



(21)申請案號：108122277

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 06 月 26 日

(51)Int. Cl. : **C07D409/14 (2006.01)**
C08G75/08 (2006.01)
G02B3/00 (2006.01)

C07D331/02 (2006.01)
G02B1/04 (2006.01)

(30)優先權：2018/07/24 日本

2018-138712

(71)申請人：日商三菱瓦斯化學股份有限公司(日本)MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC. (JP)

日本

(72)發明人：竹村紘平 TAKEMURA, KOUHEI (JP)；今川陽介 IMAGAWA, YOUSUKE (JP)；堀越裕 HORIKOSHI, HIROSHI (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

CN 103703044A

審查人員：王宗偉

申請專利範圍項數：14 項 圖式數：0 共 35 頁

(54)名稱

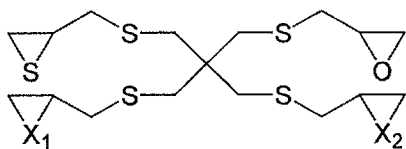
環硫化合物及光學材料用組成物

(57)摘要

提供一種可得到光學材料之光學材料用組成物，該光學材料可提升產生聚合效果時之良好離型性、剝離防止性、透明性、程度低的紋路中之至少一種。

其係包含下述式(1)所表示的化合物，以及式(1)所表示的化合物與下述式(2)所表示的化合物之光學材料用組成物。

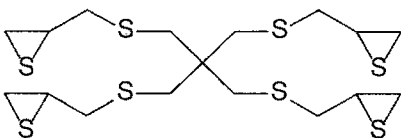
【化1】



(1)

(惟，X₁、X₂ 表示 O 或 S，X₁ 及 X₂ 為 O，或 X₁ 為 O、X₂ 為 S)。

【化2】



(2)



I799606

【發明摘要】

公告本

【中文發明名稱】

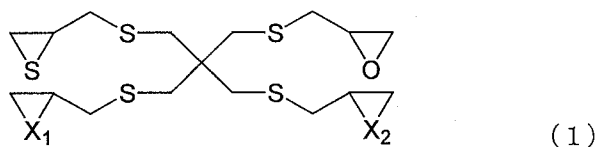
環硫化合物及光學材料用組成物

【中文】

提供一種可得到光學材料之光學材料用組成物，該光學材料可提升產生聚合效果時之良好離型性、剝離防止性、透明性、程度低的紋路中之至少一種。

其係包含下述式(1)所表示的化合物，以及式(1)所表示的化合物與下述式(2)所表示的化合物之光學材料用組成物。

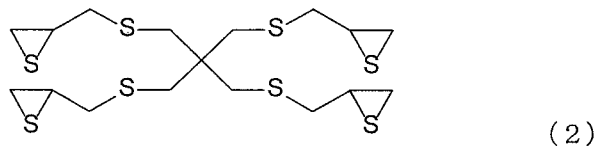
【化1】



(惟， X_1 、 X_2 表示O或S，

X_1 及 X_2 為O，或 X_1 為O、 X_2 為S)。

【化2】



【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

環硫化合物及光學材料用組成物

【技術領域】

【0001】本發明係有關於環硫化合物，其適合使用於塑膠透鏡、稜鏡、光纖、資訊記錄盤、濾光片(filter)等光學材料，其中尤其適合使用於塑膠透鏡。

【先前技術】

【0002】塑膠透鏡係輕量且富有韌性，染色亦容易。塑膠透鏡所特別要求的性能為低比重、高透明性及低黃色度，且為作為光學性能之高折射率及高阿貝數、高耐熱性、高強度等。高折射率使透鏡的薄壁化成為可能，高阿貝數則減低透鏡的色差(chromatic aberration)。

近年，以高折射率與高阿貝數作為目的，而報導有許多含有硫原子的有機化合物。其中，已知含有硫原子的聚環硫化合物之折射率與阿貝數的平衡性良好(專利文獻1~3)。又，由於聚環硫化合物可與各種化合物進行反應，為了提升物性而提案有與各種化合物之組成物。(專利文獻4~10)。

然而，從環硫化合物生產之塑膠透鏡中，由於離型性差而於脫型時透鏡缺損，因為反應無法均勻化，而亦存在於聚合中自鑄模(mold)剝離而無法得到所需要的表面精度

的情況，及無法充分地達成重視設計性之眼鏡透鏡的要求特性之情況。又，包含環硫化合物的組成物，由於聚合硬化時之透明性、紋路等惡化，而尋求該等之改良。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0003】

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09-071580號公報

專利文獻3：日本特開平09-255781號公報

專利文獻4：日本特開平10-298287號公報

專利文獻5：日本特開2001-002783號公報

專利文獻6：日本特開2001-131257號公報

專利文獻7：日本特開2002-122701號公報

專利文獻8：國際公開WO2014/38654號公報

專利文獻9：國際公開WO2015/98718號公報

專利文獻10：國際公開WO2017/098798號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0004】 在如此狀況下，尋求可提升產生聚合效果時的良好離型性、剝離防止性、透明性、程度低的紋路中之至少一種之光學材料。

本發明之一態樣中，其目的在於：提供可得到抑制聚合硬化時，於高度數的凸透鏡中脫模時透鏡缺損而離型不

良，或於高度數的凹透鏡中自鑄模剝離而無法得到所需要的表面精度而剝離不良所導致之良品率降低，並且透明性高，紋路的程度低等品質優異之光學材料之環硫化合物，及光學材料用組成物。

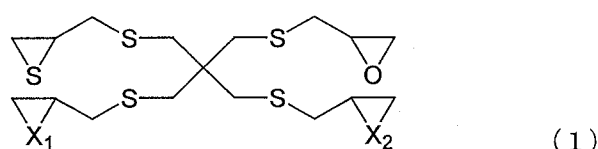
[用以解決課題之手段]

【0005】本發明者等人鑑於上述狀況而反覆努力研究的結果，藉由特定的環硫化合物，以及包含其之光學材料用組成物而解決本課題，遂完成本發明。

【0006】例如，本發明係如下所述。

[1] 一種下述式(1)所表示的環硫化合物。

【化1】



(惟， X_1 、 X_2 表示O或S，

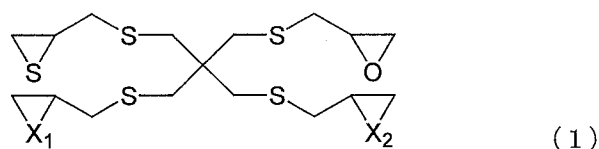
X_1 及 X_2 為O，或 X_1 為O、 X_2 為S)。

[2] 一種光學材料用組成物，其係包含下述式(1)所表示的環硫化合物與下述式(2)所表示的環硫化合物，

前述式(1)所表示的環硫化合物的含量為0.001~5.0

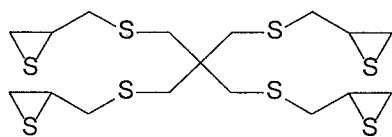
質量%；

【化2】



(惟， X_1 、 X_2 表示O或S)

