

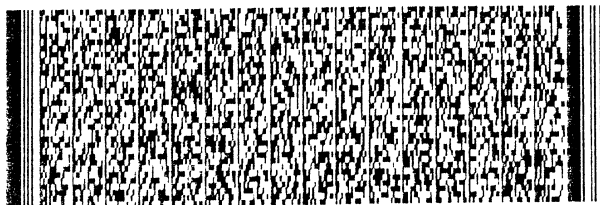
公告本

申請日期: 92 4 18 IPC分類
 申請案號: 92109190 (86c¹⁵/06. 602B/04 593436)

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中文	硫代氨基甲酸乙酯系光學材料
	英文	OPTICAL MATERIAL USING THIOURETHANE
二、 發明人 (共4人)	姓名 (中文)	1. 田中 守 2. 隈 茂教
	姓名 (英文)	1. Tanaka, Mamoru 2. Kuma, Shigetoshi
	國籍 (中英文)	1. 日本 JP 2. 日本 JP
	住居所 (中文)	1. 日本國福岡縣大牟田市淺牟田町30 三井化學股份有限公司內 2. 日本國福岡縣大牟田市淺牟田町30 三井化學股份有限公司內
	住居所 (英文)	1. c/o Mitsui Chemicals, Inc., 30, Asamutacho, Omuta-shi, Fukuoka Japan 2. c/o Mitsui Chemicals, Inc., 30, Asamutacho, Omuta-shi, Fukuoka
三、 申請人 (共1人)	名稱或姓名 (中文)	1. 三井化學股份有限公司
	名稱或姓名 (英文)	1. MITSUI CHEMICALS INC.
	國籍 (中英文)	1. 日本 JP
	住居所 (營業所) (中文)	1. 日本國東京都千代田區霞關三丁目2番5號 (本地址與前向貴局申請者相同)
	住居所 (營業所) (英文)	1. 2-5, Kasumigaseki 3-chome, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan
	代表人 (中文)	1. 中西 宏幸
	代表人 (英文)	1. Nakanishi, Hiroyuki

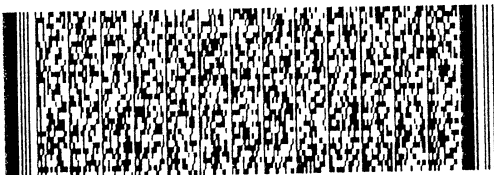


申請日期：	IPC分類
申請案號：	

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中文	
	英文	
二、 發明人 (共4人)	姓名 (中文)	3. 船谷 宗人 4. 小林 誠一
	姓名 (英文)	3. Funaya, Munehito 4. Kobayashi, Seiichi
	國籍 (中英文)	3. 日本 JP 4. 日本 JP
	住居所 (中文)	3. 日本國千葉縣袖浦市長浦580-32 三井化學股份有限公司內 4. 日本國福岡縣大牟田市淺牟田町30 三井化學股份有限公司內
	住居所 (英文)	3. c/o Mitsui Chemicals, Inc., 580-32, Nagaura, Sodegaura-shi, Chiba, Japan 4. c/o Mitsui Chemicals, Inc., 30, Asamutacho, Omuta-shi, Fukuoka
三、 申請人 (共1人)	名稱或 姓名 (中文)	Japan
	名稱或 姓名 (英文)	:
	國籍 (中英文)	
	住居所 (營業所) (中文)	
	住居所 (營業所) (英文)	
	代表人 (中文)	
	代表人 (英文)	



一、本案已向

國家(地區)申請專利	申請日期	案號	主張專利法第二十四條第一項優先權
日本 JP	2002/04/19	特願2002-117531	有

二、主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

申請案號：

無

日期：

三、主張本案係符合專利法第二十條第一項第一款但書或第二款但書規定之期間

日期：

四、有關微生物已寄存於國外：

寄存國家：

無

寄存機構：

寄存日期：

寄存號碼：

有關微生物已寄存於國內(本局所指定之寄存機構)：

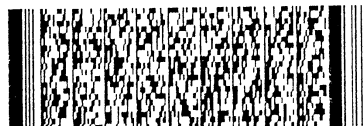
寄存機構：

寄存日期：

無

寄存號碼：

熟習該項技術者易於獲得, 不須寄存。



五、發明說明 (1)

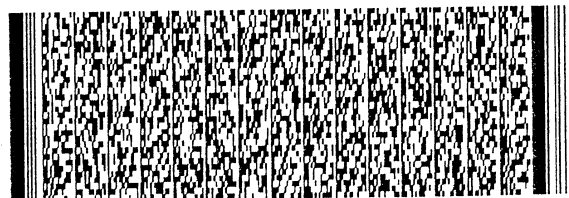
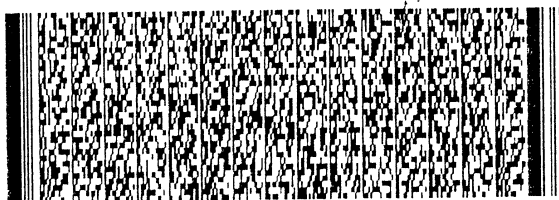
一、【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種使用於塑膠鏡片、稜鏡、光纖、資料記錄板、濾光板、發光二極體等光學材料之樹脂，與成為其樹脂原料的聚合性組成物，以及構成聚合性組成物的氫硫基化合物，尤其適合使用於具有高折射率的鏡片。

二、【先前技術】

由於塑膠鏡片較無機鏡片重量為輕、不易破裂、又可以染色，近年來快速地汎用於眼鏡鏡片、相機鏡片等光學元件。對於塑膠鏡片用樹脂，逐漸要求具有更高性能化，追求高折射率化、高Abbe's數化、低密度化、高耐熱性化等。迄今已研發使用於各式各樣之鏡片用樹脂材料。其中，代表性之實例可列舉：由聚硫代氨基甲酸乙酯樹脂（日本公開專利公報特開昭60-199016、特開昭62-267316、特開昭63-46213號）作成的塑膠鏡片。另外，藉由提高使用於聚硫代氨基甲酸乙酯之硫醇的含硫率，已研發更高折射率的聚硫代氨基甲酸乙酯樹脂（日本公開專利公報特開平-270859、特開平7-252207號）。

若根據此等方法，具有較高Abbe's數之同時，能夠實現高折射率，但是為了得到具有更高折射率的聚硫代氨基甲酸乙酯樹脂，有其必要研發新型之高含硫率的硫醇類、或是高含硫率的聚異氰酸酯。然而，此等新型化合物之研發實為不易之事。另外，作為塑膠鏡片用樹脂等光學元件使用之情形，針對透明性、色澤、耐熱性、耐衝擊性等折射率以外之物性，也要求具有高性能，研發滿足此等諸要



五、發明說明 (2)

求之更高折射率的聚硫代氨基甲酸乙酯樹脂，是一件非常困難的事。

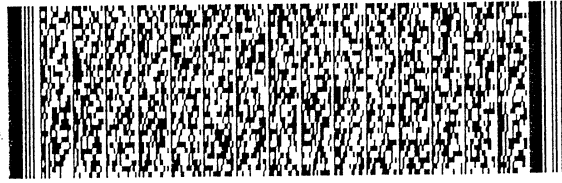
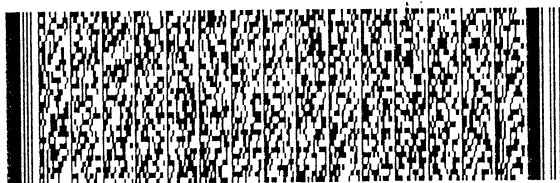
藉由聚硫醇與聚異(硫)氰酸酯之聚合而製造聚硫代氨基甲酸乙酯樹脂之情形，一般習知係使氫硫基與異(硫)氰酸根合基之莫耳比成為1而調製聚合性組成物，針對莫耳比與樹脂之物性，目前尚未有詳盡探討之實例。此係由於使用習知的聚硫醇化合物，一旦莫耳比大於1，亦即相對於異(硫)氰酸根合基，使令氫硫基成為過量，經聚合而得到的樹脂之耐熱性將明顯降低，往往無法實用於塑膠鏡片等光學元件。但是，一般而言，由於含硫率高的化合物具有高折射率的傾向，相較於聚異(硫)氰酸酯，故往往聚硫醇化合物為高折射率。因此，相較於聚異(硫)氰酸酯，若能夠使用過量之高折射率的聚硫醇製造硫代氨基甲酸乙酯樹脂的話，便可製得高折射率化之樹脂。

因而，本發明之目的在於提供一種更容易得到高折射率樹脂的方法。

三、【發明內容】

發明之揭示

本發明人等為了解決該課題，專注探討的結果，發現藉由使用特徵上具有二硫縮醛、二酮縮硫醇、對位三硫甲酸酯或對位四硫碳酸酯骨架的聚硫醇化合物，可以克服該課題。亦即，含有分子內具有二硫縮醛、二酮縮硫醇、對位三硫甲酸酯或對位四硫碳酸酯骨架的聚硫醇化合物與聚異(硫)氰酸酯化合物的聚合性組成物，氫硫基與異(硫)



五、發明說明 (3)

) 氰酸根合基之莫耳比大於1.0，亦即，對於異(硫)氰酸根合基而言，藉由使過量氫硫基的聚合性組成物硬化，發現能夠將耐熱性之降低抑制至最小限度，並且可以得到更高折射率的樹脂，因而完成了本發明。

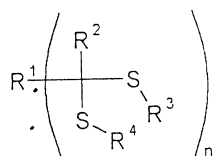
亦即，本發明由以下的內容所構成的。

[1] 一種高折射率樹脂用聚合性組成物，包含：具有二硫縮醛、二酮縮硫醇、對位三硫甲酸酯或對位四硫碳酸酯骨架，並且具有2個以上氫硫基的聚硫醇化合物，與具有2個以上異(硫)氰酸根合基的化合物；以及其特徵為：氫硫基與異(硫)氰酸根合基之莫耳比大於1.0、小於3.0。

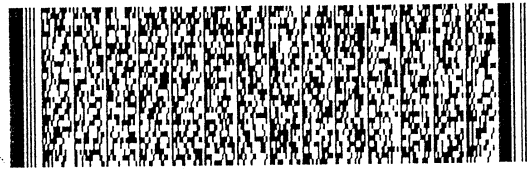
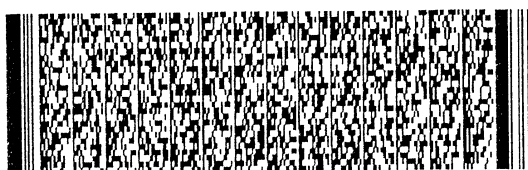
[2] 第[1]項之聚合性組成物，其中，聚硫醇化合物具有氫硫基甲基硫基。

[3] 第[1]或[2]項之聚合性組成物，其中，包含具有一般式(1)所示之二硫縮醛或二酮縮硫醇骨架的聚硫醇化合物。

一般式(1)



(其中， R^1 表示n價之脂肪族殘基、雜環殘基、芳香族殘基， R^2 表示氫原子或1價之脂肪族殘基、雜環殘基、芳香族殘基， R^3 、 R^4 表示分別獨立的1價之脂肪族殘基、雜環殘基、芳香族殘基， R^3 與 R^4 也可以經由鍵結而形成環，n為2



五、發明說明 (5)

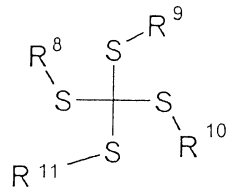
是， R^5 、 R^6 、 R^7 之中的至少1個係具有1個以上之氫硫基，並且設定 R^5 、 R^6 、 R^7 分別具有 m_5 、 m_6 、 m_7 個數目的氫硫基時， $m_5 + (m_6 + m_7) \times p \geq 2$ 。 p 表示1以上之整數。)

[7] 第[6]項之聚合性組成物，其中，一般式(2)中的 R^6 、 R^7 為氫硫基甲基。

[8] 第[7]項之聚合性組成物，其中，一般式(2)所示的聚硫醇化合物為由三(氫硫基甲基硫)甲烷、1,1,5,5-四(氫硫基甲基硫)-2,4-二噻戊烷、雙(4,4-雙(氫硫基甲基硫)-1,3-二噻丁基)(氫硫基甲基硫)甲烷之中所選出的一種以上之聚硫醇化合物。

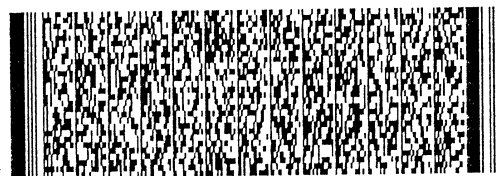
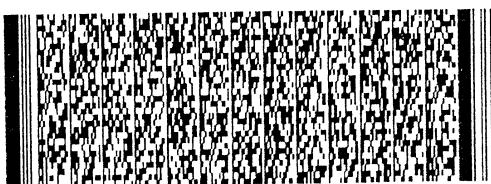
[9] 第[1]或[2]項之聚合性組成物，其中，包含具有一般式(3)所示之對位四硫碳酸酯骨架的聚硫醇化合物。

一般式(3)



(其中， R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 表示分別獨立的脂肪族殘基、雜環殘基、芳香族殘基，也可以分別與其他之1個官能基經由鍵結而形成環。但是， R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 之中的至少1個，具有1個以上之氫硫基，並且設定 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 分別具有 m_8 、 m_9 、 m_{10} 、 m_{11} 個數目的氫硫基時， $m_8 + m_9 + m_{10} + m_{11} \geq 2$ 。)

[10] 第[1]至[9]項中任一項之聚合性組成物硬化而



五、發明說明 (6)

得到樹脂的製造方法。

[11] 第[1]至[9]項中任一項之聚合性組成物硬化而得到的樹脂。

[12] 一種由第[11]項之樹脂所形成的光學元件。

[13] 一種由第[12]項之光學元件所形成的鏡片。

[14] 4,6-雙(氫硫基甲基硫)-1,3-二噻烷。

[15] 2-(2,2-雙(氫硫基甲基硫)乙基)-1,3-二丙撐硫。

四、【實施方式】

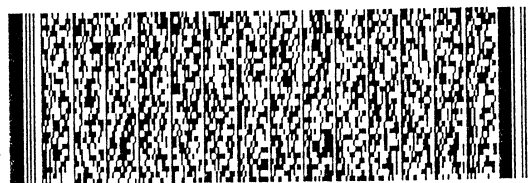
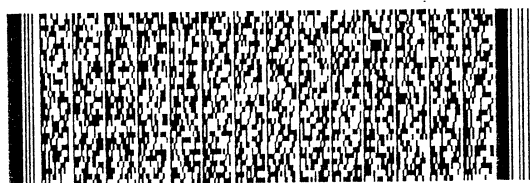
為了實施發明之最佳態樣

