

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C08L 67/00

G02C 7/02

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01116683.5

[43]公开日 2001年12月5日

[11]公开号 CN 1324892A

[22]申请日 2001.4.19 [21]申请号 01116683.5

[30]优先权

[32]2000.5.22 [33]KR [31]2000-27383

[32]2000.4.19 [33]KR [31]2000-20675

[71]申请人 株式会社昌佑

地址 韩国京畿道

[72]发明人 韩定玟

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 周承泽

权利要求书1页 说明书7页 附图页数0页

[54]发明名称 用于光学透镜的单体组合物

[57]摘要

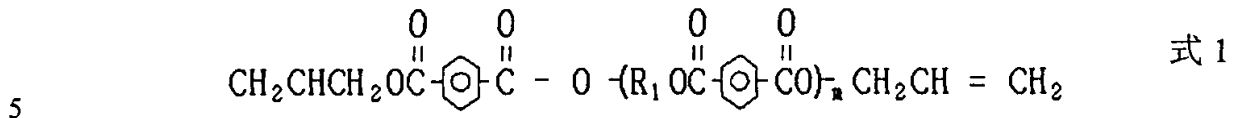
本发明涉及一种用于塑料透镜的单体组合物。本发明还提供一种用于具有优良折射率、重量轻、抗冲击性、耐热性或染色能力的塑料透镜的原料。具体而言,这种组合物包括二烯丙基酯低聚物、马来酸二烷基酯、二乙二醇二烯丙基碳酸酯和己二酸二烯丙酯。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

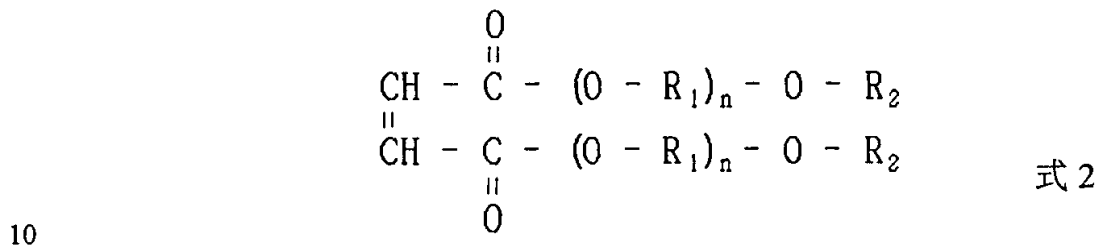
1.一种用于光学透镜的单体组合物，包括：

40-90%具有下式 1 的组分 1



其中-OR₁是含 C₁-C₆ 烷基的仲醇残基；m 是 0-15 的整数，当 m=0 时，式 1 化合物的重量比例为 10-60 重量%，m=1-3 时，其重量比例为 20-60 重量%，m=4-10 时，为 1-40 重量%；m≥11 时，为 0-20 重量%；

和 15-30%具有下式 2 的组分 2



其中，R₁是 C₁-C₄ 烷基；R₂是 C₁-C₃ 烷基或苯基；n 是 1-3 的整数。

2.如权利要求 1 所述的单体组合物，其特征在于所述组合物还包括 5-30 重量%的二乙二醇二烯丙基碳酸酯。

15 3.如权利要求 1 所述的单体组合物，其特征在于所述组合物还包括 5-30 重量%的己二酸二烯丙酯。

说明书

用于光学透镜的单体组合物

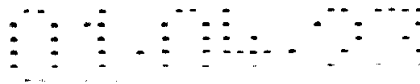
5 本发明涉及用于塑料透镜的单体组合物。具体而言，本发明涉及具有良好的折射率、重量轻、抗冲击性、塑性、染色能力、尤其是光稳定性的塑料透镜材料，以及其塑料透镜的制造。

寻找用于透镜的新材料一直是工业中密切关注的，因为常用的材料玻璃的抗冲击性差，而且相对较重。在试图解决上述问题时，曾用聚苯乙烯、聚乙二醇二烯丙基碳酸酯、聚碳酸酯、改性邻苯二甲酸二烯丙酯制造塑料透镜。然而，由聚苯乙烯和聚碳酸酯制造的透镜尽管其具有良好的折射率(大于 1.59)，但因为是热塑性的，因此在成形时易于光学反弯，粘合在硬涂膜上的强度不够。为解决上述问题，在 EP06905A2 中，使用包括 15-50%(重量)stylen，5-40%(重量)的丙烯酸和双酚 A 型环氧树脂反应液，5-40%(重量)丙烯酸和二-四溴双酚 A 型环氧树脂反应液，和 5-20%(重量)二乙烯基苯、二烯丙基二酚盐(diallyl di phenate)、乙烯基甲苯和 chlorostyrene 的混合物。然而，这种材料仍缺乏热稳定性。另一个例子，是由聚乙二醇二(烯丙基碳酸酯)制造的塑料透镜，重量轻，具有优良的染色能力和抗冲击性，但是其折射率最大为 1.5，结果透镜的边缘会很厚。因此，上述透镜仅能用于小于-3.00 的透镜。

