(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 115989217 B
(45)授权公告日 2025.03.28

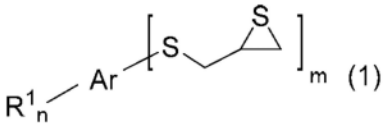
(21)申请号 202180053277.9
(22)申请日 2021.09.10
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115989217 A
(43)申请公布日 2023.04.18
(30)优先权数据
2020-175427 2020.10.19 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2023.02.27
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/033315 2021.09.10
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2022/085330 JA 2022.04.28
(73)专利权人 三菱瓦斯化学株式会社
地址 日本东京都
(72)发明人 今川阳介 竹村纮平 杉原良介 佐渡万里子
(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
专利代理师 刘新宇 石腾飞
(51)Int.Cl.
C08G 75/08(2006.01)
G02B 1/04(2006.01)
G02C 7/00(2006.01)
C07D 341/00(2006.01)
C07D 331/02(2006.01)
C07C 321/26(2006.01)
(56)对比文件
CN 107735429 A,2018.02.23
JP 2019210358 A,2019.12.12
审查员 谢恺君
权利要求书2页 说明书18页

(54)发明名称

组合物以及使用它的光学材料和透镜

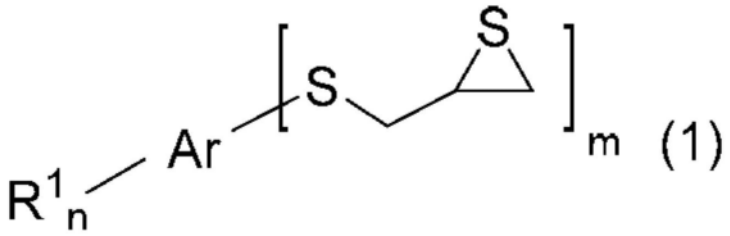
(57)摘要

提供可得到高折射率且耐热性优异的光学材料的组合物。一种组合物,其包含:下述式(1)所示的化合物(a)和1,2,3,5,6-五硫杂环庚烷(b)。上述式中,Ar表示芳香环,m表示2～8的整数,n表示0～6的整数,其中,m+n为构成芳香环的碳数以下,R^1分别独立地表示烷硫基、环氧烷硫基、硫醇基、卤素基、羟基、二烷基硫代氨基甲酰基或二烷基氨基甲酰基硫基。



CN 115989217 B

1.一种组合物,其包含:下述式(1)所示的化合物(a)和1,2,3,5,6-五硫杂环庚烷(b),



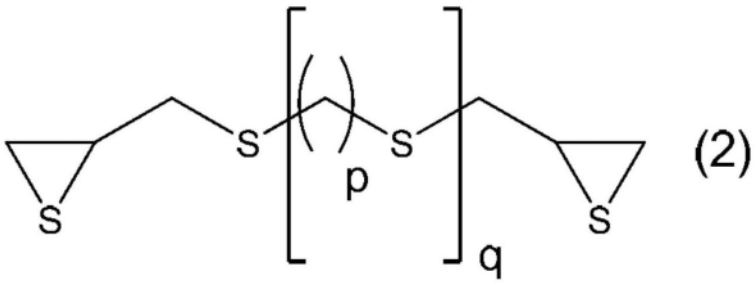
上述式中,Ar表示芳香环,m表示2～8的整数,n表示0～6的整数,m+n为3～6,其中,m+n为构成芳香环的碳数以下,R^1分别独立地表示烷硫基、环氧烷硫基、硫醇基、卤素基、羟基、二烷基硫代氨基甲酰基或二烷基氨基甲酰基硫基。