【化3】



(2)。

[3] 如[2]之光學材料用組成物，其中，式(2)所表示的環硫化合物之含量為40~99.999質量%。

[4] 如[2]或[3]之光學材料用組成物，其中，於前述光學材料用組成物所含有之前述式(1)所表示的環硫化合物中，前述式(1)中之 X_1 及 X_2 為O之環硫化合物(B1)及前述式(1)中之 X_1 為O、 X_2 為S之環硫化合物(B2)的合計之比例為50質量%以上。

[5] 如[2]~[4]中任一項之光學材料用組成物，其進而包含1,2,3,5,6-五硫雜環庚烷(1,2,3,5,6-pentathiepane)。

【0007】[6] 如[2]~[5]中任一項之光學材料用組成物，其進而包含聚硫醇。

[7] 如[2]~[6]中任一項之光學材料用組成物，其進而包含硫。

[8] 一種光學材料之製造方法，其係包含於如[2]~[7]中任一項之光學材料用組成物中，添加相對於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，予以聚合硬化。

[9] 一種光學材料，其係以如[8]之製造方法所得。

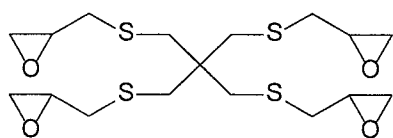
[10] 一種光學透鏡，其係由如[9]之光學材料所構成。

【0008】[11] 一種製造如[2]之光學材料用組成物之

方法，其包含

使下述式(3)所表示的環氧化合物與硫脲反應，並依需要添加式(2)所表示的環硫化合物，而得到式(1)所表示的環硫化合物與式(2)所表示的環硫化合物之混合物之步驟；

【化4】

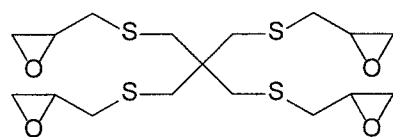


(3)。

[12] 一種製造如[5]之光學材料用組成物之方法，其包含

使下述式(3)所表示的環氧化合物與硫脲反應，並依需要添加式(2)所表示的環硫化合物，而得到式(1)所表示的環硫化合物與式(2)所表示的環硫化合物之混合物之步驟，及將前述混合物與1,2,3,5,6-五硫雜環庚烷進行混合之步驟；

【化5】



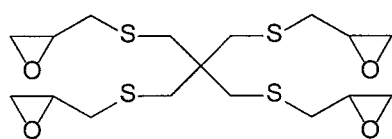
(3)。

[13] 一種製造如[6]之光學材料用組成物之方法，其包含

使下述式(3)所表示的環氧化合物與硫脲反應，並依需要添加式(2)所表示的環硫化合物，而得到式(1)所表示的環硫化合物與式(2)所表示的環硫化合物之混合物之步驟，及將前述混合物與1,2,3,5,6-五硫雜環庚烷與聚硫醇進

行混合之步驟；

【化6】

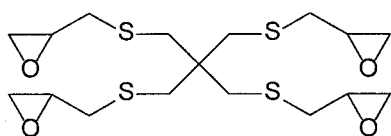


(3)。

【14】一種製造如[7]之光學材料用組成物之方法，其包含

使下述式(3)所表示的環氧化合物與硫脲反應，並依需要添加式(2)所表示的環硫化合物，而得到式(1)所表示的環硫化合物與式(2)所表示的環硫化合物之混合物之步驟，及將前述混合物、1,2,3,5,6-五硫雜環庚烷、聚硫醇及硫進行混合之步驟；

【化7】

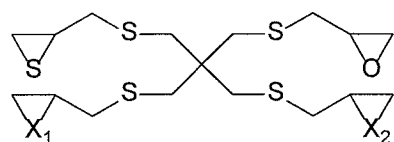


(3)。

【0009】本發明其他的態樣係如下所述。

【1a】下述式(1)所表示的環硫化合物。

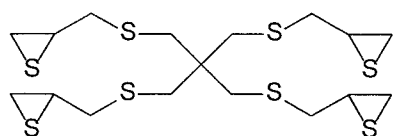
【化8】



(1)

(惟， X_1 、 X_2 表示O或S)。

【化9】

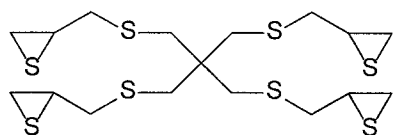


(2)

【2a】一種光學材料用組成物，其係包含如[1a]之式

(1)所表示的環硫化合物與下述式(2)所表示的環硫化合物，

【化10】



(2)。

[3a] 如[2a]之光學材料用組成物，其中，如[1a]之式(1)所表示的環硫化合物之含量為0.001~5.0質量%。

[4a] 如[2a]或[3a]之光學材料用組成物，其中，式(2)所表示之化合物之含量為40~99.999質量%。

[5a] 如[2a]~[4a]中任一項之光學材料用組成物，其進而包含1,2,3,5,6-五硫雜環庚烷。

【0010】 [6a] 如[2a]~[5a]中任一項之光學材料用組成物，其進而包含聚硫醇。

[7a] 如[4a]~[6a]中任一項之光學材料用組成物，其進而包含硫。

[8a] 一種光學材料之製造方法，其係於如[2a]~[7a]中任一項之光學材料用組成物中，添加相對於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，予以聚合硬化。

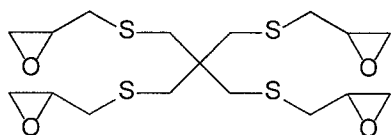
[9a] 一種光學材料，其係以如[8a]之製造方法所得。

[10a] 一種光學透鏡，其係由如[9a]之光學材料所構成。

【0011】 [11a] 一種光學材料用組成物之製造方法，其係製造如[2a]之光學材料用組成物之方法，其具有：使

下述式(3)所表示的環氧化合物與硫脲反應，而得到式(1)所表示的環硫化合物與式(2)所表示的環硫化合物之混合物之步驟；

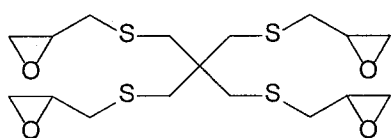
【化1 1】



(3)。

[12a] 一種光學材料用組成物之製造方法，其係製造如[5a]之光學材料用組成物之方法，其具有：使下述式(3)所表示的環氧化合物與硫脲反應，而得到式(1)所表示的環硫化合物與式(2)所表示的環硫化合物之混合物之步驟，及混合1,2,3,5,6-五硫雜環庚烷之步驟；