作为另一种材料，还应用了折射率(≥ 1.55)的新的塑料透镜。具体而言，日本专利 53-7787 制造的一种塑料透镜，是由间苯二甲酸二烯丙酯和二乙二醇二烯丙基碳酸酯(按 85:15 的重量比)构成。尽管发明人成功地使透镜更薄，但是它们仍存在抗冲击性差的问题。

在日本专利公报 62-235901 和 64-45412 以及日本专利 1-60494 中一直存在同样的问题，这些文献中引入了由改性邻苯二甲酸二烯丙酯和富马酸二苄酯组成的共聚物，以及由邻苯二甲酸二烯丙酯和甲基丙烯酸酯组成的聚合物。

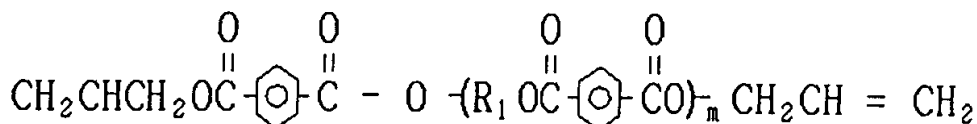
另外，还有一些其它的例子，例如韩国专利 96-013122 提出一种通过模塑由改性乙二醇二(烯丙基碳酸酯)和马来酸二苄酯衍生物的混合物制造的塑料透镜；韩国专利公报 1998-023955 提出的塑料透镜，是通过将双酚 A 型环氧化物和丙烯酸溶解于醇中，在该混合物中加入苯乙烯或丙烯酰基单体，最后成形制得的混合物制造的；以及韩国专利公报 1999-014549 建议一种塑料透镜，通过模塑包括改性邻苯二甲酸二烯丙酯、zeryloxyalkyl 和二亚乙基二烯丙基碳酸酯的混合物进行制造。这些塑料透镜具有优良的折射率、可塑性、染色能力和抗冲击性，但是光稳定性差。



因此，本发明的目的是提供用于光学透镜的塑料，这种光学透镜具有优良的光学性质如折射率、热稳定性、耐溶剂性、重量轻、透明度和光稳定性。

本发明提供用于光学透镜的塑料组合物，它包括(i)40-90%(重量)的化学式 1 代表的聚合物；(ii)1-30%(重量)的化学式 2 代表的聚合物；(iii)5-30%(重量)的己二酸二烯丙酯(diallyadiphate)或二乙二醇二烯丙基碳酸酯；(iv)任选的少量的无机颜料和紫外吸收剂。在此，组分 1 的聚合物例子包括但不限于下列：

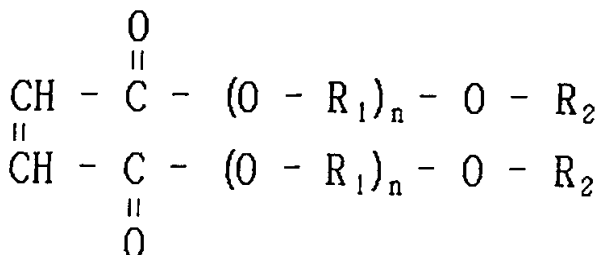
<组分 1，以后称作“组分 1”>



其中，-OR₁是含 C₁-C₆ 烷基的仲醇残基；m 是 0-15 的整数。当 m=0 时，式 1 化合物的重量比例为 10-60%(重量)，m=1-3 时，其重量比例为 20-60%(重量)，m=4-10 时，为 1-40%(重量)；m≥11 时，为 0-20%(重量)。