2.根据权利要求1所述的组合物,其中,m为2或3。

3.根据权利要求1或2所述的组合物,其中,所述化合物(a)的含量相对于组合物总质量为20～80质量%。

4.根据权利要求1或2所述的组合物,其中,所述1,2,3,5,6-五硫杂环庚烷(b)的含量相对于组合物总质量为5～40质量%。

5.根据权利要求1或2所述的组合物,其还包含下述式(2)所示的化合物(c),



上述式中,p表示0～4的整数,q表示0～2的整数。

6.根据权利要求5所述的组合物,其中,所述化合物(c)的含量相对于组合物总质量为5～40质量%。

7.根据权利要求1或2所述的组合物,其还包含多硫醇(d)。

8.根据权利要求7所述的组合物,其中,所述多硫醇(d)包含选自由1,2,6,7-四巯基-4-硫杂庚烷、甲二硫醇、(巯基甲基二硫基)甲硫醇、双(2-巯基乙基)硫醚、2,5-双(巯基甲基)-1,4-二噻烷、1,2-双(2-巯基乙基硫代)-3-巯基丙烷、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、季戊四硫醇、1,3-双(巯基甲基)苯、1,4-双(巯基甲基)苯和硫杂环丙烷甲硫醇组成的组中的至少1种。

9.根据权利要求1或2所述的组合物,其还包含硫。

10.根据权利要求1或2所述的组合物,其还包含预聚合催化剂。

11.根据权利要求10所述的组合物,其中,所述预聚合催化剂包含选自由2-巯基-1-甲基咪唑、2-甲基-N-咪唑和甲基丙烯酸1,2,2,6,6-五甲基哌啶酯组成的组中的至少1种。

12.一种预固化物,其是将权利要求1～11中任一项所述的组合物预聚合而成的。

13.一种光学材料,其是将权利要求1～11中任一项所述的组合物或权利要求12所述的预固化物固化而成的。

14.一种光学透镜,其包含权利要求13所述的光学材料。

组合物以及使用它的光学材料和透镜

技术领域

[0001] 本发明涉及组合物以及使用它的光学材料和透镜。

背景技术

[0002] 光学材料、其中用于眼镜透镜用途的光学材料要求耐热性、低比重、高透明性、低黄色指数、高折射率、高阿贝数等光学性能。近年来,要求进一步的高性能化,尤其要求高折射率和高阿贝数的光学材料。

[0003] 作为用于实现高折射率和高阿贝数的材料,使用环硫化合物的光学材料用聚合性组合物受到关注。例如,专利文献1中,专利文献1中记载了关于固化树脂的折射率(nd)为1.71以上的、含有分子内具有1个以上的二硫键的硫代环氧化合物的聚合性组合物的发明。并且记载了此时作为所述分子内具有1个以上的二硫键的硫代环氧化合物,最优选双(2,3-环硫丙基)二硫醚。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2002-194083号公报

发明内容

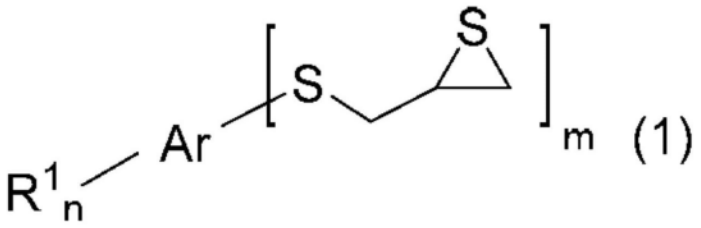
[0007] 发明要解决的问题

[0008] 根据专利文献1所述的聚合性组合物,可以获得高折射率的光学材料。但是,要求折射率更高的光学材料。发现为了更加提高光学材料的折射率而添加硫等时,耐热性有时会降低。为此,本发明提供可得到高折射率且耐热性优异的光学材料的组合物。

[0009] 用于解决问题的方案

[0010] 本发明人等为了解决上述技术问题进行了深入的研究。其结果,发现通过组合具有芳香族骨架的环硫化合物和1,2,3,5,6-五硫杂环庚烷,能够解决上述技术问题,并完成了本发明。即,本发明例如如下所述。

[0011] [1]一种组合物,其包含:下述式(1)所示的化合物(a)和1,2,3,5,6-五硫杂环庚烷(b),

[0012] 

[0013] 上述式中,Ar表示芳香环,m表示2~8的整数,n表示0~6的整数,其中,m+n为构成芳香环的碳数以下,R^1分别独立地表示烷硫基、环氧烷硫基、硫醇基、卤素基、羟基、二烷基硫代氨基甲酰基或二烷基氨基甲酰基硫基。

