



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 109627419 B

(45)授权公告日 2020.04.14

(21)申请号 201811625363.9

(22)申请日 2018.12.28

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109627419 A

(43)申请公布日 2019.04.16

(30)优先权数据
10-2018-0007050 2018.01.19 KR

(73)专利权人 SKC株式会社
地址 韩国京畿道水原市长安区长安路309
番街84

(72)发明人 沈钟珉 明正焕 洪承模 韩赫熙
慎政焕 徐贤明

(74)专利代理机构 广州三环专利商标代理有限公司 44202
代理人 郝传鑫 熊永强

(51)Int.Cl.
C08G 18/76(2006.01)
C08G 18/32(2006.01)
G02B 1/04(2006.01)

审查员 张素蕴

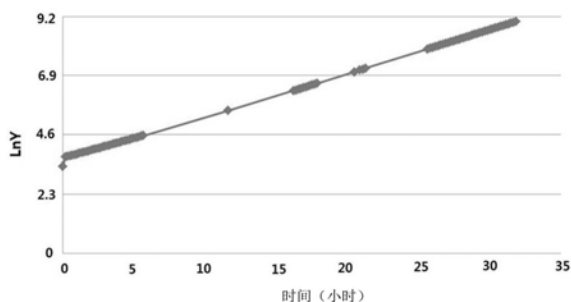
权利要求书2页 说明书10页 附图1页

(54)发明名称

用于塑料光学镜片的多硫醇组合物

(57)摘要

本发明实施方式涉及用于塑料光学镜片的多硫醇组合物和由其制备的聚硫代氨基甲酸酯类塑料光学镜片。在本发明实施方式中,以适当的量使用仅具有巯基作为可氢键键合的官能团的第一多硫醇化合物,以及具有巯基作为可氢键键合的官能团和除巯基之外的可氢键键合的官能团的第二多硫醇化合物。因此,不仅可以在5-15℃的低温下控制可聚合组合物在聚合初始阶段的粘度,并稳定该组合物的粘度增加速率及其反应速率,而且低温下的粘度变化低,从而防止条纹、气泡等的产生。此外,可以从该组合物获得具有优异外观特性(无条纹和气泡)和优异光学特性的各种塑料光学镜片,例如眼镜镜片、相机镜头等。



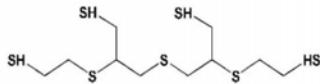
1. 一种多硫醇组合物,其包括第一多硫醇化合物,所述第一多硫醇化合物仅具有至少四个巯基作为可氢键键合的官能团;以及

第二多硫醇化合物,所述第二多硫醇化合物具有至少两个巯基作为可氢键键合的官能团,以及除巯基之外的至少一个可氢键键合的官能团;

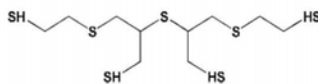
其中,所述第一多硫醇化合物为由下式1、2或3表示的化合物;且

所述第二多硫醇化合物为由下式4或5表示的化合物:

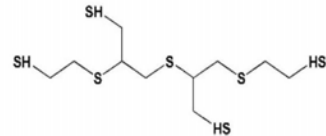
[式1]



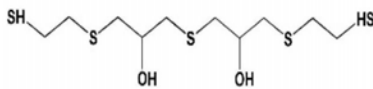
[式2]



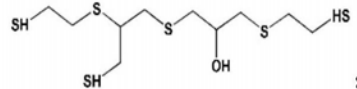
[式3]



[式4]



[式5]



基于所述多硫醇组合物的总重量,所述多硫醇组合物包括量为55-99.5重量%的所述第一多硫醇化合物和量为0.5-12重量%的所述第二多硫醇化合物。

2. 如权利要求1所述的多硫醇组合物,其特征在于,基于所述第二多硫醇化合物的总摩尔量,所述第二多硫醇化合物含有量为0.1-15摩尔%的氧原子。

3. 一种可聚合组合物,其包括含有第一多硫醇化合物和第二多硫醇化合物的多硫醇组合物;以及多异氰酸酯化合物,

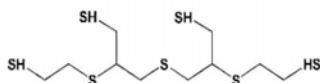
其中,所述第一多硫醇化合物仅具有至少四个巯基作为可氢键键合的官能团;且

所述第二多硫醇化合物具有至少两个巯基作为可氢键键合的官能团,以及除巯基之外的至少一个可氢键键合的官能团;

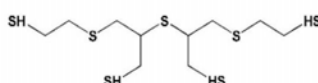
其中,所述第一多硫醇化合物为由下式1、2或3表示的化合物;且

所述第二多硫醇化合物为由下式4或5表示的化合物:

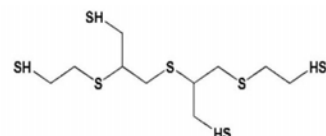
[式1]



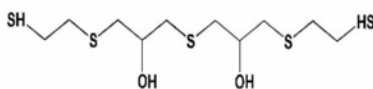
[式2]



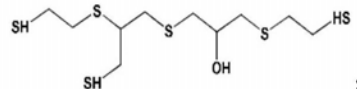
[式3]



[式4]



[式5]



基于所述多硫醇组合物的总重量,所述多硫醇组合物包括量为55-99.5重量%的所述第一多硫醇化合物和量为0.5-12重量%的所述第二多硫醇化合物。

4. 如权利要求3所述的可聚合组合物,其特征在于,其进一步包括聚合催化剂,

其中,根据下面的等式1,所述可聚合组合物的粘度变化(D)为0.14至0.26:

[等式1]

$$\ln Y = \ln A + DX$$

在上述等式中, X为时间(小时), Y为所述可聚合组合物在10℃下相对于时间的粘度(cps), A为所述可聚合组合物在10℃下的初始粘度。

5. 如权利要求3所述的可聚合组合物, 其特征在于, 所述多异氰酸酯化合物选自自由1,3-双(异氰氧基甲基)环己烷、六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、间二甲苯二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯及其混合组成的群。

6. 一种光学镜片, 其包括通过固化可聚合组合物形成的聚硫代氨基甲酸酯类树脂, 所述可聚合组合物包括含有第一多硫醇化合物和第二多硫醇化合物的多硫醇组合物; 以及多异氰酸酯化合物,