式 2 的聚合物例子包括但不限于下列：

<组分 2，以后称作“组分 1”>

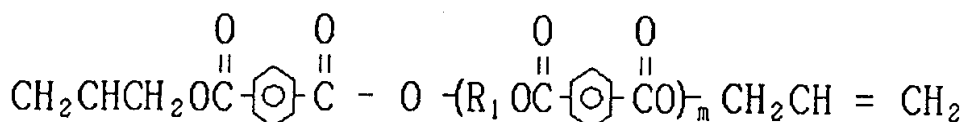


其中，R₁是 C₁-C₄ 烷基；R₂是 C₁-C₃ 烷基或苯基；n 是 1-3 的整数。

如上所述，制造本发明塑料透镜的树脂组合物包括为一定混合比例的组分 1、组分 2、己二酸二烯丙酯或二乙二醇二烯丙基碳酸酯。

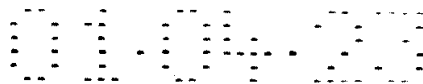
组分 1 可通过在 100-200℃，邻苯二甲酸二烯丙酯和多元醇之间 5-14 小时的酯交换反应，或邻苯二甲酸二甲酯和乙二醇单烯丙酯之间 5-14 小时的酯交换反应来获得。

<组分 1>



其中 m 为 0-15 的整数，因此，如果 m=0，组分 1 的重量比例为 10-60%(重量)，m=1-3 时，其重量比例为 20-60%(重量)，m=4-10 时，为 1-40%(重量)；m≥11 时，为 0-20%(重量)。

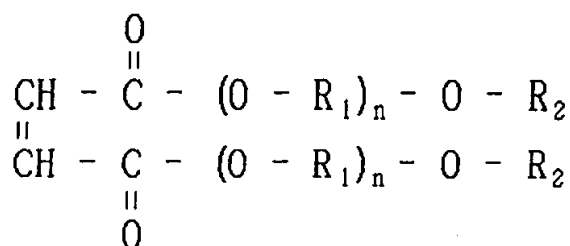
在此，当 m=0 时，即重量比例小于 10%，它会使粘度明显提高，聚合歧化。



而且，当单体化合物注入玻璃模具时，空气泡不易除去，产生质量差的透镜。当 $m \geq 11$ 时，观察到类似的问题。因此，组分 1 的重量宜为 40-90%(重量)，因为当在重量比例小于 40%(重量)时，折射率很低，当重量比例超过 90%(重量)时抗冲击性都很差。

组分 2 可通过在 80-200°C，乙二醇酯和马来酸酯、无水马来酸酯或马来酸二甲酯之间 5-14 小时的酯交换反应来获得。

<组分 2>



其中， R_1 是 C_1 - C_4 烷基； R_2 是 C_1 - C_4 烷基或苯基； n 是 1-3 的整数。

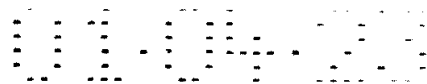
当 R_1 是 $\geq \text{C}_5$ 时，塑料透镜的耐热性降低，在硬涂布时透镜中心部分变形。当 R_2 是 $\geq \text{C}_4$ 时，透镜的耐热性降低，光稳定性显著减小。因此，要具有优良的光学性质，重要的是要保持 R_1 在 C_1 和 C_4 之间， R_2 在 C_1 和 C_3 之间。总之，组分 2 应为化合物总量的 1-40%(重量)，才能达到最大的光稳定性效果，因为小于 40%(重量)降低耐溶剂性和耐热性。

除上述组分 1 和组分 2 外，还可加入 5-30%(重量)的己二酸二烯丙酯或二乙二醇二烯丙基碳酸酯，以增强塑料透镜的抗冲击性。在此，如果该主题材料加入量大于 30%(重量)，透镜的折射率降低。本发明中，为制造提高光稳定性和热稳定性的塑料透镜，加入选自下列的添加剂：羟基-4-甲氧基苯酮、2-羟基-3,5-二叔戊基苯基苯并三唑、2,4-二(2,4-二甲基苯基)-6-(2-羟基-4-正辛氧基苯基-1,3,5-三嗪)、2-(3-羟基-5-otyl 苯基)苯并三唑、2-[4-(2-羟基-3-十二烷基丙氧基)-4,6-二(2,4-二甲基苯基-o-1,3,5-三嗪)]、2-(2-羟基-苯并三唑-2-苯基)-p-甲酚、2-(2-羟基苯并三唑-2-苯基)-4,6-二(1-甲基-1-苯基乙基)苯酚、2-(2-羟基-3-丁基-5-甲基苯基)-5-氯苯并三唑。

