



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103210018 A

(43) 申请公布日 2013. 07. 17

(21) 申请号 201180054908. 5

C08G 18/38 (2006. 01)

(22) 申请日 2011. 11. 07

(30) 优先权数据

2010-256981 2010. 11. 17 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2013. 05. 15

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2011/006205 2011. 11. 07

(87) PCT申请的公布数据

W02012/066744 JA 2012. 05. 24

(71) 申请人 三菱瓦斯化学株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 竹村纭平 堀越裕

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司

11227

代理人 苗堃 金世煜

(51) Int. Cl.

C08G 75/08 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书9页

(54) 发明名称

光学材料用组合物

(57) 摘要

本发明涉及能够抑制被称为波筋的聚合不均、特别是度数高曲线尖锐的透镜中的波筋的产生的光学材料用组合物,更详细而言,涉及含有二丁基二氯化锡与单丁基三氯化锡的质量比为97.0/3.0~100.0/0.0的稳定剂、环硫化物化合物、多硫醇化合物、和所述环硫化物化合物的聚合催化剂的光学材料组合物。

1. 一种光学材料用组合物, 含有二丁基二氯化锡与单丁基三氯化锡的质量比为 97.0/3.0 ~ 100.0/0.0 的稳定剂、环硫化物化合物、多硫醇化合物、和所述环硫化物化合物的聚合催化剂。

2. 根据权利要求 1 所述的光学材料用组合物, 其中, 所述稳定剂的二丁基二氯化锡的含量是 97.0 质量 % 以上且单丁基三氯化锡的含量是 3.0 质量 % 以下。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的光学材料用组合物, 其中, 进一步含有多异氰酸酯化合物。

4. 根据权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的光学材料用组合物, 其中, 进一步含有硫。

光学材料用组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及光学材料用组合物,尤其涉及适合用于塑料透镜、棱镜、光导纤维、信息记录基板、滤色器等光学材料的光学材料用组合物,特别是适合用于塑料透镜的光学材料用组合物。

背景技术

[0002] 由于塑料材料质轻且富于韧性而且还容易染色,因此,近年来多用于各种光学材料,尤其是眼镜透镜。对于光学材料、尤其是其中的眼镜透镜特别要求的性能而言,作为物理性质是低比重、高透明性和低黄色度、高耐热性、高强度等,作为光学性能是高折射率和高阿贝数。高折射率可以使透镜薄壁化,高阿贝数降低透镜的色差,但由于折射率越升高,阿贝数就越降低,因此,实施了使两者同时提高的研究。这些研究之中最有代表性的方法是使用下述专利文献 1 所示的环硫化物化合物的方法。

[0003] 另外,作为使用环硫化物化合物的组合物,为了防止变黄,提出了下述专利文献 2 所示的由环硫化物化合物和硫醇化合物形成的组合物,而为了提高强度,提出了下述专利文献 3 所示的由环硫化物化合物、硫醇化合物和异氰酸酯化合物形成的组合物,而为了进一步提高折射率,提出了下述专利文献 4 所示的由环硫化物化合物和硫形成的组合物,并且提出了吸取双方特长的下述专利文献 5 的组合物。

[0004] 另一方面,由于环硫化物化合物和使用其的上述组合物添加聚合催化剂后粘度升高大,因此为了使操作性变得容易,提出了下述专利文献 6 所示的添加长期型周期律表的第 13 ~ 16 族元素的卤化物的方法。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献 1 :日本特开平 9-110979 号公报

[0008] 专利文献 2 :日本特开平 10-298287 号公报

[0009] 专利文献 3 :日本特开 2001-131257 号公报

[0010] 专利文献 4 :日本特开 2001-2783 号公报

[0011] 专利文献 5 :日本特开 2002-122701 号公报

[0012] 专利文献 6 :日本特开 2002-332350 号公报

发明内容

[0013] 然而,使用上述含有环硫化物化合物的组合物进行聚合固化时,有时产生称为波筋(脈理)的聚合不均。特别是由含有上述环硫化物化合物的组合物制成的、度数高曲线尖锐的透镜的波筋明显,因此期望抑制该波筋的方法。

[0014] 于是,本发明想要解决的课题在于,提供能够抑制被称为波筋的聚合不均、特别是度数高曲线尖锐的透镜中的波筋的产生的光学材料用组合物。

[0015] 本发明人等鉴于这些情况并加以潜心研究,结果利用含有以二丁基二氯化锡为主

且二丁基二氯化锡与单丁基三氯化锡的质量比为 97.0/3.0 ~ 100.0/0.0 的稳定剂、环硫化物化合物、多硫醇化合物和环硫化物化合物的聚合催化剂的光学材料用组合物解决了上述课题,从而完成了本发明。即,本发明如下。

