



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104768942 B

(45) 授权公告日 2016. 04. 06

(21) 申请号 201480002905. 0

代理人 刘新宇 李茂家

(22) 申请日 2014. 03. 12

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

C07D 331/02(2006. 01)

2013-052124 2013. 03. 14 JP

C08G 75/06(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2015. 04. 30

EP 1046931 A2, 2000. 10. 25,

(86) PCT国际申请的申请数据

审查员 王大为

PCT/JP2014/056397 2014. 03. 12

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/142138 JA 2014. 09. 18

(73) 专利权人 三菱瓦斯化学株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 饭屋 藺和贵 青木 崇 冈田 浩之

堀越 裕

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

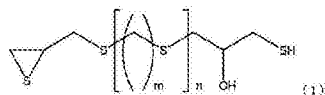
权利要求书2页 说明书16页

(54) 发明名称

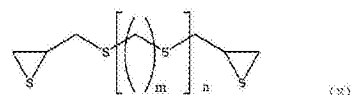
新型环硫化合物及光学材料用组合物

(57) 摘要

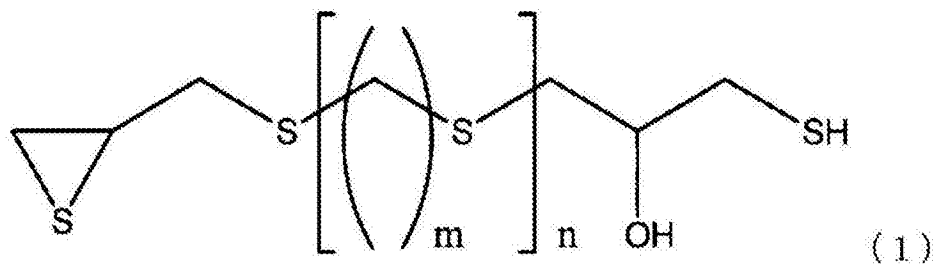
根据本发明的优选方案,通过包含式(1)表示的环硫化合物和式(2)表示的环硫化合物的光学材料用组合物,可以稳定且廉价地保管式(2)表示的环硫化合物,并且可以提供耐光性良好的光学材料。(式(1)中,m表示0~4的整数,n表示0~2的整数。)(式(2)中,m表示0~4的整数,n



表示0~2的整数。)



1. 一种环硫化合物,其由下述式(1)表示,



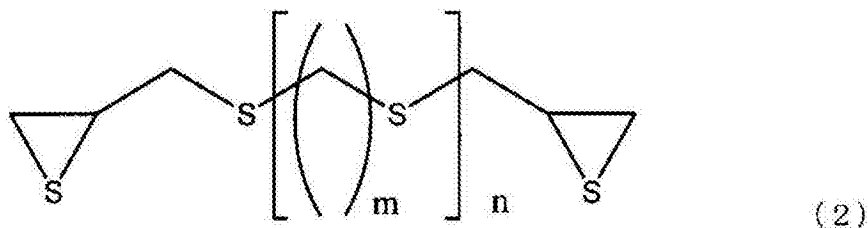
式(1)中,m表示0~4的整数,n表示0~2的整数。

2. 一种光学材料用组合物,其包含权利要求1所述的环硫化合物和聚合性化合物。

3. 根据权利要求2所述的光学材料用组合物,其中,所述环硫化合物的含量为0.001~5.0质量%。

4. 根据权利要求2或3所述的光学材料用组合物,其包含95.0~99.999质量%的所述聚合性化合物。

5. 根据权利要求2或3所述的光学材料用组合物,其包含下述式(2)表示的环硫化合物作为所述聚合性化合物,



式(2)中,m表示0~4的整数,n表示0~2的整数。

6. 根据权利要求5所述的光学材料用组合物,其包含40~99.999质量%的所述式(2)表示的环硫化合物。

7. 一种光学材料的制造方法,其特征在于,在权利要求2~6中任一项所述的光学材料用组合物中添加相对于该光学材料用组合物的总量为0.0001质量%~10质量%的聚合催化剂进行聚合固化,从而制造光学材料。

8. 一种光学材料,通过权利要求7所述的光学材料的制造方法而得到。

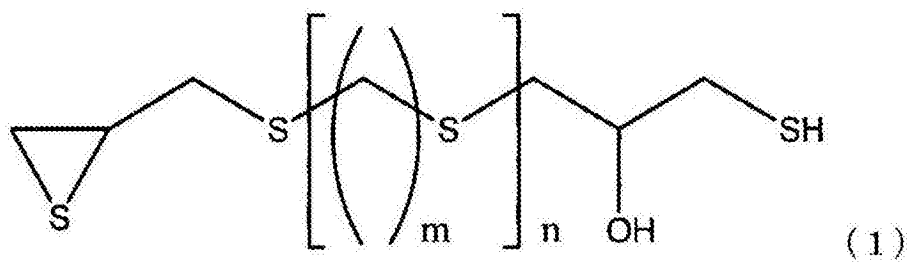
9. 一种光学透镜,其含有权利要求8所述的光学材料。

10. 一种环硫化合物的制造方法,其为权利要求1所述的下述式(1)表示的环硫化合物的制造方法,其具有:

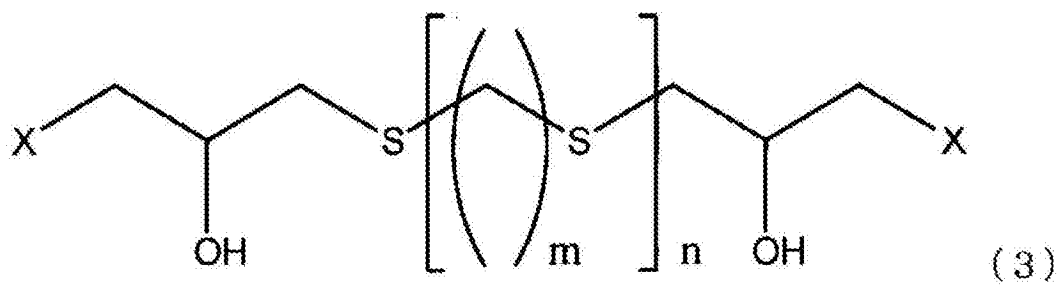
通过硫化氢或多硫醇化合物与表卤代醇化合物的反应,得到下述式(3)表示的化合物的工序;

使得到的式(3)表示的化合物与碱反应,使脱卤化氢反应推进,得到下述式(4)表示的化合物的工序;和

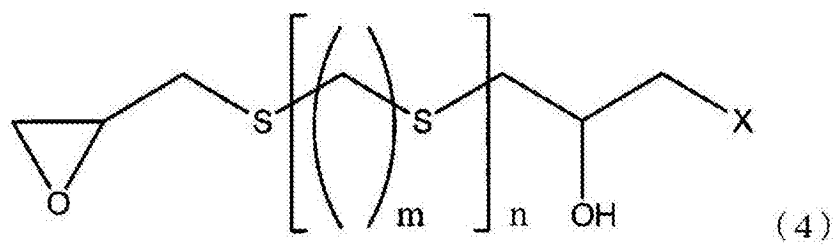
使得到的式(4)表示的化合物与硫杂化剂反应,得到上述式(1)表示的化合物的工序,



式(1)中,m表示0~4的整数,n表示0~2的整数,



式(3)中,X表示卤原子,m表示0~4的整数,n表示0~2的整数,



式(4)中,X表示卤原子,m表示0~4的整数,n表示0~2的整数。

新型环硫化合物及光学材料用组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及环硫化合物,其适合用于塑料透镜、棱镜、光纤、信息记录基盘、滤光器等光学材料,尤其是塑料透镜。

背景技术

[0002] 塑料透镜为轻质且富于韧性,染色也容易。塑料透镜所特别要求的性能是低比重、高透明性及低黄色度,作为光学性能的高折射率和高阿贝数、高耐热性、高强度等。高折射率使透镜的薄壁化成为可能,高阿贝数减少了透镜的色差。

[0003] 近年来,以高折射率和高阿贝数为目的,报道了众多的具有硫原子的有机化合物。其中,已知具有硫原子的聚环硫化合物的折射率和阿贝数的均衡性良好(专利文献1)。另外,由于聚环硫化合物能够与各种化合物反应,因此为了提高物性,提出了与各种化合物的组合物(专利文献2~5)。

[0004] 然而,因为环硫化合物的反应性高,所以难以长期保存,提出了冷藏保管的方法(专利文献6)、添加具有卤素基团的环氧化合物的方法(专利文献7)。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开平09-110979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2001-002783号公报

[0010] 专利文献4:日本特开2001-131257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2000-327677号公报