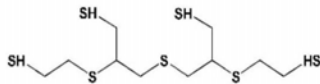
其中, 所述第一多硫醇化合物仅具有至少四个巯基作为可氢键键合的官能团; 且

所述第二多硫醇化合物具有至少两个巯基作为可氢键键合的官能团, 以及除巯基之外的至少一个可氢键键合的官能团;

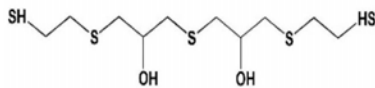
其中, 所述第一多硫醇化合物为由下式1、2或3表示的化合物; 且

所述第二多硫醇化合物为由下式4或5表示的化合物:

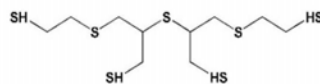
[式1]



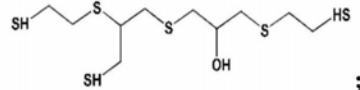
[式4]



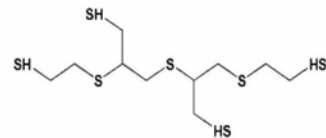
[式2]



[式5]



[式3]



基于所述多硫醇组合物的总重量, 所述多硫醇组合物包括量为55-99.5重量%的所述第一多硫醇化合物和量为0.5-12重量%的所述第二多硫醇化合物。

用于塑料光学镜片的多硫醇组合物

技术领域

[0001] 本发明实施方式涉及用于塑料光学镜片的多硫醇组合物和由其制备的聚硫代氨基甲酸酯类塑料光学镜片。

背景技术

[0002] 与由诸如玻璃的无机材料制造的光学材料相比,使用塑料的光学材料重量轻、不易破碎,且染色性优异。因此,各种树脂的塑料材料被广泛用作眼镜镜片、相机镜头等的光学材料。近年来,由于对更高性能和便利性的需求增加,人们对具有高透明度、高折射率、低比重、高耐热性、高抗冲击性等性能的光学材料的研究仍在继续。

[0003] 聚硫代氨基甲酸酯类化合物由于其优异的光学特性和机械性能而被广泛用作光学材料。聚硫代氨基甲酸酯类化合物可以通过使多硫醇化合物与异氰酸酯化合物反应来制备。多硫醇化合物和异氰酸酯化合物的物理性能显著影响待制备的聚硫代氨基甲酸酯类化合物的物理性能。

[0004] 具体地,如果包含多硫醇化合物和异氰酸酯化合物的可聚合组合物在聚合/固化的初始阶段具有低粘度,则由于该组合物的对流可能产生条纹或气泡。因此,由此获得的光学材料,例如塑料镜片,可能是有缺陷的。

[0005] 例如,日本专利出版物Hei 7-252207公开了一种由四硫醇和多异(硫)氰酸酯化合物获得的塑料镜片。上述专利出版物中使用的四硫醇存在的问题是聚合过程中的粘度容易过度增加,这是因为它在低温下形成了交联结构,产生了条纹。

[0006] 为了防止产生条纹、气泡等,可以考虑使用含有可氢键键合的官能团的化合物以在聚合的初始阶段将组合物的粘度增加到适当水平的方法。然而,如果过量使用含有可氢键键合的官能团的化合物,则粘度的增加速度可能太快,这可能加速条纹的产生。

[0007] 现有技术文件

[0008] 专利文件

[0009] (专利文件1)日本专利出版物Hei 7-252207

发明内容

[0010] 待解决的技术问题

[0011] 因此,本发明实施方式旨在提供一种高质量的聚硫代氨基甲酸酯类化合物和塑料光学镜片,其中,以适当的量使用具有可氢键键合的官能团的多硫醇化合物,从而控制包含其的可聚合组合物在聚合初始阶段的粘度增加速率,及其反应速率,从而减少条纹、气泡等的产生。

[0012] 解决问题的技术手段

[0013] 本发明一实施方式提供了一种多硫醇组合物,其包括第一多硫醇化合物,所述第一多硫醇化合物仅具有至少四个巯基作为可氢键键合的官能团;以及第二多硫醇化合物,所述第二多硫醇化合物具有至少两个巯基作为可氢键键合的官能团,以及除巯基之外的至

少一个可氢键键合的官能团。

[0014] 此外,一实施方式提供了一种可聚合组合物,其包括含有第一多硫醇化合物和第二多硫醇化合物的多硫醇组合物;以及多异氰酸酯化合物,

[0015] 其中,所述第一多硫醇化合物仅具有至少四个巯基作为可氢键键合的官能团;且所述第二多硫醇化合物具有至少两个巯基作为可氢键键合的官能团,以及除巯基之外的至少一个可氢键键合的官能团。

[0016] 此外,一实施方式提供了一种光学镜片,其包括通过固化可聚合组合物形成的聚硫代氨基甲酸酯类树脂,所述可聚合组合物包括含有第一多硫醇化合物和 second 多硫醇化合物的多硫醇组合物;以及多异氰酸酯化合物,

[0017] 其中,所述第一多硫醇化合物仅具有至少四个巯基作为可氢键键合的官能团;且所述第二多硫醇化合物具有至少两个巯基作为可氢键键合的官能团,以及除巯基之外的至少一个可氢键键合的官能团。

[0018] 本发明的有益效果

[0019] 在本发明实施方式中,以适当的量使用仅具有巯基作为可氢键键合的官能团的第一多硫醇化合物,以及具有巯基作为可氢键键合的官能团和除巯基之外的可氢键键合的官能团的第二多硫醇化合物。因此,可以在5-15°C的低温下控制可聚合组合物在聚合初始阶段的粘度,并稳定该组合物的粘度增加速率及其反应速率,从而防止条纹、气泡等的产生。此外,可以从该组合物获得具有优异外观特性(无条纹和气泡)和优异光学特性的各种塑料光学镜片,例如眼镜镜片、相机镜头等。

[0020] 附图的简要说明

[0021] 图1为示出了实施例1的可聚合组合物的粘度(Y)相对于时间(小时,h)的图,其中粘度(Y)以对数标度(LnY)表示。

[0022] 实施本发明的具体说明

[0023] 以下,将参照实施方式对本发明进行详细描述。实施方式并不限于以下描述的那些。相反,只要不改变本发明的要旨,可以将它们修改成各种形式。

[0024] 在本说明书中,当一个部件被称为“包括”一个元件时,应该理解的是,该部件还可以包括其他元件。

[0025] 此外,本文中使用的与组分的量、反应条件等相关的所有数字和表达应被理解为可由术语“约”修饰,除非另有说明。

[0026] 一实施方式提供了一种多硫醇组合物,其包括第一多硫醇化合物,所述第一多硫醇化合物仅具有至少四个巯基作为可氢键键合的官能团;以及第二多硫醇化合物,所述第二多硫醇化合物具有至少两个巯基作为可氢键键合的官能团,以及除巯基之外的至少一个可氢键键合的官能团。