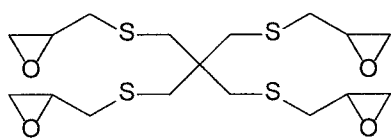
【化1 2】



(3)。

[13a] 一種光學材料用組成物之製造方法，其係製造如[6a]之光學材料用組成物之方法，其具有：使下述式(3)所表示的環氧化合物與硫脲反應，而得到式(1)所表示的環硫化合物與式(2)所表示的環硫化合物之混合物之步驟，及混合1,2,3,5,6-五硫雜環庚烷與聚硫醇之步驟；

【化1 3】

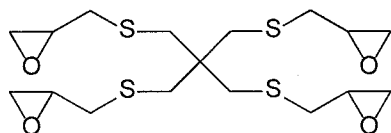


(3)。

[14a] 一種光學材料用組成物之製造方法，其係製造如[7a]之光學材料用組成物之方法，其具有：使下述式(3)

所表示的環氧化合物與硫脲反應，而得到式(1)所表示的環硫化合物與式(2)所表示的環硫化合物之混合物之步驟，及混合1,2,3,5,6-五硫雜環庚烷、聚硫醇及硫之步驟；

【化14】



(3)

[發明的效果]

【0012】藉由本發明，能夠提供可提升產生聚合效果時之良好離型性、剝離防止性、透明性、程度低的紋路中之至少一種的光學材料。

依據本發明之一形態，能夠成為可得到抑制於高度數的凸透鏡中脫模時透鏡缺損而離型不良，或於高度數的凹透鏡中自鑄模剝離而無法得到所需要的表面精度之剝離不良所導致的良品率降低，並且透明性及紋路等品質優異之光學材料之光學材料用組成物。

【實施方式】

【0013】以下，示出實施形態及例示物等詳細地說明本發明，但本發明不受以下所示之實施形態及例示物等之限定，在不脫離本發明的主旨的範圍內可實施任意的變更。再者，本說明書中記載之全部文獻及刊物，不論其目的藉由參照將其整體併入本說明書中。

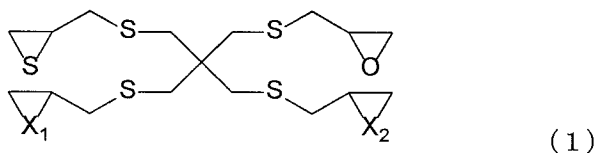
【0014】本發明之一形態係有關於下述式(1)所表示

的環硫化合物(以下，亦僅稱為「環硫化合物(1)」)。

又，本發明其他的一形態係有關於包含下述式(1)所表示的環硫化合物與下述式(2)所表示的環硫化合物(以下，亦僅稱為「環硫化合物(2)」)之光學材料用組成物，及進一步依需要包含可與下述式(2)所表示的化合物聚合之化合物等(例如，後述之(c)化合物、(d)化合物、硫等)之光學材料用組成物。

【0015】

【化15】



式(1)中， X_1 、 X_2 表示O(氧原子)或S(硫原子)。

【0016】 在特定的實施形態中，環硫化合物(1)為於式(1)中 X_1 及 X_2 為O(即， $X_1=X_2=O$)，或者 X_1 為O、 X_2 為S(即， $X_1=O$ 且 $X_2=S$)。

在一實施形態中，式(1)中的 X_1 及 X_2 為O(即， $X_1=X_2=O$)。

藉由含有環氧環而抑制聚合反應急速進行，藉此傾向於得到透明性優異、紋路減低之聚合體。

【0017】 在一實施形態中，環硫化合物(1)為 $X_1=X_2=O$ 、 $X_1=O$ 且 $X_2=S$ ，及 $X_1=X_2=S$ 的化合物之混合物，就算其比例為任意亦無妨。

在一實施形態中，環硫化合物(1)包含式(1)中 $X_1=X_2=O$ 之化合物(以下，亦稱為「環硫化合物(B1)」)，及式(1)中 $X_1=O$ 且 $X_2=S$ 之化合物(以下，亦稱為「環硫化合物(B2)」)

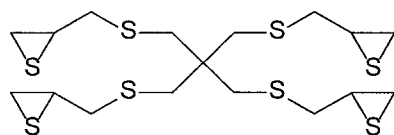
中之至少一種，並且依需要包含式(1)中的 $X_1=X_2=S$ 之化合物(以下，亦稱為「環硫化合物(B3)」)。在一實施形態中，環硫化合物(1)包含環硫化合物(B1)及環硫化合物(B2)。在一實施形態中，環硫化合物(1)包含環硫化合物(B1)、環硫化合物(B2)及環硫化合物(B3)。

【0018】環硫化合物(1)為環硫化合物(B1)、環硫化合物(B2)，及/或環硫化合物(B3)的混合物時，其比例並未特別限定。在一實施形態中，環硫化合物(1)相對於環硫化合物的全質量(100質量%)，包含：1~99質量%(較佳為5~95質量%，更佳為10~99質量%)的環硫化合物(B1)、1~99質量%(較佳為5~95質量%，更佳為10~90質量%)的環硫化合物(B2)，及0~95質量%(較佳為5~95質量%，更佳為10~90質量%)的環硫化合物(B3)。

又，環硫化合物(1)中所包含的環氧環之比例(相對於環氧環與環硫環之合計個數之環氧環的個數之比例)較佳為50%以上，更佳為51%以上，進而佳為52%以上。

【0019】

【化16】



(2)

【0020】本發明之一實施形態為包含式(1)所表示的環硫化合物與式(2)所表示的環硫化合物之光學材料用組成物，光學材料用組成物中的前述式(1)所表示的化合物(環硫化合物(1))的比例(含量)係相對於光學材料用組成物

的總量(100質量%)較佳為0.001~5.0質量%，更佳為0.005~3.0質量%，特佳為0.01~1.0質量%。若式(1)所表示的化合物少於0.001質量%，則存在無法得到充分的效果(高透明性、紋路低減)的情況，若超過5.0質量%，則存在離型性惡化的情況。又，本發明之一實施形態之光學材料用組成物中的前述式(2)所表示的化合物(環硫化合物(2))的比例(含量)係相對於光學材料用組成物的總量(100質量%)較佳為40~99.999質量%，更佳為50~99.995質量%，特佳為60~99.99質量%。若為40質量%以上，則環硫化合物傾向於得到優異之光學特性。