[0013] 专利文献7:日本特开2005-272418号公报

发明内容

[0014] 发明要解决的问题

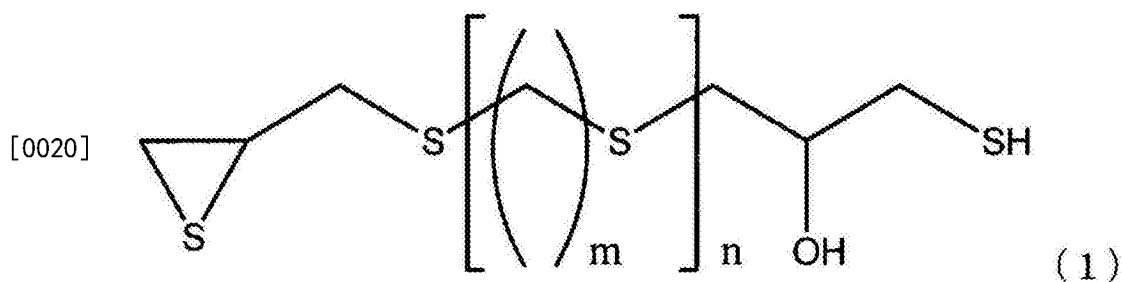
[0015] 但是,由于冷藏保存中需要专用的冷藏库,提高了成本,并且,具有卤素基团的环氧化合物导致来自卤素的耐光性恶化,因此要求改善。

[0016] 即,本发明的课题在于提供一种能够稳定且廉价地保管环硫化合物等聚合性化合物、并且能够得到耐光性良好的光学材料的光学材料用组合物。

[0017] 用于解决问题的方案

[0018] 本发明人鉴于上述状况反复深入研究,结果发现,通过以下所示的本发明,能够解决上述课题。即,本发明的方案如下所述。

[0019] <1>一种环硫化合物,其由下述式(1)表示。



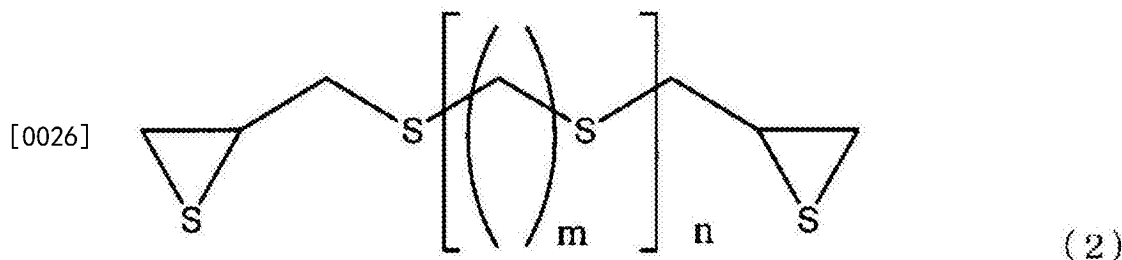
[0021] (式中,m表示0~4的整数,n表示0~2的整数。)

[0022] <2>一种光学材料用组合物,其包含上述<1>所述的环硫化合物和聚合性化合物。

[0023] <3>根据上述<2>所述的光学材料用组合物,其中,上述环硫化合物的含量为0.001~5.0质量%。

[0024] <4>根据上述<2>或<3>所述的光学材料用组合物,其包含95.0~99.999质量%的上述聚合性化合物。

[0025] <5>根据上述<2>~<4>中任一项所述的光学材料用组合物,其包含下述式(2)表示的环硫化合物作为上述聚合性化合物。



[0027] (式中,m表示0~4的整数,n表示0~2的整数。)

[0028] <6>根据上述<5>所述的光学材料用组合物,其包含40~99.999质量%的上述式(2)表示的环硫化合物。

[0029] <7>一种光学材料的制造方法,其特征在于,在上述<2>~<6>中任一项所述的光学材料用组合物中添加相对于该光学材料用组合物的总量为0.0001质量%~10质量%的聚合催化剂进行聚合固化,从而制造光学材料。

[0030] <8>一种光学材料,通过上述<7>所述的光学材料的制造方法而得到。

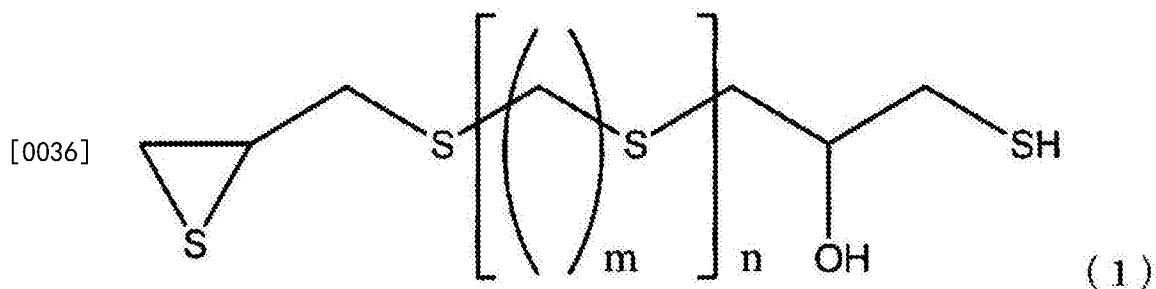
[0031] <9>一种光学透镜,其含有上述<8>所述的光学材料。

[0032] <10>一种环硫化合物的制造方法,其为上述<1>所述的下述式(1)表示的环硫化合物的制造方法,其具有:

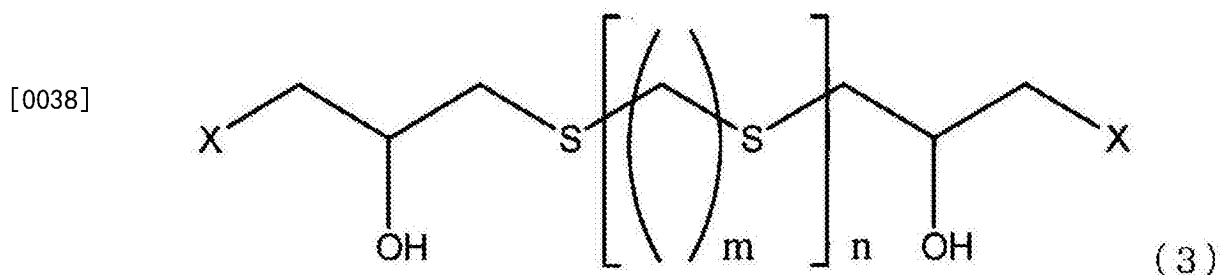
[0033] 通过硫化氢或多硫醇化合物与表卤代醇化合物的反应,得到下述式(3)表示的化合物的工序;

[0034] 使得到的式(3)表示的化合物与碱反应,使脱卤化氢反应推进,得到下述式(4)表示的化合物的工序;和

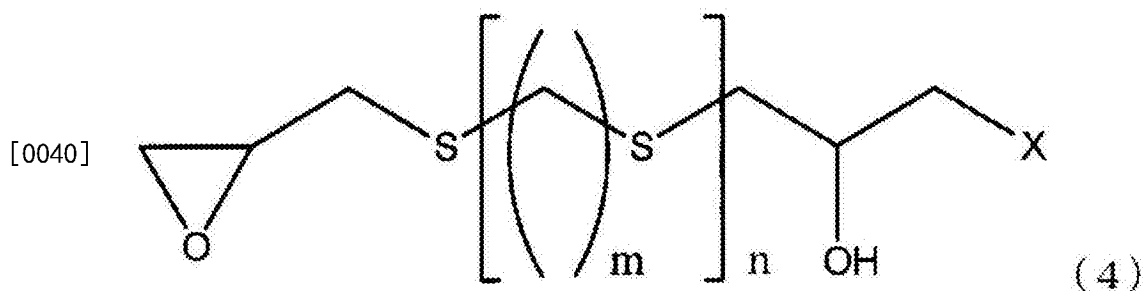
[0035] 使得到的式(4)表示的化合物与硫杂化剂(thiating agent)反应,得到上述式(1)表示的化合物的工序。



[0037] (式中,m表示0~4的整数,n表示0~2的整数。)



[0039] (式中,X表示卤原子,m表示0~4的整数,n表示0~2的整数。)



[0041] (式中,X表示卤原子,m表示0~4的整数,n表示0~2的整数。)

[0042] 发明的效果

[0043] 根据本发明,在制造具有高折射率的光学材料时,可以提供能够稳定且廉价地保管环硫化合物等聚合性化合物、并且能够获得耐光性良好的光学材料的光学材料用组合物。

