫化合物。作為式(2)所表示的環硫化合物之具體例，可舉例雙(β -環硫丙基)硫醚、雙(β -環硫丙基)二硫醚、雙(β -環硫丙基硫代)甲烷、1,2-雙(β -環硫丙基硫代)乙烷、1,3-雙(β -環硫丙基硫代)丙烷、1,4-雙(β -環硫丙基硫代)丁烷等之環硫化合物類。式(2)所表示的環硫化合物係可單獨使用、亦可混合 2 種

類以上來使用。

其中，較佳的化合物為雙(β -環硫丙基)硫醚(式(2)中 $n=0$)、及雙(β -環硫丙基)二硫醚(式(2)中 $m=0$ 、 $n=1$)，最佳的化合物為雙(β -環硫丙基)硫醚(式(2)中 $n=0$)。

[0018] 為了改善所得的樹脂的加熱時的色調，本發明之光學材料用組成物中亦可包含聚硫醇化合物來作為聚合性化合物。若將光學材料用組成物的合計設為 100 質量%時，聚硫醇化合物之含量通常為 1~25 質量%，較佳為 2~25 質量%，特佳為 5~20 質量%。聚硫醇化合物之含量若低於 1 質量%時，於透鏡成型時將有黃變之情形，若超過 25 質量%時，則會有降低耐熱性之情形。本發明中所使用的聚硫醇化合物可單獨使用、亦可混合 2 種類以上來使用。

作為該具體例，可舉例二硫醇甲烷、三硫醇甲烷、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-巰基乙基氧基)乙烷、1,2-雙(2-巰基乙基硫代)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-巰基甲基-1,4-二巰基丁烷、2-(2-巰基乙基硫代)-1,3-二巰基丙烷、4-巰基甲基-1,8-二巰基-3,6-二硫雜辛烷、2,4-二巰基甲基-1,5-二巰基-3-硫雜戊烷、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、1,1,1-參(巰基甲基)丙烷、肆(巰基甲基)甲烷、乙二醇雙(2-巰基乙酸酯)、乙二醇雙(3-巰基丙酸酯)、二乙二醇雙(2-巰基乙酸酯)、二乙二醇雙(3-巰基丙酸酯)、1,4-丁二醇雙(2-巰基乙酸酯)、1,4-丁二醇雙(3-巰基丙酸酯)、三羥甲基丙烷參硫代乙醇酸酯、三羥甲基丙烷參巰基丙酸酯、季戊四醇四硫代乙醇酸酯、季戊四醇四巰基丙酸酯、1,2-二巰基環己烷、1,3-二巰基環己烷、1,4-二巰基環己烷、1,3-雙(巰基甲基)環己烷、1,4-雙(巰基甲基)環己烷、2,5-二巰基甲基-1,4-二噻烷、2,5-二巰基甲基-1,4-二噻烷、2,5-雙(2-巰基乙基硫代甲基)-1,4-二噻烷、2,5-二巰基甲基-1-噻烷、2,5-二巰基乙基-1-噻烷、2,5-二巰基甲基噻吩、1,2-二巰基苯、1,3-二巰基苯、1,4-二巰基苯、1,3-雙(巰基甲基)苯、1,4-雙(巰基甲基)苯、2,2'-二巰基聯苯、4,4'-二巰基聯苯、雙(4-巰基苯基)甲烷、2,2-雙(4-巰基苯基)丙烷、雙(4-巰基苯基)醚、雙(4-巰基苯基)硫醚、雙(4-巰基苯基)砒、雙(4-巰基甲基苯基)甲烷、2,2-雙(4-巰基甲基苯基)丙烷、雙(4-巰基甲基苯基)醚、雙(4-巰基甲基苯基)硫醚、2,5-二巰基-1,3,4-噻二唑、3,4-噻吩二硫醇、1,1,3,3-肆(巰基甲基硫代)丙烷。

該等之中較佳的具體例為雙(2-巰基乙基)硫醚、2,5-二巰基甲基-1,4-二噻烷、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(巰基甲基硫代)丙烷、季戊四醇四巰基丙酸酯、季戊四醇四硫代乙醇酸酯、三羥甲基丙烷參硫代乙醇酸酯)、及三羥甲基丙烷參巰基丙酸酯，又較佳為雙(2-巰基乙基)硫醚、2,5-雙(2-巰基甲基)-1,4-二噻烷、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、季戊四醇四巰基丙酸酯、及季戊四醇四硫代乙醇酸酯，特佳為雙(2-巰基乙基)硫醚、2,5-二巰基甲基-1,4-二噻烷、及 4-巰基甲基-1,8-二巰基-3,6-二硫雜辛烷。