[0016] 1. 一种光学材料用组合物,含有二丁基二氯化锡(Bu_2SnCl_2)与单丁基三氯化锡(BuSnCl_3)的质量比($\text{Bu}_2\text{SnCl}_2/\text{BuSnCl}_3$)为 97.0/3.0 ~ 100.0/0.0 的稳定剂、环硫化物化合物、多硫醇化合物、和上述环硫化物化合物的聚合催化剂。

[0017] 2. 根据第 1 项所述的光学材料用组合物,其中,上述稳定剂是二丁基二氯化锡的含量为 97.0 质量 % 以上,且单丁基三氯化锡的含量为 3.0 质量 % 以下。

[0018] 3. 根据第 1 或第 2 项所述的光学材料用组合物,其中,进一步含有多异氰酸酯化合物。

[0019] 4. 根据第 1 ~ 3 项中任一项所述的光学材料用组合物,其中,进一步含有硫。

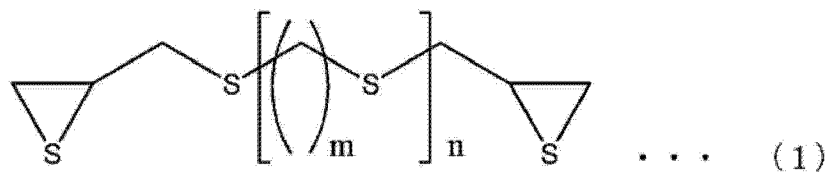
[0020] 根据本发明,可以提供能够抑制对以往技术是困难的被称为波筋的聚合不均、特别是度数高曲线尖锐透镜中的波筋的产生的光学材料用组合物。

具体实施方式

[0021] 本发明的光学材料用组合物中使用的环硫化物化合物包含具有环硫基的全部化合物,作为具体例,分成具有链状脂肪族骨架、脂肪族环状骨架、芳香族骨架的化合物进行列举。

[0022] 作为上述具有链状脂肪族骨架的环硫化物化合物,举出下述通式(1)表示的化合物。

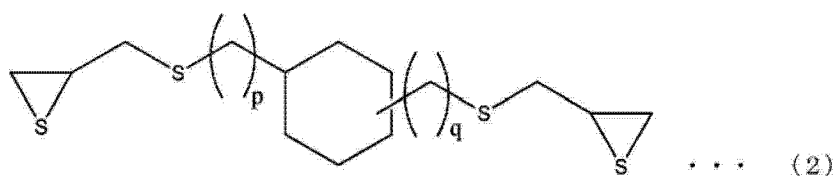
[0023]



[0024] (式中, m 表示 0 ~ 4 的整数, n 表示 0 ~ 2 的整数)。

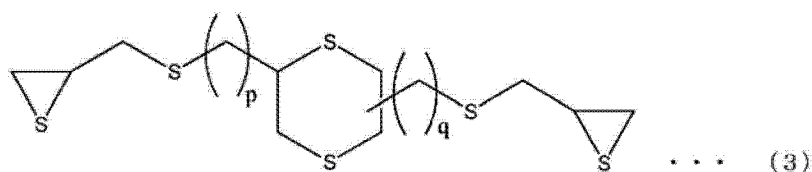
[0025] 另外,作为上述具有脂肪族环状骨架的环硫化物化合物,举出下述通式(2)表示的化合物以及下述通式(3)表示的化合物。

[0026]



[0027] (式中, p 、 q 分别独立地表示 0 ~ 4 的整数),

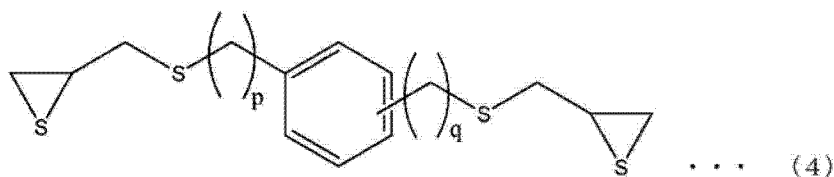
[0028]



[0029] (式中, p、q 分别独立地表示 0 ~ 4 的整数)。

[0030] 另外, 作为上述具有芳香族环状骨架的环硫化物化合物, 举出下述通式(4)表示的化合物。

[0031]