具体实施方式

[0044] 以下,详细说明本发明。

[0045] 本发明的一个实施方式是上述式(1)表示的环硫化合物,进而,本发明的另一个实施方式是包含上述式(1)表示的环硫化合物和聚合性化合物的光学材料用组合物。作为该聚合性化合物,可以举出环硫化合物、乙烯基化合物、甲基丙烯酸化合物、丙烯酸化合物、烯丙基化合物等,优选为环硫化合物,更优选为上述式(2)表示的环硫化合物。

[0046] 本发明的光学材料用组合物中的上述式(1)表示的环硫化合物的比例优选为0.001~5.0质量%,更优选为0.005~3.0质量%,特别优选为0.01~1.0质量%。若式(1)表示的环硫化合物的含量低于0.001质量%,则有时无法获得充分的效果,若大于5.0质量%,则有时耐热性降低。另外,本发明的光学材料用组合物中的聚合性化合物的比例优选为

95.0~99.999质量%，更优选为97.0~99.995质量%，特别优选为99.0~99.99质量%。作为聚合性化合物，使用上述式(2)表示的环硫化合物时，光学材料用组合物中的上述式(2)表示的环硫化合物的比例优选为40~99.999质量%，更优选为50~99.995质量%，特别优选为60~99.99质量%。

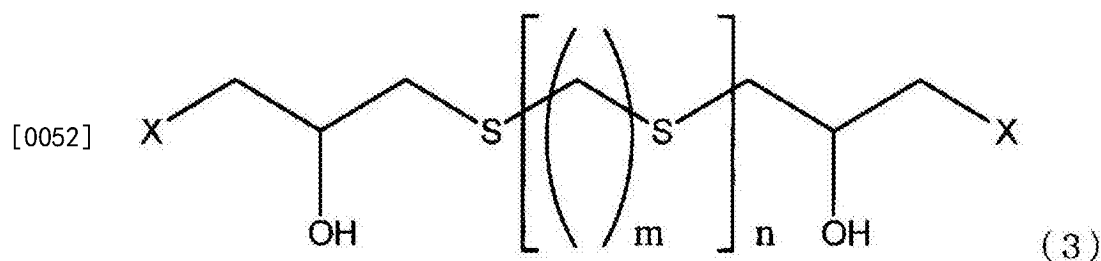
[0047] 以下，详细说明上述式(1)表示的环硫化合物、及上述式(2)表示的环硫化合物。

[0048] 本发明的一个实施方式是上述式(1)表示的环硫化合物，并且式(1)表示的环硫化合物被用于本发明的另一实施方式的光学材料用组合物中。式(1)中，优选m为0~2的整数、n为0或1的整数，更优选m为0、n为1、或n为0的化合物，最优选n为0的化合物。式(1)表示的环硫化合物可以单独使用，也可以混合2种以上使用。

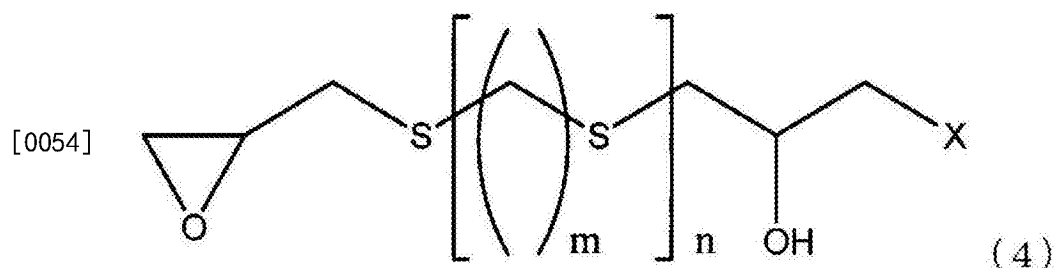
[0049] 作为式(1)表示的环硫化合物的具体例，可以举出1-巯基-2-羟基-6,7-环硫-4-硫杂庚烷、1-巯基-2-羟基-7,8-环硫-4,5-二硫杂辛烷、1-巯基-2-羟基-8,9-环硫-4,6-二硫代壬烷、1-巯基-2-羟基-9,10-环硫-4,7-二硫代癸烷、1-巯基-2-羟基-12,13-环硫-4,7,10-三硫代十三烷等，其中，优选可以举出1-巯基-2-羟基-6,7-环硫-4-硫杂庚烷、及1-巯基-2-羟基-7,8-环硫-4,5-二硫杂辛烷。

[0050] 以下，针对本发明的式(1)表示的环硫化合物的制造方法进行说明，对制造方法没有特别限定。

[0051] 作为本发明的式(1)表示的环硫化合物的制造方法，可以举出下述方法：在通过硫化氢或多硫醇化合物与表卤代醇化合物的反应得到下述式(3)表示的化合物之后，接着，使得到的式(3)表示的化合物与碱反应，使脱卤化氢反应推进，得到下述式(4)表示的化合物，然后，进一步使得到的式(4)表示的化合物与硫脲、硫氰酸盐等硫杂化剂反应，得到式(1)表示的环硫化合物。



[0053] (式中,X表示卤原子,m表示0~4的整数,n表示0~2的整数。)



[0055] (式中,X表示卤原子,m表示0~4的整数,n表示0~2的整数。)

[0056] 针对式(3)表示的化合物的制造方法进行说明。

[0057] 式(3)表示的化合物通过硫化氢或多硫醇化合物与表卤代醇化合物的反应得到。若例示多硫醇化合物，则可以举出二巯基甲烷、1,2-二巯基乙烷、1,3-二巯基丙烷、1,4-二巯基丁烷、双(2-巯基乙基)硫醚等。硫化氢或多硫醇化合物中，优选为硫化氢、1,2-二巯基

乙烷、双(2-巯基乙基)硫醚,最优选为硫化氢。作为表卤代醇化合物,可以举出表氯醇、环氧溴丙烷等,优选表氯醇。

[0058] 使表卤代醇与硫化氢或多硫醇化合物反应时,优选使用催化剂。作为催化剂,可以举出无机酸、有机酸、路易斯酸、硅酸、硼酸、季铵盐、无机碱、有机碱等。优选为有机酸、季铵盐、及无机碱,更优选为季铵盐、及无机碱。作为具体例,可以举出四甲基氯化铵、四甲基溴化铵、四甲基乙酸铵、四乙基氯化铵、四乙基溴化铵、四乙基乙酸铵、四丁基氯化铵、四丁基溴化铵、四丁基乙酸铵、四己基氯化铵、四己基溴化铵、四己基乙酸铵、四辛基氯化铵、四辛基溴化铵、四辛基乙酸铵、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化镁、氢氧化钙等。其中,优选为氢氧化钠、氢氧化钾、及氢氧化钙。

[0059] 对于催化剂的添加量而言,只要是对进行反应有利即可,没有特别限制,优选的是,相对于表卤代醇1摩尔使用0.00001~0.5摩尔,更优选使用0.001~0.1摩尔。催化剂的添加量小于0.00001摩尔时,反应不进行或变得过慢,不优选,超过0.5摩尔时,反应过度进行,控制变得困难,不优选。

[0060] 对于表卤代醇与硫化氢或多硫醇化合物的比例而言,只要反应进行即可,没有特别限制,优选的是,表卤代醇相对于多硫醇化合物的硫醇基(SH基)或硫化氢的H的摩尔比为0.3~4,更优选为0.4~3,进一步优选为0.5~2。小于0.3或大于4时,未反应的原材料的剩余变多,经济上不优选。

[0061] 可以使用溶剂,也可以不使用溶剂,使用时,可以使用水、醇类、醚类、酮类、芳香族烃类、卤代烃类等。作为具体例,可以举出水、甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、二乙基醚、四氢呋喃、二氧杂环己烷、甲基溶纤剂、乙基溶纤剂、丁基溶纤剂、甲乙酮、丙酮、苯、甲苯、二甲苯、二氯乙烷、氯仿、氯苯等。其中,优选为水、甲醇、及甲苯,最优选为水、及甲醇。

[0062] 对于反应温度而言,只要是对进行反应有利即可,没有特别限制,优选为-10℃~80℃,更优选0℃~50℃,进一步优选为0℃~40℃。对反应时间没有特别限制,通常为20小时以下。低于-10℃时,反应不进行或变得很慢,不优选,超过80℃时,低聚化,变为高分子量,不优选。