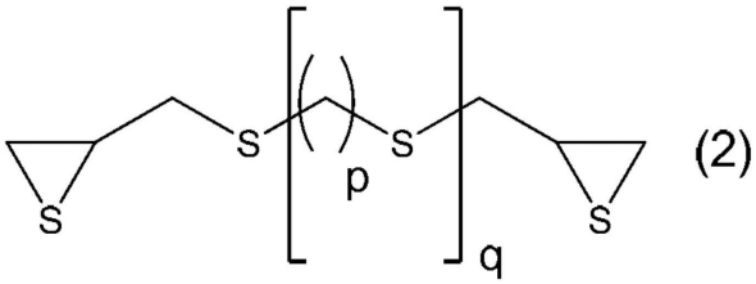
[0014] [2]根据上述[1]所述的组合物,其中,m为2或3。

[0015] [3]根据上述[1]或[2]所述的组合物,其中,m+n为2～6。

[0016] [4]根据上述[1]～[3]中任一项所述的组合物,其中,所述化合物(a)的含量相对于组合物总质量为20～80质量%。

[0017] [5]根据上述[1]～[4]中任一项所述的组合物,其中,所述1,2,3,5,6-五硫杂环庚烷(b)的含量相对于组合物总质量为5～40质量%。

[0018] [6]根据上述[1]～[5]中任一项所述的组合物,其还包含下述式(2)所示的化合物(c),

[0019] 

(2)

[0020] 上述式中,p表示0～4的整数,q表示0～2的整数。

[0021] [7]根据上述[6]所述的组合物,其中,所述化合物(c)的含量相对于组合物总质量为5～40质量%。

[0022] [8]根据上述[1]～[7]中任一项所述的组合物,其还包含多硫醇(d)。

[0023] [9]根据上述[8]所述的组合物,其中,所述多硫醇(d)包含选自由1,2,6,7-四巯基-4-硫杂庚烷、甲二硫醇、(巯基甲基二硫基)甲硫醇、双(2-巯基乙基)硫醚、2,5-双(巯基甲基)-1,4-二噻烷、1,2-双(2-巯基乙基硫代)-3-巯基丙烷、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、季戊四硫醇、1,3-双(巯基甲基)苯、1,4-双(巯基甲基)苯和硫杂环丙烷甲硫醇组成的组中的至少1种。

[0024] [10]根据上述[1]～[9]中任一项所述的组合物,其还包含硫。

[0025] [11]根据上述[1]～[10]中任一项所述的组合物,其还包含预聚合催化剂。

[0026] [12]根据上述[11]所述的组合物,其中,所述预聚合催化剂包含选自由2-巯基-1-甲基咪唑、2-甲基-N-咪唑和甲基丙烯酸1,2,2,6,6-五甲基哌啶酯组成的组中的至少1种。

[0027] [13]一种预固化物,其是将上述[1]～[12]中任一项所述的组合物预聚合而成的。

[0028] [14]一种光学材料,其是将上述[1]～[12]中任一项所述的组合物或上述[13]所述的预固化物固化而成的。

[0029] [15]一种光学透镜,其包含上述[14]所述的光学材料。

[0030] 发明的效果

[0031] 根据本发明,提供可得到高折射率且耐热性优异的光学材料的组合物。

具体实施方式

[0032] 以下,示出实施方式和示例物等对本发明详细进行说明,但本发明不限定于以下所示的实施方式和示例物等,在不脱离本发明的主旨的范围内可以任意变更而加以实施。

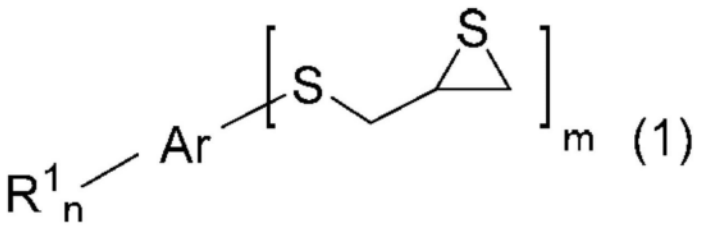
[0033] <组合物>

[0034] 本发明涉及的组合物包含式(1)所示的化合物(a)和1,2,3,5,6-五硫杂环庚烷(b)。除此以外,还可以包含式(2)所示的化合物(c)、多硫醇(d)、硫、聚合性化合物、预聚合催化剂、聚合催化剂、聚合调节剂、添加剂等。