任选地，还可加入少量无机颜料或紫外吸收剂。

本发明中，加入少量蓝色颜料和红色颜料，制成透镜透明的最初颜色，并加入很少的醇，如甲醇、乙醇、丁醇、戊醇、2-苯基乙醇或苄基醇。

用于单体化合物的硬化剂选自下列：2,2-偶氮二(2,4-二甲基丁腈)、二-异丙基过氧焦碳酸酯、二-正丙氧基碳酸酯、二(4-叔丁基环己基)过氧焦碳酸酯、叔丁基过氧新戊酸酯、叔丁基过氧-2-乙基己酸酯、1,1-二(叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷、叔丁基过氧新癸酸酯。较好的硬化剂是二-异丙基过氧焦碳酸酯，为单体组合物重量的 1-5%。



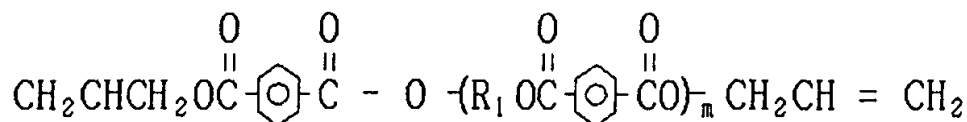
因此，本发明提供用于制造具有提高的抗冲击性、耐热性、热稳定性、透明度、尤其是光稳定性的塑料透镜的单体组合物。

参考下面的实施例，更详细地描述本发明，这些实施例不构成对本发明的限制。

5 发明实施例 1

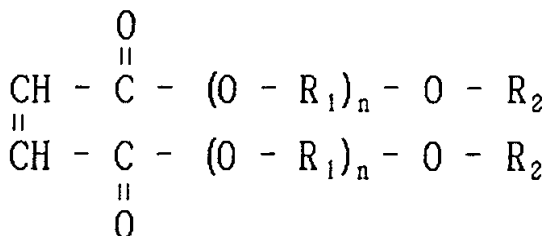
将 79 克组分 1、21 克组分 2 和 3.2 克二异丙基过氧碳酸酯混合在一起。将该混合物注入由 2 个玻璃板和乙烯-乙酸乙烯酯制成的模具箱。首先，加热产物，在温度从 35°C 逐步升高至 40°C 中加热 3 小时，在 40-85°C 范围加热 12 小时，在 85°C 加热 2 小时。完成加热过程后，于 80°C 冷却，从模具箱取出硬化的模具，在 120°C 退火 2 小时，在制造光学塑料之前消除残余应力。对制成的材料进行数种实验，检测材料的物理性质(见表 1)。

<组分 1>



其中-OR₁ 是 OCH₂CH(CH₃)；m=0, 1, 3 和 4 时，重量比例分别为 60%，20%，13 %和 7%。

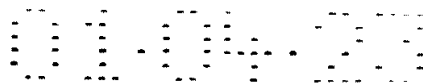
<组分 2>



其中 R₁ 是 C₂ 烷基；R₂ 是 C₁ 烷基；n 为整数。

物理性质实验：

1. 折射率：使用 Atacota Co 1T 型进行测试。
2. 透光率：使用分光光度计进行测试。
3. 比重：采用水下取代法(underwater substitution method)，测试塑料透镜的重量比和体积比。
4. 抗冲击性：从 127 厘米高度，将 68g/ml 的钢球落到中心厚度为 1.8 毫米，直径 80 毫米的塑料透镜(0.0)上。如果塑料透镜碎裂，标为“0”，如果不碎裂，标为“×”。
5. 耐热性：在 130°C 保持 2 小时，如果透镜显示任何变形、碎裂或变黄的迹象，标为“0”，如果仅有很小的变化，标为“△”，如果没有变化，标为“×”。
6. 耐溶剂性：将塑料透镜浸在丙酮、二氯甲烷中 2 小时。如果透镜变形或碎裂，