[0027] 更详细地,所述第一多硫醇化合物仅具有4-10个巯基作为可氢键键合的官能团;且所述第二多硫醇化合物具有2-9个巯基作为可氢键键合的官能团,以及除巯基之外的1-4个可氢键键合的官能团。

[0028] 更详细地,所述第一多硫醇化合物仅具有4-6个巯基作为可氢键键合的官能团;且所述第二多硫醇化合物具有2-6个巯基作为可氢键键合的官能团,以及除巯基之外的1-3个可氢键键合的官能团。

[0029] 更详细地,所述第一多硫醇化合物仅具有4个巯基作为可氢键键合的官能团;且所述第二多硫醇化合物具有2个或3个巯基作为可氢键键合的官能团,以及除巯基之外的1个或2个可氢键键合的官能团。

[0030] 所述第一多硫醇化合物可以按55-99.5重量%、60-99.5重量%、80-99.5重量%、55-90重量%、60-90重量%、75-90重量%、80-90重量%、88-90重量%、88-90重量%、88-99.5重量%、88-99.8重量%、或88-99.8重量%的量使用。此外,所述第一多硫醇化合物可具有300-500g/摩尔或300-400g/摩尔的重均分子量(Mw)。

[0031] 在所述第一多硫醇化合物中,所述除巯基之外的可氢键键合的官能团可以为羟基、胺基、酰胺基、羧基等。具体地,它可以为羟基。

[0032] 基于所述多硫醇组合物的总重量,所述第二多硫醇化合物可以按0.5-45重量%、0.5-40重量%、0.5-30重量%、0.5-20重量%、10-20重量%、0.5-12重量%、0.4-12重量%或0.2-12重量%的量使用。在上述量范围内,可以适当地控制包含所述多硫醇组合物的可聚合组合物的粘度,并稳定在聚合初始阶段的粘度增加及聚合速率,从而防止产生条纹和气泡。

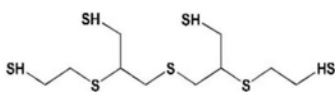
[0033] 此外,所述第二多硫醇化合物可具有100-500g/摩尔或150-400g/摩尔的重均分子量(Mw)。

[0034] 此外,基于所述第二多硫醇化合物的总摩尔量,所述第二多硫醇化合物可以含有量为0.1-15摩尔%、或0.5-10摩尔%的氧原子。

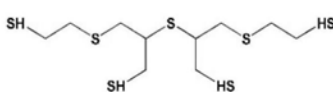
[0035] 根据一实施方式,所述多硫醇组合物可以包括仅具有4个巯基作为可氢键键合的官能团的所述第一多硫醇化合物;以及具有2个或3个巯基作为可氢键键合的官能团,以及1个或2个羟基的所述第二多硫醇化合物。

[0036] 根据一实施方式,所述第一多硫醇化合物可以为由下式1、2和/或3表示的化合物;所述第二多硫醇化合物可以为由下式4和/或5表示的化合物:

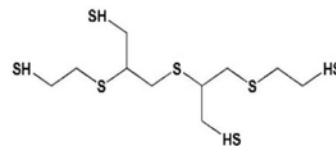
[式1]



[式2]

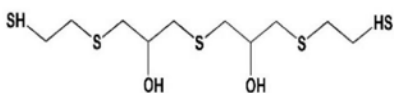


[式3]

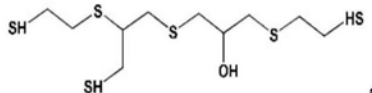


[0037]

[式4]



[式5]



[0038] 具体地,根据一实施方式,所述多硫醇组合物可以包含由上述式1、2或3表示的第一多硫醇化合物,以及由上述式4或5表示的第二多硫醇化合物。此外,基于所述多硫醇组合物的总重量,由上述式1、2和3表示的第一多硫醇化合物可以以55-99.5重量%或80-90重量%的量使用,且由上述式4和5表示的第二多硫醇化合物可以以0.5-45重量%、0.5-40重量%、10-20重量%,或0.5-12重量%的量使用。

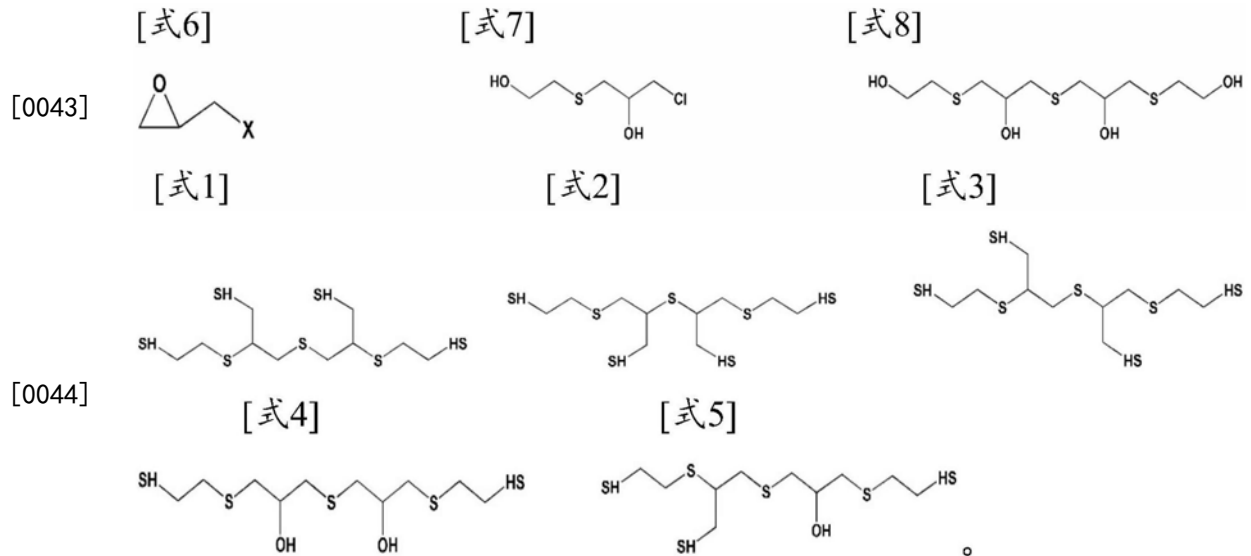
[0039] 根据一实施方式,所述多硫醇组合物可以包含由上述式1或2表示的第一多硫醇化合物,以及由上述式4或5表示的第二多硫醇化合物。此外,基于所述多硫醇组合物的总重