以下，詳細說明本發明。

雖然聚硫醇化合物之過剩率可予以適當地設定，然而本發明係將聚硫醇與聚異(硫)氰酸酯調製成氫硫基與異(硫)氰酸根合基之莫耳比大於1.0、小於3.0而形成聚合性組成物。

特徵上，本發明之聚合性組成物，對於該組成物中的異(硫)氰酸根合基而言，氫硫基為過量的。亦即，藉由設定氫硫基與異(硫)氰酸根合基之莫耳比(SH/NCO)大於1.0，相較於1.0之情形，便可能得到具有高折射率的樹脂。另一方面，雖然莫耳比之上限係根據使莫耳比1.0硬化的樹脂耐熱性之不同而有所差異，3.0以下之情形，能夠保持高的硬化物之耐熱性。

本發明之氫硫基與異(硫)氰酸根合基之莫耳比為 $1.0 < (SH/NCO) \leq 3.0$ ，最好為 $1.01 < (SH/NCO) \leq 3.0$ ，

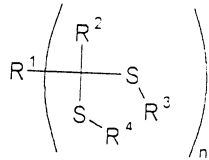


五、發明說明 (7)

更理想為 $1.01 < (\text{SH}/\text{NCO}) \leq 2.0$ ，最理想為 $1.05 < (\text{SH}/\text{NCO}) \leq 1.3$ 。

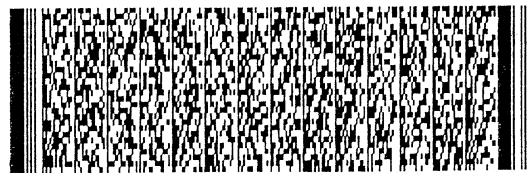
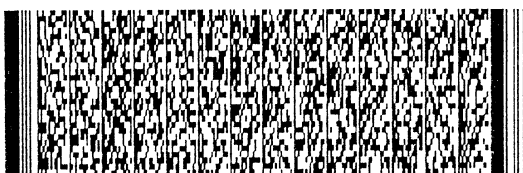
特徵上，本發明之聚硫醇化合物係一種具有二硫縮醛、二酮縮硫醇、對位三硫甲酸酯或對位四硫碳酸酯骨架的聚硫醇化合物。只要具有此等骨架的聚硫醇，雖然並無特別之限制，具有二硫縮醛或二酮縮硫醇骨架的聚硫醇，例如，可以一般式 (1) 表示。

一般式 (1)



其中， R^1 表示 n 價之脂肪族殘基、雜環殘基、芳香族殘基， R^2 表示氫原子或 1 價之脂肪族殘基、雜環殘基、芳香族殘基， R^3 、 R^4 表示分別獨立的 1 價之脂肪族殘基、雜環殘基、芳香族殘基， R^3 與 R^4 也可以經由鍵結而形成環， n 為 2 以上之情形，也可以與不同的括弧內之 R^3 或 R^4 經由鍵結而形成環。但是， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 之中的至少 1 個係具有 1 個以上之氫硫基，並且設定 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 分別具有 m_1 、 m_2 、 m_3 、 m_4 個數目的氫硫基時， $m_1 + (m_2 + m_3 + m_4) \times n \geq 2$ 。 n 表示 1 以上之整數。

只要 R^1 為由脂肪族殘基、雜環殘基、芳香族殘基所衍生的 n 價之有機殘基，雖然並無特別之限制，最好碳數為 1~15。可列舉：例如，甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、戊烷、己烷、乙烯、丙烯、1-丁烯、2-丁烯、丁二烯等直鏈狀脂



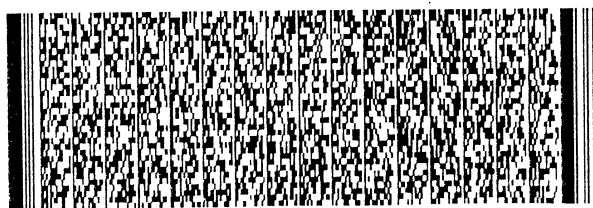
五、發明說明 (8)

肪族所衍生的n價有機殘基；環戊烷、環戊烯、環戊二烯、環己烷、1,2-二甲基環己烷、1,3-二甲基環己烷、1,4-二甲基環己烷、環己烯、1,3-環己二烯、1,4-環己二烯、降冰片烷、2,3-二甲基降冰片烷、2,5-二甲基降冰片烷、2,6-二甲基降冰片烷、雙(4-甲基環己基)甲烷等之由環狀脂肪族所衍生的n價有機殘基；硫雜環戊烷、2,5-二甲基硫雜環戊烷、3,4-二甲基硫雜環戊烷、2,3-二甲基硫雜環戊烷、2,4-二甲基硫雜環戊烷、2,5-二乙基硫雜環戊烷、3,4-二乙基硫雜環戊烷、2,3-二乙基硫雜環戊烷、1,3-二硫撐、2,4-二甲基-1,3-二硫撐、4,5-二甲基-1,3-二硫撐、2,4-二乙基-1,3-二硫撐、4,5-二乙基-1,3-二硫撐、1,3-二硫雜環戊烷、2,4-二甲基-1,3-二硫雜環戊烷、4,5-二甲基-1,3-二硫雜環戊烷、2,4-二乙基-1,3-二硫雜環戊烷、4,5-二乙基-1,3-二硫雜環戊烷、噻吩、2,5-二甲基噻吩、1,4-二噻烷、2,5-二甲基-1,4-二噻烷、2,6-二甲基-1,4-二噻烷、2,3-二甲基-1,4-二噻烷、2,5-二乙基-1,4-二噻烷、2,6-二乙基-1,4-二噻烷、2,3-二乙基-1,4-二噻烷、1,3,5-三噻烷、2,4-二甲基-1,3,5-三噻烷、2,4-二乙基-1,3,5-三噻烷、噻唑、1,3,4-噻二唑、1,3-二丙撐硫、2,4-二甲基-1,3-二丙撐硫、2,4-二乙基-1,3-二丙撐硫等之由雜環所衍生的n價有機殘基；苯、o-二甲苯、m-二甲苯、p-二甲苯、萘、聯苯、蒽、芘、苯乙烯、乙苯等之由芳香族所衍生的n價有機殘基；再者，除了習知之硫醇化合物的氫硫基之外而能形成的n價有機殘

五、發明說明 (9)

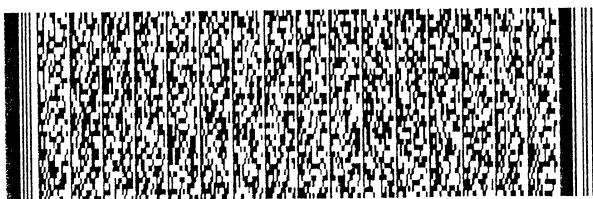
基。

可列舉：例如，甲硫醇、乙硫醇、2-氫硫基乙基-1,3-二噻烷、苯硫酚、苜硫醇等單官能基硫醇；甲基二硫醇、1,2-乙二硫醇、1,1-丙二硫醇、1,2-丙二硫醇、1,3-丙二硫醇、2,2-丙二硫醇、1,6-己二硫醇、1,2,3-丙三硫醇、1,1-環己基二硫醇、1,2-環己基二硫醇、2,2-二甲基丙烷-1,3-二硫醇、3,4-甲氧基丁烷-1,2-二硫醇、2-甲基環己烷-2,3-二硫醇、1,1-雙(氫硫基甲基)環己烷、硫代蘋果酸雙(2-氫硫基乙基酯)、2,3-二氫硫基-1-丙醇(2-氫硫基乙酸酯)、2,3-二氫硫基-1-丙醇(3-氫硫基丙酸酯)、二乙二醇雙(2-氫硫基乙酸酯)、二乙二醇雙(3-氫硫基丙酸酯)、1,2-二氫硫基丙基甲醚、2,3-二氫硫基丙基甲醚、2,2-雙(氫硫基甲基)-1,3-丙二硫醇、雙(2-氫硫基乙基)醚、乙二醇雙(2-氫硫基乙酸酯)、乙二醇雙(3-氫硫基丙酸酯)、三羥甲基丙烷雙(2-氫硫基乙酸酯)、三羥甲基丙烷雙(3-氫硫基丙酸酯)、季戊四醇四(2-氫硫基乙酸酯)、季戊四醇四(3-氫硫基丙酸酯)、四(氫硫基甲基)甲烷等脂肪族聚硫醇化合物；1,2-二氫硫基苯、1,3-二氫硫基苯、1,4-二氫硫基苯、1,2-雙(氫硫基甲基)苯、1,3-雙(氫硫基甲基)苯、1,4-雙(氫硫基甲基)苯、1,2-雙(氫硫基乙基)苯、1,3-雙(氫硫基乙基)苯、1,4-雙(氫硫基乙基)苯、1,2,3-三氫硫基苯、1,2,4-三氫硫基苯、1,3,5-三氫硫基苯、1,2,3-三(氫硫基甲基)苯、1,2,4-三(氫硫基



五、發明說明 (10)

甲基) 苯、1, 3, 5-三(氫硫基甲基) 苯、1, 2, 3-三(氫硫基乙基) 苯、1, 2, 4-三(氫硫基乙基) 苯、1, 3, 5-三(氫硫基乙基) 苯、2, 5-甲苯二硫醇、3, 4-甲苯二硫醇、1, 3-二(p-甲氧基苯基) 丙烷-2, 2-二硫醇、1, 3-二苯基丙烷-2, 2-二硫醇、甲苯-1, 1-二硫醇、2, 4-二(p-氫硫基苯基) 戊烷等芳香族聚硫醇；1, 2-雙(氫硫基乙基硫) 苯、1, 3-雙(氫硫基乙基硫) 苯、1, 4-雙(氫硫基乙基硫) 苯、1, 2, 3-三(氫硫基甲基硫) 苯、1, 2, 4-三(氫硫基甲基硫) 苯、1, 3, 5-三(氫硫基甲基硫) 苯、1, 2, 3-三(氫硫基乙基硫) 苯、1, 2, 4-三(氫硫基乙基硫) 苯、1, 3, 5-三(氫硫基乙基硫) 苯等、以及含有除了此等核環烷化合物等氫硫基以外之硫原子的芳香族聚硫醇化合物；雙(氫硫基甲基) 硫化物、雙(氫硫基甲基) 二硫化物、雙(氫硫基乙基) 硫化物、雙(氫硫基乙基) 二硫化物、雙(氫硫基丙基) 硫化物、雙(氫硫基甲基硫) 甲烷、雙(2-氫硫基乙基硫) 甲烷、雙(3-氫硫基丙基硫) 甲烷、1, 2-雙(氫硫基甲基硫) 乙烷、1, 2-雙(2-氫硫基乙基硫) 乙烷、1, 2-雙(3-氫硫基丙基硫) 乙烷、雙(氫硫基甲基硫) 丙烷、1, 3-雙(2-氫硫基乙基硫) 丙烷、1, 3-雙(3-氫硫基丙基硫) 丙烷、1, 2, 3-三(氫硫基甲基硫) 丙烷、1, 2, 3-三(2-氫硫基乙基硫) 丙烷、1, 2, 3-三(3-氫硫基丙基硫) 丙烷、1, 2-雙[(2-氫硫基乙基) 硫]-3-氫硫基丙烷、4, 8-二氫硫基甲基-1, 11-氫硫基-3, 6, 9-三噻十一烷、4, 7-二氫硫基甲基-1, 11-氫硫基-3, 6, 9-三噻十一



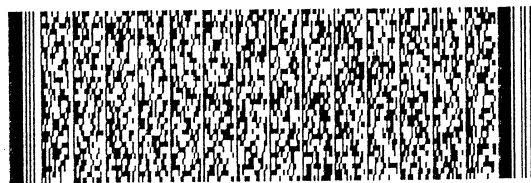
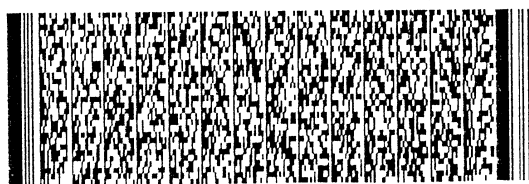
五、發明說明 (11)

烷、5,7-二氫硫基甲基-1,11-氫硫基-3,6,9-三噻十一
 烷、四(氫硫基甲基硫甲基)甲烷、四(2-氫硫基乙基硫
 甲基)甲烷、四(3-氫硫基丙基硫甲基)甲烷、雙(2,3-
 二氫硫基丙基)硫化物、雙(1,3-二氫硫基丙基)硫化
 物、2,5-二氫硫基-1,4-二噻烷、2,5-二氫硫基甲基-1,4-
 二噻烷、2,5-二氫硫基甲基-2,5-二甲基-1,4-二噻烷、雙
 (氫硫基甲基)二硫化物、雙(氫硫基乙基)二硫化物、
 雙(氫硫基丙基)二硫化物等、以及此等之硫甘醇酸與氫
 硫基丙酸之酯類；羥基甲基硫化物雙(2-氫硫基乙酸酯
)、羥基甲基硫化物雙(3-氫硫基丙酸酯)、羥基乙基硫
 化物雙(2-氫硫基乙酸酯)、羥基乙基硫化物雙(3-氫硫
 基丙酸酯)、羥基丙基硫化物雙(2-氫硫基丙酸酯)、羥
 基丙基硫化物雙(3-氫硫基丙酸酯)、羥基甲基二硫化物
 雙(2-氫硫基乙酸酯)、羥基甲基二硫化物雙(3-氫硫基
 丙酸酯)、羥基乙基二硫化物雙(2-氫硫基乙酸酯)、羥
 基乙基二硫化物雙(3-氫硫基丙酸酯)、羥基丙基二硫化
 物雙(2-氫硫基乙酸酯)、羥基丙基二硫化物雙(3-氫硫
 基丙酸酯)、2-氫硫基乙基醚雙(2-氫硫基乙酸酯)、2-
 氫硫基乙基醚雙(3-氫硫基丙酸酯)、1,4-二噻烷-2,5-
 二醇雙(2-氫硫基乙酸酯)、1,4-二噻烷-2,5-二醇雙
 (3-氫硫基丙酸酯)、硫二甘醇酸雙(2-氫硫基乙基酯
)、硫二丙酸雙(2-氫硫基乙基酯)、4,4-硫二丁酸雙
 (2-氫硫基乙基酯)、二硫二甘醇酸雙(2-氫硫基乙基酯
)、二硫二丙酸雙(2-氫硫基乙基酯)、4,4-二硫二丁酸