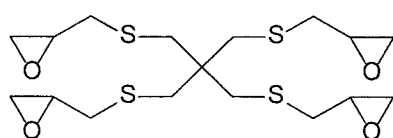
藉由混合環硫化合物(1)與環硫化合物(2)而得到上述般的優異效果(例如，透明性、程度低的紋路、剝離防止性、離型性)的理由雖無定論，但推測是用以使聚合反應穩定地進行。

【0021】於較佳的一實施形態，前述光學材料用組成物所包含之前述式(1)所表示的環硫化合物(1)中，前述式(1)中 X_1 及 X_2 為O之環硫化合物(B1)及前述式(1)中 X_1 為O且 X_2 為S之環硫化合物(B2)的合計的比例為50質量%以上(更佳為60質量%以上，進而佳為70質量%以上)。於一實施形態，前述光學材料用組成物所包含的前述式(1)所表示的環硫化合物中，前述式(1)中 X_1 及 X_2 為O之環硫化合物(B1)的比例為10質量%以上(更佳為25質量%以上，進而佳為40質量%以上)。

【0022】以下，針對上述式(1)所表示的化合物及式

(2)所表示的化合物的製造方法進行說明，但並不特別限定製造方法。式(1)及式(2)所表示的化合物係能夠使下述式(3)所表示的環氧化合物與硫脲反應而得。

【化17】



(3)

另外，使式(3)所表示的環氧化合物與硫脲進行反應而得到式(1)所表示的化合物時，在途中中斷反應為效率良好地得到式(1)所表示的化合物與式(2)所表示的化合物的混合物之手法。具體而言，在可溶解硫脲的極性有機溶劑、與可溶解式(3)所表示的環氧化合物的非極性有機溶劑之混合溶劑中，於酸或酸酐、或者銨鹽的存在下進行反應，並在反應完結前使其終止。

【0023】即，一實施形態之光學材料用組成物的製造方法包含：使上述式(3)所表示的環氧化合物與硫脲進行反應，並依需要添加式(2)所表示的環硫化合物，而得到式(1)所表示的環硫化合物與式(2)所表示的環硫化合物之混合物之步驟。

【0024】再者，在使用環氧環的含有率高之環硫化合物(1)構成光學材料用組成物的情況下(例如，以高含有率包含上述環硫化合物(B1)及上述環硫化合物(B2)(例如，B1與B2的合計為50質量%以上)的情況下)，通常，使上述式(3)所表示的環氧化合物與硫脲進行反應，得到式(1)所表示的環硫化合物後，有添加式(2)所表示的環硫化合物

(2)的需要。

即，一實施形態之光學材料用組成物的製造方法包含：使上述式(3)所表示的環氧化合物與硫脲進行反應而得到式(1)所表示的環硫化合物，並添加式(2)所表示的環硫化合物，而得到式(1)所表示的環硫化合物與式(2)所表示的環硫化合物之混合物之步驟。

式(2)所表示的環硫化合物可使用藉由使式(3)的化合物與硫脲完全反應而合成者。

【0025】藉由前述反應而得到式(1)所表示的化合物、式(2)所表示的化合物之化合物的方法中，硫脲使用對應於式(3)所表示的環氧化合物的環氧之莫耳數，亦即理論量，但若重視反應速度、純度，則使用理論量~理論量的2.5倍莫耳。較佳為理論量的1.3倍莫耳~理論量的2.4倍莫耳，更佳為理論量的1.5倍莫耳~理論量的2.3倍莫耳。

【0026】可溶解硫脲的極性有機溶劑例舉有甲醇、乙醇等醇類、二乙醚、四氫呋喃、二噁烷等醚類、甲基賽路蘇、乙基賽路蘇、丁基賽路蘇等羥基醚類，但較佳為醇類，最佳為甲醇。可溶解式(3)所表示的環氧化合物的非極性有機溶劑例舉有戊烷、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，但較佳為芳香族烴，最佳為甲苯。溶劑比係使用極性有機溶劑/非極性有機溶劑=0.1~10.0的體積比，但較佳為使用極性有機溶劑/非極性有機溶劑=0.2~5.0的體積比。在體積比未滿0.1的情況下，硫脲變得無法充分溶解並且無

法充分地進行反應，若超過 10.0，則存在聚合物的生成變顯著的情況。

【0027】反應溫度係於 10°C ~30°C 實施。未滿 10°C 時，不止反應速度低下，並且硫脲變得無法充分溶解且無法充分地進行反應，超過 30°C 時，聚合物的生成變顯著。

【0028】作為所使用之酸或酸酐的具體例，例舉有硝酸、鹽酸、過氯酸、次氯酸、二氧化氯、氫氟酸、硫酸、發煙硫酸、硫醯氯(sulfonyl chloride)、硼酸、砷酸、亞砷酸、焦砷酸(pyroarsenic acid)、磷酸、亞磷酸、次磷酸(phosphinic acid)、氧氯化磷、氧溴化磷(phosphorus oxybromide)、硫化磷、三氯化磷、三溴化磷、五氯化磷、氫氰酸、鉻酸、硝酸酐、硫酸酐、氧化硼、五氧化砷酸、五氧化磷、鉻酸酐、氧化矽凝膠、矽鋁氧化物、氯化鋁、氯化鋅等無機的酸性化合物、甲酸、乙酸、過乙酸、硫乙酸、草酸、酒石酸、丙酸、丁酸、丁二酸、戊酸、己酸、辛酸、環烷酸、巯基丙酸甲酯、丙二酸、戊二酸、己二酸、環己烷甲酸(cyclohexanecarboxylic acid)、硫二丙酸、二硫二丙酸乙酸、馬來酸、苯甲酸、苯乙酸、o-甲基苯甲酸、m-甲基苯甲酸、p-甲基苯甲酸、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、二苯羥乙酸(benzilic acid)、 α -萘甲酸(α -naphthalenecarboxylic acid)、 β -萘甲酸、乙酸酐、丙酸酐、丁酸酐、丁二酸酐、馬來酸酐、苯甲酸酐、鄰苯二甲酸酐、均苯四甲酸酐、偏苯三酸