量,由上述式1和2表示的第一多硫醇化合物可以以55-99.5重量%或80-90重量%的量使用,且由上述式4和5表示的第二多硫醇化合物可以以0.5-45重量%、0.5-40重量%、10-20重量%,或0.5-12重量%的量使用。

[0040] 所述多硫醇组合物可以包括由以下方法制备的多硫醇化合物。

[0041] 制备由式1-5表示的多硫醇化合物的方法

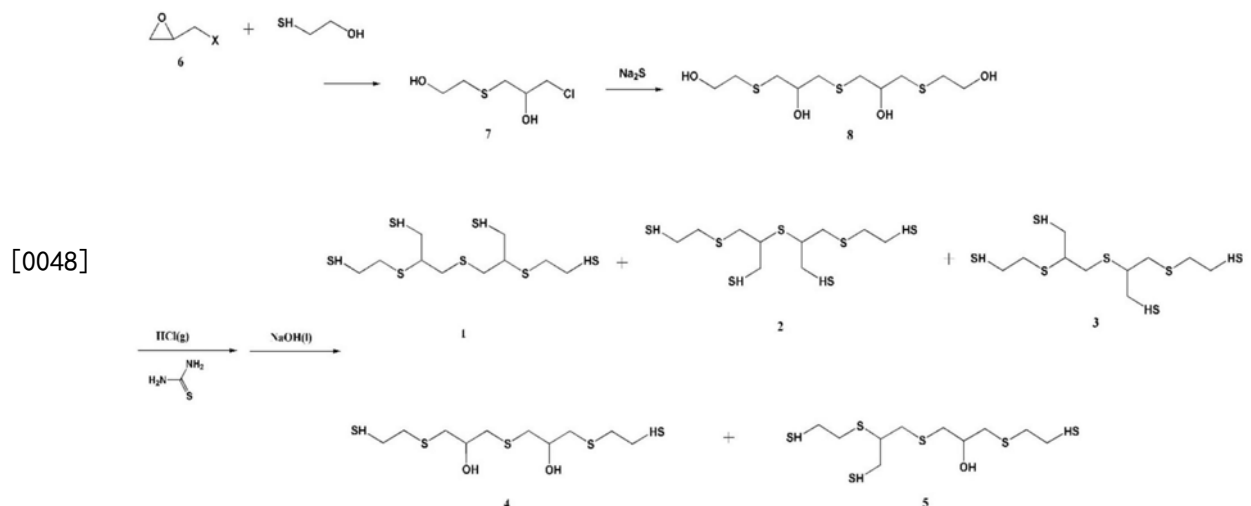
[0042] 一实施方式提供了制备多硫醇化合物的方法,包括:(1)将由下式6表示的化合物与巯基乙醇进行非加氢缩合反应,得到由下式7表示的化合物;(2)将由下式7表示的化合物与金属硫化物反应,制备由下式8表示的化合物;(3)在氯化氢存在下,使由下式8表示的化合物与硫脲反应,得到异硫脲盐;(4)水解所述异硫脲盐,得到选自由下式1-5表示的化合物组成的群中的一种化合物:



[0045] 在上述式6中,X可以为卤素原子,例如F、Cl、Br、I等,且优选为Cl。

[0046] 将参照以下反应图式1来详细地说明上述制备方法。

[0047] [反应图式1]



[0049] 具体地,在上述步骤(1)中,可以在作为反应催化剂的碱存在下,将2-巯基乙醇与式6的化合物反应,以制备式7的二醇化合物。在这种情况下,在反应中可以不使用水。该反应可在-5至15℃、0至12℃或5至10℃的温度下进行2至10小时、2至8小时或2至5小时。此外,

相对于每1摩尔的式6的化合物,2-巯基乙醇的量可以是0.5摩尔至3摩尔、特别是0.7摩尔至2摩尔、更特别是0.9摩尔至1.1摩尔。此外,所述碱可以以催化量来使用。具体地,相对于每1摩尔的式6的化合物,所述碱的量可以为0.001摩尔至0.1摩尔。这里,作为催化剂的碱可以为选自由叔胺、季铵盐、三苯基膦和三价铬化合物组成的群中的至少一种。例如,所述碱可以是三乙胺、三苯基膦、三乙基氯化铵、辛酸铬(III)等。

[0050] 在上述步骤(2)中,可以将式7的二醇化合物与金属硫化物在溶剂中反应以制备由式8表示的四醇化合物。该反应可以在10至50°C、特别是20至40°C的温度下进行1至10小时、1至8小时或1至5小时。所述金属硫化物可以是,例如,硫化钠水合物($\text{Na}_2\text{S} \cdot x\text{H}_2\text{O}$),特别是硫化钠五水合物($\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$),或硫化钠九水合物($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)。所述金属硫化物可以以水溶液或固体的形式使用。相对于每1摩尔的式7的二醇化合物,所述金属硫化物的用量可以为0.4至0.6摩尔、特别是0.45至0.57摩尔、更特别是0.48至0.55摩尔。

[0051] 在上述步骤(3)中,可以将由此获得的式8的四醇化合物与硫脲反应以制备异硫脲盐,然后将其水解以制备式1的化合物。在这种情况下,可以获得由上式1表示的多硫醇化合物的结构异构体(即,由式2和3表示的多硫醇化合物)。但其含量可以是12重量%以下、10重量%以下、0.5-12重量%、或0.5-10重量%。

[0052] 具体地,可以将式8的四醇化合物与硫脲在酸性条件下回流混合以制备异硫脲盐。基于由上式8表示的化合物的1摩尔的可氢键键合的官能团,硫脲的用量可以为1-2摩尔或1-1.5摩尔。对于所述酸性条件,基于由上式8表示的化合物的1摩尔的可氢键键合的官能团,盐酸溶液、氯化氢气体等可以以1.0-2.5摩尔或1.1-2.3摩尔的量使用。使用氯化氢可以确保足够的反应速率并防止产品着色。所述回流可在90至120°C,特别是100至110°C的温度下进行1至10小时。