五、發明說明 (12)

雙(2-氫硫基乙基酯)、硫二甘醇酸雙(2,3-二氫硫基丙基酯)、硫二丙酸雙(2,3-二氫硫基丙基酯)、二硫甘醇酸雙(2,3-二氫硫基丙基酯)、二硫二丙酸雙(2,3-二氫硫基丙基酯)等之含有氫硫基以外之硫原子的脂肪族聚硫醇化合物；3,4-噻吩二硫醇、2,5-二氫硫基-1,3,4-噻二唑等之含有氫硫基以外硫原子的雜環化合物；2-氫硫基乙醇、3-氫硫基-1,2-丙二醇、甘油二(氫硫基乙酸酯)、1-羥基-4-氫硫基環己烷、2,4-二氫硫基酚、2-氫硫基對苯二酚、4-氫硫基酚、3,4-二氫硫基-2-丙醇、1,3-二氫硫基-2-丙醇、2,3-二氫硫基-1-丙醇、1,2-二氫硫基-1,3-丁二醇、季戊四醇三(3-氫硫基丙酸酯)、季戊四醇一(3-氫硫基丙酸酯)、季戊四醇雙(3-氫硫基丙酸酯)、季戊四醇三(硫甘醇酯)、二季戊四醇五(3-氫硫基丙酸酯)、羥甲基-三(氫硫基乙基硫甲基)甲烷、1-羥基乙基硫-3-氫硫基乙基硫苯等之含有氫硫基以外之羥基的化合物，作為習知硫醇化合物。

可列舉：由 R^1 例示之直鏈狀脂肪族、環狀脂肪族、雜環、芳香族所衍生的1價之有機殘基、或由該硫醇化合物除去一氫硫基而形成的有機殘基，作為 R^2 、 R^3 、 R^4 的1價之脂肪族殘基、雜環殘基、芳香族殘基。另外，鍵結 R^3 與 R^4 而形成環的情形，可列舉：4~8員環，例如，1,3-二噻環丁烷、1,3-二噻環戊烷、1,3-二噻環己烷、1,3-二噻環庚烷等作為含有二硫聚甲醛構造的環。另外， n 為2以上之情形，鍵結不同的括弧內之 R^3 彼此之間而形成環，例如，也



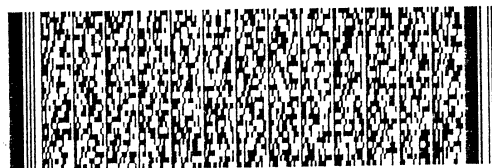
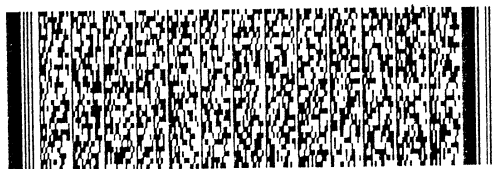
五、發明說明 (13)

包含後述例示化合物之4,6-雙(氫硫基甲基硫)1,3-二噻環己烷等情形。

若n為1以上之整數，雖然並無特別之限制，但是由於n越大，精製或處理上往往變得繁雜，最好n為1~4之整數。

更具體而言，式(1)所示之化合物，可列舉：

1,1,3,3-四(氫硫基甲基硫)丙烷、1,1,2,2-四(氫硫基甲基硫)乙烷、4,6-雙(氫硫基甲基硫)-1,3-二噻環己烷、1,1,5,5-四(氫硫基甲基硫)-3-噻戊烷、1,1,6,6-四(氫硫基甲基硫)-3,4-二噻己烷、2,2-雙(氫硫基甲基硫)乙硫醇、2-(4,5-二氫硫基-2-噻戊基)-1,3-二噻環戊烷、2,2-雙(氫硫基甲基)-1,3-二噻環戊烷、2,5-雙(4,4-雙(氫硫基甲基硫)-2-噻丁基)-1,4-二噻烷、2,2-雙(4,4-雙(氫硫基甲基硫)-2-噻丁基)-1,3-丙二硫醇、3-氫硫基甲基硫-1,7-二氫硫基-2,6-二噻庚烷、3,6-雙(氫硫基甲基硫)-1,9-二氫硫基-2,5,8-三噻壬烷、4,6-雙(氫硫基甲基硫)-1,9-二氫硫基-2,5,8-三噻壬烷、3-氫硫基甲基硫-1,6-二氫硫基-2,5-二噻己烷、2-(2,2-雙(氫硫基甲基硫)乙基)-1,3-二丙撐硫、1,1,9,9-四(氫硫基甲基硫)-5-(3,3-雙(氫硫基甲基硫)-1-噻丙烷)-3,7-二硫壬烷、三(2,2-雙(氫硫基甲基硫)乙基)甲烷、三(4,4-雙(氫硫基甲基硫)-2-噻丁基)甲烷、四(2,2-雙(氫硫基甲基硫)乙基)甲烷、四(4,4-雙(氫硫基甲基硫)-2-噻丁基)甲烷、

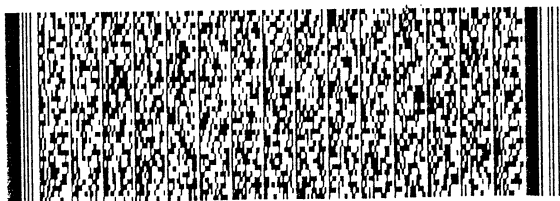


五、發明說明 (14)

3, 5, 9, 11-四 (氫 硫 基 甲 基 硫) -1, 13-二 氫 硫 基
 -2, 6, 8, 10, 12-四 硫 三 癸 烷、3, 5, 9, 11, 15, 17-六 (氫 硫 基
 甲 基 硫) -1, 19-二 氫 硫 基-2, 6, 8, 12, 14, 18-六 噻 十 九 烷、
 9- (2, 2-雙 (氫 硫 基 甲 基 硫) 乙 基) -3, 5, 13, 15-四 (氫
 硫 基 甲 基 硫) -1, 17-二 氫 硫 基-2, 6, 8, 12, 16-六 噻 十 七
 烷、3, 4, 8, 9-四 (氫 硫 基 甲 基 硫) -1, 11-二 氫 硫 基
 -2, 5, 7, 10-四 噻 十 一 烷、3, 4, 8, 9, 13, 14-六 (氫 硫 基 甲 基
 硫) -1, 16-二 氫 硫 基-2, 5, 7, 10, 12, 15-六 噻 十 六 烷、
 8- { 雙 (氫 硫 基 甲 基 硫) 甲 基 } -3, 4, 12, 13-四 (氫 硫 基 甲
 基 硫) -1, 15-二 氫 硫 基-2, 5, 7, 9, 11, 14-六 噻 十 五 烷、
 4, 6-雙 { 3, 5-雙 (氫 硫 基 甲 基 硫) -7-氫 硫 基-2, 6-二 噻 庚
 基 硫 } -1, 3-二 噻 烷、4- { 3, 5-雙 (氫 硫 基 甲 基 硫) -7-氫 硫
 基-2, 6-二 噻 庚 基 硫 } -6-氫 硫 基 甲 基 硫-1, 3-二 噻 烷、1, 1-
 雙 { 4- (6-氫 硫 基 甲 基 硫) -1, 3-二 噻 烷 基 硫 } -3, 3-雙 (氫
 硫 基 甲 基 硫) 丙 烷、1, 3-雙 { 4- (6-氫 硫 基 甲 基 硫) -1, 3-
 二 噻 烷 基 } -1, 3- (氫 硫 基 甲 基 硫) 丙 烷、1- { 4- (6-氫 硫
 基 甲 基 硫) -1, 3-二 噻 烷 基 硫 } -3- { 2, 2-雙 (氫 硫 基 甲 基 硫
) 乙 基 } -7, 9-雙 (氫 硫 基 甲 基 硫) -2, 4, 6, 10-四 噻 十 一
 烷、1- { 4- (6-氫 硫 基 甲 基 硫) -1, 3-二 噻 烷 基 硫 } -3- { 2-
 (1, 3-二 丙 撐 硫 基) } 甲 基-7, 9-雙 (氫 硫 基 甲 基 硫)
 -2, 4, 6, 10-四 噻 十 一 烷、1, 5-雙 { 4- (6-氫 硫 基 甲 基 硫)
 -1, 3-二 噻 烷 基 硫 }) -3- { 2- (1, 3-二 丙 撐 硫 基) } 甲 基-2,
 4-二 噻 戊 烷、4, 6-雙 [3- { 2- (1, 3-二 丙 撐 硫 基) } 甲 基-5-
 氫 硫 基-2, 4-二 噻 戊 基 硫] -1, 3-二 噻 烷、4, 6-雙 { 4- (6-氫

五、發明說明 (15)

硫基甲基硫)-1,3-二噻烷基硫}-1,3-二噻烷、4-{4-(6-
 氫硫基甲基硫)1,3-二噻烷基硫}-6-{4-(6-氫硫基甲基
 硫)1,3-二噻烷基硫}-1,3-二噻烷、3-{2-(1,3-二丙撐
 硫)}甲基-7,9-雙(氫硫基甲基硫)-1,11-二氫硫基
 -2,4,6,10-四硫十一烷、9-{2-(1,3-二丙撐硫基)}甲基
 -3,5,13,15-四(氫硫基甲基硫)-1,17-二氫硫基-2,6,8,
 10,12,16-六噻十七烷、3-{2-(1,3-二丙撐硫基)}甲基
 -7,9,13,15-四(氫硫基甲基硫)-1,17-二氫硫基-2,4,6,
 10,12,16-六噻十七烷、3,7-雙{2-(1,3-二丙撐硫基)}
 甲基-1,9-二氫硫基-2,4,6,8-四硫壬烷、4-{3,4,8,9-四
 (氫硫基甲基硫)-11-氫硫基-2,5,7,10-四噻十一烷
 基}-5-氫硫基甲基硫-1,3-二硫雜環戊烷、4,5-雙{3,4-雙
 (氫硫基甲基硫)-6-氫硫基-2,5-二噻己基硫}-1,3-二硫
 雜環戊烷、4-{3,4-雙(氫硫基甲基硫)-6-氫硫基-2,5-
 二噻己基硫}-5-氫硫基甲基硫-1,3-二硫雜環戊烷、4-{3,
 4-雙(氫硫基甲基硫)甲基-5,6-雙(氫硫基甲基硫)-8-
 氫硫基甲基硫-2,4,7-三噻辛基}-5-氫硫基甲基硫-1,3-二
 硫雜環戊烷、2-[雙{3,4-雙(氫硫基甲基硫)-6-氫硫基
 -2,5-二噻己基硫}甲基]-1,3-二丙撐硫、2-{3,4-雙(氫
 硫基甲基硫)-6-氫硫基-2,5-二噻環己基硫}氫硫基甲基
 硫甲基-1,3-二丙撐硫、2-{3,4,8,9-四(氫硫基甲基硫)
 -11-氫硫基-2,5,7,10-四噻十一烷基硫}氫硫基甲基硫甲
 基-1,3-二丙撐硫、2-{3-雙(氫硫基甲基硫)甲基-5,6-
 雙(氫硫基甲基硫)-8-氫硫基-2,4,7-三噻辛基}氫硫基

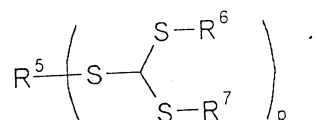


五、發明說明 (16)

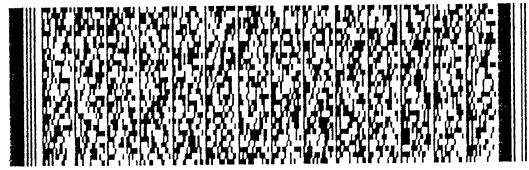
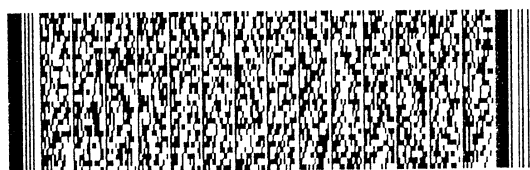
甲基硫甲基-1,3-二丙撐硫、4,5-雙[1-{2-(1,3-二丙撐硫基)}-3-氫硫基-2-噻丙基硫]-1,3-二硫雜環戊烷、4-[1-{2-(1,3-二丙撐硫基)}-3-氫硫基-2-噻丙基硫]-5-{1,2-雙(氫硫基甲基硫)-4-氫硫基-3-噻丁基硫}-1,3-二硫雜環戊烷、2-[雙{4-(5-氫硫基甲基硫-1,3-二硫雜環戊烷)硫}]甲基-1,3-二丙撐硫、4-{4-(5-氫硫基甲基硫-1,3-二硫雜環戊烷)硫}-5-[1-{2-(1,3-二丙撐硫基)}-3-氫硫基-2-噻丙基硫]-1,3-二硫雜環戊烷等，但是並不受限於該等之例示化合物。另外，若是具有二硫聚甲醛或二酮縮硫醇骨架，並且具有2個以上之氫硫基的話，也可以為不具有特定之重複單位構造的高分子化合物。

針對具有對位三硫甲酸酯骨架的聚硫醇化合物，雖然並無特別之限制，可列舉：例如，一般式(2)所示之化合物。

一般式(2)