酞、三氟乙酸酞等有機羧酸類、磷酸單甲酯、二甲酯及三甲酯、磷酸單乙酯、二乙酯及三乙酯、磷酸單異丁酯、二異丁酯及三異丁酯、磷酸單丁酯、二丁酯及三丁酯、磷酸單月桂酯、二月桂酯及三月桂酯等磷酸類及該等之磷酸酯部分成為亞磷酸酯的亞磷酸類、二甲基二硫代磷酸所代表之二烷基二硫代磷酸類等有機磷化合物、酚、鄰苯二酚、*t*-丁基鄰苯二酚、2,6-二-*t*-丁基甲酚、2,6-二-*t*-丁基乙酚、間苯二酚、氫醌、間苯三酚(phloroglucin)、鄰苯三酚、甲酚、乙酚、丁酚、壬基酚、羥基苯基乙酸、羥基苯基丙酸、羥基苯乙酸醯胺、羥基苯乙酸甲酯、羥基苯乙酸乙酯、羥基苯乙醇、羥基苯乙胺、羥基苯甲醛、苯基酚、雙酚-A、2,2'-亞甲基-雙(4-甲基-6-*t*-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、甲磺酸、乙磺酸、丁磺酸、十二烷磺酸、苯磺酸、*o*-甲苯磺酸、*m*-甲苯磺酸、*p*-甲苯磺酸、乙基苯磺酸、丁基苯磺酸、十二烷基苯磺酸、*p*-酚磺酸、*o*-甲酚磺酸、間胺基苯磺酸、對胺基苯磺酸、4B-酸、二胺基二苯乙烯磺酸、聯苯磺酸、 α -萘磺酸、 β -萘磺酸、迫酸(peri acid)、勞倫酸、苯基J酸(7-苯胺基-4-羥基-2-萘磺酸)等磺酸類等，亦可併用該等的其中幾個。較佳為甲酸、乙酸、過乙酸、硫乙酸、草酸、酒石酸、丙酸、丁酸、丁二酸、戊酸、己酸、辛酸、環烷酸、巯基丙酸甲酯、丙二酸、戊二酸、己二酸、環己烷甲酸、硫二丙酸、二硫二丙酸乙酸、馬來酸、苯甲酸、苯乙酸、*o*-甲基苯甲酸、*m*-甲基苯甲酸、*p*-

甲基苯甲酸、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、二苯羥乙酸、 α -萘甲酸、 β -萘甲酸、乙酸酐、丙酸酐、丁酸酐、丁二酸酐、馬來酸酐、苯甲酸酐、鄰苯二甲酸酐、均苯四甲酸酐、偏苯三酸酐、三氟乙酸酐之有機羧酸類，更佳為乙酸酐、丙酸酐、丁酸酐、丁二酸酐、馬來酸酐、苯甲酸酐、鄰苯二甲酸酐、均苯四甲酸酐、偏苯三酸酐、三氟乙酸酐之酸酐，最佳為乙酸酐。酸或酸酐的添加量通常相對於反應液總量在0.001質量%~10質量%的範圍內使用，但較佳為0.01質量%~5質量%。添加量若未滿0.001質量%，則聚合物的生成變得明顯，而反應產率降低，若超過10質量%，則存在產率顯著降低的情況。

【0029】又，作為銨鹽的具體例，例舉有氯化銨、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。更佳為硝酸銨、硫酸銨、氯化銨，最佳為硝酸銨。

【0030】該等反應係利用NMR或IR、液體層析，或者氣體層析進行監測，在式(1)所表示的化合物殘存的狀態下停止反應。在一實施形態中，於成為所期望的化合物(B1)、(B2)及(B3)的比例之狀態下停止反應。在其他的一實施形態中，於式(1)所表示的化合物為0.05~20質量%，更佳為0.1~15質量%，特佳為0.5~10質量%，最佳為0.5~4質量%的狀態下停止反應。

如此而得之式(1)所表示的化合物藉由管柱純化，而能夠分別分離化合物(B1)、化合物(B2)、化合物(B3)。

在得到式(2)所表示的化合物的情況下，利用NMR或IR、液體層析、或者氣體層析進行監測，在環氧環完全地轉換為環硫環的狀態下停止反應。

【0031】藉由將利用上述反應而得到之式(1)所表示的化合物或之後分離而得之化合物(B1)、化合物(B2)及/或化合物(B3)，與式(2)所表示的化合物進行混合，而可得到光學材料用組成物。

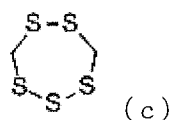
【0032】

[1,2,3,5,6-五硫雜環庚烷(c)]

本發明之光學材料用組成物可依需要包含1,2,3,5,6-五硫雜環庚烷(c)。

1,2,3,5,6-五硫雜環庚烷(c)為下述式(c)所表示的化合物，具有提升從本發明之光學材料用組成物而得之光學材料(樹脂)的折射率之效果。

【化18】



1,2,3,5,6-五硫雜環庚烷(c)的取得方法並無特別限制。可使用市售品，亦可從原油或動植物等天然物中採取萃取，又，以公知的方法合成亦可。

作為合成法之一例，可例舉N. Takeda等，Bull. Chem. Soc. Jpn., 68, 2757(1995)、F. Feher等，Angew. Chem. Int.

Ed., 7, 301(1968)、G. W. Kutney等, Can. J. Chem, 58, 1233(1980)等所記載的方法。

【0033】光學材料用組成物中，相對於光學材料用組成物的總量，使用1,2,3,5,6-五硫雜環庚烷(c)時之比例較佳為5~70質量%，更佳為5~50質量%。藉由在範圍內，可兼顧折射率的提升與光學材料的透明性兩者。

【0034】

[聚硫醇(d)]

光學材料用組成物可依需要包含聚硫醇(d)。聚硫醇(d)為每1分子具有2個以上的巯基之硫醇化合物。聚硫醇(d)具有改善從本發明之光學材料用組成物所得的樹脂於加熱時之色調的效果。

本發明中所使用的聚硫醇並無特別限定，但以色調改善效果高而言，作為較佳的具體例，例舉有1,2,6,7-四巯基-4-硫雜庚烷、甲烷二硫醇、(氫巯基甲基二氫巯基)甲烷硫醇、雙(2-巯基乙基)硫醚、2,5-雙(巯基甲基)-1,4-二硫雜環己烷(2,5-bis(mercaptomethyl)-1,4-dithiane)、1,2-雙(2-巯基乙基硫基)-3-巯基丙烷、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、1,1,3,3-肆(巯基甲基硫基)丙烷、四巯基季戊四醇、1,3-雙(巯基甲基)苯、1,4-雙(巯基甲基)苯，及噻喃甲烷硫醇，特佳為雙(2-巯基乙基)硫醚、1,2,6,7-四巯基-4-硫雜庚烷、1,2-雙(2-巯基乙基硫基)-3-巯基丙烷、1,3-雙(巯