[0035] 通过使组合物包含式(1)所示的化合物(a)、即具有芳香族骨架的环硫化合物,能够高折射率化和高耐热化。另外,通过使组合物包含1,2,3,5,6-五硫杂环庚烷(b),能够进一步高折射率化,通过将它们组合而能够提高所得到的固化物(光学材料)的折射率和耐热性。因此,所述组合物优选为光学材料用组合物。

[0036] [化合物(a)]

[0037] 化合物(a)用下述式(1)表示。

[0038] 

[0039] Ar表示芳香环。作为所述芳香环,可列举出由碳和氢构成的芳香环、芳杂环(包含杂原子的芳香环)。需要说明的是,Ar的碳数为2以上,优选为2~18,更优选为2~12,进一步优选为3~6。另外,Ar优选为5元环或6元环,更优选为6元环。

[0040] 作为所述由碳和氢构成的芳香环没有特别限制,可列举出苯环、萘环、茚环、蒽环、菲环等。其中,由碳和氢构成的芳香环优选为苯环。

[0041] 作为所述芳杂环没有特别限制,可列举出呋喃环、吡喃环、吡咯环、咪唑环、吡唑环、噁唑环、异噁唑环、噻唑环、异噻唑环、三唑环、噻二唑环、吡啶环、吡嗪环、嘧啶环、哒嗪环、三嗪环、吲哚环、异吲哚环、吲唑环、喹啉环、异喹啉环、酞嗪环、菲啶环、吖啶环等。其中,芳杂环优选为呋喃环、吡喃环、吡咯环、咪唑环、吡唑环、噁唑环、异噁唑环、噻唑环、异噻唑环、三唑环、噻二唑环、吡啶环、吡嗪环、嘧啶环、哒嗪环、三嗪环,更优选为三嗪环、噻二唑环,进一步优选为噻二唑环。

[0042] 上述中,Ar优选为由碳和氢构成的芳香环,更优选为苯环。

[0043] m表示2~8的整数,从耐热性和合成的简便性的角度出发,优选为2、3或6,更优选为2或3,进一步优选为3。

[0044] n表示0~6的整数,优选为0~2,更优选为0或1,进一步优选为0。

[0045] m+n为构成芳香环的碳数以下,优选为2~6,更优选为3~6,进一步优选为2~3,特别优选为3。需要说明的是,m+n为3时,耐热性变得更高,因此优选。另外,“构成芳香环的碳数以下”是指不超过作为芳香环具有的碳数的数量。例如,在作为由碳和氢构成的芳香环的苯环的情况下,由于构成环的碳数为6,因此m+n为6以下。另外,在作为芳杂环的噻二唑环的情况下,由于构成环的碳数为2,因此m+n为2以下。

[0046] R^1分别独立地表示烷硫基、环氧烷硫基、硫醇基、卤素基、羟基、二烷基硫代氨基甲酰基或二烷基氨基甲酰基硫基。

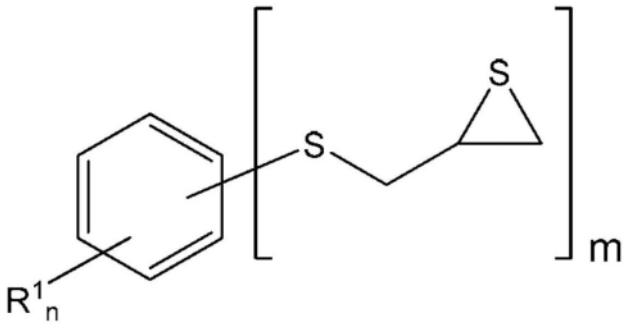
[0047] 作为所述烷硫基没有特别限制,可列举出甲硫基、乙硫基、丙硫基、丁硫基、异丁硫基、仲丁硫基、叔丁硫基、戊硫基、己硫基等。

[0048] 作为所述环氧烷硫基没有特别限制,可列举出β-环氧丙硫基。

[0049] 作为所述卤素基没有特别限制,可列举出氟基(-F)、氯基(-Cl)、溴基(-Br)、碘基(-I)等。

[0050] 作为所述二烷基硫代氨基甲酰基没有特别限制,可列举出二甲基硫代氨基甲酰基、二乙基硫代氨基甲酰基、乙基甲基硫代氨基甲酰基等。

[0051] 另外,在一实施方式中,化合物(a)由下述式(1')表示。

[0052] 