其中， R^5 表示p價之脂肪族殘基、雜環殘基、芳香族殘基， R^6 、 R^7 表示分別獨立的1價之脂肪族殘基、雜環殘基、芳香族殘基， R^6 與 R^7 也可以經由鍵結而形成環，n為2以上之情形，不同的括弧內之 R^3 或 R^4 也可以經由鍵結而形成環。但是， R^5 、 R^6 、 R^7 之中的至少1個係具有1個以上之氫硫

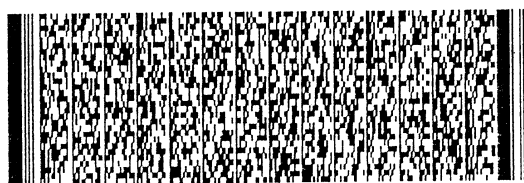
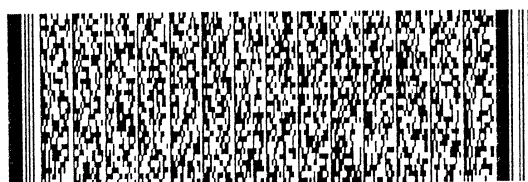


五、發明說明 (17)

基，並且設定 R^5 、 R^6 、 R^7 分別具有 m_5 、 m_6 、 m_7 個數目的氫硫基時， $m_5 + (m_6 + m_7) \times p \geq 2$ 。 p 表示1以上之整數。

只要 R^5 為由脂肪族殘基、雜環殘基、芳香族殘基所衍生的 p 價之有機殘基，雖然並無特別之限制，最好為由式(1)的 R^1 表示的直鏈狀脂肪族、環狀脂肪族、雜環、芳香族所衍生的 p 價有機殘基，或是由除去該習知硫醇化合物之氫硫基而形成的 p 價有機殘基。也只要 R^6 、 R^7 為由脂肪族、雜環、芳香族所衍生的1價之有機殘基，雖然並無特別之限制，最好與式(1)之 R^3 、 R^4 同樣地，為由除去習知硫醇化合物之氫硫基所形成的有機殘基，也可以與 R^3 、 R^4 同樣地形成環。只要 p 為1以上之整數，雖然並無特別之限制，與 n 同樣地，最好為1~4之整數。

更具體而言，式(2)所示之具有對位三硫甲酸酯骨架的聚硫醇化合物，可列舉：例如，三(氫硫基甲基硫)甲烷、三(氫硫基乙基硫)甲烷、1,1,5,5-四(氫硫基甲基硫)-2,4-二噻戊烷、雙(4,4-雙(氫硫基甲基硫)-1,3-二噻丁基)(氫硫基甲基硫)甲烷、三(4,4-雙(氫硫基甲基硫)-1,3-二噻丁基)甲烷、2,4,6-三(氫硫基甲基硫)-1,3,5-三噻烷環己烷、2,4-雙(氫硫基甲基硫)-1,3,5-三噻烷環己烷、1,1,3,3-四(氫硫基甲基硫)-2-噻丙烷、雙(氫硫基甲基)甲基硫-1,3,5-三噻烷環己烷、三((4-氫硫基甲基-2,5-二噻環己烷-1-鎗)甲基硫)甲烷、2,4-雙(氫硫基甲基硫)-1,3-二噻烷環戊烷、2-氫硫基乙基硫-4-氫硫基甲基-1,3-二噻烷環戊烷、2-

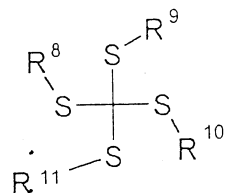


五、發明說明 (18)

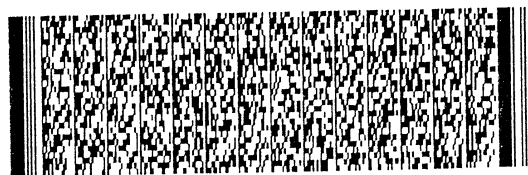
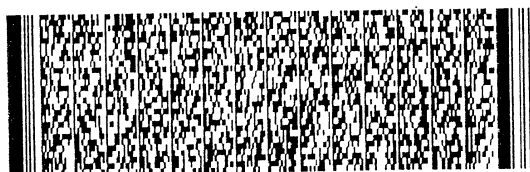
(2,3-二氫硫基丙基硫)-1,3-二噻烷環戊烷、4-氫硫基甲基-2-(2,3-二氫硫基丙基硫)-1,3-二噻烷環戊烷、4-氫硫基甲基-2-(1,3-二氫硫基-2-丙基硫)-1,3-二噻烷環戊烷、三(2,2-雙(氫硫基甲基硫)-1-噻乙基)甲烷、三(3,3-(2,2-雙(氫硫基甲基硫)-2-噻丙基)甲烷、三(4,4-雙(氫硫基甲基硫)-3-噻丁基)甲烷、2,4,6-三(3,3-雙(氫硫基甲基硫)-2-噻丙基)-1,3,5-三噻環己烷、四(3,3-雙(氫硫基甲基硫)-2-噻丙基)甲烷等，再者，此等之寡聚合物等，但是，並不受限於僅此等之例示化合物。另外，若具有對位三硫甲酸酯骨架，以及2個以上之氫硫基，也可以為不具有特定之重複構造的高分子。

針對具有對位四硫碳酸酯骨架的聚硫醇化合物，雖然並無特別之限制，可列舉：例如，一般式(3)所示之化合物。

一般式(3)



其中， R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 表示分別獨立的脂肪族殘基、雜環殘基、芳香族殘基，也可以與別的1個官能基經由鍵結而形成環。但是， R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 之中的至少1個係具有1個以上之氫硫基，並且設定 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 分別具有 m_8 、 m_9 、 m_{10} 、 m_{11} 個數目的氫硫基時， $m_8 + m_9 + m_{10} + m_{11} \geq 2$ 。



五、發明說明 (19)

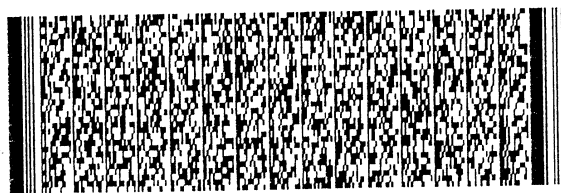
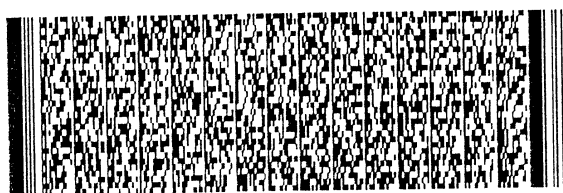
只要 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 為脂肪族殘基、雜環殘基、芳香族殘基，雖然並無特別之限制，最好與式(1)之 R^3 、 R^4 同樣地，為由除去習知硫醇化合物之氫硫基所形成的有機殘基，也可以與 R^3 、 R^4 同樣地形成環。

更具體而言，式(3)所示之具有對位四硫碳酸酯骨架的聚硫醇化合物，可列舉：例如，3,3'-二(氫硫基甲基硫)-1,5-二氫硫基-2,4-二噻戊烷、2,2'-二(氫硫基甲基硫)-1,3-二噻環己烷、2,7-二(氫硫基甲基硫)-1,4,5,9-四噻螺[4,4]壬烷、3,9-二氫硫基-1,5,7,11-四噻螺[5,5]十一烷等，但是，並不僅受限於此等例示化合物。另外，若具有對位四硫碳酸酯骨架，以及2個以上之氫硫基，也可以為不具有特定之重複構造的高分子。

特徵上，使用於本發明之該聚硫醇化合物係於分子內具有二硫縮醛、二酮縮硫醇、對位三硫甲酸酯或對位四硫碳酸酯骨架，但是為了能有更高的折射率以及維持耐熱性，最好兼具氫硫基甲基硫基。

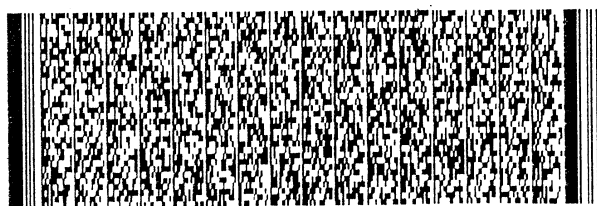
本發明之聚合性組成物，特徵之一為含有該聚硫醇化合物，此等聚硫醇化合物可以單獨使用，也可以混合2種以上使用。

另外，必要的話，也可以合併使用其他的硫醇化合物。可列舉：例如，甲二硫醇、乙二硫醇、1,1-丙二硫醇、1,2-丙二硫醇、1,3-丙二硫醇、1,6-己二硫醇、1,2,3-丙烷三硫醇、1,1-環己基二硫醇、1,2-環己基二硫醇、2,2-二甲基丙烷-1,3-二硫醇、3,4-二甲氧基丁烷-1,2-二



五、發明說明 (20)

硫醇、2-甲基環己烷-2,3-二硫醇、1,1-雙(氫硫基甲基
 硫)環己烷、硫代蘋果酸雙(2-氫硫基乙基酯)、2,3-二
 氫硫基-1-丙醇(2-氫硫基乙酸酯)、2,3-二氫硫基-1-丙
 醇(3-氫硫基丙酸酯)、二乙二醇雙(2-氫硫基乙酸酯
)、二乙二醇雙(3-氫硫基丙酸酯)、1,2-二氫硫基丙基
 甲基醚、1,3-二氫硫基丙基甲基醚、2,2-雙(氫硫基甲基
)-1,3-丙二硫醇、雙(2-氫硫基乙基)醚、乙二醇雙
 (2-氫硫基乙酸酯)、乙二醇雙(3-氫硫基丙酸酯)、三
 羥甲基丙烷雙(2-氫硫基乙酸酯)、三羥甲基丙烷雙(3-
 氫硫基丙酸酯)、季戊四醇四(2-氫硫基乙酸酯)、季戊
 四醇四(3-氫硫基丙酸酯)、四(氫硫基甲基)甲烷等脂
 肪族聚硫醇化合物、1,2-二硫醇苯、1,3-二硫醇苯、1,4-
 二硫醇苯、1,2-雙(氫硫基甲基)苯、1,3-雙(氫硫基甲
 基)苯、1,4-雙(氫硫基甲基)苯、1,2-雙(氫硫基乙基
)苯、1,3-雙(氫硫基乙基)苯、1,4-雙(氫硫基乙基)
 苯、1,2,3-三氫硫基苯、1,2,4-三氫硫基苯、1,3,5-三氫
 硫基苯、1,2,3-三(氫硫基甲基)苯、1,2,4-三(氫硫基
 甲基)苯、1,3,5-三(氫硫基甲基)苯、1,2,3-三(氫硫
 基乙基)苯、1,2,4-三(氫硫基乙基)苯、1,3,5-三(氫
 硫基乙基)苯、2,5-甲苯二硫醇、3,4-甲苯二硫醇、1,3-
 二(p-甲氧基苯基)丙烷-2,2-二硫醇、1,3-二苯基丙烷
 -2,2-二硫醇、甲苯-1,1-二硫醇、2,4-二(p-氫硫基苯基
)戊烷等芳香族聚硫醇；1,2-雙(氫硫基乙基硫)苯、1,
 3-雙(氫硫基乙基硫)苯、1,4-雙(氫硫基乙基硫)苯、

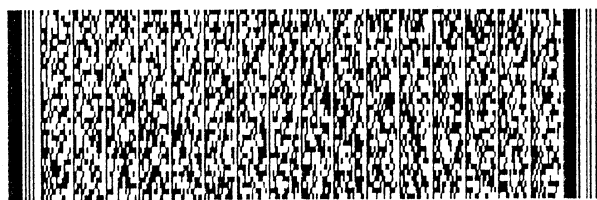


五、發明說明 (21)

1, 2, 3-三(氫硫基甲基硫)苯、1, 2, 4-三(氫硫基甲基硫)苯、1, 3, 5-三(氫硫基甲基硫)苯、1, 2, 3-三(氫硫基乙基硫)苯、1, 2, 4-三(氫硫基乙基硫)苯、1, 3, 5-三(氫硫基乙基硫)苯等、以及含有除了此等核環烷化合物等氫硫基以外之含硫原子的芳香族聚硫醇化合物；雙(氫硫基甲基)硫化物、雙(氫硫基乙基)硫化物、雙(氫硫基丙基)硫化物、雙(2-氫硫基乙基硫)甲烷、雙(3-氫硫基丙基硫)甲烷、1, 2-雙(2-氫硫基乙基硫)乙烷、1, 2-雙(3-氫硫基丙基硫)乙烷、1, 3-雙(2-氫硫基乙基硫)丙烷、1, 3-雙(3-氫硫基丙基硫)丙烷、1, 2, 3-三(2-氫硫基乙基硫)丙烷、1, 2, 3-三(3-氫硫基丙基硫)丙烷、1, 2-雙[(2-氫硫基乙基)硫]-3-氫硫基丙烷、4, 8-二氫硫基甲基-1, 11-氫硫基-3, 6, 9-三噻十一烷、4, 7-二氫硫基甲基-1, 11-氫硫基-3, 6, 9-三噻十一烷、5, 7-二氫硫基甲基-1, 11-氫硫基-3, 6, 9-三噻十一烷、四(2-氫硫基乙基硫甲基)甲烷、四(3-氫硫基丙基硫甲基)甲烷、雙(2, 3-二氫硫基丙基)硫化物、雙(1, 3-二氫硫基丙基)硫化物、2, 5-二氫硫基-1, 4-二噻烷、2, 5-二氫硫基甲基-1, 4-二噻烷、2, 5-二氫硫基甲基-2, 5-二甲基-1, 4-二噻烷、雙(氫硫基乙基)二硫化物、雙(氫硫基丙基)二硫化物等、以及此等之硫甘醇酸與氫硫基丙酸之酯類；羥基甲基硫化物雙(2-氫硫基乙酸酯)、羥基甲基硫化物雙(3-氫硫基丙酸酯)、羥基乙基硫化物雙(2-氫硫基乙酸酯)、羥基乙基硫化物雙(3-氫硫基丙酸酯)、羥基丙基

五、發明說明 (22)