基甲基)苯，最佳為1,2,6,7-四巰基-4-硫雜庚烷。該等可使用市售品或藉由公知方法所合成之物，又，可合併使用2種以上。

【0035】光學材料用組成物中，相對於光學材料用組成物的總量，聚硫醇(d)的比例較佳為0~25質量%(例如0.1~25質量%)，更佳為0~20質量%(例如0.5~20質量%)，進而佳為0~15質量%(例如0.5~15質量%)，特佳為0~12質量%(例如0.5~12質量%)。

【0036】

[硫]

光學材料用組成物亦可依需要包含硫。硫具有提升從本發明之光學材料用組成物所得到之光學材料(樹脂)的折射率之效果。

本發明所用之硫的形狀為任何形狀皆可。具體而言，作為硫例舉有微粉硫、膠體硫、沉降硫、結晶硫、昇華硫等，以溶解速度的觀點而言，較佳為粒子細緻的微粉硫。

本發明所用之硫的粒徑(直徑)較佳為小於10目(mesh)。硫的粒徑大於10目的情況下，硫難以完全溶解。硫的粒徑更佳為小於30目，最佳為小於60目。

本發明所用之硫的純度較佳為98%以上，更佳為99.0%以上，進而佳為99.5%以上，最佳為99.9%以上。若硫的純度為98%以上，則與未滿98%的情況相較下，所得到之光學材料的色調更為改善。

滿足上述條件之硫，可容易地取得市售品，並且可適

合地使用。

【0037】光學材料用組成物中，相對於光學材料用組成物的總量，硫的比例通常為0~40質量%(例如1~40質量%)，較佳為0~30質量%(例如5~30質量%、10~30質量%)，更佳為0~25質量%(例如5~25質量%)，特佳為0~20質量%(例如5~20質量%)。

【0038】在聚合硬化本發明之光學材料用組成物而得到光學材料時，較佳為添加聚合觸媒。作為聚合觸媒，可使用胺、膦、鎘鹽，但特別是鎘鹽，其中以四級銨鹽、四級磷鹽、三級銻鹽、二級碘鎘鹽為較佳，其中以與光學材料用組成物之相溶性良好之四級銨鹽及四級磷鹽為更佳，進而佳為四級磷鹽。作為更佳的聚合觸媒，例舉有四-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四級銨鹽、四-n-丁基溴化磷、四苯基溴化磷等四級磷鹽。該等中，進而佳的聚合觸媒為四-n-丁基溴化銨、三乙基苄基氯化銨、四-n-丁基溴化磷。

聚合觸媒的添加量由於依組成物的成分、混合比及聚合硬化方法而改變，故無法一概而定，但通常相對於光學材料用組成物的總量(100質量%)為0.0001質量%~10質量%，較佳為0.001質量%~5質量%，更佳為0.01質量%~1質量%，最佳為0.01質量%~0.5質量%。若聚合觸媒的添加量多於10質量%，則存在急速聚合的情況。又，若聚合觸媒的添加量少於0.0001質量%，則光學材料用組成物無法充

分的硬化，存在耐熱性變得不良的情況。

【0039】又，在利用本發明之製造方法製造光學材料時，於光學材料用組成物中加入紫外線吸收劑、上藍劑、顏料等添加劑，當然能進一步提升所得到的光學材料的實用性。

紫外線吸收劑的較佳例為苯并三唑系化合物，特佳化合物為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、2-(2-羥基-5-t-辛基苯基)-2H-苯并三唑。

該等抗氧化劑及紫外線吸收劑的添加量，通常相對於光學材料用組成物的總量(100質量%)，分別為0.01~5質量%。

【0040】在使光學材料用組成物聚合硬化時，將適用期的延長或聚合發熱的分散化等作為目的，可依需要添加聚合調整劑。聚合調整劑可例舉長元素週期表中的第13~16族的鹵化物。該等中的較佳者為矽、鍺、錫、銻的鹵化物，更佳者為具有烷基之鍺、錫、銻的鹵化物。進而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、三苯基二氯化銻，最佳的化合物為二丁基二氯化錫。聚合調整劑可單獨使用，混

合2種類以上來使用亦無妨。

相對於光學材料用組成物的總量(100質量%)，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%，更佳為0.001~2.0質量%。在聚合調整劑的添加量少於0.0001質量%的情況下，於所得到的光學材料中無法確保充分的適用期，在聚合調整劑的添加量多於2.0質量%的情況下，光學材料用組成物無法充分地硬化，存在所得的光學材料之耐熱性降低的情況。

【0041】將如此而得之光學材料用組成物澆鑄於鑄模等模具，使其聚合而成為光學材料。

在澆鑄本發明之光學材料用組成物時，就提升本發明之光學材料的品質方面，而較佳為利用0.1~5 μm 左右的孔徑之過濾器等來過濾並去除雜質。

本發明之光學材料用組成物的聚合，通常係如以下方式來進行。即，硬化時間通常為1~100小時，硬化溫度通常為-10 $^{\circ}\text{C}$ ~140 $^{\circ}\text{C}$ 。聚合係利用在規定的聚合溫度下保持規定時間之步驟、進行0.1 $^{\circ}\text{C}$ ~100 $^{\circ}\text{C}$ /h的升溫之步驟、進行0.1 $^{\circ}\text{C}$ ~100 $^{\circ}\text{C}$ /h的降溫之步驟、或組合該等步驟來進行。

又，硬化結束後，對所得到的光學材料在50~150 $^{\circ}\text{C}$ 的溫度下進行10分鐘~5小時左右的退火處理，該處理由於能去除本發明之光學材料的變形故為較佳的處理。進而對所得到的光學材料依需要可進行染色、硬塗、耐衝擊性塗布、抗反射、賦予防霧性等之表面處理。

本發明之光學材料可合適地作為光學透鏡而使用。

[實施例]

【0042】以下，例舉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。再者，藉由以下實施例及比較例的方法而得到的光學材料係利用以下的方法進行評價。

1.離型性的評價方法

利用以下之實施例記載的方法製作10片12D的凸透鏡，在由鑄模離型透鏡時，將連1片透鏡都沒有缺損者設為「A」，將1片透鏡存在缺損者設為「B」，將2片以上的透鏡存在缺損者設為「C」。A及B為合格，但較佳為A及B，特佳為A。

2.剝離的評價方法

製作10片利用以下之實施例記載的方法作成之-15D的凹透鏡，在由鑄模離型後，於120℃進行30分鐘退火處理後，以目視觀察表面狀態。作成10片，將連1片都沒有剝離痕跡者設為「A」，將1片存在剝離痕跡者設為「B」，將2片以上存在剝離痕跡者設為「C」。A及B為合格，但較佳為A及B，特佳為A。