[0019] 本發明之光學材料用組成物係亦可包含硫。若將光學材料用組成物全量設為 100 質量份時，硫的使用量通常為使用 0.1~40 質量份，較佳為 0.5~30 質量份，特佳為 1~25 質量份。

本發明中所使用的硫的形狀為任何形狀皆可。具體的而言，硫為微粉硫、膠體硫、沈降硫、結晶硫、昇華硫等，較佳為顆粒較細的微粉硫。本發明中所使用的硫的製法係任何製法皆可。硫的製法係有自天然硫礦的昇華純化法、埋藏在地下的硫之藉由熔融法之開採、將由石油或天然氣的脫硫步驟等所得的硫化氫等作為原料之回收法等，任何的製法皆可。

本發明中所使用的硫的粒徑係以小於 10 篩孔，即硫為較 10 篩孔還細的微粉為較佳。硫的粒徑若大於 10 篩孔時，則硫將難以完全地溶解。因此，於第 1 步驟中有發生不佳的反應等而產生缺陷之情形。硫的粒徑係以小於 30

篩孔為又較佳，小於 60 篩孔為最佳。

本發明中所使用的硫的純度較佳為 98%以上，又較佳為 99.0%以上，更佳為 99.5%以上，最佳為 99.9%以上。若硫的純度為 98%以上時，相較於未滿 98%之情形，可更加改善所得的光學材料的色調。

若使用硫時，為了使硫均勻地混合，亦以事先使環硫化合物與硫進行預反應為較佳。此事先的聚合反應之條件係較佳為 $-10^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ 下 0.1~240 小時，又較佳為 $0 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 下 0.1~120 小時，特佳為 $20 \sim 80^{\circ}\text{C}$ 下 0.1~60 小時。為了進行事先的反應故使用觸媒為具有效果的，作為較佳的例子，可舉例 2-巯基-1-甲基咪唑、三苯基膦、3,5-二甲基吡唑、N-環己基-2-苯并噻唑基亞磺醯胺、雙五亞甲基秋蘭姆四硫化物、四丁基秋蘭姆二硫化物、四乙基秋蘭姆二硫化物、1,2,3-三苯基胍、1,3-二苯基胍、1,1,3,3-四亞甲基胍、胺基胍脲(aminoguanidineurea)、三甲基硫脲、四乙基硫脲、二甲基乙基硫脲、二丁基二硫代胺基甲酸鋅、二苄基二硫代胺基甲酸鋅、二乙基二硫代胺基甲酸鋅、二甲基二硫代胺基甲酸鋅、甲基呱啶基二硫代胺基甲酸甲基呱啶鎘等。進而，以藉由此事先的聚合反應先使硫消耗 10%以上(將反應前設為 100%)為較佳，先使其為消耗 20%以上為又較佳。事先的反應係可在大氣、氮等的惰性氣體下、或藉由常壓或加減壓之密閉下等之任意的氣體環境下來進行。尚，為了檢測事先的反應的進行度，亦有可能使用液體滲透層析法或折射率計。

[0020] 為了改善所得的樹脂的強度，本發明之光學材料用組成物中亦可包含聚異氰酸酯化合物來作為聚合性化合物。將光學材料用組成物的合計設為 100 質量%時，聚異氰酸酯化合物之含量係通常為 1~25 質量%，較佳為 2~25 質量%，特佳為 3~20 質量%。聚異氰酸酯化合物之含量若低於 1 質量%時，將有降低強度之情形，若超過 25 質量%時，則會有降低色調之情形。本發明中所使用的聚異氰酸酯化合物係可單獨使用、亦可混合 2 種類以上來使用。