[0032] (式中, p、q 分别独立地表示 0 ~ 4 的整数)。

[0033] 其中优选的环硫化物化合物是具有链状脂肪族骨架的、上述通式(1)所表示的化合物, 具体而言为双(β-环硫丙基)硫醚、双(β-环硫丙基)二硫醚、双(β-环硫丙基)三硫醚、双(β-环硫丙基硫基)甲烷、1, 2-双(β-环硫丙基硫基)乙烷、1, 3-双(β-环硫丙基硫基)丙烷、1, 4-双(β-环硫丙基硫基)丁烷、双(β-环硫丙基硫基乙基)硫醚。另外特别优选的环硫化物化合物为双(β-环硫丙基)硫醚(式(1)中 n = 0)、双(β-环硫丙基)二硫醚(式(1)中 m = 0、n = 1), 最优选的环硫化物化合物为双(β-环硫丙基)硫醚(式(1)中 n = 0)。

[0034] 应予说明, 上述环硫化物化合物的含量相对于光学材料用组合物总量通常为 40 ~ 95 质量%, 优选为 50 ~ 90 质量%, 更优选为 60 ~ 85 质量%。

[0035] 在使含有上述环硫化物化合物的组合物聚合固化时, 通过添加二丁基二氯化锡作为稳定剂, 可以抑制聚合催化剂添加后粘度升高, 并使操作性变得容易。

[0036] 一般而言, 二丁基二氯化锡由格氏试剂与四氯化锡的反应获得。然而, 格氏试剂与四氯化锡的反应是连续反应, 因此不能仅获得二丁基二氯化锡而混入了单丁基三氯化锡。

[0037] $n\text{RMgX} + \text{SnCl}_4 \rightarrow \text{R}_n\text{SnCl}_{4-n} + n\text{MgClX}$

[0038] 所以, 除去混入的单丁基三氯化锡而获得二丁基二氯化锡的精制工序是必要的。作为方法, 可以举出蒸馏、重结晶、再沉淀、柱分离操作、吸附剂处理、离子交换树脂处理等精制法, 优选蒸馏。该蒸馏可以采用常压、减压, 但优选为减压下, 更优选为 0.01 ~ 100Torr, 进一步优选为 0.1 ~ 50Torr。另外, 对于蒸馏温度, 只要生成物不分解地蒸馏出, 则没有问题, 但优选为 50℃ ~ 190℃, 更优选为 100℃ ~ 180℃。

[0039] 对于本发明的光学材料用组合物中使用的稳定剂, 在二丁基二氯化锡(Bu_2SnCl_2)与单丁基三氯化锡(BuSnCl_3)的质量比($\text{Bu}_2\text{SnCl}_2/\text{BuSnCl}_3$)为 97.0/3.0 ~ 100.0/0.0 时可获得本发明效果, 但优选为 99.0/1.0 ~ 100.0/0.0, 更优选为 99.5/0.5 ~ 100.0/0.0。另外, 对于本发明的光学材料用组合物中使用的稳定剂, 优选二丁基二氯化锡的含量为 97.0 质量%以上, 且单丁基三氯化锡的含量为 3.0 质量%以下, 更优选二丁基二氯化锡的含量为 99.0 质量%以上, 且单丁基三氯化锡的含量为 1.0 质量%以下, 最优选二丁基二氯化锡的含量为 99.5 质量%以上, 且单丁基三氯化锡的含量为 0.5 质量%以下。另外, 稳定剂中二丁基二氯化锡的含量上限和单丁基三氯化锡的含量下限没有特别限制, 也能使用仅由二丁基二氯化锡形成的稳定剂, 但通常二丁基二氯化锡的含量为 99.99 质量%以下, 单丁基三氯化锡的含量为 0.01 质量%以上。