[0063] 另外,式(3)中, $m=0$ 、 $n=1$ 的具有二硫醚键的化合物可以如下得到,即,使表卤代醇和硫化氢反应,得到具有卤代基、醇性羟基及硫醇基(SH基)的化合物,然后使用卤素化合物和碱性化合物,通过在分子间反应使SH基彼此二硫醚化而得到。二硫醚化中使用的卤素化合物的具体例为氯、溴、及碘,优选为溴及碘。对于卤素化合物而言,相对于SH基1摩尔使用0.1~5摩尔。优选为0.2~3摩尔,更优选为0.3~1摩尔。卤素化合物小于0.1或大于5摩尔时,未反应的原材料的剩余变多,经济上不优选。

[0064] 作为碱性化合物的具体例,可以举出碳酸钠、碳酸钾、碳酸镁、碳酸钙、碳酸氢钠、碳酸氢钾、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化镁、氢氧化钙等。优选为碳酸钠、碳酸钾、碳酸镁、碳酸钙、碳酸氢钠、及碳酸氢钾。

[0065] 对于碱性化合物而言,相对于SH基1摩尔,使用0.1~10摩尔。优选为0.2~5摩尔,更优选为0.3~3摩尔。碱性化合物小于0.1或大于10摩尔时,未反应的原材料的剩余变多,经济上不优选。

[0066] 可以使用溶剂,也可以不使用溶剂,使用溶剂时,可以使用水、醇类、醚类、酮类、芳香族烃类、卤代烃类。作为具体例,可以举出水、甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、二乙基醚、四氢呋

喃、二氧杂环己烷、甲基溶纤剂、乙基溶纤剂、丁基溶纤剂、甲乙酮、丙酮、苯、甲苯、二甲苯、二氯乙烷、氯仿、氯苯等。其中,优选为水、甲醇、及甲苯,最优选为水、及甲醇。

[0067] 对于反应温度而言,只要对进行反应有利即可,没有特别限制,优选为 -10°C ~ 80°C ,更优选为 0°C ~ 50°C ,进一步优选为 0°C ~ 40°C 。对反应时间没有特别限制,通常为20小时以下。低于 -10°C 时,反应不进行、或变得过慢,不优选,高于 80°C 时,低聚化,变为高分子量,不优选。

[0068] 针对式(4)表示的化合物的制造方法进行说明。

[0069] 式(4)表示的化合物是使式(3)表示的化合物与碱反应而得到的,作为碱的具体例,可以举出氨、碱金属及碱土金属的氢氧化物、碱金属及碱土金属的碳酸盐、碱金属的碳酸氢盐、碱金属及碱土金属的铵盐等。它们可以以水溶液的形式使用。优选为氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙、碳酸钠、碳酸钾、碳酸铵、碳酸氢钠、及碳酸氢钾,更优选为氢氧化钠、及氢氧化钾。

[0070] 使用的碱的量不能根据作为原料的式(3)表示的化合物一概地规定,通常,相对于式(3)表示的化合物中的卤代醇当量,使用 $0.40\sim 0.60$ 当量、优选 $0.42\sim 0.57$ 当量、更优选 $0.45\sim 0.55$ 当量的碱。碱量少的情況或多的情况,产量降低。

[0071] 对反应时使用的溶剂没有特别限制,可以使用任何溶剂,但优选可以使用水、醇类、醚类、酮类、脂肪族烃类、芳香族烃类、卤代烃类等。它们可以单独使用,也可以混合使用。作为醇类的具体例,可以举出甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇等,作为醚类的具体例,可以举出二乙基醚、四氢呋喃、二氧杂环己烷等,作为酮类的具体例,可以举出甲基溶纤剂、乙基溶纤剂、丁基溶纤剂、甲乙酮、丙酮等,作为脂肪族烃类的具体例,可以举出己烷、庚烷、辛烷等,作为芳香族烃类的具体例,可以举出苯、甲苯、二甲苯等,作为卤代烃类的具体例,可以举出二氯乙烷、氯仿、氯苯等。更优选为水、及醇类,其具体例为水、甲醇、丙醇、及异丙醇。其中,优选水、及甲醇。

[0072] 对溶剂的量没有特别限制,通常,相对于式(3)表示的化合物100质量份,为 $5\sim 1000$ 质量份,优选为 $50\sim 500$ 质量份,更优选为 $100\sim 300$ 质量份。

[0073] 对于反应温度而言,只要对进行反应有利即可,没有特别限制,优选为 -10°C ~ 80°C ,更优选为 0°C ~ 50°C ,进一步优选为 0°C ~ 30°C 。对反应时间没有特别限制,但通常为20小时以下。低于 -10°C 时,反应不进行或变得很慢,不优选,超过 80°C 时,低聚化,变为高分子量,不优选。

[0074] 更详细说明的话,优选在有机溶剂和碱性化合物的水溶液的混合溶剂中滴加式(3)表示的化合物,使其反应。对式(3)表示的化合物的滴加方法没有特别限制,可以直接滴加,也可以溶解在溶剂中进行滴加,也可以在合成式(3)表示的化合物后不进行分离地滴加。

[0075] 需要说明的是,式(4)表示的化合物中, $n=0$ 的化合物可以由氢硫化金属和表卤代醇得到。

[0076] 在表卤代醇中添加氢硫化金属进行反应。此时,按照表卤代醇/氢硫化金属的摩尔比为 $5\sim 20$ 的方式添加氢硫化金属。优选 $5\sim 15$,更优选 $5\sim 10$ 。需要说明的是,此处的摩尔比不表示实际的反应体系内的摩尔比,而是表示表卤代醇的投入量和氢硫化金属的最终添加量的摩尔比。

[0077] 表卤代醇/氢硫化金属的摩尔比小于5时,低聚物较多生成,有时导致收率的下降。另一方面,表卤代醇/氢硫化金属的摩尔比大于20时,由于过剩地使用表卤代醇,因此经济上不优选。

[0078] 关于氢硫化金属向表卤代醇中的添加,缓慢添加而非一次添加的方法因低聚物的生成少,所以优选。

[0079] 对于溶剂而言,只要表卤代醇和氢硫化金属反应即可,可以不特别地使用,优选使用溶剂。使用溶剂时,优选为水、醇类、醚类、脂肪族烃类、芳香族烃类、及卤代烃类,更优选为水、及醇类,进一步优选为水、及甲醇,最优选为甲醇。这些溶剂可以单独使用,也可以混合使用。

[0080] 为了溶解氢硫化金属,优选使用溶剂。进一步而言,优选使表卤代醇与溶于溶剂的氢硫化金属反应,更优选向表卤代醇中滴加溶于溶剂的氢硫化金属。

[0081] 反应温度为 $-5\sim 30^{\circ}\text{C}$,优选为 $0^{\circ}\text{C}\sim 20^{\circ}\text{C}$,最优选为 $5\sim 15^{\circ}\text{C}$ 。若低于 -5°C ,则反应速度下降,经济上不优选,若高于 30°C ,则(2)式表示的环硫化合物增加,不优选。

[0082] 需要说明的是,优选在氢硫化金属添加结束后搅拌1分钟 $\sim$ 10小时。更优选为5分钟 $\sim$ 5小时,进一步优选为10分钟 $\sim$ 3小时。

[0083] 可以在使上述表卤代醇和氢硫化金属反应后,添加碱促进反应。作为碱的具体例,可以举出氨、碱金属及碱土金属的氢氧化物、碱金属及碱土金属的碳酸盐、碱金属的碳酸氢盐、碱金属及碱土金属的铵盐等。它们可以以水溶液的形式使用。优选为氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙、碳酸钠、碳酸钾、碳酸铵、碳酸氢钠、及碳酸氢钾,更优选为氢氧化钠、及氢氧化钾。

[0084] 针对由式(4)表示的化合物制造式(1)表示的环硫化合物的方法进行说明。

[0085] 使式(4)表示的化合物与硫脲、硫氰酸盐等硫杂化剂反应,得到式(1)表示的环硫化合物。优选的硫杂化剂为硫脲、硫氰酸钠、硫氰酸钾、及硫氰酸铵,特别优选的化合物为硫脲。对于硫杂化剂而言,使用与式(4)表示的化合物的环氧和卤素的总计相对应的摩尔数、即理论量,如果重视反应速度、纯度,则使用理论量 $\sim$ 理论量的2.5倍摩尔。优选为理论量的1.3倍摩尔 $\sim$ 理论量的2.0倍摩尔,更优选为理论量的1.5倍摩尔 $\sim$ 理论量的2.0倍摩尔。对于溶剂而言,只要溶解硫杂化剂、式(1)表示的环硫化合物、及式(4)表示的化合物即可,没有特别限制,作为具体例,可以举出甲醇、乙醇等醇类,二乙基醚、四氢呋喃、二氧杂环己烷等醚类,甲基溶纤剂、乙基溶纤剂、丁基溶纤剂等羟基醚类,苯、甲苯等芳香族烃类,二氯甲烷、氯仿、氯苯等卤代烃类,水等。优选醇类、芳香族烃、及水,更优选为甲醇、及甲苯。它们可以单独使用,也可以混合使用。