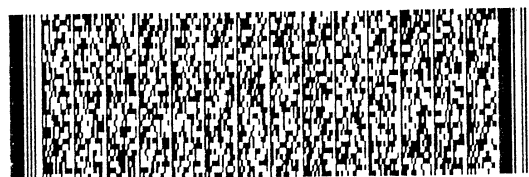
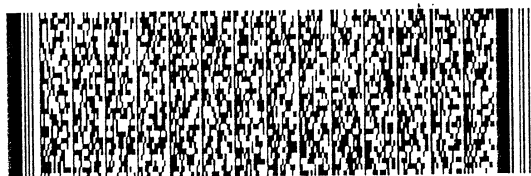
硫化物雙 (2-氫硫基丙酸酯)、羥基丙基硫化物雙 (3-氫硫基丙酸酯)、羥基甲基二硫化物雙 (2-氫硫基乙酸酯)、羥基甲基二硫化物雙 (3-氫硫基丙酸酯)、羥基乙基二硫化物雙 (2-氫硫基乙酸酯)、羥基乙基二硫化物雙 (3-氫硫基丙酸酯)、羥基丙基二硫化物雙 (2-氫硫基乙酸酯)、羥基丙基二硫化物雙 (3-氫硫基丙酸酯)、2-氫硫基乙基醚雙 (2-氫硫基乙酸酯)、2-氫硫基乙基醚雙 (3-氫硫基丙酸酯)、1,4-二噁烷-2,5-二醇雙 (2-氫硫基乙酸酯)、1,4-二噁烷-2,5-二醇雙 (3-氫硫基丙酸酯)、硫二甘醇酸雙 (2-氫硫基乙基酯)、硫二丙酸雙 (2-氫硫基乙基酯)、4,4-硫二丁酸雙 (2-氫硫基乙基酯)、二硫二甘醇酸雙 (2-氫硫基乙基酯)、二硫二丙酸雙 (2-氫硫基乙基酯)、4,4-二硫二丁酸雙 (2-氫硫基乙基酯)、硫二甘醇酸雙 (2,3-二氫硫基丙基酯)、硫二丙酸雙 (2,3-二氫硫基丙基酯)、二硫甘醇酸雙 (2,3-二氫硫基丙基酯)、二硫二丙酸雙 (2,3-二氫硫基丙基酯) 等之含有氫硫基以外硫原子的脂肪族聚硫醇化合物；3,4-噁吩二硫醇、2,5-二氫硫基-1,3,4-噁二唑等之含有氫硫基以外之硫原子的雜環化合物；2-氫硫基乙醇、3-氫硫基-1,2-丙二醇、甘油二 (氫硫基乙酸酯)、1-羥基-4-氫硫基環己烷、2,4-二氫硫基酚、2-氫硫基對苯二酚、4-氫硫基對苯二酚、3,4-二氫硫基-2-丙醇、1,3-二氫硫基-2-丙醇、2,3-二氫硫基-1-丙醇、1,2-二氫硫基-1,3-丁二醇、季戊四醇三 (3-氫硫基丙酸酯)、季戊四醇一 (3-氫硫基丙酸



五、發明說明 (23)

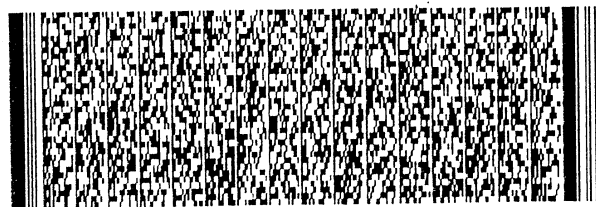
酯)、季戊四醇雙(3-氫硫基丙酸酯)、季戊四醇三(硫甘醇酯)、二季戊四醇五(3-氫硫基丙酸酯)、羥甲基-三(氫硫基乙基硫甲基)甲烷、1-羥基乙基硫-3-氫硫基乙基硫苯等之含有氫硫基以外之羥基化合物。再者，也可以使用此等之氯取代物、溴取代物的鹵素取代物。

於本發明所使用之具有2個以上異(硫)氰酸根合基的化合物，雖然並無特別之限制，具體而言，可列舉：六甲撐二異氰酸酯、2,2-二甲基戊烷二異氰酸酯、2,2,4-三甲基己烷二異氰酸酯、丁烯二異氰酸酯、1,3-丁二烯-1,4-二異氰酸酯、2,4,4-三甲基六甲撐二異氰酸酯、1,6,11-十一烷三異氰酸酯、1,3,6-六甲撐三異氰酸酯、1,8-二異氰酸酯-4-異氰酸根合基甲基辛烷、雙(異氰酸根合基乙基)碳酸酯、雙(異氰酸根合基乙基)醚、二甲基甘氨酸二異氰酸根合基甲基酯、二甲基甘氨酸三異氰酸酯、二甲苯二異氰酸酯、雙(異氰酸根合基乙基)苯、雙(異氰酸根合基丙基)苯、 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -四甲基二甲苯二異氰酸酯、雙(異氰酸根合基丁基)苯、雙(異氰酸根合基甲基萘)、雙(異氰酸根合基甲基苯基)醚、雙(異氰酸根合基乙基)苯二甲酯、2,6-二(異氰酸根合基甲基)咪喃等脂肪族聚異氰酸酯化合物；二甲基環己烯酮二異氰酸酯、雙(異氰酸根合基甲基)環己烷、環己烷二異氰酸酯、甲基環己烷二異氰酸酯、4,4'-甲撐雙(環己基異氰酸酯)、4,4'-甲撐雙(2-甲基環己基異氰酸酯)、2,5-雙(異氰酸根合基甲基)二環-[2,2,1]-庚烷、



五、發明說明 (24)

2,6-雙(異氰酸根合基甲基)二環-[2,2,1]-庚烷、3,8-雙(異氰酸根合基甲基)三環癸烷、3,9-雙(異氰酸根合基甲基)三環癸烷、4,8-雙(異氰酸根合基甲基)三環癸烷、4,9-雙(異氰酸根合基甲基)三環癸烷等脂環族聚異氰酸酯化合物、1,2-二異氰酸酯苯、1,3-二異氰酸酯苯、1,4-二異氰酸酯苯、2,4-二異氰酸酯甲苯、乙基苯基二異氰酸酯、異丙基二異氰酸酯、二甲基苯撐二異氰酸酯、二乙基苯撐二異氰酸酯、二異丙基苯撐二異氰酸酯、三甲基苯三異氰酸酯、苯三異氰酸酯、二苯基二異氰酸酯、甲苯胺二異氰酸酯、4,4'-甲撐雙(苯基異氰酸酯)、4,4'-甲撐雙(2-甲基苯基異氰酸酯)、聯苯-4,4'-二異氰酸酯、雙(異氰酸酯苯基)乙烯等芳香族聚異氰酸酯化合物；雙(異氰酸根合基甲基)硫化物、雙(異氰酸根合基乙基)硫化物、雙(異氰酸根合基丙基)硫化物、雙(異氰酸根合基己基)硫化物、雙(異氰酸根合基甲基)碲、雙(異氰酸根合基甲基)二硫化物、雙(異氰酸根合基乙基)二硫化物、雙(異氰酸根合基丙基)二硫化物、雙(異氰酸根合基甲基硫)甲烷、雙(異氰酸根合基乙基硫)甲烷、雙(異氰酸根合基乙基硫)乙烷、雙(異氰酸根合基甲基硫)乙烷、1,5-二異氰酸根合基-2-異氰酸根合基甲基-3-噻戊烷、1,2,3-三(異氰酸根合基甲基硫)丙烷、1,2,3-三(異氰酸根合基乙基硫)丙烷、3,5-二噻-1,2,6,7-庚烷四異氰酸酯、2,6-二異氰酸根合基甲基-3,5-二噻-1,7-庚烷二異氰酸酯、2,5-異氰酸酯甲基噻吩、4-異氰酸根合



五、發明說明 (25)

基乙基硫-2,6-二噻-1,8-辛烷二異氰酸酯等含硫脂肪族異氰酸酯化合物；2-異氰酸根合基苯基-4-異氰酸根合基苯基硫化物、雙(4-異氰酸根合基苯基)硫化物、雙(4-異氰酸根合基甲基苯基)硫化物等芳香族硫化物系異氰酸酯化合物；雙(4-異氰酸根合基苯基)二硫化物、雙(2-甲基-5-異氰酸根合基苯基)二硫化物、雙(3-甲基-5-異氰酸根合基苯基)二硫化物、雙(3-甲基-6-異氰酸根合基苯基)二硫化物、雙(4-甲基-5-異氰酸根合基苯基)二硫化物、雙(3-甲氧基-4-異氰酸根合基苯基)二硫化物、雙(4-甲氧基-3-異氰酸根合基苯基)二硫化物等芳香族二硫化物系異氰酸酯化合物；2,5-二異氰酸根合基四氫噻吩、2,5-二異氰酸根合基甲基四氫噻吩、3,4-二異氰酸根合基甲基四氫噻吩、2,5-二異氰酸根合基-1,4-二噻烷、2,5-二異氰酸根合基甲基-1,4-二噻烷、4,5-二異氰酸根合基-1,3-二硫雜環戊烷、4,5-雙(二異氰酸根合基甲基)-1,3-二硫雜環戊烷、4,5-二異氰酸根合基甲基-2-甲基-1,3-二硫雜環戊烷等含硫脂環族化合物；1,2-二異硫氰酸根合基乙烷、1,6-二異硫氰酸根合基己烷等脂肪族異硫氰酸酯化合物；環己烷二異硫氰酸酯化合物等脂環族異硫氰酸酯化合物；1,2-二異硫氰酸根合基苯、1,3-二異硫氰酸根合基苯、1,4-二異硫氰酸根合基苯、2,4-二異硫氰酸根合基甲苯、2,5-二異硫氰酸根合基-m-二甲苯、4,4'-二異硫氰酸根合基聯苯、4,4'-甲撐雙(苯基異硫氰酸酯)、4,4'-甲撐雙(2-甲基苯基異硫氰酸酯)、4,4'-

五、發明說明 (26)

甲撐雙 (3-甲基苯基異硫氰酸酯)、4,4'-次丙基雙 (苯基異硫氰酸酯)、4,4'-二異硫氰酸根合基苯酮、4,4'-二異硫氰酸根合基-3,3'-二甲基苯酮、雙 (4-異硫氰酸根合基苯基) 醚等芳香族異硫氰酸酯化合物；再者，1,3-苯二羧基二異硫氰酸酯、1,4-苯二羧基二異硫氰酸酯、(2,2-吡啶)-4,4-二羧基二異硫氰酸酯等羧基二異硫氰酸酯化合物；硫雙 (3-異硫氰酸根合基丙烷)、硫雙 (2-異硫氰酸根合基乙烷)、二硫雙 (2-異硫氰酸根合基乙烷) 等含硫脂肪族異硫氰酸酯化合物；1-異硫氰酸根合基-4-[(2-異硫氰酸根合基) 磺醯] 苯、硫雙 (4-異硫氰酸根合基苯)、磺醯雙 (4-異硫氰酸根合基苯)、二硫雙 (4-異硫氰酸根合基苯) 等含硫芳香族異硫氰酸酯化合物；2,5-二異硫氰酸根合基噻吩、2,5-二異硫氰酸根合基-1,4-二噻烷等含硫脂環族化合物；1-異硫氰酸根合基-6-異硫氰酸根合基己烷、1-異硫氰酸根合基-4-異硫氰酸根合基己烷、1-異硫氰酸根合基-4-異硫氰酸根合基苯、4-甲基-3-異硫氰酸根合基-1-異硫氰酸根合基苯、2-異硫氰酸根合基-4,6-二異硫氰酸根合基-1,3,5-三吡嗪、4-異硫氰酸根合基苯基-4-異硫氰酸根合基苯基硫化物、2-異硫氰酸根合基乙基-2-異硫氰酸根合基乙基二硫化物等之含有異硫氰酸根合基與異硫氰酸根合基之化合物等。

再者，也可以使用此等之氯取代物、溴取代物等鹵素取代物；烷基取代物、烷氧基取代物、與硝基取代物或多元醇的預聚合物型改質物、碳化二亞胺改質物、尿素改質

五、發明說明 (27)

物、縮二脲改質物、二量體化或三量體化反應生成物等。

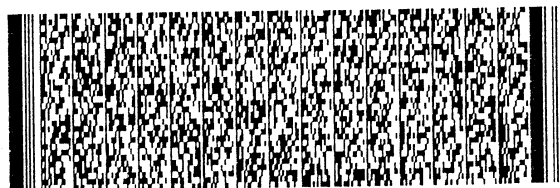
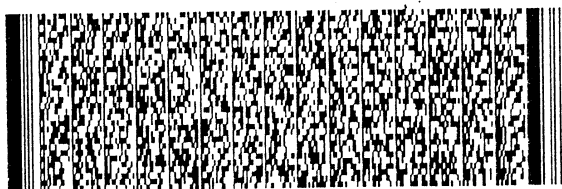
此等化合物可以單獨使用，也可以混合2種以上使用。

另外，本發明之聚合性組成物，其目的主要在於調整所得到的樹脂之折射率等光學物性，並調整耐衝擊性、密度等諸物性，以及調整聚合性組成物之黏度、其他之作業處理等，進行單體系或樹脂之改良，能夠添加樹脂改質劑。

另外，於使本發明之聚合性組成物硬化之際，因應於其目的而與習知之成形法同樣地，也可以添加鏈延長劑、架橋劑、光安定劑、紫外線吸收劑、氧化防止劑、著色防止劑、上藍劑、油溶性染料、填充劑等各種物質。

另外，為了調整成所希望的反應速度，也可以適宜添加習知之反應觸媒。最好使用之觸媒，例如，可以使用二丁基錫月桂酸酯、二丁基錫二氯化物、二甲基錫二氯化物等錫化合物或3級胺等胺化合物等作為氨基甲酸乙酯化學反應觸媒，此等觸媒可以單獨使用或合併使用。

本發明之樹脂係利用一般澆鑄型聚合而得到的。具體而言，於使用的單體中，預先混合觸媒、紫外線吸收劑、內部脫模劑等各種添加劑而形成混合液。調整混合液之情形，可以利用以下之方法進行調整。(1)使各種添加劑溶解於異氰酸酯成分後，添加、混合硫醇成分的方法。(2)使各種添加劑溶解於硫醇成分後，添加、混合異氰酸酯成分的方法。(3)混合異氰酸酯成分與硫醇成分後，使各種



五、發明說明 (28)