[0040] 应予说明, 上述稳定剂的添加量相对于光学材料用组合物总量通常为 0.0001 ~

5.0 质量 %, 优选为 0.0005 ~ 3.0 质量 %, 更优选为 0.001 ~ 2.0 质量 %。

[0041] 作为本发明的光学材料用组合物中使用的环硫化物化合物的聚合催化剂, 可以举出胺、~~铟~~盐、膦化合物。作为具体例, 可以举出胺、季铵盐、季~~铟~~盐、叔铟盐、仲碘~~铟~~盐、膦化合物。这些之中, 更优选与组合物相溶性良好的季铵盐、季~~铟~~盐和膦化合物, 进一步优选为季铵盐和季~~铟~~盐。作为更优选化合物的具体例, 可以举出四正丁基溴化铵、四苯基溴化铵、三乙基苄基氯化铵、十六烷基二甲基苄基氯化铵、1-正十二烷基吡啶~~铟~~氯化物等季铵盐、四正丁基溴化~~铟~~、四苯基溴化~~铟~~等季~~铟~~盐、三苯基膦等膦化合物。这些之中进一步优选的化合物为三乙基苄基氯化铵、四正丁基溴化~~铟~~。这些聚合催化剂可以单独使用, 也可以将 2 种以上混合使用。

[0042] 上述聚合催化剂的添加量根据组合物成分、混合比以及聚合固化方法而变化, 因而不可一概决定, 但相对于光学材料用组合物总量通常为 0.001 质量 % ~ 5 质量 %, 优选为 0.01 质量 % ~ 1 质量 %, 最优选为 0.01 质量 % ~ 0.5 质量 %。如果聚合催化剂的添加量多于 5 质量 %, 则有时固化物的折射率、耐热性降低, 着色。另外聚合催化剂的添加量少于 0.001 质量 %, 则有时组合物不充分固化, 耐热性不够。

[0043] 本发明的光学材料用组合物中使用的多硫醇化合物包含具有多个硫醇基的全部化合物, 具体而言, 可以举出甲二硫醇、1,2-二巯基乙烷、2,2-二巯基丙烷、1,3-二巯基丙烷、1,2,3-三巯基丙烷、1,4-二巯基丁烷、1,6-二巯基己烷、双(2-巯基乙基)硫醚、1,2-双(2-巯基乙基硫基)乙烷、1,5-二巯基-3-氧杂戊烷、1,8-二巯基-3,6-二氧杂辛烷、2,2-二甲基丙烷-1,3-二硫醇、3,4-二甲氧基丁烷-1,2-二硫醇、2-巯基甲基-1,3-二巯基丙烷、2-巯基甲基-1,4-二巯基丙烷、2-(2-巯基乙基硫基)-1,3-二巯基丙烷、1,2-双(2-巯基乙基硫基)-3-巯基丙烷、1,1,1-三(巯基甲基)丙烷、四(巯基甲基)甲烷、4,8-二巯基甲基-1,11-二巯基-3,6,9-三硫代十一烷、4,7-二巯基甲基-1,11-二巯基-3,6,9-三硫代十一烷、5,7-二巯基甲基-1,11-二巯基-3,6,9-三硫代十一烷、1,1,3,3-四(巯基甲基硫基)丙烷、乙二醇双(2-巯基乙酸酯)、乙二醇双(3-巯基丙酸酯)、1,4-丁烷二醇双(2-巯基乙酸酯)、1,4-丁烷二醇双(3-巯基丙酸酯)、三羟甲基丙烷三(2-巯基乙酸酯)、三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)、季戊四醇四(2-巯基乙酸酯)、季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)、1,1-二巯基环己烷、1,2-二巯基环己烷、1,3-二巯基环己烷、1,4-二巯基环己烷、1,3-双(巯基甲基)环己烷、1,4-双(巯基甲基)环己烷、2,5-双(巯基甲基)-1,4-二噻烷、2,5-双(巯基乙基)-1,4-二噻烷、1,2-双(巯基甲基)苯、1,3-双(巯基甲基)苯、1,4-双(巯基甲基)苯、双(4-巯基苯基)硫醚、双(4-巯基苯基)醚、2,2-双(4-巯基苯基)丙烷、双(4-巯基甲基苯基)硫醚、双(4-巯基甲基苯基)醚、2,2-双(4-巯基甲基苯基)丙烷等。以上示出了具体例, 但本发明的光学材料用组合物中使用的多硫醇化合物不仅限于此, 另外, 这些多硫醇化合物可以单独使用, 也可以将 2 种以上混合使用。

[0044] 作为以上之中优选的多硫醇化合物的具体例, 可以举出双(2-巯基乙基)硫醚、季戊四醇四(2-巯基乙酸酯)、季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)、2,5-双(巯基甲基)-1,4-二噻烷、1,2-双(2-巯基乙基硫基)-3-巯基丙烷、4,8-二巯基甲基-1,11-二巯基-3,6,9-三硫代