[0086] 反应温度只要使反应进行即可,没有特别限制,通常在 $10^{\circ}\text{C}\sim 50^{\circ}\text{C}$ 下实施。低于 10°C 时,反应速度下降,除此之外,硫脲变得溶解不充分,反应未充分进行,超过 50°C 时,有时聚合物的生成变得显著。

[0087] 反应时,优选添加酸或酸酐、铵盐。作为使用的酸或酸酐的具体例,可以举出硝酸、盐酸、高氯酸、次氯酸、二氧化氯、氢氟酸、硫酸、发烟硫酸、硫酰氯、硼酸、砷酸、亚砷酸、焦砷酸、磷酸、亚磷酸、次亚磷酸、氯氧化磷、溴氧化磷、硫化磷、三氯化磷、三溴化磷、五氯化磷、氰酸、铬酸、硝酸酐、硫酸酐、氧化硼、五氧化砷酸、五氧化磷、铬酸酐、硅胶、氧化硅氧化铝、氯化铝、氯化锌等无机的酸性化合物;甲酸、乙酸、过氧乙酸、硫代乙酸、草酸、酒石酸、丙酸、

丁酸、琥珀酸、戊酸、己酸、辛酸、环烷酸、巯基丙酸甲酯、丙二酸、戊二酸、己二酸、环己烷羧酸、硫代二丙酸、二硫代二丙酸乙酸、马来酸、苯甲酸、苯基乙酸、邻甲苯甲酸、间甲苯甲酸、对甲苯甲酸、水杨酸、2-甲氧基苯甲酸、3-甲氧基苯甲酸、苯甲酰苯甲酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、水杨酸、二苯乙醇酸、 α -萘甲酸、 β -萘甲酸、乙酸酐、丙酸酐、丁酸酐、琥珀酸酐、马来酸酐、苯甲酸酐、苯二甲酸酐、苯均四酸酐、偏苯三酸酐、三氟乙酸酐等有机羧酸类；磷酸单甲酯、二甲酯及三甲酯，磷酸单乙酯、二乙酯及三乙酯，磷酸单异丁酯、二异丁酯及三异丁酯，磷酸单丁酯、二丁酯及三丁酯，磷酸单月桂酯、二月桂酯及三月桂酯等磷酸类及它们的磷酸酯部分变成了亚磷酸酯的亚磷酸类；以二甲基二硫代磷酸为代表的二烷基二硫代磷酸类等有机磷化合物；苯酚、邻苯二酚、叔丁基邻苯二酚、2,6-二叔丁基甲酚、2,6-二叔丁基乙基苯酚、间苯二酚、对苯二酚、间苯三酚、连苯三酚、甲酚、乙基苯酚、丁基苯酚、壬基苯酚、羟基苯基乙酸、羟基苯基丙酸、羟基苯基乙酰胺、羟基苯基乙酸甲酯、羟基苯基乙酸乙酯、羟基苯乙醇、羟基苯乙基胺、羟基苯甲醛、苯基苯酚、双酚-A、2,2'-亚甲基-双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、双酚-F、双酚-S、 α -萘酚、 β -萘酚、氨基苯酚、氯酚、2,4,6-三氯酚等酚类；甲磺酸、乙磺酸、丁磺酸、十二烷基磺酸、苯磺酸、邻甲苯磺酸、间甲苯磺酸、对甲苯磺酸、乙基苯磺酸、丁基苯磺酸、十二烷基苯磺酸、对苯酚磺酸、邻甲酚磺酸、间氨基苯磺酸、对氨基苯磺酸、4B-酸、二氨基芪磺酸、联苯磺酸、 α -萘磺酸、 β -萘磺酸、迫位酸、劳伦酸、苯基J酸等磺酸类等；也可以并用其中的几个。优选为甲酸、乙酸、过氧乙酸、硫代乙酸、草酸、酒石酸、丙酸、丁酸、琥珀酸、戊酸、己酸、辛酸、环烷酸、巯基丙酸甲酯、丙二酸、戊二酸、己二酸、环己烷羧酸、硫代二丙酸、二硫代二丙酸乙酸、马来酸、苯甲酸、苯基乙酸、邻甲苯甲酸、间甲苯甲酸、对甲苯甲酸、水杨酸、2-甲氧基苯甲酸、3-甲氧基苯甲酸、苯甲酰苯甲酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、水杨酸、二苯乙醇酸、 α -萘甲酸、 β -萘甲酸、乙酸酐、丙酸酐、丁酸酐、琥珀酸酐、马来酸酐、苯甲酸酐、邻苯二甲酸酐、苯均四酸酐、偏苯三酸酐、及三氟乙酸酐等有机羧酸类，更优选为乙酸酐、丙酸酐、丁酸酐、琥珀酸酐、马来酸酐、苯甲酸酐、邻苯二甲酸酐、苯均四酸酐、偏苯三酸酐、及三氟乙酸酐等酸酐，最优选为乙酸酐。关于添加量，相对于反应液总量，通常以0.001质量%~10质量%的范围使用，优选为0.01质量%~5质量%。添加量小于0.001质量%时，聚合物的生成变得显著，反应收率降低，超过10质量%时，有时收率显著下降。另外，作为铵盐的具体例，可以举出氯化铵、溴化铵、碘化铵、甲酸铵、乙酸铵、丙酸铵、苯甲酸铵、硫酸铵、硝酸铵、碳酸铵、磷酸铵、氢氧化铵等。更优选为硝酸铵、硫酸铵、及氯化铵，最优选为硝酸铵。

[0088] 本发明的光学材料用组合中，作为聚合性化合物，可以优选使用上述式(2)表示的环硫化合物。作为式(2)表示的环硫化合物的具体例，可以举出双(β -环硫丙基)硫醚、双(β -环硫丙基)二硫醚、双(β -环硫丙基硫代)甲烷、1,2-双(β -环硫丙基硫代)乙烷、1,3-双(β -环硫丙基硫代)丙烷、1,4-双(β -环硫丙基硫代)丁烷等环硫化合物类。式(2)表示的环硫化合物可以单独使用，也可以混合2种以上使用。

[0089] 其中优选的化合物为双(β -环硫丙基)硫醚((2)式中 $n=0$)、双(β -环硫丙基)二硫醚((2)式中 $m=0, n=1$)，最优选的化合物为双(β -环硫丙基)硫醚((2)式中 $n=0$)。

[0090] 为了改善所得树脂的加热时的色调，本发明的光学材料用组合中可以含有多硫醇化合物作为聚合性化合物。将光学材料用组合物的总计设为100质量%时，多硫醇化合物的含量通常为1~25质量%，优选为2~25质量%，特别优选为5~20质量%。若多硫醇化合

物的含量低于1质量%，则有时在透镜成型时变黄，若超过25质量%，则有时耐热性下降。本发明中使用的多硫醇化合物可以单独使用，也可以混合2种以上使用。

[0091] 作为其具体例，可以举出二巯基甲烷、三巯基甲烷、1,2-二巯基乙烷、1,2-二巯基丙烷、1,3-二巯基丙烷、2,2-二巯基丙烷、1,4-二巯基丁烷、1,6-二巯基己烷、双(2-巯基乙基)醚、双(2-巯基乙基)硫醚、1,2-双(2-巯基乙基氧基)乙烷、1,2-双(2-巯基乙基硫代)乙烷、2,3-二巯基-1-丙醇、1,3-二巯基-2-丙醇、1,2,3-三巯基丙烷、2-巯基甲基-1,3-二巯基丙烷、2-巯基甲基-1,4-二巯基丁烷、2-(2-巯基乙基硫代)-1,3-二巯基丙烷、4-巯基甲基-1,8-二巯基-3,6-二硫杂辛烷、2,4-二巯基甲基-1,5-二巯基-3-硫杂戊烷、4,8-二巯基甲基-1,11-二巯基-3,6,9-三硫杂十一烷、4,7-二巯基甲基-1,11-二巯基-3,6,9-三硫杂十一烷、5,7-二巯基甲基-1,11-二巯基-3,6,9-三硫杂十一烷、1,1,1-三(巯基甲基)丙烷、四(巯基甲基)甲烷、双(2-巯基乙酸)乙二醇酯、双(3-巯基丙酸)乙二醇酯、双(2-巯基乙酸)二乙二醇酯、双(3-巯基丙酸)二乙二醇酯、双(2-巯基乙酸)-1,4-丁二醇酯、双(3-巯基丙酸)-1,4-丁二醇酯、三羟甲基丙烷三硫代乙醇酸酯、三羟甲基丙烷三巯基丙酸酯、季戊四醇四硫代乙醇酸酯、季戊四醇四巯基丙酸酯、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、2,5-二巯基甲基-1,4-二噻烷、2,5-二巯基甲基-1,4-二噻烷、2,5-双(2-巯基乙基硫代甲基)-1,4-二噻烷、2,5-二巯基甲基-1-硫代环己烷、2,5-二巯基乙基-1-硫代环己烷、2,5-二巯基甲基噻吩、1,2-二巯基苯、1,3-二巯基苯、1,4-二巯基苯、1,3-双(巯基甲基)苯、1,4-双(巯基甲基)苯、2,2'-二巯基联苯、4,4'-二巯基联苯、双(4-巯基苯基)甲烷、2,2-双(4-巯基苯基)丙烷、双(4-巯基苯基)醚、双(4-巯基苯基)硫醚、双(4-巯基苯基)砜、双(4-巯基甲基苯基)甲烷、2,2-双(4-巯基甲基苯基)丙烷、双(4-巯基甲基苯基)醚、双(4-巯基甲基苯基)硫醚、2,5-二巯基-1,3,4-噁二唑、3,4-噁吩二硫醇、1,1,3,3-四(巯基甲基硫代)丙烷等。