[0053] 同时,如果改变上述步骤(3)中的氯化氢和硫脲的含量,则最终产物可能不同。

[0054] 具体地,在用于反应的上述步骤(3)中,如果基于由上式8表示的化合物的1摩尔的可氢键键合的官能团,硫脲是以0.5-0.99摩尔或0.65-0.99摩尔的量使用,且如果基于由上式8表示的化合物的1摩尔的可氢键键合的官能团,酸(例如氯化氢)是以0.8-1.5摩尔或1-1.5摩尔的量使用,则可以制备由上式4和5表示的化合物,即含有羟基的多硫醇化合物。

[0055] 一实施方式提供了一种可聚合组合物,其包括如上所述的多硫醇组合物、多异氰酸酯化合物和聚合催化剂。具体地,所述可聚合组合物包括含有第一多硫醇化合物和第二多硫醇化合物的多硫醇组合物;以及多异氰酸酯化合物,其中,所述第一多硫醇化合物仅具有至少四个巯基作为可氢键键合的官能团;且所述第二多硫醇化合物具有至少两个巯基作为可氢键键合的官能团,以及除巯基之外的至少一个可氢键键合的官能团。

[0056] 所述可聚合组合物可以进一步包括聚合催化剂。例如,它可以进一步包括诸如二氯化二丁基锡、二氯化二甲基锡等的聚合催化剂。

[0057] 在将所述可聚合组合物在5-15°C的温度和0.1-10托的压力下脱气0.5-3小时之后,其在温度或温度10°C下的粘度可以为50-100cps、60-100cps、70-100cps、或75至100cps。只有当所述可聚合组合物具有在上述范围内的粘度时,才能在聚合过程中保持反应性,从而防止产生气泡,并防止在其固化时出现条纹等不均匀硬化。

[0058] 根据下面的等式1,所述可聚合组合物的粘度变化(D)为0.14-0.26或0.14-0.24:

[0059] [等式1]

[0060] $\ln Y = \ln A + DX$

[0061] 在上述等式中,X为时间(小时),Y为所述可聚合组合物在10℃下相对于时间的粘度(cps),A为所述可聚合组合物在10℃下的初始粘度。

[0062] 对所述可聚合组合物不做特别限制,只要它是分子中具有至少2个异氰酸酯基的化合物即可。

[0063] 具体地,所述多异氰酸酯化合物的例子可以包括脂肪族多异氰酸酯化合物,例如六亚甲基二异氰酸酯、1,5-戊二异氰酸酯、2,2-二甲基戊二异氰酸酯、2,2,4-三甲基己二异氰酸酯、丁烯二异氰酸酯、1,3-丁二烯-1,4-二异氰酸酯、2,4,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯、1,6,11-十一烷三异氰酸酯、1,3,6-六亚甲基三异氰酸酯、1,8-二异氰氧基-4-异氰氧基甲基辛烷、双(异氰氧基乙基)碳酸酯、双(异氰氧基乙基)醚、赖氨酸二异氰酸酯、赖氨酸三异氰酸酯、1,2-二异氰硫基乙烷、1,6-二异氰硫基己烷、异佛尔酮二异氰酸酯、双(异氰氧基甲基)环己烷、二环己基甲烷二异氰酸酯、环己烷二异氰酸酯、甲基环己烷二异氰酸酯、二环己基二甲基甲烷二异氰酸酯、2,5-双(异氰氧基甲基)双环[2.2.1]庚烷、2,6-双(异氰氧基甲基)双环[2.2.1]庚烷、3,8-双(异氰氧基甲基)三环癸烷、3,9-双(异氰氧基甲基)三环癸烷、4,8-双(异氰氧基甲基)三环癸烷、4,9-双(异氰氧基甲基)三环癸烷、双(4-异氰氧基环己基)甲烷、1,3-双(异氰氧基甲基)环己烷、1,4-双(异氰氧基甲基)环己烷及环己烷二异硫氰酸酯;芳香族多异氰酸酯化合物,例如1,2-二异氰氧基苯、1,3-二异氰氧基苯、1,4-二异氰氧基苯、甲苯二异氰酸酯、2,4-二异氰氧基甲苯、2,6-二异氰氧基甲苯、乙基苯二异氰酸酯、异丙基苯二异氰酸酯、二甲基苯二异氰酸酯、二乙基苯二异氰酸酯、二异丙基苯二异氰酸酯、三甲基苯三异氰酸酯、苯三异硫氰酸酯、联苯二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、甲苯胺二异氰酸酯、4,4'-亚甲基-双(苯基异氰酸酯)、4,4'-亚甲基-双(2-甲基苯基异氰酸酯)、二苄基-4,4'-二异氰酸酯、双(异氰氧基苯基)乙烯、双(异氰氧基甲基)苯、间二甲苯二异氰酸酯、双(异氰氧基乙基)苯、双(异氰氧基丙基)苯、 $\alpha, \alpha', \alpha', \alpha'$ -四甲基苯二甲苯二异氰酸酯、双(异氰氧基丁基)苯、双(异氰氧基甲基)萘、双(异氰氧基甲基苯基)醚、双(异氰氧基乙基)邻苯二甲酸酯、2,5-二(异氰氧基甲基)咪喃、1,2-二异氰硫基苯、1,3-二异氰硫基苯、1,4-二异氰硫基苯、2,4-二异氰硫基甲苯、2,5-二异氰硫基间二甲苯、4,4'-亚甲基-双(苯基异硫氰酸酯)、4,4'-亚甲基-双(2-甲基苯基异硫氰酸酯)、4,4'-亚甲基-双(3-甲基苯基异硫氰酸酯)、4,4'-二异氰硫基二苯甲酮、4,4'-二异氰硫基-3,3'-二甲基二苯甲酮、及双(4-异氰硫基苯基)醚;含硫的脂肪族多异氰酸酯化合物,例如双(异氰氧基甲基)硫醚、双(异氰氧基乙基)硫醚、双(异氰氧基丙基)硫醚、双(异氰氧基己基)硫醚、双(异氰氧基甲基)砜、(异氰氧基甲基)二硫醚、双(异氰氧基乙基)二硫醚、双(异氰氧基丙基)二硫醚、双(异氰氧基甲硫基)甲烷、双(异氰氧基乙硫基)甲烷、双(异氰氧基甲硫基)乙烷、双(异氰氧基乙硫基)乙烷、1,5-二异氰氧基-2-异氰氧基甲基-3-硫杂戊烷、1,2,3-三(异氰氧基甲硫基)丙烷、1,2,3-三(异氰氧基乙硫基)丙烷、3,5-二硫杂-1,2,6,7-庚烷四异氰酸酯、2,6-二异氰氧基甲基-3,5-二硫杂-1,7-庚烷二异氰酸酯、2,5-二异氰酸酯甲基噻吩、4-异氰氧基乙硫基-2,6-二硫杂-1,8-辛烷二异氰酸酯、硫代双(3-异氰硫基丙烷)、硫代双(2-异氰硫基乙烷)、二硫代双(2-异氰硫基乙烷)、2,5-二异氰氧基四氢噻吩、2,5-二异氰氧基甲基四氢噻吩、3,4-二异氰氧基甲基四氢噻吩、2,5-二异氰氧基-1,4-二噻烷、2,5-二异氰氧基甲基-1,4-二噻烷、4,5-二异氰氧基-1,3-二硫戊环、4,5-双(异氰氧基甲基)-1,3-二硫戊环及4,5-二异氰氧基