3.透明性的評價方法

利用以下之實施例及比較例記載的方法製作10片透

鏡，在暗房內並於螢光燈下進行觀察。將全部沒有觀測到白濁者設為A，將有7~9片沒有觀測到白濁者設為B，將沒有觀測到白濁的為6片以下者設為C。A及B為合格水準。

4. 紋路的評價方法

利用以下之實施例及比較例記載的方法製作10片透鏡，藉由紋影法(Schlieren method)以目視進行觀察。將全部沒有觀測到紋路者設為A，將有7~9片沒有觀測到紋路者設為B，將沒有觀測到紋路的為6片以下者設為C。A及B為合格水準。

【0043】

實施例1

在肆(β -環氧丙基硫甲基)甲烷20.1g(0.047mol)中加入甲苯100mL、甲醇100mL、乙酸酐1.24g(0.012mol)，及硫脲30.5g(0.40mol)，於20°C下進行攪拌6小時。之後，加入甲苯400 mL及5%硫酸400 mL，對甲苯層進行3次水洗，藉由餾去溶劑而得到16.8g的肆(β -環硫丙基硫甲基)甲烷之粗製物。藉由對粗製物進一步進行氧化矽凝膠管柱純化，而得到11.2 g的化合物(1)(以下，稱為化合物b)。利用NMR測定時，確認到以40:30:30之質量比例含有 $X_1=X_2=O$ 之化合物、 $X_1=O$ 且 $X_2=S$ 之化合物以及 $X_1=X_2=S$ 的化合物。

用於以下實驗的化合物(1)係利用此方法合成者。

$X_1=X_2=O$ (環硫化合物(B1))

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: 2.54ppm(1H)、2.34ppm、2.09ppm(2H)、

2.81ppm(3H)、2.61ppm、2.36ppm(6H)、2.88ppm、2.63ppm(2H)、2.67ppm、2.43ppm(6H)、2.30ppm(8H)

^{13}C -NMR(CDCl_3): 32.6ppm(1C)、26.4ppm(1C)、53.8ppm(3C)、46.8ppm(3C)、44.8ppm(1C)、41.5ppm(3C)、37.5ppm(1C)、37.6ppm(3C)、38.9ppm(1C)

$\text{X}_1=\text{O}$ 且 $\text{X}_2=\text{S}$ (環硫化合物(B2))

^1H -NMR(CDCl_3): 2.54ppm(2H)、2.34ppm、2.09ppm(4H)、2.81ppm(2H)、2.61ppm、2.36ppm(4H)、2.88ppm、2.63ppm(4H)、2.67ppm、2.43ppm(4H)、2.30ppm(8H)

^{13}C -NMR(CDCl_3): 32.6ppm(2C)、26.4ppm(2C)、53.8ppm(2C)、46.8ppm(2C)、44.8ppm(2C)、41.5ppm(2C)、37.5ppm(2C)、37.6ppm(2C)、38.9ppm(1C)

$\text{X}_1=\text{X}_2=\text{S}$ (環硫化合物(B3))

^1H -NMR(CDCl_3): 2.54ppm(4H)、2.34ppm、2.09ppm(8H)、2.88ppm、2.63ppm(8H)、2.30ppm(8H)

^{13}C -NMR(CDCl_3): 32.6ppm(3C)、26.4ppm(3C)、53.8ppm(1C)、46.8ppm(1C)、44.8ppm(3C)、41.5ppm(1C)、37.5ppm(3C)、37.6ppm(1C)、38.9ppm(1C)

【0044】

實施例2~7、參考例1

將作為前述式(2)所表示的環硫化合物之肆(β -環硫丙基硫甲基)甲烷(以下，「化合物a」)，與實施例1所得之前述式(1)所表示的化合物(以下，「化合物b」)進行混合，以使化合物a、化合物b的比例成為表1的比例之方式調製

組成物。在所得之組成物55質量份中，添加1,2,3,5,6-五硫雜環庚烷(c)35質量份、1,2,6,7-四巰基-4-硫雜庚烷10質量份、作為聚合觸媒之四-n-丁基溴化磷0.05質量份之後，充分混合均勻。接著於1.3 kPa的真空度進行脫氣，注入至由2片玻璃板與膠帶所構成的鑄模，於30°C加熱10小時，耗費10小時以一定的速度升溫至100°C為止，最後於100°C加熱1小時，使其聚合硬化。放冷後，自鑄模離型，於120°C進行30分鐘退火處理而得到成型板(12D及-15D)。進行所得之光學材料的離型性及剝離痕跡、透明性、紋路之評價。將評價結果示於表1。

【0045】

比較例1

除了使用化合物a取代混合有化合物a與化合物b之組成物以外，與實施例2相同地進行，而得到成型板。將評價結果示於表1。

【0046】

表1

例	化合物a (質量%)	化合物b 添加量 (質量%)	化合物b中的化合物比例 (質量%)			離 型 性	剝 離	透 明 性	紋 路
			$X_1=X_2=O$	$X_1=O、$ $X_2=S$	$X_1=X_2=S$				
實施例 2	99.999	0.001	40	30	30	A	A	B	B
實施例 3	99.995	0.005	40	30	30	A	A	B	B
實施例 4	99.99	0.01	40	30	30	A	A	A	A
實施例 5	99.0	1.0	40	30	30	A	A	A	A
實施例 6	97.0	3.0	40	30	30	B	A	A	A
實施例 7	95.0	5.0	40	30	30	B	B	A	A
比較例 1	100	無	-	-	-	A	A	C	C
參考例 1	93.0	7.0	40	30	30	C	C	A	A

【 0047】

實施例 8~13、比較例 2

將作為前述式(2)所表示的環硫化合物之肆(β -環硫丙基硫甲基)甲烷(以下「化合物 a」)，與實施例 1 所得之前述式(1)所表示的化合物(以下「化合物 b」)進行混合，以使化合物 a、化合物 b 的比例成為表 2 的比例的方式調製組成物。在所得到的組成物 60 質量份中，添加 1,2,3,5,6-五硫雜環庚烷(c)25 質量份、1,2,6,7-四巰基-4-硫雜庚烷 5 質量份、硫 10 質量份、作為聚合觸媒之四-n-丁基溴化鎘 0.05 質量份之後，充分混合均勻。接著於 1.3kPa 的真空度進行脫氣，注入至由 2 片玻璃板與膠帶所構成的鑄模，於 30℃ 加熱 10 小時，耗費 10 小時以一定速度升溫至 100℃ 為止，最後於 100℃ 加熱 1 小時，使其聚合硬化。放冷後，自鑄模離型，於 120℃ 進行 30 分退火處理而得到成型板(12D 及 -15D)。進行所得到之光學材料的離型性及剝離痕跡、透明性、紋路之評價。將評價結果示於表 2。