添加劑添加、溶解。(4)預先使各種添加劑高濃度下溶解於異氰酸酯成分或是硫醇成分而作為母液，將此母液添加於異氰酸酯成分與硫醇成分之混合液的方法。

必要時，利用適當的方法，進行此混合液之脫氣後，注入由2片玻璃板與膠帶、或是氣墊片所構成的注模而使之進行聚合。關於注入之作業，雖然並無特別之限制，單體混合液之黏度最好為 $20 \sim 1000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 。

聚合時之聚合條件係為了使所用之單體種類、觸媒種類、其添加量、模型形狀等有極大的條件上之差異，雖然並無特別之限制，於 $-20 \sim 200^\circ\text{C}$ 左右之溫度下，進行 $1 \sim 100$ 小時之熱聚合。

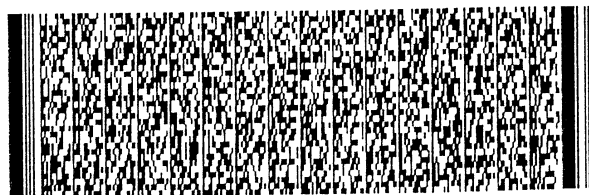
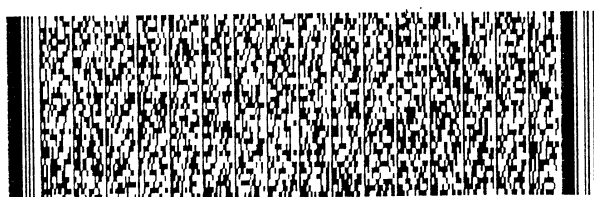
如此方式所得到的本發明之樹脂係無色透明且具有極佳的光學物性、機械物性，適合作為塑膠鏡片、稜鏡、光纖、資料記錄板、濾光板、發光二極體等光學元件材料。

再者，使用本發明之光學用樹脂的鏡片，必要的話，進行防止反射、賦予高硬度、改善耐磨性、改善耐藥品性、賦予防霧性、或是賦予流行性等改良之故，能夠實施表面研磨、防止帶電處理、硬質塗布處理、無反射塗布處理、染色處理等物理或化學之處理。通常，染色係使用使分散染料分散的熱水浴，但是為了使染色速度、染色濃度提昇，也可以使用已添加代表載體之苯甲醇的染色浴。

實施例

以下，藉由實施例，更具體地說明本發明。

進行聚合而得到的樹脂之物性評估係利用以下之方法



五、發明說明 (29)

進行的。

折射率 (ne)、Abbe's 數 (ve)：於20°C，使用 Pulfrich 折射計進行測定。

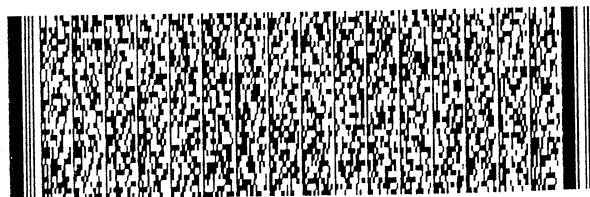
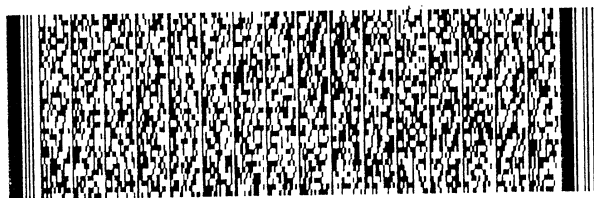
耐熱性：利用TMA穿透法（荷重50g，針尖0.5mm ϕ ，升溫速率10°C/min）測定Tg。

耐衝擊性：根據美國FDA規格，從127cm高度，使重16g之鋼球落至中心厚度1.0mm之鏡片的落球測試，鏡片無變化者標示○，鋼球貫穿鏡片者標示'，鏡片產生星型裂痕者標示△。

製造例1

裝有攪拌葉片、溫度計、Dimroth迴流冷凝器的3升圓底燒瓶中，加入117.7g (1.11mol) 之對位甲酸三甲酯、200.0g (2.49mol) 之甲二硫醇、2升甲苯以及23.6g (0.124mol) 之對位甲苯磺酸，於20°C攪拌43小時。反應溶液經數次之水洗。蒸去有機層溶劑以去除甲苯與低沸點成分之後，經3 μ m鐵氟龍濾網過濾，得到122.5g之聚硫醇化合物的混合物（以下稱為聚硫醇化合物A）。

經聚硫醇化合物A之GPC測定（管柱：日本Tosor股份公司製，「G1000HXL」7.8mm \times 300mm，洗提液：THF），觀測到三個波峰面積比18：29：53的波峰。此等3成分之中，低分子量側的2成分係藉由另種用途之液體層析儀進行分離，分析結果得知分別為三（氫硫基甲基硫）甲烷（以下稱為TMMTM）以及1,1,5,5-四（氫硫基甲基硫）-2,4-二噻戊烷（稱為TMMTDTP）。以下顯示此等二化合物之



五、發明說明 (30)

分析結果。另外，以此等二成分為基準，由GPC分析結果算出剩下之1成分之分子量，數目平均分子量為585，重量平均分子量為589。由此結果得知此成分為雙(4,4-雙(氫硫基甲基硫)-1,3-二噻丁烷)(氫硫基甲基硫)甲烷(分子量為591)。

由GPC之波峰面積比算出聚硫醇化合物A之每單位質量的氫硫基的當量數(以下稱為SHV)為10.6 meq/g。

i) TMMTM

$^1\text{H-NMR}$ δ (CDCl_3) : 2.23 (t, 3H) 、3.85 (d, 6H) 、5.57 (s, 1H)

$^{13}\text{C-NMR}$ δ (CDCl_3) : 28.1 、52.7

FT-IR : 2540 cm^{-1}

ii) TMMTDTP

$^1\text{H-NMR}$ δ (CDCl_3) : 2.22 (t, 4H) 、3.86 (d, 8H) 、4.08 (s, 2H) 、5.57 (s, 2H)

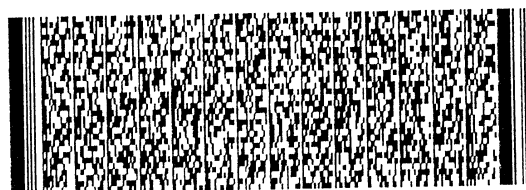
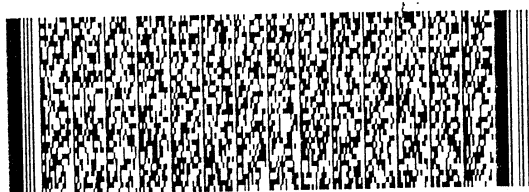
$^{13}\text{C-NMR}$ δ (CDCl_3) : 28.1 、35.65 、52.7

FT-IR : 2540 cm^{-1}

實施例1

47.2g 二甲苯二異氰酸酯中，預先加入作為觸媒之10mg 二丁基錫二氯化物、作為內部脫模劑之100mg

「ZelecUN」(商品名，Stepan公司製，酸性磷酸烷基酯)、作為紫外線吸收劑之50mg 「Biosoap 583」(商品名，日本共同藥品公司製)予以溶解而製成混合液。接著，添加製造例1得到的52.8g 聚硫醇化合物A，均勻混合



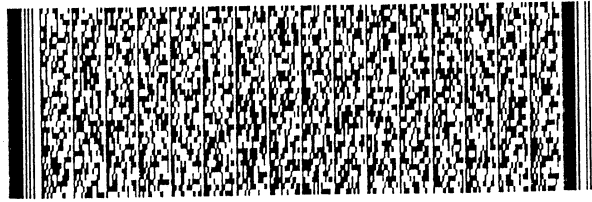
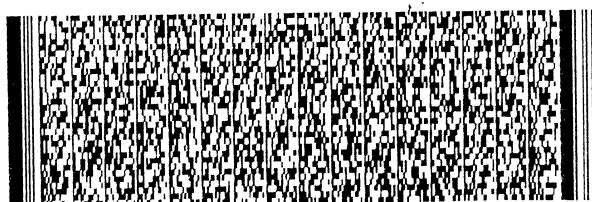
五、發明說明 (31)

後製成單體混合物。此時之單體混合物中的氫硫基與異氰酸根合基之莫耳比為 $SH/NCO = 1.12$ 。於 0.6kPa 將此單體混合物進行1小時之抽真空後，將其一部分注入鏡片注模中，從 40°C 起慢慢地升溫而加熱至 120°C ，經21小時使其硬化。冷卻後，使玻璃注模脫模而取出鏡片。得到的鏡片為無色透明的，於暗室中藉由投影機使光透過鏡片，並無模糊現象。光學物性上，折射率 (n_e) 為 1.704 、Abbe's 數 (v_e) 為 30 。Tg溫度 94.3°C ，耐熱性良好。耐衝擊性為○。

製造例2

裝有攪拌葉片、溫度計、蒸餾塔、導入氮氣用毛細管之附加無底瓶塞的2升燒瓶中，於 164.2g (1mol) 之1,1,3,3-四甲氧基丙烷中加入 488.8g (4mol) 之乙醯基氫硫基甲基硫醇以及 7.6g (0.04mol) 之對位甲苯磺酸，保持 1kPa 以下之真空度，並且一面攪拌一面加熱至 40°C 。直到停止甲醇之蒸餾為止，繼續加熱18小時左右。冷卻後，解除真空，拆下蒸餾塔並加裝冷凝器之後，加入 400ml 甲醇、 400ml 氯仿以及 200ml 之36%鹽酸，加熱至 60°C 進行醇解，生成目的化合物之1,1,3,3-四(氫硫基甲基硫)丙烷(以下稱為聚硫醇化合物B)。

加入適量之水以及氯仿使其分液，氯仿層經數次之水洗。去除溶劑並於去除氯仿以及低沸點成分之後，經 $3\ \mu\text{m}$ 鐵氟龍濾網過濾後，得到 340.0g 之聚硫醇化合物B。經聚硫醇化合物B之LC分析，檢測出聚硫醇化合物B以外之2成



五、發明說明 (32)

分 (層析圖面積比分別為 9.8%、9.8%)。藉由LC分離此等成分而予以精製，分析後，分別為4,6-雙(氫硫基甲基硫)-1,3-二噻烷、2-(2,2-雙(氫硫基甲基硫)乙基)-1,3-二丙撐硫。以下，顯示分析結果。

另外，利用LC之層析圖面積比算出聚硫醇化合物B (含有該副生成物2成分)之SHV，為10.5 meq/g。

iii) 1,1,3,3-四(氫硫基甲基硫)丙烷

$^1\text{H-NMR } \delta (\text{CDCl}_3) : 2.18 (\text{t}, 4\text{H})、2.49 (\text{t}, 2\text{H})、$
 $3.78-3.90 (\text{m}, 8\text{H})、4.64 (\text{t}, 2\text{H})$

$^{13}\text{C-NMR } \delta (\text{CDCl}_3) : 26.7、41.3、48.7$

FT-IR : 2538cm^{-1}

MS : $m/z = 356 (\text{M}^+)$

iv) 4,6-雙(氫硫基甲基硫)-1,3-二噻烷

$^1\text{H-NMR } \delta (\text{CDCl}_3) : 2.02 (\text{t}, 2\text{H})、2.56 (\text{t}, 2\text{H})、$
 $3.77-3.91 (\text{m}, 4\text{H})、3.97 (\text{s}, 2\text{H})、4.66 (\text{t}, 2\text{H})$

$^{13}\text{C-NMR } \delta (\text{CDCl}_3) : 27.1、28.8、38.1、44.6$

FT-IR : 2538cm^{-1}

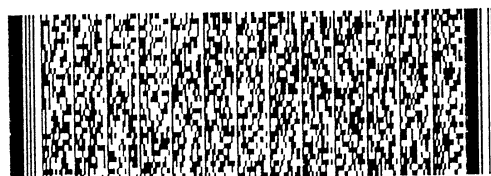
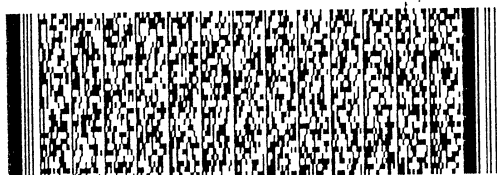
MS : $m/z = 276 (\text{M}^+)$

v) 2-(2,2-雙(氫硫基甲基硫)乙基)-1,3-二丙撐硫

$^1\text{H-NMR } \delta (\text{CDCl}_3) : 2.03 (\text{t}, 2\text{H})、2.13-2.21 (\text{m}, 1\text{H})、$
 $2.75-2.80 (\text{m}, 1\text{H})、3.79-3.84 (\text{m}, 1\text{H})、$

$3.90-3.96 (\text{m}, 3\text{H})、4.32-4.35 (\text{m}, 2\text{H})$

$^{13}\text{C-NMR } \delta (\text{CDCl}_3) : 27.2、32.3、38.9、46.2$



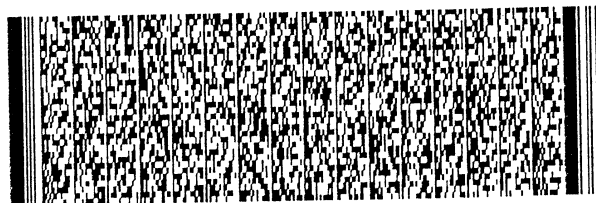
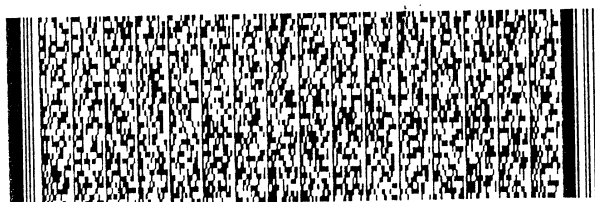
五、發明說明 (33)