甲基-2-甲基-1,3-二硫戊环;芳香族硫醚类多异氰酸酯化合物,例如2-异氰氧基苯基-4-异氰氧基苯基硫醚、双(4-异氰氧基苯基)硫醚、及双(4-异氰氧基甲基苯基)硫醚;芳香族二硫醚类多异氰酸酯化合物,例如双(4-异氰氧基苯基)二硫醚、双(2-甲基-5-异氰氧基苯基)二硫醚、双(3-甲基-5-异氰氧基苯基)二硫醚、双(3-甲基-6-异氰氧基苯基)二硫醚、双(4-甲基-5-异氰氧基苯基)二硫醚及双(4-甲氧基-3-异氰氧基苯基)二硫醚。

[0064] 更具体地,所述多异氰酸酯化合物可以为1,3-双(异氰氧基甲基)环己烷、六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、间二甲苯二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯及其组合。

[0065] 此外,还可以使用上述多异氰酸酯化合物的卤素取代的形式,例如氯取代的形式、溴取代的形式等,烷基取代的形式,烷氧基的取代形式,硝基取代的形式,预聚物型的多元醇改性的形式,碳二亚胺改性的形式,脲改性的形式,双缩脲改性的形式,或者二聚或三聚反应产物。在这种情况下,上述示例的化合物可以单独使用,或者以两种以上的组合使用。

[0066] 根据其目的,所述可聚合组合物可以进一步包括诸如内部脱模剂,热稳定剂,紫外线吸收剂和上蓝剂的添加剂。

[0067] 所述内部脱模剂的例子可以包括:具有全氟烷基、羟烷基或磷酸酯基的氟类非离子表面活性剂;具有二甲基聚硅氧烷基、羟烷基或磷酸酯基的有机硅类非离子表面活性剂;诸如三甲基鲸蜡基铵盐、三甲基硬脂基铵盐、二甲基乙基鲸蜡基铵盐、三乙基十二烷基铵盐、三辛基甲基铵盐和二乙基环己基十二烷基铵盐的烷基季铵盐;以及酸性磷酸酯。它们可以单独使用,或者以两种以上的组合使用。

[0068] 可以单独使用金属脂肪酸盐、磷化合物、铅化合物或有机锡化合物,也可以以两种以上的组合使用,作为热稳定剂。

[0069] 可以使用二苯甲酮类、苯并三唑类、水杨酸盐类、氰基丙烯酸酯类、草酰替苯胺类等,作为紫外线吸收剂。

[0070] 所述上蓝剂在可见光区域具有从橙色到黄色的波长范围内的吸收带,并且具有调节由树脂制成的光学材料的颜色的功能。具体地,所述上蓝剂可以包括呈蓝色至紫色的材料,但并不特别限于此。此外,所述上蓝剂的例子包括染料、荧光增白剂、荧光颜料和无机颜料。可根据待制备的光学元件的所需性质及树脂颜色来适当地选择它。上蓝剂可以单独使用,或者以两种以上的组合使用。

[0071] 考虑到在所述可聚合组合物中的溶解性和待制备的光学材料的透明度,优选使用染料作为上蓝剂。从吸收波长的角度看,该染料可以特别地具有520-600nm的最大吸收波长;更具体地说,最大吸收波长为540-580nm。另外,就化合物的结构而言,蒽醌类染料作为该染料是优选的。添加上蓝剂的方法没有特别限制,可以预先将上蓝剂添加到单体中。具体地,可以使用各种方法;例如,上蓝剂可以溶解在单体中或者可以以高浓度包含在母液中,然后将该母溶液用单体或其他添加剂稀释后再加入。

[0072] 一实施方式提供了由如上所述的可聚合组合物制备的聚硫代氨基甲酸酯类化合物。具体地,在一实施方式中,可以将如上所述的可聚合组合物在5°C至15°C的低温下预聚合,然后进行固化以制备聚硫代氨基甲酸酯类化合物。

[0073] 更具体地,将所述可聚合组合物在减压下脱气,然后注入到模具中以模塑镜片。这种脱气和注塑可以在例如0-30°C或5-15°C的低温范围内进行。一旦将该组合物注入到模具中,就在相同的温度条件下(即在低温下)进行预聚合以稳定聚合速率。具体地,该预聚合在

0-30℃或5-15℃的温度下进行1至30小时、或1至20小时,以防止热固化期间的高反应速率,即,防止可能因快速固化引起的对流现象,以及因对流现象产生的镜片的缺陷外观,如条纹。

[0074] 在所述预聚合时,通过常规方法进行聚合。例如,通常通过将所述组合物从低温逐渐加热至高温来进行聚合。聚合温度可以是,例如,20-150℃,特别是25-130℃。