十一烷、4,7-二巯基甲基-1,11-二巯基-3,6,9-三硫代十一烷、5,7-二巯基甲基-1,11-二巯基-3,6,9-三硫代十一烷、1,1,3,3-四(巯基甲基硫基)丙烷、1,3-双(巯基甲基)苯、1,4-双(巯基甲基)苯。另外,进一步优选的多硫醇化合物的具体例,为双(2-巯基乙基)硫醚、季戊四醇四(2-巯基乙酸酯)、季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)、1,3-双(巯基甲基)苯,最优选的多硫醇化合物为双(2-巯基乙基)硫醚、1,3-双(巯基甲基)苯。

[0045] 上述多硫醇化合物的添加量相对于光学材料用组合物总量通常为 0.1 ~ 40 质量%,优选为 0.5 ~ 30 质量%,更优选为 1 ~ 20 质量%。

[0046] 本发明的光学材料用组合物优选进一步含有多异氰酸酯化合物,该多异氰酸酯化合物包含具有多个异氰酸酯基的全部化合物,具体而言,可以举出二亚乙基二异氰酸酯、四亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、三甲基六亚甲基二异氰酸酯、环己烷二异氰酸酯、1,3-双(异氰酸根合甲基)环己烷、1,4-双(异氰酸根合甲基)环己烷、异佛尔酮二异氰酸酯、2,6-双(异氰酸根合甲基)十氢萘、赖氨酸三异氰酸酯、2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、联邻甲苯胺二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、4,4'-二苯基醚二异氰酸酯、3-(2'-异氰酸酯环己基)丙基异氰酸酯、三(苯基异氰酸酯)硫代磷酸酯、异丙叉双(环己基异氰酸酯)、2,2'-双(4-异氰酸根合苯基)丙烷、三苯基甲烷三异氰酸酯、双(二异氰酸根合甲苯基)苯基甲烷、4,4',4''-三异氰酸酯-2,5-二甲氧基苯基胺、3,3'-二甲氧基联苯胺-4,4'-二异氰酸酯、1,3-苯二异氰酸酯、1,4-苯二异氰酸酯、4,4'-二异氰酸根合联苯、4,4'-二异氰酸根合-3,3'-二甲基联苯、二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、1,1'-亚甲基双(4-异氰酸根合苯)、1,1'-亚甲基双(3-甲基-4-异氰酸根合苯)、间苯二亚甲基二异氰酸酯、对苯二亚甲基二异氰酸酯、1,3-双(1-异氰酸根合-1-甲基乙基)苯、1,4-双(1-异氰酸根合-1-甲基乙基)苯、1,3-双(2-异氰酸根合-2-丙基)苯、2,6-双(异氰酸根合甲基)萘、1,5-萘二异氰酸酯、双(异氰酸根合甲基)四氢二环戊二烯、双(异氰酸根合甲基)二环戊二烯、双(异氰酸根合甲基)四氢噻吩、双(异氰酸根合甲基)降冰片烯、双(异氰酸根合甲基)金刚烷、二聚酸二异氰酸酯、1,3,5-三(1-异氰酸根合己基)异氰脲酸、硫基二乙基二异氰酸酯、硫基二丙基二异氰酸酯、硫基二己基二异氰酸酯、双((4-异氰酸根合甲基)苯基)硫醚、2,5-二异氰酸酯-1,4-二噻烷、2,5-二异氰酸根合甲基-1,4-二噻烷、2,5-二异氰酸根合甲基噻吩、二硫基二乙基二异氰酸酯、二硫基二丙基二异氰酸酯等多异氰酸酯类,进一步举出将上述异氰酸酯类的异氰酸酯基全部或者部分变为异硫氰酸酯基而得的化合物等。另外,以上化合物之中,对于多异氰酸酯类,可以举出由缩二脲型反应而得的二聚体、环化三聚体以及醇或硫醇的加成物等异氰酸酯类。虽然示出了以上具体例,但能够用于本发明的光学材料用组合物的多异氰酸酯化合物并不限于此,另外,这些多异氰酸酯化合物可以单独使用,也可以将 2 种以上混合使用。

[0047] 在以上化合物之中优选的多异氰酸酯化合物为 1,3-双(异氰酸根合甲基)环己烷、间苯二亚甲基二异氰酸酯、双(异氰酸根合甲基)降冰片烯、2,5-二异氰酸根合甲基-1,4-二噻烷、1,3-双(1-异氰酸根合-1-甲基乙基)苯,最优选的多异氰酸酯化合物为间苯二亚甲基二异氰酸酯。