FT-IR : 2538cm^{-1} MS : $m/z = 276 (M^+)$ 實施例2

45.6g 二甲苯二異氰酸酯中，預先加入作為觸媒之30mg 二苄基錫二氯化物、作為內部脫模劑之150mg 「ZelecUN」(商品名，Stepan公司製，酸性磷酸烷基酯)、作為紫外線吸收劑之50mg 「Biosoap 583」(商品名，日本共同藥品公司製)予以溶解而製成混合液。接著，添加製造例2得到的54.4g 聚硫醇化合物B，均勻混合後製成單體混合物。此時之單體混合物中的氫硫基與異氰酸根合基之莫耳比為 $\text{SH}/\text{NCO} = 1.18$ 。於0.6kPa將此單體混合物進行1小時之抽真空後，將其一部分注入鏡片注模中，從 40°C 起慢慢地升溫而加熱至 130°C ，經20小時使其硬化。冷卻後，使玻璃注模脫模而取出鏡片。得到的鏡片為無色透明的，於暗室中藉由投影機使光透過鏡片，並無模糊現象。光學物性上，折射率(ne)為1.693、Abbe's數(ν_e)為30。Tg溫度 99.5°C ，耐熱性良好。耐衝擊性為○。

製造例3

裝有攪拌葉片、溫度計、蒸餾塔、導入氮氣用毛細管之附加無底瓶塞的2升燒瓶中，於164.2g (1mol)之1,1,3,3-四甲氧基丙烷中加入488.8g (4mol)之乙醯基氫硫基甲基硫醇後，冷卻至 5°C ，再於其中加入7.6g (0.04mol)之對位甲苯磺酸，保持2.67kPa之真空度，並



五、發明說明 (34)

且一面攪拌一面加熱，經過4小時而昇溫至50℃。昇溫至50℃後，直到停止甲醇之蒸餾為止，繼續加熱5小時左右。冷卻後，解除真空，拆下蒸餾塔並加裝冷凝器之後，加入176.9g 甲醇、353.7g 甲苯以及30.4g (0.16mol) 對位甲苯磺酸，加熱至60℃進行醇解，生成目的聚硫醇化合物B。

使用適量之水，甲苯層經數次之水洗。去除溶劑並於去除甲苯以及低沸點成分之後，經1 μm 鐵氟龍濾網過濾後，得到340.0g 之聚硫醇化合物B。與製造例2同樣地，經聚硫醇化合物B之LC分析，檢測出聚硫醇化合物B以外之2成分。

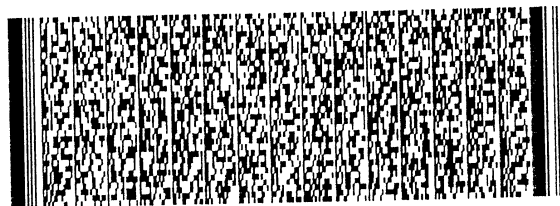
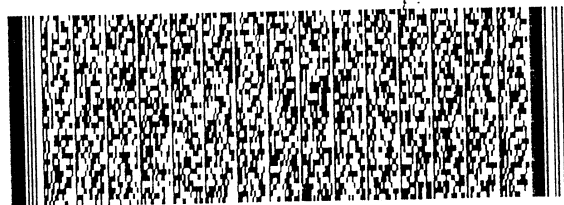
此等2成分相同於製造例2之2成分。

另外，測定聚硫醇化合物B (含有該副生成物2成分) 之SHV，為9.8 meq/g。

實施例3

44.3g 二甲苯二異氰酸酯中，預先加入作為觸媒之20mg 二丁基錫二氯化物、作為內部脫模劑之100mg

「ZelecUN」(商品名，Stepan公司製，酸性磷酸烷基酯)、作為紫外線吸收劑之50mg 「Biosoap 583」(商品名，日本共同藥品公司製) 予以溶解而製成混合液。接著，添加製造例3得到的55.7g 聚硫醇化合物B，均勻混合後製成單體混合物。此時之單體混合物中的氫硫基與異氰酸根合基之莫耳比為SH/NCO = 1.16。於0.6kPa將此單體混合物進行1小時之抽真空後，經1 μm 鐵氟龍濾網過濾，將



五、發明說明 (35)

其一部分注入鏡片注模中，從40℃起慢慢地升溫而加熱至130℃，經20小時使其硬化。冷卻後，使玻璃注模脫模而取出鏡片。得到的鏡片為無色透明的，於暗室中藉由投影機使光透過鏡片，並無模糊現象。光學物性上，折射率(ne)為1.693、Abbe's數(ve)為30。Tg溫度100.1℃，耐熱性良好。耐衝擊性為○。

製造例4

將真空度保持於4.00kPa以外，與製造例3進行同樣的操作。

測定所得到的聚硫醇化合物B之SHV，為9.5 meq/g。

實施例4

使用製造例4得到的聚硫醇化合物B以外，與實施例3進行同樣的操作。此時之單體混合物中的氫硫基與異氰酸根合基之莫耳比為SH/NCO=1.13。得到的鏡片為無色透明的，於暗室中藉由投影機使光透過鏡片，並無模糊現象。折射率(ne)為1.696、Abbe's數(ve)為30。Tg溫度100.0℃，耐熱性良好。耐衝擊性為○。

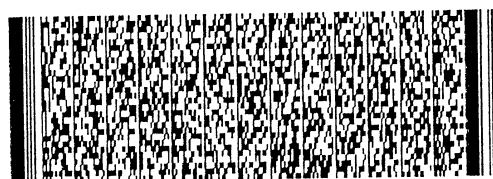
製造例5

將真空度保持於5.33kPa以外，與製造例3進行同樣的操作。

測定所得到的聚硫醇化合物B之SHV，為9.3 meq/g。

實施例5

使用製造例5得到的聚硫醇化合物B以外，與實施例3



五、發明說明 (36)

進行同樣的操作。此時之單體混合物中的氫硫基與異氰酸根合基之莫耳比為 $SH/NCO = 1.09$ 。得到的鏡片為無色透明的，於暗室中藉由投影機使光透過鏡片，並無模糊現象。折射率 (n_e) 為1.696、Abbe's 數 (v_e) 為30。Tg 溫度 $103.1^\circ C$ ，耐熱性良好。耐衝擊性為○。

比較例1

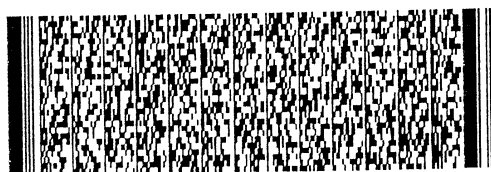
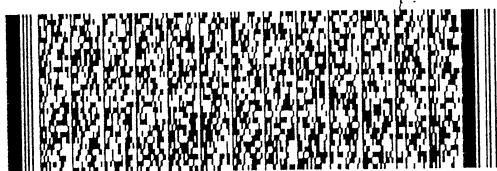
49.8g 二甲苯二異氰酸酯中，使用50.2g 聚硫醇化合物A，與實施例1進行同樣之聚合而得到鏡片。還有，單體混合物中的氫硫基與異氰酸根合基之莫耳比為 $SH/NCO = 1.01$ 。光學物性上，折射率 (n_e) 為1.700、Abbe's 數 (v_e) 為30。Tg 溫度 $96.0^\circ C$ ，耐熱性良好。耐衝擊性為○。

比較例2

24.9g 二甲苯二異氰酸酯中，使用75.1g 聚硫醇化合物A，與實施例1進行同樣之聚合，於室溫得到的樹脂為橡膠狀，無法得到耐熱性良好的樹脂。還有，單體混合物中的氫硫基與異氰酸根合基之莫耳比為 $SH/NCO = 3.004$ 。

比較例3

50.0g 二甲苯二異氰酸酯中，使用製造例2得到的50.0g 聚硫醇化合物B，與實施例2進行同樣之聚合而得到鏡片。還有，單體混合物中的氫硫基與異氰酸根合基之莫耳比為 $SH/NCO = 0.99$ 。光學物性上，折射率 (n_e) 為1.688、Abbe's 數 (v_e) 為30。Tg 溫度 $106.0^\circ C$ ，耐熱性良好。耐衝擊性為○。



五、發明說明 (37)

比較例4

24.7g 二甲苯二異氰酸酯中，使用製造例2得到的75.3g 聚硫醇化合物B，雖然與實施例2進行同樣的聚合，於室溫下得到的樹脂為橡膠狀，無法得到耐熱性良好的樹脂。還有，單體混合物中的氫硫基與異氰酸根合基之莫耳比為 $SH/NCO = 3.01$ 。

比較例5

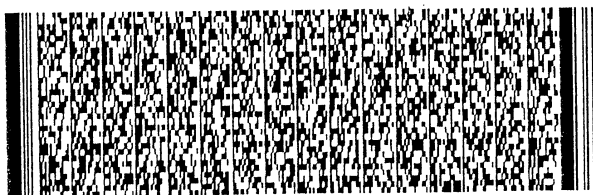
48.0g 二甲苯二異氰酸酯中，使用製造例3得到的50.0g 聚硫醇化合物B，與實施例2進行同樣之聚合而得到鏡片。還有，單體混合物中的氫硫基與異氰酸根合基之莫耳比為 $SH/NCO = 1.00$ 。光學物性上，折射率 (n_e) 為1.690、Abbe's 數 (v_e) 為30。Tg 溫度 $106.3^\circ C$ ，耐熱性良好。耐衝擊性為○。

比較例6

47.3g 二甲苯二異氰酸酯中，使用製造例4得到的52.7g 聚硫醇化合物B，與實施例3進行同樣之聚合而得到鏡片。還有，單體混合物中的氫硫基與異氰酸根合基之莫耳比為 $SH/NCO = 1.00$ 。光學物性上，折射率 (n_e) 為1.690、Abbe's 數 (v_e) 為30。Tg 溫度 $106.3^\circ C$ ，耐熱性良好。耐衝擊性為○。

比較例7

48.0g 二甲苯二異氰酸酯中，使用製造例4得到的52.0g 聚硫醇化合物B，與實施例4進行同樣之聚合而得到鏡片。還有，單體混合物中的氫硫基與異氰酸根合基之莫耳比為 $SH/NCO = 1.00$ 。光學物性上，折射率 (n_e) 為1.690、Abbe's 數 (v_e) 為30。Tg 溫度 $106.3^\circ C$ ，耐熱性良好。耐衝擊性為○。



五、發明說明 (38)

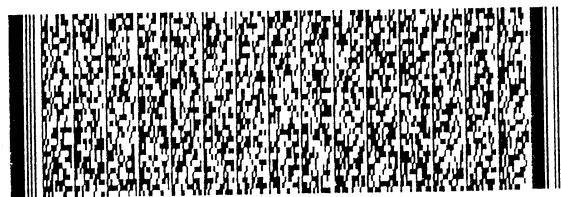
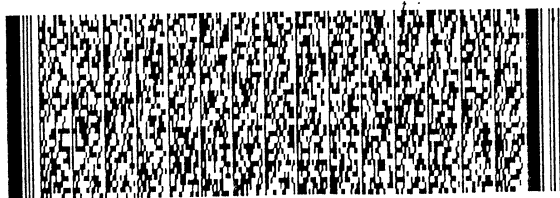
耳比為 $SH/NCO = 1.00$ 。光學物性上，折射率 (n_e) 為 1.690、Abbe's 數 (v_e) 為 30。Tg 溫度 $109.2^\circ C$ ，耐熱性良好。耐衝擊性為 ○。

比較例 8

52.0g 二甲苯二異氰酸酯中，預先加入作為觸媒之 10mg 二丁基錫二氯化物、作為內部脫模劑之 100mg 「ZelecUN」(商品名，Stepan 公司製，酸性磷酸烷基酯)、作為紫外線吸收劑之 50mg 「Biosoap 583」(商品名，日本共同藥品公司製) 予以溶解而製成混合液。接著，添加 48.0g 之 4-氫硫基甲基-1,8-二氫硫基-3,6-二噻辛烷(以下稱為聚硫醇化合物 C)，均勻混合後製成單體混合物。此時之單體混合物中的氫硫基與異氰酸根合基之莫耳比為 $SH/NCO = 1.00$ 。於 0.6kPa 將此單體混合物進行 1 小時之抽真空後，將其一部分注入鏡片注模中，從 $40^\circ C$ 起慢慢地升溫而加熱至 $120^\circ C$ ，經 20 小時使其硬化。冷卻後，使玻璃注模脫模而取出鏡片。得到的鏡片為無色透明的，於暗室中藉由投影機使光透過鏡片，並無模糊現象。光學物性上，折射率 (n_e) 為 1.660、Abbe's 數 (v_e) 為 32。Tg 溫度 $85.0^\circ C$ ，耐熱性良好。耐衝擊性為 ○。

比較例 9

48.5g 二甲苯二異氰酸酯中，使用 51.5g 聚硫醇化合物 C，與比較例 5 進行同樣之聚合而得到鏡片。還有，單體混合物中的氫硫基與異氰酸根合基之莫耳比為 $SH/NCO = 1.15$ 。得到的鏡片為無色透明的，於暗室中藉由投影機使



五、發明說明 (39)

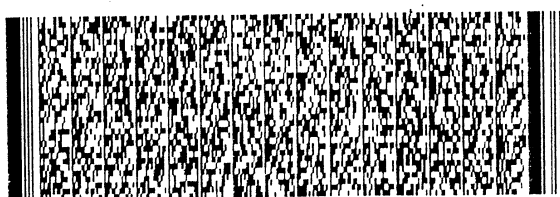
光透過鏡片，並無模糊現象。光學物性上，折射率 (n_e) 為 1.663、Abbe's 數 (v_e) 為 32。Tg 溫度 62.1°C ，耐熱性良好。耐衝擊性為 ○。

比較例 10

50.7g 二甲苯二異氰酸酯中，預先加入作為觸媒之 10mg 二丁基錫二氯化物、作為內部脫模劑之 100mg 「ZelecUN」(商品名，Stepan 公司製，酸性磷酸烷基酯)、作為紫外線吸收劑之 50mg 「Biosoap 583」(商品名，日本共同藥品公司製) 予以溶解而製成混合液。接著，添加 49.3g 之 4,8-二氫硫基甲基-1,11-二氫硫基-3,6,9-三噻十一烷(以下稱為聚硫醇化合物 D)，均勻混合後製成單體混合物。單體混合物中的氫硫基與異氰酸根合基之莫耳比為 $\text{SH}/\text{NCO} = 1.00$ 。於 0.6kPa 將此單體混合物進行 1 小時之抽真空後，將其一部分注入鏡片注模中，從 40°C 起慢慢地升溫而加熱至 120°C ，經 20 小時使其硬化。冷卻後，使玻璃注模脫模而取出鏡片。得到的鏡片為無色透明的，於暗室中藉由投影機使光透過鏡片，並無模糊現象。光學物性上，折射率 (n_e) 為 1.667、Abbe's 數 (v_e) 為 31。Tg 溫度 100.2°C ，耐熱性良好。耐衝擊性為 ○。