[0092] 其中，优选的具体例为双(2-巯基乙基)硫醚、2,5-二巯基甲基-1,4-二噻烷、1,3-双(巯基甲基)苯、1,4-双(巯基甲基)苯、4-巯基甲基-1,8-二巯基-3,6-二硫杂辛烷、4,8-二巯基甲基-1,11-二巯基-3,6,9-三硫杂十一烷、4,7-二巯基甲基-1,11-二巯基-3,6,9-三硫杂十一烷、5,7-二巯基甲基-1,11-二巯基-3,6,9-三硫杂十一烷、1,1,3,3-四(巯基甲基硫代)丙烷、季戊四醇四巯基丙酸酯、季戊四醇四硫代乙醇酸酯、三羟甲基丙烷三硫代乙醇酸酯、及三羟甲基丙烷三巯基丙酸酯，更优选为双(2-巯基乙基)硫醚、2,5-双(2-巯基甲基)-1,4-二噻烷、4-巯基甲基-1,8-二巯基-3,6-二硫杂辛烷、1,3-双(巯基甲基)苯、季戊四醇四巯基丙酸酯、及季戊四醇四硫代乙醇酸酯，最优选的化合物为双(2-巯基乙基)硫醚、2,5-二巯基甲基-1,4-二噻烷、及4-巯基甲基-1,8-二巯基-3,6-二硫杂辛烷。

[0093] 为了改善所得树脂的强度，本发明的光学材料用组合物可以含有多异氰酸酯化合物作为聚合性化合物。将光学材料用组合物的总计设为100质量%时，多异氰酸酯化合物的含量通常为1~25质量%，优选为2~25质量%，特别优选为5~20质量%。多异氰酸酯化合物的含量低于1质量%时，有时强度下降，超过25质量%时，有时色调下降。本发明中使用的多异氰酸酯化合物可以单独使用，也可以混合2种以上使用。

[0094] 作为其具体例，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

化萘、赖氨酸三异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、邻联甲苯胺二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、二苯基醚二异氰酸酯、3-(2'-异氰酸根合环己基)丙基异氰酸酯、异丙叉基双(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(二异氰酸根合甲基)苯基甲烷、4,4',4''-三异氰酸根合-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-亚苯基二异氰酸酯、1,4-亚苯基二异氰酸酯、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)、间苯二甲撑二异氰酸酯、对苯二甲撑二异氰酸酯、间四甲基苯二甲撑二异氰酸酯、对四甲基苯二甲撑二异氰酸酯、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)四氢双环戊二烯、双(异氰酸根合甲基)双环戊二烯、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、硫代二乙基二异氰酸酯、硫代二丙基二异氰酸酯、硫代二己基二异氰酸酯、双((4-异氰酸根合甲基)苯基)硫醚、2,5-二异氰酸根合-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、二硫代二乙基二异氰酸酯、二硫代二丙基二异氰酸酯等。

[0095] 然而,本发明中可以使用多异氰酸酯化合物并不限于上述物质,另外,它们可以单独使用也可以混合2种以上进行使用。

[0096] 其中,优选的具体例为选自异佛尔酮二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、间苯二甲撑二异氰酸酯、对苯二甲撑二异氰酸酯、间四甲基苯二甲撑二异氰酸酯、对四甲基苯二甲撑二异氰酸酯、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、双(异氰酸根合甲基)降冰片烯、及2,5-二异氰酸根合甲基-1,4-二噻烷中的至少1种以上的化合物,其中优选的化合物为异佛尔酮二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、1,3-双(异氰酸根合甲基)环己烷、及间苯二甲撑二异氰酸酯,最优选的化合物为异佛尔酮二异氰酸酯、间苯二甲撑二异氰酸酯、及1,3-双(异氰酸根合甲基)环己烷。

[0097] 进而,多硫醇化合物中的SH基相对于多异氰酸酯化合物的NCO基的比例、即[多硫醇化合物的SH基数/多异氰酸酯化合物的NCO基数](SH基/NCO基)优选为1.0~2.5,更优选为1.25~2.25,进一步优选为1.5~2.0。若上述比例低于1.0,则透镜成型时有时着色为黄色,若高于2.5,则有时耐热性下降。

[0098] 为了提高所得树脂的折射率,本发明的光学材料用组合物可以含有硫作为聚合性化合物。将光学材料用组合物的总计设为100质量%时,硫的含量通常为0.1~15质量%,优选为0.2~10质量%,特别优选为0.3~5质量%。

[0099] 本发明中使用的硫的形状为任何形状均可。具体而言,硫为微粉硫、胶体硫、沉降硫、晶体硫、升华硫等,优选为颗粒细小的微粉硫。

[0100] 本发明中使用的硫的制法为任何制法均可。硫的制法有自天然硫矿的升华纯化法、埋藏于地下的硫基于熔融法的开采、将由石油或天然气的脱硫工序等得到的硫化氢等作为原料的回收法等,为任一种制法均可。

[0101] 优选本发明中使用的硫的粒径小于10目,即,硫为比10目更细小的微粉。硫的粒径大于10目时,硫难以完全溶解。因此,第1工序中有时发生不理想的反应等、产生不良情况。硫的粒径更优选小于30目,最优选小于60目。

[0102] 本发明中使用的硫的纯度优选为98%以上,更优选为99.0%以上,进一步优选为99.5%以上,最优选为99.9%以上。硫的纯度为98%以上时,与小于98%的情况相比,所得光学材料的色调进一步改善。

[0103] 在将本发明的光学材料用组合物聚合固化从而得到光学材料时,优选添加聚合催化剂。作为聚合催化剂,可以使用胺、膦、鎓盐等,尤其是鎓盐,其中优选季铵盐、季膦盐、叔膦盐、及仲碘鎓盐,其中,更优选与光学材料用组合物的相容性良好的季铵盐和季膦盐,进一步优选季膦盐。作为更优选的聚合催化剂,可以举出四正丁基溴化铵、三乙基苄基氯化铵、十六烷基二甲基苄基氯化铵、1-正十二烷基氯化吡啶等季铵盐、四正丁基溴化膦、四苯基溴化膦等季膦盐。其中,进一步优选的聚合催化剂为四正丁基溴化铵、三乙基苄基氯化铵、及四正丁基溴化膦。

[0104] 聚合催化剂的添加量根据组合物的成分、混合比及聚合固化方法的不同而发生变化,因此不能一概地决定,相对于光学材料用组合物的总计100质量%,通常为0.0001质量%~10质量%,优选为0.001质量%~5质量%,更优选为0.01质量%~1质量%,最优选为0.01质量%~0.5质量%。聚合催化剂的添加量多于10质量%时,有时迅速地聚合。另外,聚合催化剂的添加量少于0.0001质量%时,光学材料用组合物未充分固化,有时耐热性变得不好。

[0105] 另外,用本发明的制造方法制造光学材料时,在光学材料用组合物中加入紫外线吸收剂、蓝化剂、颜料等添加剂,进一步提高所得光学材料的实用性当然是可能的。

[0106] 作为紫外线吸收剂的优选例子,有苯并三唑系化合物,特别优选的化合物为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-(2-羟基-4-辛基苯基)-2H-苯并三唑、2-(2-羟基-4-甲氧基苯基)-2H-苯并三唑、2-(2-羟基-4-乙氧基苯基)-2H-苯并三唑、2-(2-羟基-4-丁氧基苯基)-2H-苯并三唑、2-(2-羟基-4-丁氧基苯基)-2H-苯并三唑、及2-(2-羟基-5-叔辛基苯基)-2H-苯并三唑。