[0075] 然后,将聚硫代氨基甲酸酯类塑料光学镜片从模具中取出。

[0076] 聚硫代氨基甲酸酯类塑料光学镜片可以通过改变其制造中使用的模具而具有各种形状。具体地,它可以是眼镜镜片、相机镜头等形式。

[0077] 一实施方式能够提供一种通过如上所述的方法由聚硫代氨基甲酸酯类化合物制备的聚硫代氨基甲酸酯类塑料光学镜片。

[0078] 如果需要的话,可以对该塑料光学镜片进行物理或化学处理,例如表面抛光,抗静电处理、硬涂层处理、抗反射涂层处理、染色处理和调光处理,以赋予其抗反射性、硬度、耐磨性、耐化学性、防雾性或时尚性。

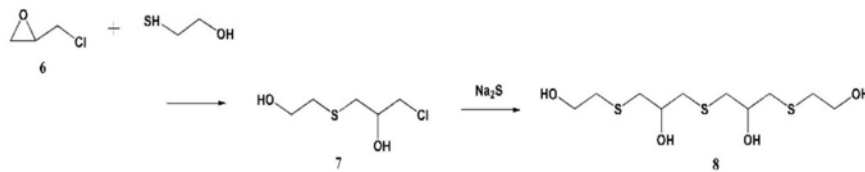
[0079] 所述塑料光学镜片的折射率为1.6620-1.6700或1.6630-1.6690。

[0080] 如上所述,在本发明实施方式中,以适当的量使用仅具有巯基作为可氢键键合的官能团的第一多硫醇化合物,以及具有巯基作为可氢键键合的官能团和除巯基之外的可氢键键合的官能团的第二多硫醇化合物。因此,不仅可以在5-15℃的低温下控制可聚合组合物在聚合初始阶段的粘度,并稳定该组合物的粘度增加速率及其反应速率,而且低温下的粘度变化低,从而防止条纹、气泡等的产生。此外,可以从该组合物获得具有优异外观特性(无条纹和气泡)和优异光学特性的各种塑料光学镜片,例如眼镜镜片、相机镜头等。

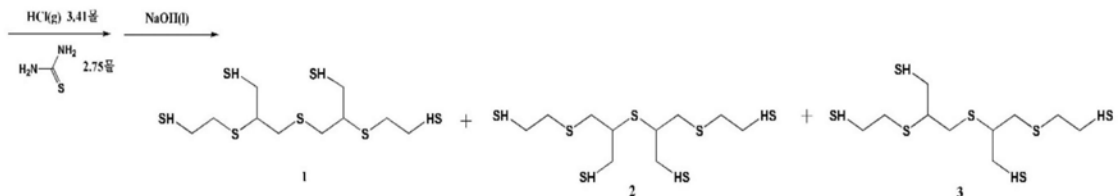
[0081] 以下,通过实施例详细说明本发明。以下实施例旨在进一步说明本发明,且实施例的范围不限于此。

实施例

[0082] 合成实施例1:制备多硫醇组合物



[0083]



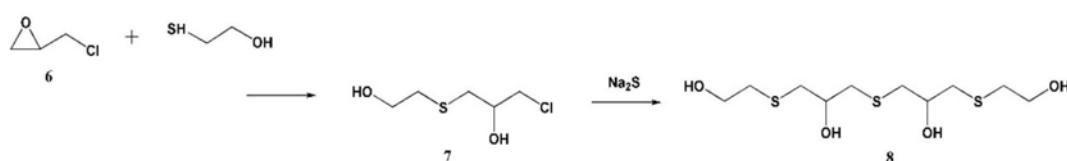
[0084] 向装有搅拌器、温度计、回流冷凝器和氮气管线的反应烧瓶中加入51.5g的水、1.86g的三乙胺和102.4g (1.31摩尔)的2-巯基乙醇。在10℃下向其中滴加123.7g (1.34摩尔)的表氯醇6小时,然后将混合物搅拌1小时。随后,在23℃下向其中滴加78.1g的硫化钠水溶液(25%)4.5小时,然后进一步搅拌该混合物3小时。

[0085] 随后,向其中加入345.5g (3.41摩尔)的盐酸(36%)和209.5g (2.75摩尔)的硫脲,然后在110℃回流下搅拌该混合物8.5小时以进行反应生成硫脲盐。

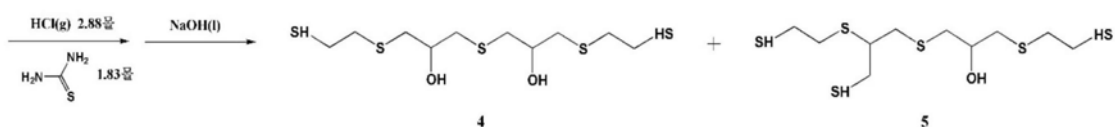
[0086] 将反应混合物冷却至50℃后,加入295g的甲苯,并在2.5小时内滴加393.2g的氢氧化钾水溶液(40%),然后进一步搅拌该混合物2小时以进行水解反应。然后,进行酸洗和水洗,然后在加热和减压下除去甲苯和微量水,从而得到含有由式1表示的化合物作为主要组分的多硫醇组合物465.5g。

[0087] 对由此获得的多硫醇组合物使用液相色谱仪(岛津,Nexera SR,检测器:光电二极管阵列(PDA))通过绝对校准方法进行定量,以分析该组合物中包含的化合物。结果,由此获得的多硫醇组合物包含86.0重量%的由式1、2和3表示的多硫醇化合物(第一多硫醇化合物)、3.5重量%的由式5表示的多硫醇化合物(第二多硫醇),以及10.5重量%的除式1-5之外的低聚化合物。这里,上述式1、2和3为结构异构体。

[0088] 合成实施例2:制备多硫醇组合物



[0089]



[0090] 进行与合成例1相同的过程,除了:在硫脲盐的反应中使用292.3g (2.88摩尔)的盐酸(36%)和139.7g (1.83摩尔)的硫脲、以及使用281g的甲苯。

[0091] 作为上述反应的结果,得到含有由上式5表示的多硫醇化合物作为主要组分的多硫醇组合物412.6g。作为通过绝对校准方法分析由此获得的组合物的结果,由此获得的多硫醇组合物包含62重量%的由式5表示的多硫醇化合物(第二多硫醇化合物)、17重量%的由式4表示的多硫醇化合物(第二多硫醇化合物)、20重量%的由式1-3表示的多硫醇化合物(第一多硫醇化合物),以及1重量%的除式1-5之外的低聚化合物。