比較例 11

46.1g 二甲苯二異氰酸酯中，使用 53.9g 聚硫醇化合物 D，與比較例 7 進行同樣之聚合而得到鏡片。還有，單體混合物中的氫硫基與異氰酸根合基之莫耳比為 $\text{SH}/\text{NCO} = 1.20$ 。得到的鏡片為無色透明的，於暗室中藉由投影機使

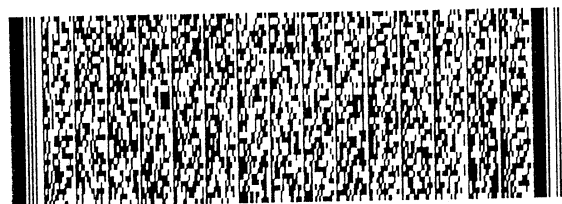
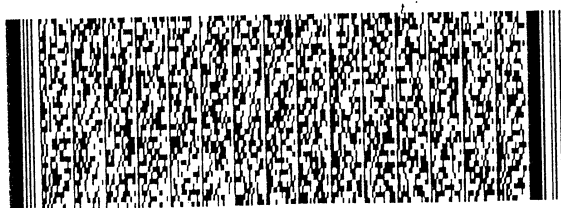


五、發明說明 (40)

光透過鏡片，並無模糊現象。光學物性上，折射率 (n_e) 為 1.670、Abbe's 數 (v_e) 為 32。Tg 溫度 82.1°C，耐熱性良好。耐衝擊性為 ○。

將以上之結果整理於表 1。表中之 Δn_e 、 ΔT_g 表示於單體混合物中的氫硫基與異氰酸根合基之莫耳比 (SH/NCO) 大於 1.01 之情形以及 1.0 以下之情形所分別得到的樹脂之折射率 (n_e)、耐熱性 (Tg) 之差值。因而， $\Delta n_e / \Delta T_g$ 之值越大，表示可以抑制耐熱性之降低以及高折射率化。相較於使用習知之聚硫醇的比較例，由含有本發明之聚硫醇的聚合性組成物所得到的樹脂之 $\Delta n_e / \Delta T_g$ 較大，亦即，除了大幅提高折射率之外，耐熱性之降低也減小，另外，也能維持耐衝擊性。但是，於比較例 5、6、7、8，一旦聚合性組成物中之氫硫基與異氰酸根合基之莫耳比超過 1.0，耐熱性將顯著地降低。

還有，針對樹脂之耐熱性，一般泛用的代表例為硫代氨基甲酸乙酯系光學樹脂。由於顯示於比較例 5 之樹脂的耐熱性為 85.0°C，若有更高於此溫度之耐熱性，實用性便能充分滿足。因而，實施例的樹脂之耐熱性，雖然已滿足充分實用之範圍，但是，比較例 6 以及 8 之樹脂的耐熱性則尚嫌不足。還有，如比較例 2、4 所示，氫硫基與異氰酸根合基之比超過 3.0 之情形，將成為橡膠狀之樹脂，無法得到耐熱性良好之樹脂。以上之實施例係針對具有異氰酸根合基之化合物進行說明，但是使用具有異硫氰酸根合基之化合物，也可以得到同樣的結果。



五、發明說明 (41)

表 1

硫醇		SH/NCO 莫耳比	折射率 ne	耐熱性 °C	耐衝擊性	$\Delta ne/Tg$ ($\times 10^{-3}$)
聚硫醇	實施例 1	1.12	1.704	94.3	○	2.11
化合物 A	比較例 1	1.00	1.700	96.2	○	
聚硫醇	實施例 2	1.18	1.693	99.5	○	0.77
化合物 B	比較例 3	0.99	1.688	106.0	○	
聚硫醇	實施例 3	1.16	1.695	100.1	○	0.85
化合物 B	比較例 5	1.00	1.690	106.0	○	
聚硫醇	實施例 4	1.13	1.696	100.0	○	0.95
化合物 B	比較例 6	1.00	1.690	106.3	○	
聚硫醇	實施例 5	1.09	1.696	103.1	○	0.98
化合物 B	比較例 7	1.00	1.690	109.2	○	
聚硫醇	比較例 9	1.15	1.663	62.1	○	0.13
化合物 C	比較例 8	1.00	1.660	85.0	○	
聚硫醇	比較例 11	1.20	1.670	82.1	○	0.17
化合物 D	比較例 10	1.00	1.667	100.1	○	

產業上之利用可能性

根據本發明，可以維持耐熱性、耐衝擊性，也容易進行樹脂之高折射率化。



圖式簡單說明

無



四、中文發明摘要 (發明名稱：硫代氨基甲酸乙酯系光學材料)

本發明提供了一種可獲得極佳之透明性、色澤、耐熱性、耐衝擊性等諸物性之高折射率樹脂的方法。

本發明亦提供一種高折射率樹脂用聚合性組成物，包含：具有二硫縮醛、二酮縮硫醇、對位三硫甲酸酯或對位四硫碳酸酯骨架，並具有2個以上氫硫基的聚硫醇化合物，與具有2個以上異(硫)氰酸根合基的化合物；其特徵為：氫硫基與異(硫)氰酸根合基之莫耳比大於1.0、小於3.0；使此組成物硬化而得到樹脂的製造方法；使此組成物硬化而得到的樹脂；由此樹脂所形成的光學元件；以及由光學元件所形成的眼鏡鏡片。

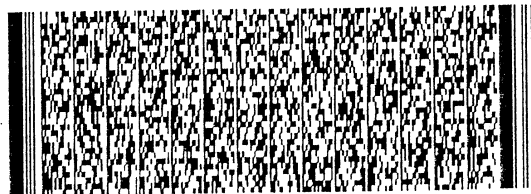
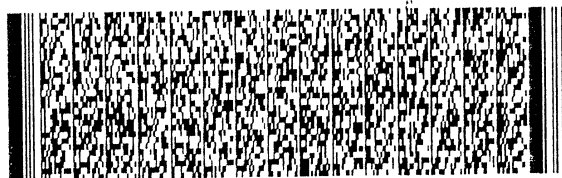
五、(一) 本案代表圖為：無代表圖

(二) 本案代表圖之元件代表符號簡單說明：無

六、英文發明摘要 (發明名稱：OPTICAL MATERIAL USING THIOURETHANE)

Provided is a method for forming a resin with a high refractive index, which has excellent physical properties such as the transparency, color tone, thermal resistance and shock resistance.

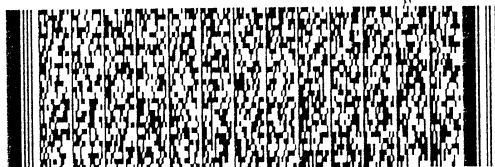
The invention provides a composition including a polythiol compound having a skeleton of dithioacetal, dithioacetal, ortho-trithioformate



四、中文發明摘要 (發明名稱：硫代氨基甲酸乙酯系光學材料)

六、英文發明摘要 (發明名稱：OPTICAL MATERIAL USING THIOURETHANE)

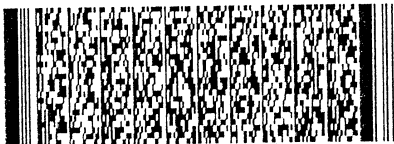
ester or ortho-tetrathiocarbonate ester, and having two or more mercapto groups, and a compound having two or more iso(thio)cyanato group, wherein a mole ratio of the mercapto group to the iso(thio)cyanato group is larger than 1.0 and lower than 3.0. The composition is a polymer composition used in a resin with a high refractive index. The invention also discloses a method for



四、中文發明摘要 (發明名稱：硫代氨基甲酸乙酯系光學材料)

六、英文發明摘要 (發明名稱：OPTICAL MATERIAL USING THIOURETHANE)

forming the resin, by hardening the composition, and the resin thus formed, and an optical element formed by the resin and a lens formed by the optical element.



公告本號
六、申請專利範圍

92109190

92年 11月 15日 修正
補充

修正

附件：(二)無審議

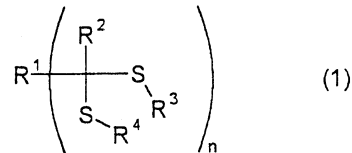
1. 一種高折射率樹脂用聚合性組成物，包含：具有二硫縮醛、二酮縮硫醇、對位三硫甲酸酯或對位四硫碳酸酯骨架，並且具有2個以上氫硫基的聚硫醇化合物，與具有2個以上異（硫）氰酸根合基的化合物；以及

其特徵為：氫硫基與異（硫）氰酸根合基之莫耳比大於1.01、小於等於2。

2. 如申請專利範圍第1項之聚合性組成物，其中，聚硫醇化合物具有氫硫基甲基硫基。

3. 如申請專利範圍第1或2項之聚合性組成物，其中，包含具有一般式(1)所示之二硫縮醛或二酮縮硫醇骨架的聚硫醇化合物；

一般式(1)



(其中， R^1 表示 n 價之脂肪族殘基、雜環殘基、芳香族殘基， R^2 表示氫原子或1價之脂肪族殘基、雜環殘基、芳香族殘基， R^3 、 R^4 表示分別獨立的1價之脂肪族殘基、雜環殘基、芳香族殘基， R^3 與 R^4 也可以經由鍵結而形成環， n 為2以上之情形，也可以與不同的括弧內之 R^3 或 R^4 經由鍵結而形成環；但是， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 之中的1個至4個係具有1個以上之氫硫基，並且設定 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 分別具有 m_1 、 m_2 、



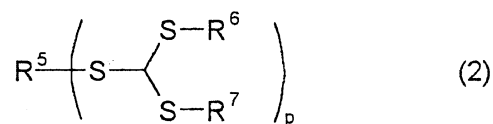
六、申請專利範圍

m_3 、 m_4 個數目的氫硫基時， $6 \geq m_1 + (m_2 + m_3 + m_4) \times n \geq 2$ ； n 表示 1 以上之整數）。

4. 如申請專利範圍第 3 項之聚合性組成物，其中，一般式 (1) 的 R^2 為氫原子。

5. 如申請專利範圍第 4 項之聚合性組成物，其中，具有二硫縮醛骨架的聚硫醇化合物為由 1, 1, 3, 3-四（氫硫基甲基硫）丙烷、1, 1, 2, 2-四（氫硫基甲基硫）乙烷、4, 6-雙（氫硫基甲基硫）-1, 3-二噻烷、2-（2, 2-雙（氫硫基甲基硫）乙基）-1, 3-二丙撐硫之中所選出的一種以上之聚硫醇化合物。

6. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之聚合性組成物，其中，包含具有一般式 (2) 所示之對位四硫碳酸酯骨架的聚硫醇化合物；
一般式 (2)



（其中， R^5 表示 p 價之脂肪族殘基、雜環殘基、芳香族殘基， R^6 、 R^7 表示分別獨立的 1 價之脂肪族殘基、雜環殘基、芳香族殘基， R^6 與 R^7 也可以經由鍵結而形成環；但



六、申請專利範圍

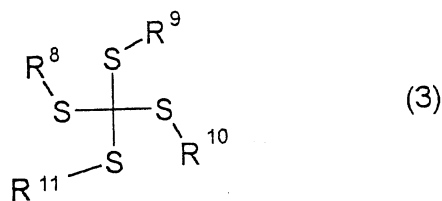
是， R^5 、 R^6 、 R^7 之中的1個至3個係具有1個以上之氫硫基，並且設定 R^5 、 R^6 、 R^7 分別具有 m_5 、 m_6 、 m_7 個數目的氫硫基時， $6 \geq m_5 + (m_6 + m_7) \times p \geq 2$ ； p 表示1以上之整數）。

7. 如申請專利範圍第6項之聚合性組成物，其中，一般式(2)中的 R^6 、 R^7 為氫硫基甲基。

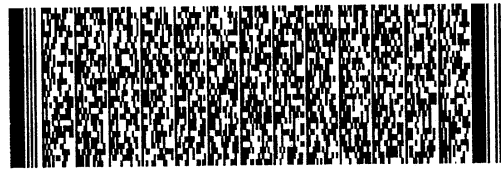
8. 如申請專利範圍第7項之聚合性組成物，其中，一般式(2)所示的聚硫醇化合物為由三(氫硫基甲基硫)甲烷、1,1,5,5-四(氫硫基甲基硫)-2,4-二噻戊烷、雙(4,4-雙(氫硫基甲基硫)-1,3-二噻丁基)(氫硫基甲基硫)甲烷之中所選出的一種以上之聚硫醇化合物。

9. 如申請專利範圍第1或2項之聚合性組成物，其中，包含具有一般式(3)所示之對位四硫碳酸酯骨架的聚硫醇化合物；

一般式(3)



(其中， R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 表示分別獨立的脂肪族殘基、雜環殘基、芳香族殘基，也可以分別與其他之1個官能基經由鍵結而形成環；但是， R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 之中的1個



六、申請專利範圍

至4個，具有1個以上之氫硫基，並且設定 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 分別具有 m_8 、 m_9 、 m_{10} 、 m_{11} 個數目的氫硫基時， $6 \geq m_8 + m_9 + m_{10} + m_{11} \geq 2$)。

10. 一種高折射率樹脂的製造方法，包含下述步驟：

在申請專利範圍第1至9項中任一項所述之聚合性組成物中，加入聚合性觸媒、內部脫模劑、樹脂改質劑，並於 $-20 \sim 200^\circ\text{C}$ 下加熱使其硬化，而得到該高折射率樹脂。

11. 一種高折射率樹脂，藉由使申請專利範圍第1至9項中任一項之聚合性組成物硬化而得到。

12. 如申請專利範圍第11項之高折射率樹脂，其使用於一光學元件中。

13. 如申請專利範圍第12項之高折射率樹脂，其使用於由光學元件所構成之一鏡片中。