作為該具體例，可舉例二亞乙基二異氰酸酯、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、環己烷二異氰酸酯、1,3-雙(異氰酸根合甲基)環己烷、1,4-雙(異氰酸根合甲基)環己烷、異佛酮二異氰酸酯、2,6-雙(異氰酸根合甲基)十氫萘、賴氨酸三異氰酸酯、甲苯二異氰酸酯、鄰聯甲苯胺二異氰酸酯、二苯基甲烷二異氰酸酯、二苯基醚二異氰酸酯、3-(2'-異氰酸根合環己基)丙基異氰酸酯、亞異丙基雙(環己基異氰酸酯)、2,2'-雙(4-異氰酸根合苯基)丙烷、三苯基甲烷三異氰酸酯、雙(二異氰酸根合甲苯基)苯基甲烷、4,4',4''-三異氰酸根合-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-伸苯基二異氰酸酯、1,4-伸苯基二異氰酸酯、4,4'-二異氰酸根合聯苯、4,4'-二異氰酸根合-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-異氰酸根合苯)、1,1'-亞甲基雙(3-甲基-4-異氰酸根

合苯)、m-苯二甲撐二異氰酸酯、p-苯二甲撐二異氰酸酯、m-四甲基苯二甲撐二異氰酸酯、p-四甲基苯二甲撐二異氰酸酯、1,3-雙(2-異氰酸根合-2-丙基)苯、2,6-雙(異氰酸根合甲基)萘、1,5-萘二異氰酸酯、雙(異氰酸根合甲基)四氫雙環戊二烯、雙(異氰酸根合甲基)雙環戊二烯、雙(異氰酸根合甲基)四氫噻吩、雙(異氰酸根合甲基)降冰片烯、雙(異氰酸根合甲基)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-異氰酸根合甲基)苯基〕硫醚、2,5-二異氰酸根合-1,4-二噻烷、2,5-二異氰酸根合甲基-1,4-二噻烷、2,5-二異氰酸根合甲基噻吩、二硫代二乙基二異氰酸酯、及二硫代二丙基二異氰酸酯。

[0021] 然而，本發明中所使用的聚異氰酸酯化合物並非限定於該等之中，又，該等係可單獨使用、亦可混合2種類以上來使用。

該等之中較佳的具體例有：異佛酮二異氰酸酯、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、m-苯二甲撐二異氰酸酯、p-苯二甲撐二異氰酸酯、m-四甲基苯二甲撐二異氰酸酯、p-四甲基苯二甲撐二異氰酸酯、1,3-雙(異氰酸根合甲基)環己烷、1,4-雙(異氰酸根合甲基)環己烷、雙(異氰酸根合甲基)降冰片烯、及2,5-二異氰酸根合甲基-1,4-二噻烷，其中，較佳的化合物為異佛酮二異氰酸酯、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(異氰酸根合甲基)環己烷、

及 *m*-苯二甲撐二異氰酸酯，特佳的化合物為異佛酮二異氰酸酯、*m*-苯二甲撐二異氰酸酯、及 1,3-雙(異氰酸根合甲基)環己烷。

[0022] 進而，相對於聚異氰酸酯化合物的 NCO 基之聚硫醇化合物中的 SH 基之比例，即 SH 基/NCO 基較佳為 1.0~2.5，又較佳為 1.25~2.25，更佳為 1.5~2.0。上述比例若低於 1.0 時，於透鏡成型時將有著色成為黃色之情形，若高於 2.5 時，則將有降低耐熱性之情形。

[0023] 於將本發明之光學材料用組成物聚合硬化從而得到光學材料時，以添加聚合觸媒為較佳。本發明之組成物係可以是包含光學材料用組成物與聚合觸媒的聚合硬化性組成物。作為聚合觸媒，可使用胺、膦、鎘鹽等，特別是鎘鹽，其中，以季銨鹽、季磷鹽、叔銻鹽、及仲碘鎘鹽為較佳，其中，以與光學材料用組成物之相溶性為良好的季銨鹽及季磷鹽為又較佳，季磷鹽為更佳。作為又較佳的聚合觸媒，可舉例四-*n*-丁基溴化銨、三乙基苄基氯化銨、十六烷基二甲基苄基氯化銨、1-*n*-十二烷基氯化吡啶等的季銨鹽、四-*n*-丁基溴化磷、四苯基溴化磷等的季磷鹽。該等之中更較佳的聚合觸媒為四-*n*-丁基溴化銨、三乙基苄基氯化銨、及四-*n*-丁基溴化磷。