[0048] 相对于光学材料用组合物总量,上述多异氰酸酯化合物的添加量通常为 0.1 ~ 30 质量%,优选为 0.5 ~ 20 质量%,更优选为 1 ~ 15 质量%。

[0049] 本发明的光学材料用组合物优选进一步含有硫。本发明的光学材料用组合物含硫

时,该硫的添加量相对于光学材料用组合物总量通常为 0.01 ~ 40 质量%,优选为 0.1 ~ 30 质量%,更优选为 0.5 ~ 25 质量%。

[0050] 另外,在将本发明的光学材料用组合物进行聚合固化而获得光学材料时,当然可以在该组合物中加入公知的抗氧化剂、紫外线吸收剂、上蓝剂等添加剂来更加提高所得材料的实用性。

[0051] 作为上述抗氧化剂的优选例,可以举出酚衍生物。其中优选的抗氧化剂为多元酚类、卤素取代酚类,更优选的抗氧化剂为邻苯二酚、邻苯三酚、烷基取代邻苯二酚类,最优选的抗氧化剂为邻苯二酚、邻苯三酚。

[0052] 作为上述紫外线防止剂的优选例,可以举出苯并三唑系化合物。其中优选的紫外线防止剂为苯并三唑系化合物,特别优选的紫外线防止剂的具体例为 2-(2-羟基-5-甲基苯基)-2H-苯并三唑、5-氯-2-(3,5-二叔丁基-2-羟基苯基)-2H-苯并三唑、2-(3-叔丁基-2-羟基-5-甲基苯基)-5-氯-2H-苯并三唑、2-(3,5-二叔戊基-2-羟基苯基)-2H-苯并三唑、2-(3,5-二叔丁基-2-羟基苯基)-2H-苯并三唑、2-(2-羟基-4-辛基氧基苯基)-2H-苯并三唑、2-(2-羟基-5-叔辛基苯基)-2H-苯并三唑。

[0053] 作为上述上蓝剂的优选例,可以举出蒽醌系化合物。

[0054] 另外,本发明的光学材料用组合物容易在聚合中由模剥离时,可以使用或者添加公知的外部和/或内部密合性改善剂来控制、提高所得固化物与模的密合性。在此,作为密合性改善剂,可以举出公知的硅烷偶联剂、钛酸盐化合物类等,这些密合性改善剂可以单独使用,也可以 2 种以上混合使用。本发明的光学材料用组合物含有密合性改善剂时,该密合性改善剂的添加量相对于光学材料用组合物总量通常为 0.0001 ~ 5 质量%。

[0055] 相反地本发明的光学材料用组合物难以在聚合后由模剥离时,也可以使用或者添加公知的外部和/或内部脱模剂来增强所得固化物与模的脱模性。在此,作为脱模剂,可以举出氟系非离子表面活性剂、硅系非离子表面活性剂、磷酸酯、酸性磷酸酯、氧化烯型酸性磷酸酯、酸性磷酸酯的碱金属盐、氧化烯型酸性磷酸酯的碱金属盐、高级脂肪酸的碱金属盐、高级脂肪酸酯、石蜡、蜡、高级脂肪族酰胺、高级脂肪族醇、聚硅氧烷类、脂肪族胺环氧乙烷加成物等,这些脱模剂可以单独使用,也可以 2 种以上混合使用。本发明的光学材料用组合物含有脱模剂时,相对于光学材料用组合物总量,该脱模剂的添加量通常为 0.0001 ~ 5 质量%。

[0056] 将本发明的光学材料用组合物进行聚合固化来制造光学材料的方法进一步详细地描述为以下内容。可以将上述各组成成分、抗氧化剂、紫外线吸收剂、聚合催化剂、自由基聚合引发剂、密合性改善剂、脱模剂等添加剂全部在同一容器内于搅拌下同时混合,也可以将各原料阶段性地添加混合,还可以将几种成分分别混合后进一步在同一容器内进行再混合。各原料及副原料可以以任何顺序进行混合。在混合时,设定温度、所需要的时间等只要是使各成分基本上充分混合的条件即可。