[0092] 制备塑料光学镜片

[0093] 实施例1

[0094] 将201.4g的间二甲苯二异氰酸酯、2.4g的2-(2-羟基-5-叔辛基苯基)苯并三唑和0.22g的Zelec®UN(酸性烷基磷酸酯脱模剂,Stepan公司)均匀混合。将合成实施例1的多硫醇组合物176.6g和合成实施例2的多硫醇组合物19.8g在15℃下混合,从而制备196.4g的多硫醇组合物。

[0095] 在这种情况下,基于合成实施例1和2的含量制备多硫醇组合物,使得其含有79.4重量%的由式1-3表示的多硫醇化合物(第一多硫醇化合物)和11.1重量%的由式4和5表示的多硫醇化合物(第二多硫醇化合物)。

[0096] 实施例2和3及比较实施例1和2

[0097] 进行与实施例1中相同的过程,除了如下表1所示改变第一多硫醇化合物和第二多硫醇化合物的含量外。

[0098] 评价实施例

[0099] 评价实施例1:可聚合组合物的粘度(Y)和粘度变化(D)

[0100] 根据如下所述的方法测量实施例1-3和比较例1和2中制备的可聚合组合物的性能。结果如下表1所示。

[0101] (1) 粘度(Y)和粘度变化(D)

[0102] 将实施例1-3和对比例1和2的可聚合组合物各自脱气并过滤。使用非接触式粘度计(EMS-1000,京都电子制造有限公司)在10°C下测量初始粘度(Y,cps)和5小时后的粘度(Y,cps)。用等式1计算粘度变化(D)。

[0103] 同时,测量实施例1的可聚合组合物的粘度(Y)相对于时间的变化,在图1中粘度(Y)以对数标度(LnY)表示。

[0104] 评价实施例2:测量镜片的性能

[0105] 根据如下所述的方法各自测量实施例1-3和比较例1和2中制备的塑料镜片的性能。测量结果如下表1所示。

[0106] (1) 折射率

[0107] 使用爱宕公司制造的折射仪DR-M4在20°C下测量实施例1-3和比较例1和2中制备的每个镜片的折射率。

[0108] (2) 条纹的产生率

[0109] 对于在实施例1-3和比较例1和2中制备的100个镜片,使用汞灯作为光源使光透过镜片。将透射的光投射到白板上,并目视检查是否存在对比度以确定条纹的产生。条纹的产生率被评估为(具有条纹的镜片数量/测量的镜片数量(100))*100。

[0110] [表1]

	多硫醇化合物的类型及含量(wt.%)				D	条纹产生率	折射率
	第一多硫醇		第二多硫醇				
[0111] 实施例1	式1-3	79.4%	式4和5	11.1%	0.2012	6	1.6657
实施例2	式1-3	78.7%	式4和5	3.4%	0.1945	3	1.6667
实施例3	式1-3	82.7%	式4和5	1.1%	0.1667	2	1.6676
比较例1	式1-3	60.4%	式4和5	22.8%	0.3109	21	1.6619
比较例2	式1-3	85.1%	式4和5	0.3%	0.1217	14	1.6679

[0112] 如表1所示,实施例和比较例的多硫醇组合物显示,随着具有除巯基以外的可氢键键合的官能团的第二多硫醇化合物(式4和5)的含量增加,初始粘度和5小时后的粘度增加,且条纹的产生率随粘度增加而增加。然而,在比较例1和2中,其中第二多硫醇化合物的含量小于或大于实施例中第二多硫醇化合物的含量(实施例中为0.5-12重量%),条纹的产生率高且粘度的变化也很大。因此,已经证实,随着具有除巯基之外的可氢键键合的官能团的第二多硫醇的含量增加,条纹的产生率可能稍微降低。但是,当第二多硫醇的含量超过适当的水平时,粘度的变化会很大,或者条纹的产生率会很高。

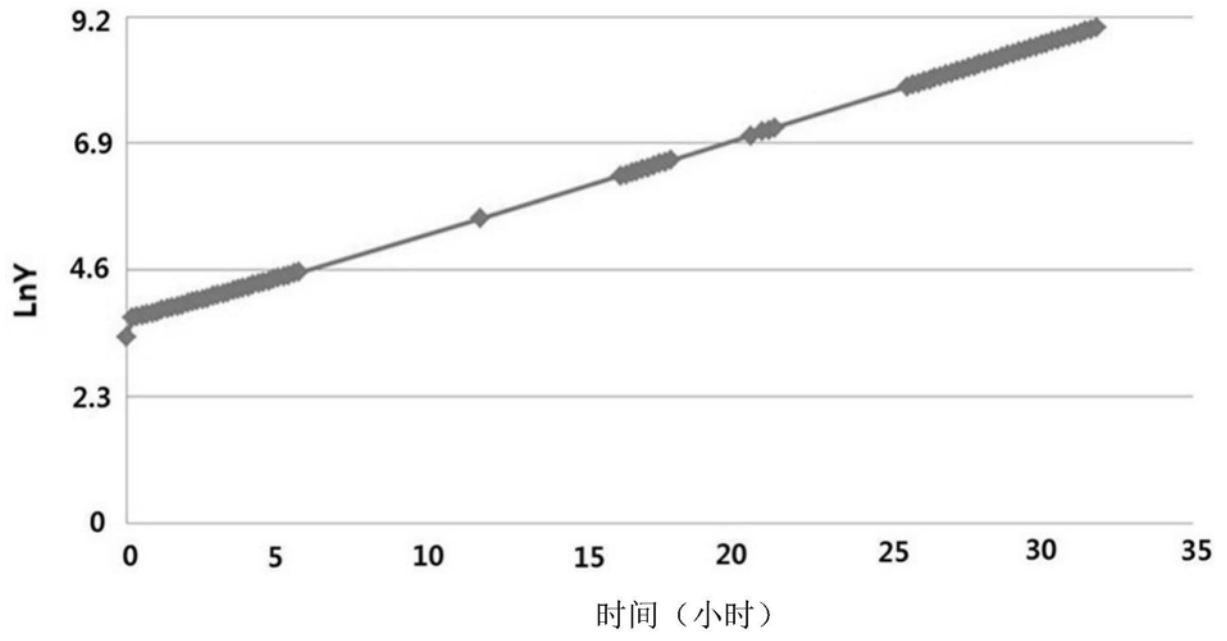


图1