聚合觸媒的添加量係依組成物的成分、混合比及聚合硬化方法而有變化，因此不能一概地規定，通常相對於光學材料用組成物的合計 100 質量%(不包含聚合觸媒的量)為 0.0001 質量%~10 質量%，較佳為 0.001 質量%~5 質

量%，又較佳為 0.01 質量%～1 質量%、最佳為 0.01 質量%～0.5 質量%。聚合觸媒的添加量若多於 10 質量%時，將有急速地聚合之情形。又，聚合觸媒的添加量若少於 0.0001 質量%時，因光學材料用組成物未充分地硬化而將有耐熱性變為不良之情形。

[0024] 又，採用本發明之製造方法來製造光學材料時，在光學材料用組成物中添加紫外線吸收劑、上藍劑、顏料等的添加劑，進一步可提高所得的光學材料的實用性當然是可能的。

作為紫外線吸收劑之較佳的例子為苯并三唑系化合物，特佳的化合物為 2-(2-羥基-5-甲基苯基)-2H-苯并三唑、5-氯-2-(3、5-二-*tert*-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-羥基-4-乙氧基苯基)-2H-苯并三唑、2-(2-羥基-4-丁氧基苯基)-2H-苯并三唑、2-(2-羥基-4-辛氧基苯基)-2H-苯并三唑、及 2-(2-羥基-5-*t*-辛基苯基)-2H-苯并三唑。

該等紫外線吸收劑的添加量，通常相對於光學材料用組成物的合計 100 質量%為 0.01～5 質量%。

[0025] 於光學材料用組成物聚合硬化時，以適用期的延長或聚合發熱的分散化等作為目的，可因應所需來添加聚合調整劑。聚合調整劑可舉例於長期周期律表中的第 13～16 族的鹵化物。該等之中較佳者為矽、鍺、錫、銻的鹵化物，又較佳者為具有烷基的鍺、錫、銻的鹵化物。

更佳的化合物為二丁基二氯化錫、丁基三氯化錫、二辛基二氯化錫、辛基三氯化錫、二丁基二氯化鍺、丁基三氯化鍺、二苯基二氯化鍺、苯基三氯化鍺、及三苯基二氯化銻，最佳的化合物為二丁基二氯化錫。聚合調整劑係可單獨使用亦可混合 2 種類以上來使用。相對於光學材料用組成物的總計 100 質量%而言，聚合調整劑的添加量為 0.0001~5.0 質量%，較佳為 0.0005~3.0 質量%，又較佳為 0.001~2.0 質量%。聚合調整劑的添加量若少於 0.0001 質量%時，在所得的光學材料中無法確保充分的適用期，聚合調整劑的添加量若多於 5.0 質量%時，光學材料用組成物無法充分地硬化，而有所得的光學材料的耐熱性降低之情形。

[0026] 如此之方式所得的光學材料用組成物或聚合硬化性組成物澆鑄至壓模等的模具中，並使其聚合來作為光學材料。

於本發明之組成物之澆鑄時，就提高本發明之光學材料的品質方面，亦以利用 0.1~5 μ m 左右的孔徑的濾器等來過濾不純物並除去為較佳。

本發明之組成物的聚合係通常如以下般之方式來進行。即，硬化時間通常為 1~100 小時，硬化溫度通常為 -10℃~140℃。聚合係藉由在指定的聚合溫度下保持指定時間之步驟、進行 0.1℃~100℃/h 的昇溫之步驟、進行 0.1℃~100℃/h 的降溫之步驟，又或組合該等之步驟來進行。

又，於硬化結束後，為了去除本發明之光學材料的變形，以將所得的光學材料在 $50 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 的溫度下進行 10 分鐘～5 小時左右的退火處理為較佳的處理。進而因應所需對於光學材料亦可進行染色、硬塗、耐衝擊性塗佈、反射防止、賦予防霧性等的表面處理。

本發明之光學材料係可適合使用作為光學透鏡。使用本發明之組成物所製造的光學透鏡係因為穩定性、色相、耐光性、透明性為優越，故可在望遠鏡、雙筒望遠鏡、電視投影機等，以往使用在高價的高折射率玻璃透鏡的領域中，是極其有用的。因應所需，以採用非球面透鏡的形態來使用為較佳。非球面透鏡係可在 1 片的透鏡中使球面像差實質上成為零，因此，不需要藉由多個球面透鏡的組合來消除球面像差，將可輕量化及減低生產成本。因此，非球面透鏡在光學透鏡當中，作為照相機透鏡特別有用。