【 0048】

表 2

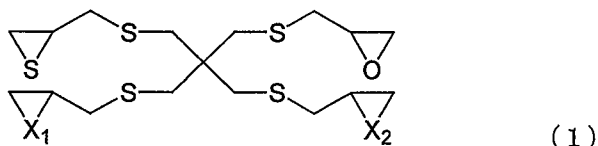
例	化合物a (質量%)	化合物b 添加量 (質量%)	化合物b中的化合物比例 (質量%)			離 型 性	剝 離	透 明 性	紋 路
			$X_1=X_2=O$	$X_1=O、$ $X_2=S$	$X_1=X_2=S$				
實施例 8	99.999	0.001	40	30	30	A	A	B	B
實施例 9	99.995	0.005	40	30	30	A	A	B	B
實施例 10	99.99	0.01	40	30	30	A	A	A	A
實施例 11	99.0	1.0	40	30	30	A	A	A	A
實施例 12	97.0	3.0	40	30	30	B	A	A	A
實施例 13	95.0	5.0	40	30	30	B	B	A	A
比較例 2	100	無	-	-	-	A	A	C	C

【0049】如上述表 1 及表 2 所示般，含有式 (1) 所表示的環硫化合物 (化合物 b) 與式 (2) 所表示的環硫化合物 (化合物 a) 之實施例的組成物，已確認可得到抑制聚合硬化時的離形不良及剝離不良，並且透明性高，紋路的程度低之品質優異的光學材料。

【發明申請專利範圍】

【第 1 項】

一種下述式(1)所表示的環硫化合物，



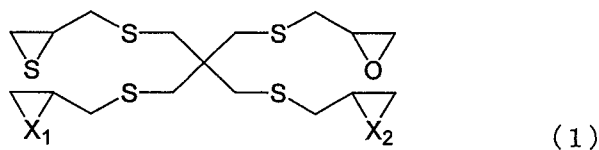
(惟， X_1 、 X_2 表示 O 或 S，

X_1 及 X_2 為 O，或 X_1 為 O、 X_2 為 S)。

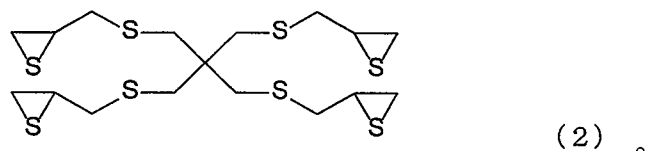
【第 2 項】

一種光學材料用組成物，其係包含下述式(1)所表示的環硫化合物與下述式(2)所表示的環硫化合物，

前述式(1)所表示的環硫化合物的含量為 0.001~5.0 質量 %；



(惟， X_1 、 X_2 表示 O 或 S)



【第 3 項】

如請求項 2 之光學材料用組成物，其中，式(2)所表示的環硫化合物之含量為 40~99.999 質量 %。

【第 4 項】

如請求項 2 或 3 之光學材料用組成物，其中，於前述光學材料用組成物所含有之前述式(1)所表示的環硫化合物

中，前述式(1)中之 X_1 及 X_2 為O之環硫化合物(B1)及前述式(1)中之 X_1 為O、 X_2 為S之環硫化合物(B2)的合計之比例為50質量%以上。

【第5項】

如請求項2或3之光學材料用組成物，其進而包含1,2,3,5,6-五硫雜環庚烷(1,2,3,5,6-pentathiepane)。

【第6項】

如請求項2或3之光學材料用組成物，其進而包含聚硫醇。

【第7項】

如請求項2或3之光學材料用組成物，其進而包含硫。

【第8項】

一種光學材料之製造方法，其係包含

於如請求項2~7中任一項之光學材料用組成物中，添加相對於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，予以聚合硬化。

【第9項】

一種光學材料，其係以如請求項8之製造方法所得。

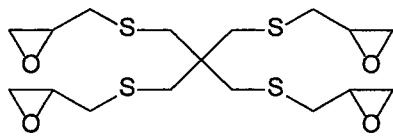
【第10項】

一種光學透鏡，其係由如請求項9之光學材料所構成。

【第11項】

一種製造如請求項2之光學材料用組成物之方法，其包含

使下述式(3)所表示的環氧化合物與硫脲反應，並依需要添加式(2)所表示的環硫化合物，而得到式(1)所表示的環硫化合物與式(2)所表示的環硫化合物之混合物之步驟；



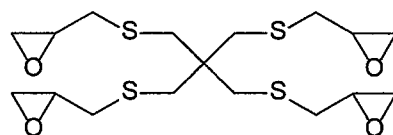
(3)。

【第12項】

一種製造如請求項5之光學材料用組成物之方法，其包含

使下述式(3)所表示的環氧化合物與硫脲反應，並依需要添加式(2)所表示的環硫化合物，而得到式(1)所表示的環硫化合物與式(2)所表示的環硫化合物之混合物之步驟，及

將前述混合物與1,2,3,5,6-五硫雜環庚烷進行混合之步驟；



(3)。

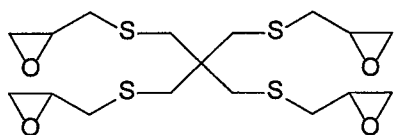
【第13項】

一種製造如請求項6之光學材料用組成物之方法，其包含

使下述式(3)所表示的環氧化合物與硫脲反應，並依需要添加式(2)所表示的環硫化合物，而得到式(1)所表示的環硫化合物與式(2)所表示的環硫化合物之混合物之步

驟，及

將前述混合物與 1,2,3,5,6-五硫雜環庚烷與聚硫醇進行混合之步驟；



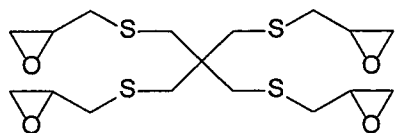
(3)。

【第 14 項】

一種製造如請求項 7 之光學材料用組成物之方法，其包含

使下述式 (3) 所表示的環氧化合物與硫脲反應，並依需要添加式 (2) 所表示的環硫化合物，而得到式 (1) 所表示的環硫化合物與式 (2) 所表示的環硫化合物之混合物之步驟，及

將前述混合物、1,2,3,5,6-五硫雜環庚烷、聚硫醇及硫進行混合之步驟；



(3)。