[0107] 对于这些紫外线吸收剂的添加量而言,相对于光学材料用组合物的总计100质量%,通常为0.01~5质量%。

[0108] 使光学材料用组合物聚合固化时,以适用期的延长、聚合发热的分散化等为目的,根据需要可以添加聚合调节剂。关于聚合调节剂,可以举出元素周期表中的第13~16族的卤化物。其中,优选的是硅、锗、锡、锑的卤化物,更优选的是具有烷基的锗、锡、锑的氯化物。进一步优选的化合物为二丁基二氯化锡、丁基三氯化锡、二辛基二氯化锡、辛基三氯化锡、二丁基二氯化锗、丁基三氯化锗、二苯基二氯化锗、苯基三氯化锗、及三苯基二氯化锑,最优选的化合物为二丁基二氯化锡。聚合调节剂可以单独使用,也可以混合2种以上使用。

[0109] 对于聚合调节剂的添加量而言,相对于光学材料用组合物的总计100质量%,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%。聚合调节剂的添加量少于0.0001质量%时,所得的光学材料用组合物中不能确保充分的适用期,聚合调节剂的添加量多于5.0质量%时,光学材料用组合物未充分地固化,有时得到的光学材料的耐热性下降。

[0110] 如上所述得到的光学材料用组合物浇铸到铸模等模具中,使其聚合而制作光学材料。

[0111] 在本发明的光学材料用组合物浇铸时,从提高本发明的光学材料的品质的方面考

虑,还优选使用0.1~5 μ m左右孔径的过滤器等过滤除去杂质。

[0112] 本发明的光学材料用组合物的聚合通常如下所述进行。即,固化时间通常为1~100小时,固化温度通常为-10℃~140℃。聚合通过在规定的聚合温度下保持规定时间的工序、进行0.1℃~100℃/h的升温的工序、进行0.1℃~100℃/h的降温的工序、或这些工序的组合而进行。

[0113] 另外,为了消除本发明的光学材料的变形,固化结束后,在50~150℃的温度下对所得的光学材料进行10分钟~5小时左右的退火处理是优选的处理。进而,对于得到的光学材料,可以根据需要进行染色、硬涂、耐冲击性涂布、赋予防反射、防雾性等的表面处理。

[0114] 本发明的光学材料可以适合用作光学透镜。

[0115] 实施例

[0116] 以下,举出实施例及比较例说明本发明的内容,但本发明并不限于以下的实施例。

[0117] 1.稳定性

[0118] 在氮气气氛下、于60℃,用GPC分析追踪1周光学材料用组合物中的主要成分的环硫化合物(即,作为聚合性化合物的环硫化合物)的纯度变化,将纯度下降小于5%评价为A,5%以上且小于10%评价为B,10%以上评价为C。A及B为合格水平。

[0119] 2.耐光性评价(色调测定)

[0120] (1)初始值的测定

[0121] 用实施例记载的方法制作3.0mm厚的平板,使用COLOR TECHNO SYSTEM CORPORATION制色彩仪JS-555,测定YI值。将该值设为p。

[0122] (2)基于光的色调变化的测定

[0123] 测定初始值后,在碳极电弧燃烧光下照射60小时,之后测定YI值。将该值设为q。

[0124] 算出(q-p)/p的值,将该值小于1.0评价为A,1.0以上且小于2.0评价为B,2.0以上评价为C。A及B为合格水平。

[0125] 3.脱模性

[0126] 用实施例记载的方法制作-4D的透镜,评价聚合固化后从铸模的脱模性。将脱模容易的情况评价为A,脱模的情况评价为B,脱模不容易的情况评价为C。A及B为合格水平。

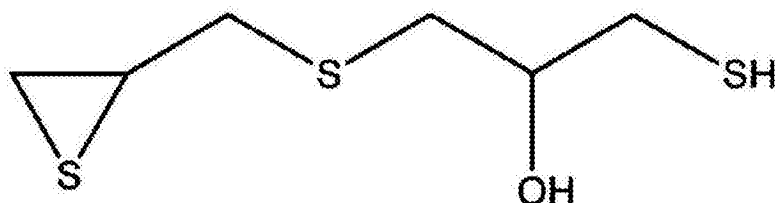
[0127] (实施例1)

[0128] 放入表氯醇185g(2.0mol)、水30g、甲醇5g、32%氢氧化钠水溶液1.5g,一边搅拌一边将液温保持为5~15℃的同时吹入硫化氢35g(1.0mol),得到双(3-氯-2-羟基丙基)硫醚210g(0.96mol)。

[0129] 投入水100g后,在保持为0~10℃的同时,滴加32%氢氧化钠水溶液120g。然后,投入甲基异丁基酮300g进行提取,用1%乙酸洗涤所得的有机层,然后进行水洗,蒸馏除去溶剂。然后,用柱纯化,得到1-氯-2-羟基-6,7-环氧-4-硫杂庚烷105g(0.58mol)。

[0130] 然后,投入甲苯750ml、甲醇750ml、乙酸酐0.2g、硫脲177g,在40℃下反应10小时,用甲苯提取,用10%硫酸洗涤得到的有机层,然后进行水洗,蒸馏除去溶剂。之后,用柱纯化,得到以下的结构式表示的1-巯基-2-羟基-6,7-环硫-4-硫杂庚烷40g(0.20mol)。

[0131]

[0132] $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: 1.5ppm(1H)、2.0ppm(1H)、2.2-2.7ppm(9H)、3.8ppm(1H)[0133] $^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$: 25ppm、33ppm(2C)、39ppm、45ppm、78ppm

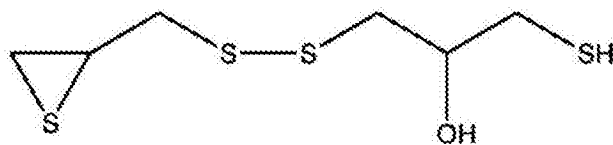
[0134] (实施例2)

[0135] 放入表氯醇190g(2.1mol)、甲醇500ml、氢氧化钙1.0g,一边搅拌,一边在将液温保持为0~5℃的同时吹入硫化氢75g(2.2mol),得到氯代巯基丙醇。接着,投入水1000ml、碳酸氢钠168g,在将液温保持为5~10℃的同时投入碘254g。在10℃下反应12小时后,进行过滤、干燥,得到双(3-氯-2-羟基丙基)二硫醚。

[0136] 投入水100g后,将32%氢氧化钠水溶液120g在保持为0~10℃的同时滴加。然后,投入甲基异丁基酮300g进行提取,用1%乙酸洗涤得到的有机层后,进行水洗,蒸馏除去溶剂。之后,用柱纯化,得到1-氯-2-羟基-7,8-环氧-4,5-二硫杂辛烷20g(0.09mol)。

[0137] 然后,投入甲苯750ml、甲醇750ml、乙酸酐0.2g、硫脲177g,在40℃下反应10小时,用甲苯提取,用10%硫酸洗涤得到的有机层后,进行水洗,蒸馏除去溶剂。之后,用柱纯化,得到以下的结构式表示的1-巯基-2-羟基-7,8-环硫-4,5-二硫杂辛烷9.0g(0.04mol)。

[0138]

[0139] $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: 1.5ppm(1H)、2.0ppm(1H)、2.2-3.0ppm(9H)、3.8ppm(1H)[0140] $^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$: 24ppm、32ppm(2C)、41ppm、46ppm、77ppm

[0141] (实施例3~8)

[0142] 在作为聚合性化合物的双(β-环硫丙基)硫醚(以下称作化合物a)中,按照表1所示的量添加实施例1中制备的式(1)表示的1-巯基-2-羟基-6,7-环硫-4-硫杂庚烷(以下称作化合物b),评价稳定性。将结果示于表1。

[0143] (实施例9~14)

[0144] 在作为聚合性化合物的双(β-环硫丙基)二硫醚(以下称作化合物c)中,按照表1所示的量添加实施例2中制备的式(1)表示的1-巯基-2-羟基-7,8-环硫-4,5-二硫杂辛烷(以下称作化合物d),评价稳定性。将结果示于表1。

[0145] (比较例1)

[0146] 仅评价化合物a的稳定性。将结果示于表1。

[0147] (比较例2)