[實施例]

[0027] 以下，可舉例實施例及比較例來說明本發明之內容，但本發明並非被限定於以下的實施例中。

1.剝痕之評估方法

對於藉由以下的實施例及比較例而得的光學材料中的剝痕殘留不良依以下的方法分別來進行評估。

由 2 片的玻璃板與膠帶所構成的邊緣厚度 15mm、壓模徑為 75mm 的負 10D 透鏡的壓模中，注入光學材料用組

成物，以實施例所記載之方法來使其聚合硬化。放冷後，從壓模脫模並以 110℃ 作 60 分鐘退火處理後，用目視來觀察表面狀態。製作 100 片透鏡，將連 1 片都沒有剝痕者記為「A」，1~10 片有剝痕者記為「B」，10 片以上有剝痕者記為「C」。「A」、「B」為合格等級。

2. 脫模性之評估方法

以實施例所記載之方法來製作邊緣厚度 7mm、中心厚為 7.5mm、壓模徑為 70mm、基弧為 10.25D 的正透鏡，並評估於聚合硬化後之從壓模的脫模性。容易脫模者記為「A」，可脫模者記為「B」，不容易脫模者記為「C」。「A」、「B」為合格等級。

3. 保管時之黏度穩定性之評估方法

於光學材料用組成物中之主成分的環硫化合物中，添加本發明之式(1)所表示的環狀化合物之 2-氯甲基-[1,4]噁硫雜環庚烷-6 醇，並在氮環境下以 40℃ 保持 1 週來追蹤黏度變化。保管後之黏度的上昇若未滿 5mPa·s 者記為「A」，若 5 以上未滿 10mPa·s 者記為「B」，10mPa·s 以上記為「C」。「A」、「B」為合格等級。

[0028]

實施例 1 2-氯甲基-[1,4]噁硫雜環庚烷-6 醇之製造

將環氧氯丙烷 185g(2.0mol)、水 30g、甲醇 5g、及 32%氫氧化鈉水溶液 1.5g 放入裝備有溫度計與氣體吹入管

的三頸燒瓶中，一邊攪拌一邊將硫化氫 35g(1.0mol)保持在液溫 5~15℃並吹入，可得到雙(3-氯-2-羥基丙基)硫醚 210g(0.96mol)。

於 32%氫氧化鈉水溶液 200g 與水 200g 與甲醇 600g 的混合溶液中，一邊保持反應溫度為 -15℃，一邊滴入所得的雙(3-氯-2-羥基丙基)硫醚 210g(0.96mol)。之後，將反應溶液回復到室溫後，滴入 20%硫酸 490g。於此進而加入甲苯 1000g 並萃取，將所得的有機層水洗來餾除溶劑。之後，利用 ODS 管柱來純化組成生物，可得到 5.4g(0.03mol)的式(1)所表示的環狀化合物之 2-氯甲基-[1,4]噁硫雜環庚烷-6 醇。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: 1.3ppm(1H)、2.0ppm(1H)、2.6ppm(4H)、3.4ppm(1H)、3.5ppm(4H)、3.8ppm(1H)

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$: 35ppm、37ppm、49ppm、73ppm、74ppm、80ppm

[0029]

實施例 2~7

於作為上述式(2)所表示的環硫化合物之雙(β -環硫丙基)硫醚(以下，「a-1 化合物」)中，依表 1 所表示的量來混合作為上述式(1)所表示的環狀化合物之以實施例 1 所得的 2-氯甲基-[1,4]噁硫雜環庚烷-6 醇(以下，「b 化合物」)，並設為 100 質量%。於此添加作為紫外線吸收劑之 2-(2-羥基-5-t-辛基苯基)-2H-苯并三唑 1.0 質量%、與作為聚合觸媒之四-n-丁基溴化鎘 0.05 質量%後，以 20℃來充

份混合並使成為均勻。接著，以 1.3kPa 的真空度進行脫氣，之後，藉由 1 μ m 的 PTFE 濾器來進行過濾，若為負 10D 透鏡壓模時，對基弧為 10.25D 的正透鏡壓模澆鑄，以 30℃ 保持 10 小時，並花 10 小時使其昇溫至 100℃，最後以 100℃ 保持 1 小時來使其聚合硬化。將聚合硬化後透鏡從壓模來脫模，並進行剝離與脫模性之評估。將評估結果表示於表 1。