[0057] 应予说明,使用硫时,优选预先使环硫化物化合物与硫进行预反应。该预反应条件优选为 -10℃ ~ 120℃、0.1 ~ 240 小时,更优选为 0℃ ~ 100℃、0.1 ~ 120 小时,特别优选为 20℃ ~ 80℃、0.1 ~ 60 小时。为了使预反应进行而使用催化剂是有效的,作为优选的例子,可以举出 2-巯基-1-甲基咪唑、三苯基膦、3,5-二甲基吡唑、N-环己基-2-苯并噻唑基亚磺酰胺、四硫化双五亚甲基秋兰姆、二硫化四丁基秋兰姆、二硫化四乙基秋兰姆、1,2,3-三苯

基胍、1, 3- 二苯基胍、1, 1, 3, 3- 四亚甲基胍、氨基胍脒、三甲基硫脒、四乙基硫脒、二甲基乙基硫脒、二丁基二硫代氨基甲酸锌、二苄基二硫代氨基甲酸锌、二乙基二硫代氨基甲酸锌、二甲基二硫代氨基甲酸锌、甲基哌啶基二硫代氨基甲酸甲基哌啶~~鎓~~等。进而, 优选通过该预反应使硫消耗 10% 以上(以反应前为 100%), 更优选消耗 20% 以上。预反应可以在大气、氮等非活性气体下、常压或者由加减压而带来的密闭下等任意环境下进行。应予说明, 为了检测预反应的进行程度, 也可以使用液相色谱法、折射率计。

[0058] 本发明中, 优选预先对光学材料用组合物进行脱气处理。脱气处理在可以与组成成分的一部分或者全部进行反应的化合物、聚合催化剂、添加剂混合前、混合时或者混合后并在减压下进行。脱气处理优选在混合时或者混合后并在减压下进行。处理条件是在 0.001 ~ 50torr 的减压下、于 0℃ ~ 100℃ 进行 1 分钟 ~ 24 小时。减压程度优选为 0.005 ~ 25torr, 更优选为 0.01 ~ 10torr, 可以在这些范围内改变减压程度。脱气时间优选为 5 分钟 ~ 18 小时, 更优选为 10 分钟 ~ 12 小时。脱气时的温度优选为 5℃ ~ 80℃, 更优选为 10℃ ~ 60℃, 可以在这些范围内改变温度。从提高脱气效果方面考虑, 在脱气处理时通过搅拌、吹入气体、超声波等所致的振动等来更新树脂用组合物的界面是优选的操作。通过脱气处理而除去的成分主要是硫化氢等溶解气体、低分子量的硫醇等低沸点物等, 只要呈现出本发明的效果, 则不特别限定种类。

[0059] 进而, 从进一步提高本发明的光学材料的品质方面考虑, 也优选将这些光学材料用组合物和 / 或混合前的各原料用具有 0.05 ~ 10 μm 左右的孔径的过滤器过滤出杂质等而进行精制。

[0060] 将由此获得的光学材料用组合物注入玻璃、金属制的模, 通过加热、紫外线等活性能量射线的照射使聚合固化反应进行后, 从模中取出, 由此制造目标光学材料。优选通过加热将光学材料组合物聚合固化。此时, 固化时间通常为 0.1 ~ 200 小时, 优选为 1 ~ 100 小时; 固化温度通常为 -10℃ ~ 160℃, 优选为 -10℃ ~ 140℃。聚合可以在规定的聚合温度保持规定时间、以 0.1℃ ~ 100℃ / 小时进行升温、以 0.1℃ ~ 100℃ / 小时进行降温以及它们的组合下进行。另外, 聚合完成后于 50 ~ 150℃ 的温度对固化物实施 10 分钟 ~ 5 小时左右的退火处理是为了除去本发明的光学材料变形而优选的处理。可以进一步根据需要进行染色、硬质涂层、耐冲击性涂层、防反射、赋予防雾性等表面处理。

[0061] 实施例

[0062] 以下, 通过实施例具体地说明本发明, 但本发明不限于此。应予说明, 评价和聚合固化采用以下方法进行。

[0063] (波筋的评价方法)

[0064] 制作 10 片透镜直径为 75mm、度数为 +10D 的透镜, 采用施利伦法通过目视进行观察。全部没有观测到波筋的为◎, 9 片没有观测到波筋的为○, 7 或 8 片没有观测到波筋的为△, 6 片以下没有观测到波筋的为×。△以上为合格。

[0065] (聚合方法 A)

[0066] 在由双(β-环硫丙基)硫醚 77 质量份、1, 3- 双(巯基甲基)苯 14 质量份、1, 3- 双(1- 异氰酸根合-1- 甲基乙基)苯 9 质量份形成的组合物中, 添加作为聚合催化剂的四丁基溴化~~鎓~~ 0.2 质量份、由二丁基二氯化锡和单丁基三氯化锡形成的稳定剂 0.1 质量份, 室温