[0148] 仅评价化合物c的稳定性。将结果示于表1。

[0149] [表1]

[0150] 表1

[0151]

例	主要成分	添加成分以及量 (质量%)	稳定性
实施例 3	化合物 a	化合物 b 0.001	B
实施例 4	化合物 a	化合物 b 0.005	B
实施例 5	化合物 a	化合物 b 0.01	A
实施例 6	化合物 a	化合物 b 1.0	A
实施例 7	化合物 a	化合物 b 3.0	A
实施例 8	化合物 a	化合物 b 5.0	A
比较例 1	化合物 a	无	C
实施例 9	化合物 c	化合物 d 0.001	B
实施例 10	化合物 c	化合物 d 0.005	B
实施例 11	化合物 c	化合物 d 0.01	A
实施例 12	化合物 c	化合物 d 1.0	A
实施例 13	化合物 c	化合物 d 3.0	A
实施例 14	化合物 c	化合物 d 5.0	A
比较例 2	化合物 c	无	C

[0152] (实施例15~20)

[0153] 将化合物a和化合物b按照表2所示的量混合,添加作为紫外线吸收剂的2-(2-羟基-5-叔辛基苯基)-2H-苯并三唑1.0质量%、作为聚合催化剂的四正丁基溴化磷0.05质量%,然后在20℃下充分混合使其均匀。接着,在1.3kPa的真空度下进行脱气,注入到由2张玻璃板和胶带构成的铸模(3.0mm厚的平板用及-4D的透镜用)中,在30℃下加热10小时,用10小时以一定速度升温至100℃,最后在100℃下加热1小时,使其聚合固化。放置冷却后,从铸模脱模,在110℃下退火处理60分钟,得到成型板(3.0mm厚的平板及-4D的透镜)。针对平板进行耐光性评价(色调测定),进行-4D透镜的脱模性的评价。将这些结果示于表2。

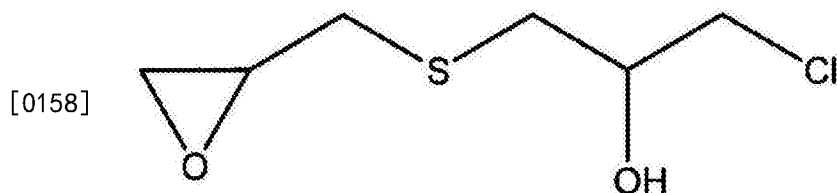
[0154] (比较例3)

[0155] 在化合物a中添加作为紫外线吸收剂的2-(2-羟基-5-叔辛基苯基)-2H-苯并三唑1.0质量%、作为聚合催化剂的四正丁基溴化磷0.05质量%,然后在20℃下充分混合使其均匀。接着,在1.3kPa的真空度下进行脱气,注入到由2张玻璃板和胶带构成的铸模(3.0mm厚的平板用及-4D的透镜用)中,在30℃下加热10小时,用10小时以一定速度升温至100℃,最后在100℃下加热1小时,使其聚合固化。放置冷却后,从铸模脱模,在110℃下退火处理60分钟,得到成型板(3.0mm厚的平板及-4D的透镜)。针对平板进行耐光性评价(色调测定),进行-4D透镜的脱模性的评价。将这些结果示于表2。

[0156] (比较例4、5)

[0157] 按照表2所示的量混合化合物a和以下的结构式表示的1-氯-2-羟基-6,7-环氧基-

4-硫杂庚烷(以下称作化合物e),添加作为紫外线吸收剂的2-(2-羟基-5-叔辛基苯基)-2H-苯并三唑1.0质量%、作为聚合催化剂的四正丁基溴化磷0.05质量%,然后在20℃下充分混合使其均匀。接着,在1.3kPa的真空度下进行脱气,注入到由2张玻璃板和胶带构成的铸模(3.0mm厚的平板用及-4D的透镜用)中,在30℃下加热10小时,用10小时以一定速度升温至100℃,最后在100℃下加热1小时,使其聚合固化。放置冷却后,从铸模脱模,在110℃下退火处理60分钟,得到成型板(3.0mm厚的平板及-4D的透镜)。针对平板进行耐光性评价(色调测定),进行-4D透镜的脱模性的评价。将这些结果示于表2。



[0159] (实施例21~26)

[0160] 按照表2所示的量混合化合物c和化合物d,添加作为紫外线吸收剂的2-(2-羟基-5-叔辛基苯基)-2H-苯并三唑1.0质量%、作为聚合催化剂的N,N-二甲基环己基胺0.5质量%,然后在20℃下充分混合使其均匀。接着,在1.3kPa的真空度下进行脱气,注入到由2张玻璃板和胶带构成的铸模(3.0mm厚的平板用及-4D的透镜用)中,在30℃下加热10小时,用10小时以一定速度升温至100℃,最后在100℃下加热1小时,使其聚合固化。放置冷却后,从铸模脱模,在110℃下退火处理60分钟,得到成型板(3.0mm厚的平板及-4D的透镜)。针对平板进行耐光性评价(色调测定),进行-4D透镜的脱模性的评价。将这些结果示于表2。

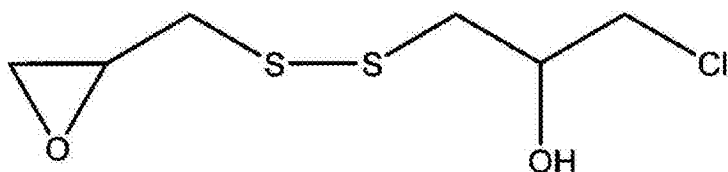
[0161] (比较例6)

[0162] 在化合物c中添加作为紫外线吸收剂的2-(2-羟基-5-叔辛基苯基)-2H-苯并三唑1.0质量%、作为聚合催化剂的N,N-二甲基环己基胺0.5质量%,然后在20℃下充分混合使其均匀。接着,在1.3kPa的真空度下进行脱气,注入到由2张玻璃板和胶带构成的铸模(3.0mm厚的平板用及-4D的透镜用)中,在30℃下加热10小时,用10小时以一定速度升温至100℃,最后在100℃下加热1小时,使其聚合固化。放置冷却后,从铸模脱模,在110℃下退火处理60分钟,得到成型板(3.0mm厚的平板及-4D的透镜)。针对平板进行耐光性评价(色调测定),进行-4D透镜的脱模性的评价。将这些结果示于表2。

[0163] (比较例7、8)

[0164] 按照表2所示的量混合化合物c和以下结构式表示的1-氯-2-羟基-7,8-环氧-4,5-二硫杂辛烷(以下称作化合物f),添加作为紫外线吸收剂的2-(2-羟基-5-叔辛基苯基)-2H-苯并三唑1.0质量%、作为聚合催化剂的N,N-二甲基环己基胺0.5质量%,然后在20℃下充分混合使其均匀。接着,在1.3kPa的真空度下进行脱气,注入到由2张玻璃板和胶带构成的铸模(3.0mm厚的平板用及-4D的透镜用)中,在30℃下加热10小时,用10小时以一定速度升温至100℃,最后在100℃下加热1小时,使其聚合固化。放置冷却后,从铸模脱模,在110℃下退火处理60分钟,得到成型板(3.0mm厚的平板及-4D的透镜)。针对平板进行耐光性评价(色调测定),进行-4D透镜的脱模性的评价。将这些结果示于表2。

[0165]



[0166] [表2]

[0167] 表2

[0168]

例	主要成分	添加成分以及量 (质量%)	耐光性	脱模性
实施例 1 5	化合物 a	化合物 b 0.001	B	A
实施例 1 6	化合物 a	化合物 b 0.005	A	A
实施例 1 7	化合物 a	化合物 b 0.01	A	A
实施例 1 8	化合物 a	化合物 b 1.0	A	A
实施例 1 9	化合物 a	化合物 b 3.0	A	B
实施例 2 0	化合物 a	化合物 b 5.0	A	B
比较例 3	化合物 a	无	C	A
比较例 4	化合物 a	化合物 e 0.01	C	A
比较例 5	化合物 a	化合物 e 1.0	C	C
实施例 2 1	化合物 c	化合物 d 0.001	B	A
实施例 2 2	化合物 c	化合物 d 0.005	B	A
实施例 2 3	化合物 c	化合物 d 0.01	A	A
实施例 2 4	化合物 c	化合物 d 1.0	A	A
实施例 2 5	化合物 c	化合物 d 3.0	A	B
实施例 2 6	化合物 c	化合物 d 5.0	A	B
比较例 6	化合物 c	无	C	A
比较例 7	化合物 c	化合物 f 0.01	C	A
比较例 8	化合物 c	化合物 f 1.0	C	C