[0030]

實施例 8、9

除了使用作為 a 化合物(式(2)的化合物)之雙(β -環硫丙基)二硫醚(以下，「a-2 化合物」)、且將混合量如同表 1 般設定以外，進行與實施例 2 相同之操作，並評估脫模性與剝離。將評估結果表示於表 1。

[0031]

比較例 1、2

除了將 a 化合物的種類、與 a 化合物(式(2)的化合物)及 b 化合物(式(1)的化合物)的量設為表 1 所記載的量以外，進行與實施例 2 及實施例 8 相同的操作，並評估脫模性與剝離。將評估結果表示於表 1。

[0032] [表 1]

表 1

	a化合物：質量%	b化合物質量%	脫模性評估	剝離評估
實施例 2	a-1：99.8	0.2	A	A
實施例 3	a-1：99.5	0.5	A	A
實施例 4	a-1：98.4	1.6	A	A
實施例 5	a-1：95.5	4.5	B	A
實施例 6	a-1：93.0	7.0	C	A
實施例 7	a-1：90.0	10.0	C	A
實施例 8	a-2：99.8	0.2	A	A
實施例 9	a-2：98.4	1.6	A	A
比較例 1	a-1：100.0	0.0	A	C
比較例 2	a-2：100.0	0.0	A	C

[0033]

實施例 10～14

於 a 化合物(式(2)的化合物)中，依表 2 所表示的量來混合 b 化合物(式(1)的化合物)並設為 100 質量%。於此，混合雙(2-巯基乙基)硫醚(以下，「c-1 化合物」)10 質量%，進而添加作為紫外線吸收劑之 2-(2-羥基-5-t-辛基苯基)-2H-苯并三唑 1.1 質量%、與作為聚合觸媒之四-n-丁基溴化鎂 0.05 質量%後，以 20℃充分地混合並使成為均勻。接著，以 1.3kPa 的真空度進行脫氣，之後，藉由 1μm 的 PTFE 濾器來進行過濾，若為負 10D 透鏡壓模時，對基弧為 10.25D 的正透鏡壓模澆鑄，以 30℃保持 10 小時，並花 10 小時使其昇溫至 100℃，最後以 100℃保持 1 小時來使其聚合硬化。將聚合硬化後的透鏡從壓模來脫模，並進行剝離與脫模性之評估。將評估結果表示於表 2。

[0034]

比較例 3、4

除了將 a 化合物(式(2)的化合物)與 b 化合物(式(1)的化合物)的混合量設為表 2 所記載的量以外，進行與實施例 10 相同的操作，並評估剝離與脫模性。將評估結果表示於表 2。

[0035] [表 2]

表 2

	a化合物質量%	b化合物質量%	脫模性評估	剝離評估
實施例10	a-1:99.6	0.4	A	A
實施例11	a-1:98.0	2.0	A	A
實施例12	a-1:95.5	4.5	B	A
實施例13	a-1:92.0	8.0	C	A
實施例14	a-2:99.5	0.5	A	A
比較例3	a-1:100.0	0.0	A	C
比較例4	a-2:100.0	0.0	A	C

[0036]

實施例 15～18

於 a-1 化合物(式(2)的化合物)中，依表 3 所表示的量來混合 b 化合物(式(1)的化合物)並設為 100 質量%。於此，加入 c-1 化合物 6.0 質量%、m-苯二甲撐二異氰酸酯 4.0 質量%並混合。於此，加入作為紫外線吸收劑之 2-(2-羥基-5-t-辛基苯基)-2H-苯并三唑 1.1 質量%、與作為聚合觸媒之四-n-丁基溴化鎂 0.1 質量%、與作為脫模劑之 Zerekku UN(Stepan 公司製)0.01 質量%，以 20℃ 的混合溫度攪拌混合 1 小時並呈現均勻地。接著，以 20℃ 在 1.3kPa 的真空度下進行脫氣，之後，藉由 1μm 的 PTFE 濾