下均匀地混合后进行脱气处理,注入到铸模中,用 20 小时从 20℃加热到 100℃使其聚合固化。其后脱模,从而得到了光学材料。

[0067] (聚合方法 B)

[0068] 在双(β-环硫丙基)硫醚 78 质量份、硫 14 质量份中加入巯基甲基咪唑 0.5 质量份,使其在 60℃进行预反应。其后冷却到 20℃后,加入双(2-巯基乙基)硫醚 7 质量份、由二丁基二氯化锡与单丁基三氯化锡形成的稳定剂 0.2 质量份、作为聚合催化剂的三乙基苄基氯化铵 0.03 质量份的混合液,均匀地混合后进行脱气处理,注入到铸模中,用 20 小时从 20℃加热到 100℃使其聚合固化。其后脱模,从而得到了光学材料。

[0069] (聚合方法 C)

[0070] 在双(β-环硫丙基)硫醚 80 质量份、硫 1 质量份、季戊四醇四巯基丙酸酯 12 质量份、间苯二亚甲基二异氰酸酯 7 质量份中,添加作为聚合催化剂的四丁基溴化**铟** 0.1 质量份、由二丁基二氯化锡和单丁基三氯化锡形成的稳定剂 0.05 质量份,室温下均匀地混合后进行脱气处理,注入到铸模中,用 20 小时从 20℃加热到 100℃使其聚合固化。其后脱模,从而得到了光学材料。

[0071] (稳定剂的制备)

[0072] 将二丁基二氯化锡的含量为 94.0 质量%且单丁基三氯化锡的含量为 6.0 质量%的稳定剂在 0.1 ~ 50Torr 于 50 ~ 200℃蒸馏 0.5 小时 ~ 48 小时,制备单丁基三氯化锡含量为 0.4 质量%、0.9 质量%、2.8 质量%的稳定剂(含量通过气相色谱测定)。

[0073] (实施例 1)

[0074] 使用二丁基二氯化锡的含量为 99.6 质量%、且单丁基三氯化锡的含量为 0.4 质量%的稳定剂,由聚合方法 A 的方法使其固化。波筋的结果良好,为◎。将结果总结于表 1。

[0075] (实施例 2、3)

[0076] 使用二丁基二氯化锡的含量为 99.6 质量%、且单丁基三氯化锡的含量为 0.4 质量%的稳定剂,由表 1 所示的聚合方法使其固化。将结果示于表 1。

[0077] (实施例 4 ~ 6)

[0078] 使用二丁基二氯化锡的含量为 99.1 质量%、且单丁基三氯化锡的含量为 0.9 质量%的稳定剂,由表 1 所示的聚合方法使其固化。将结果示于表 1。

[0079] (实施例 7 ~ 9)

[0080] 使用二丁基二氯化锡的含量为 97.2 质量%、且单丁基三氯化锡的含量为 2.8 质量%的稳定剂,由表 1 所示的聚合方法使其固化。将结果示于表 1。

[0081] (比较例 1 ~ 3)

[0082] 使用二丁基二氯化锡的含量为 94.0 质量%、且单丁基三氯化锡的含量为 6.0 质量%的稳定剂,由表 1 所示的聚合方法使其固化。将结果示于表 1。

[0083] [表 1]

[0084]

例	$\text{Bu}_2\text{SnCl}_2 / \text{BuSnCl}_3$ (质量比)	稳定剂中单丁基 三氯化锡含量 (质量%)	聚合方法	波筋
实施例1	99.6/0.4	0.4	A	◎
实施例2	99.6/0.4	0.4	B	◎
实施例3	99.6/0.4	0.4	C	◎
实施例4	99.1/0.9	0.9	A	○
实施例5	99.1/0.9	0.9	B	○
实施例6	99.1/0.9	0.9	C	○
实施例7	97.2/2.8	2.8	A	△
实施例8	97.2/2.8	2.8	B	△
实施例9	97.2/2.8	2.8	C	△
比较例1	94.0/6.0	6.0	A	×
比较例2	94.0/6.0	6.0	B	×
比较例3	94.0/6.0	6.0	C	×

[0085] 由表1的结果可知,通过使用二丁基二氯化锡与单丁基三氯化锡的质量比为97.0/3.0 ~ 100.0/0.0的稳定剂,能够抑制波筋的产生。