标为“0”，如果没有，标为“×”。

7.光稳定性:将塑料透镜试样在Q-Pannel Lad products Co.的Quv/spray Model (5W)下曝光 200 小时，测定 Y1。

5 发明实施例 2

为测定物理性质，重复与发明实施例 1 相同的步骤，不同之处是，使用 90 克组分 1、10 克组分 2 和 10 克己二酸二烯丙酯(见表 1)。

发明实施例 3

10 为测定物理性质，重复与发明实施例 1 相同的步骤，不同之处是，使用 80 克组分 1、10 克组分 2 和 10 克二乙二醇二烯丙基碳酸酯(见表 1)。

发明实施例 4

15 为测定物理性质，重复与发明实施例 1 相同的步骤，不同之处是，组分 2 中， R_1 为 C_3 ，使用 20 克组分 2、80 克组分 1(见表 1)。

发明实施例 5

20 为测定物理性质，重复与发明实施例 1 相同的步骤，不同之处是，组分 2 中， R_1 为 C_4 ，使用 20 克组分 2、80 克组分 1(见表 1)。

发明实施例 6

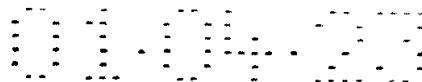
为测定物理性质，重复与发明实施例 1 相同的步骤，不同之处是，组分 2 中， R_2 为 C_3 ，使用 20 克组分 2、80 克组分 1(见表 1)。

25 发明实施例 7

为测定物理性质，重复与发明实施例 1 相同的步骤，不同之处是，组分 2 中， R_2 为 C_4 ，使用 20 克组分 2、80 克组分 1(见表 1)。

发明实施例 8

30 为测定物理性质，重复与发明实施例 1 相同的步骤，不同之处是，组分 2 中， n 为 2，使用 20 克组分 2、80 克组分 1(见表 1)。



发明实施例 9

为测定物理性质，重复与发明实施例 5 相同的步骤，不同之处是，组分 2 中， R_1 为 C_3 ，使用 10 克组分 2、80 克组分 1、以及二乙二醇二烯丙基碳酸酯(见表 1)。

5 发明实施例 10

为测定物理性质，重复与发明实施例 9 相同的步骤，不同之处是，使用己二酸二芳酯代替二乙二醇二烯丙基碳酸酯(见表 1)。

比较例 1

10 重复与发明实施例 1 相同的步骤，不同之处是，使用 80 克组分 1 和 20 克在组分 3 中说明的化合物(见表 1)。

<组分 3>



15 比较例 2

重复与比较例 1 相同的步骤，不同之处是，使用 70 克组分 1、20 克组分 3 和 10 克马来酸二苄酯(见表 1)。

比较例 3

20 重复与比较例 1 相同的步骤，不同之处是，使用 70 克组分 1、20 克二乙二醇二烯丙基碳酸酯和 10 克马来酸二甲酯(见表 1)。

比较例 4

25 重复与比较例 3 相同的步骤，不同之处是，使用马来酸二丁酯代替马来酸二甲酯(见表 1)。

表 1

	折射率	透光率	抗冲击性	耐光性	耐热性	比重	Y1 (曝光前)	Y1 (曝光后)
实施例 1	1.55	92.0	0	0	0	1.28	4.1	4.6
实施例 2	1.55	92.0	0	0	0	1.28	4.1	5.1
实施例 3	1.55	92.0	0	0	0	1.28	4.2	5.1
实施例 4	1.549	91.5	0	0	0	1.28	4.1	4.7
实施例 5	1.549	91.8	0	0	△	1.28	4.2	4.6
实施例 6	1.549	91.5	0	0	0	1.28	4.1	4.7
实施例 7	1.549	92.0	0	0	△	1.28	4.1	4.6
实施例 8	1.548	91.8	0	0	△	1.28	4.2	4.7
实施例 9	1.549	92.0	0	0	△	1.28	4.2	5.2
实施例 10	1.549	91.9	0	0	0	1.28	4.2	5.4
比较例 1	1.549	92.0	0	0	0	1.28	4.2	7.2
比较例 2	1.549	92.0	0	0	0	1.28	4.1	7.4
比较例 3	1.549	91.8	0	0	0	1.28	4.1	7.1
比较例 4	1.549	91.6	0	0	0	1.28	4.2	7.4

因此，如上面的实施例所说明的，本发明提供了与普通透镜相比具有优异的光稳定性的塑料透镜。

5 前面有关本发明的讨论已达到说明和描述的目的。前面的内容不构成对在此公开的本发明形式的限制。尽管本发明的描述已经包括对一个或多个实施方案以及一些变动和修改的描述，但是在理解本发明内容后，所做出的其它变动和修改在本发明的范围之内，如在本领域技术人员的知识范围之内。意图是获得包括允许限度的另一些实施方案，包括对要求的那些内容的补充的、可互换的和/或等价的结构、功能、范围或步骤，无论是否在此公开这类补充的、可互换和/或等价的结构、功能、范围或步骤，并没有意图公开致力于任何专利化主题物。

10