器進行過濾，若為負 10D 透鏡壓模時，對基弧為 10.25D 的正透鏡壓模澆鑄，以 30℃ 保持 10 小時，並花 10 小時使其昇溫至 100℃，最後以 100℃ 保持 1 小時來使其聚合硬化。將聚合硬化後透鏡從壓模來脫模，並進行剝離與脫模性之評估。將評估結果表示於表 3。

[0037]

比較例 5

除了將 a-1 化合物(式(2)的化合物)與 b 化合物(式(1)的化合物)的質量%設為表 3 所記載的量以外，進行與實施例 15 相同的操作，並評估剝離與脫模性。將結果表示於表 3。

[0038] [表 3]

表 3

	a-1化合物 質量%	b化合物 質量%	脫模性評估	剝離評估
實施例 1 5	9 9 . 6	0 . 4	A	A
實施例 1 6	9 8 . 0	2 . 0	A	A
實施例 1 7	9 5 . 6	4 . 4	B	A
實施例 1 8	9 3 . 0	7 . 0	C	A
比較例 5	1 0 0 . 0	0 . 0	A	C

[0039]

實施例 19～22

依表 4 所表示的量來混合 a-1 化合物(式(2)的化合物)與 b 化合物(式(1)的化合物)並設為 100 質量%。於此，加入作為紫外線吸收劑之 2-(2-羥基-5-t-辛基苯基)-2H-苯并三唑 1.2 質量%、硫 14 質量%、及巰基甲基咪唑 0.5 質量

%，並以 60℃ 使其預備的反應。之後，冷卻至 20℃ 後，加入 c-1 化合物 5 質量%、二丁基二氯化錫 0.2 質量%、及作為聚合觸媒之三乙基苺基氯化銨 0.03 質量%的混合液，均勻地混合後進行脫氣處理。之後，藉由 1μm 的 PTFE 濾器進行過濾，若為負 10D 透鏡壓模時，對基弧為 10.25D 的正透鏡壓模澆鑄，以 30℃ 保持 10 小時，並花 10 小時使其昇溫至 100℃，最後以 100℃ 保持 1 小時來使其聚合硬化。將聚合硬化後透鏡從壓模來脫模，並進行剝離與脫模性之評估。將評估結果表示於表 4。

[0040]

比較例 6

除了將 a-1 化合物(式(2)的化合物)與 b 化合物(式(1)的化合物)的質量%設為表 4 所記載的量以外，進行與實施例 19 相同的操作，並評估脫模性與剝離。將結果表示於表 4。

[0041] [表 4]

表 4

	a-1化合物質量%	b化合物質量%	脫模性評估	剝離評估
實施例 1 9	9 9 . 9	0 . 1	B	A
實施例 2 0	9 8 . 0	2 . 0	B	A
實施例 2 1	9 5 . 6	4 . 4	B	A
實施例 2 2	9 3 . 0	7 . 0	C	A
比較例 6	1 0 0 . 0	0 . 0	B	C

[0042]

實施例 23～27

於 a 化合物(式(2)的化合物)中，依表 5 所記載的量來

加入 b 化合物(式(1)的化合物)，充分地混合並使成為均勻。將此混合物在氮環境下，以 40℃ 保管 1 週並評估保管時的黏度穩定性。將評估結果表示於表 5。

[0043]

比較例 7、8

除了依表 5 所記載的量於 a 化合物(式(2)的化合物)中加入 b 化合物(式(1)的化合物)以外，進行與實施例 23 相同的操作，並評估保管後的黏度穩定性。將評估結果表示於表 5。

[0044] [表 5]

表 5

	a化合物質量%	b化合物質量%	保管時的黏度穩定性
實施例 23	a-1 : 99.95	0.05	B
實施例 24	a-1 : 99.5	0.5	A
實施例 25	a-1 : 97.0	3.0	A
實施例 26	a-1 : 93.0	7.0	A
實施例 27	a-2 : 99.5	0.5	A
比較例 7	a-1 : 100	0.0	C
比較例 8	a-2 : 100	0.0	C

I644906

發明摘要

※申請案號：105106159

※申請日：105 年 03 月 01 日 ※IPC 分類：

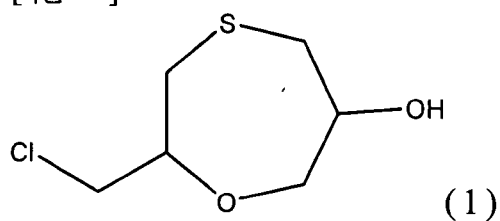
【發明名稱】(中文/英文)

新穎環狀化合物及含有其的光學材料用組成物

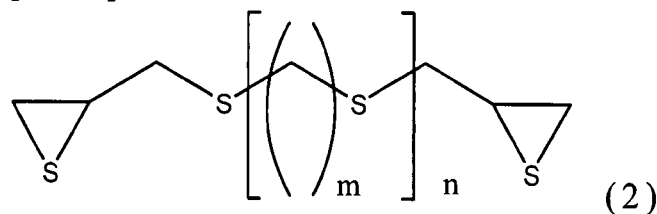
【中文】

藉由本發明之一實施形態可提供一種光學材料用組成物，其係包含下述式(1)所表示的環狀化合物、與下述式(2)所表示的環硫化合物。更，藉由本發明之其他實施形態可提供一種光學材料之製造方法，其係包含下述步驟：添加相對於上述光學材料用組成物之總量而言為 0.0001 質量%～10 質量%的聚合觸媒來進行聚合硬化之步驟。

[化 1]



[化 2]



(式中，m 係表示 0～4 之整數，n 係表示 0～2 之整數)。

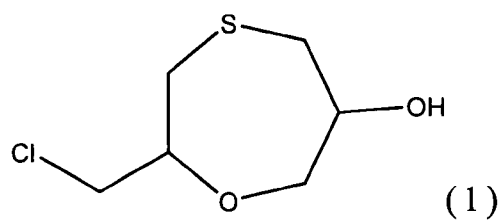
【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

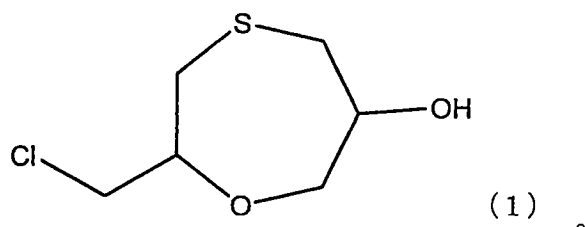
【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：式 1



申請專利範圍

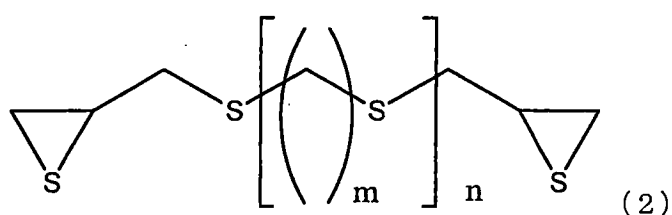
1.一種下述式(1)所表示的環狀化合物，

【化1】



2.一種光學材料用組成物，其係包含請求項 1 之式(1)所表示的環狀化合物、與下述式(2)所表示的環硫化合物，

【化2】



(式中， m 係表示 0~4 之整數， n 係表示 0~2 之整數)。

3.如請求項 2 之光學材料用組成物，其中，前述式(1)所表示的環狀化合物之含量為 0.001~5.0 質量%。

4.如請求項 2 或 3 之光學材料用組成物，其中，進而包含聚硫醇。

5.如請求項 2 或 3 之光學材料用組成物，其中，進而包含硫。

6.如請求項 2 或 3 之光學材料用組成物，其中，進而包含聚異氰酸酯。

7.一種聚合硬化性組成物，其係包含請求項 2~6 中任一項之光學材料用組成物、與相對於該光學材料用組成

物之總量而言為 0.0001 質量%~10 質量%的聚合觸媒。

8.一種光學材料，其係將請求項 2~6 中任一項之光學材料用組成物或請求項 7 之聚合硬化性組成物硬化而成。

9.一種光學透鏡，其係包含請求項 8 之光學材料。

10.一種光學材料之製造方法，其係將請求項 2~6 中任一項之光學材料用組成物硬化而成的光學材料之製造方法，包含下述步驟：

添加相對於前述光學材料用組成物之總量而言為 0.0001 質量%~10 質量%的聚合觸媒來進行聚合硬化之步驟。

11.如請求項 10 之光學材料之製造方法，其中，於聚合硬化前使式(2)所表示的環硫化合物、與硫進行局部聚合反應。