(1')

[0053] 式(1')中,m表示2~6的整数,从色调和合成的简便性的角度出发,优选为2、3或6,更优选为2或3,进一步优选为3。

[0054] 式(1')中,n表示0~4的整数,优选为0~2,更优选为0或1,进一步优选为0。

[0055] 式(1')中,m+n为6以下(m+n≤6),优选为2~6,更优选为3~6,进一步优选为3。需要说明的是,m+n为3时,耐热性变得更高,因此优选。

[0056] 式(1')中,R^1与上述式(1)相同。

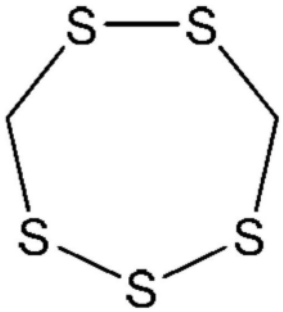
[0057] 作为化合物(a)的具体例没有特别限制,可列举出1,3-双(β-环硫丙硫基)苯、1,4-双(β-环硫丙硫基)苯等双(环硫)化合物;1,3,5-三(β-环硫丙硫基)苯、1,2,4-三(β-环硫丙硫基)苯、1,2,5-三(β-环硫丙硫基)苯等三(环硫)化合物;1-甲基-3,5-双(β-环硫丙硫基)苯、1-甲基-2,4-双(β-环硫丙硫基)苯、1-甲基-2,5-双(β-环硫丙硫基)苯、1-乙基-3,5-双(β-环硫丙硫基)苯、1-叔丁硫基-3,5-双(β-环硫丙硫基)苯等烷硫基取代双(环硫)化合物;1-(β-环氧丙硫基)-3,5-双(β-环硫丙硫基)苯、1-(β-环氧丙硫基)-2,4-双(β-环硫丙硫基)苯、1-(β-环氧丙硫基)-2,5-双(β-环硫丙硫基)苯等环氧烷硫基取代双(环硫)化合物;1-巯基-3,5-双(β-环硫丙硫基)苯、1-巯基-2,4-双(β-环硫丙硫基)苯、1-巯基-2,5-双(β-环硫丙硫基)苯等硫醇基取代双(环硫)化合物;1-氟-3,5-双(β-环硫丙硫基)苯、1-氯-3,5-双(β-环硫丙硫基)苯、1-溴-3,5-双(β-环硫丙硫基)苯、1-氯-2,4-双(β-环硫丙硫基)苯、1-氯-2,5-双(β-环硫丙硫基)苯等卤素基取代双(环硫)化合物;1-羟基-3,5-双(β-环硫丙硫基)苯、1-羟基-2,4-双(β-环硫丙硫基)苯、1-羟基-2,5-双(β-环硫丙硫基)苯等羟基取代双(环硫)化合物;1-二甲基硫代氨基甲酰基-3,5-双(β-环硫丙硫基)苯、1-二乙基硫代氨基甲酰基-3,5-双(β-环硫丙硫基)苯、1-二乙基硫代氨基甲酰基-2,4-双(β-环硫丙硫基)苯、1-二乙基硫代氨基甲酰基-2,5-双(β-环硫丙硫基)苯等二烷基硫代氨基甲酰基取代双(环硫)化合物;1-二甲基氨基甲酰基硫基-3,5-双(β-环硫丙硫基)苯、1-二乙基氨基甲酰基硫基-3,5-双(β-环硫丙硫基)苯、1-二甲基氨基甲酰基硫基-2,4-双(β-环硫丙硫基)苯、1-二甲基氨基甲酰基硫基-2,5-双(β-环硫丙硫基)苯等二烷基氨基甲酰基硫基取代双(环硫)化合物;2,5-双(β-环硫丙硫基)-1,3,4-噻二唑、3,4-双(β-环硫丙硫基)-1,2,5-噻二唑、2,4,6-三(β-环硫丙硫基)-1,3,5-三嗪等杂环系化合物。其中,优选为1,3-双(β-环硫丙硫基)苯、1,4-双(β-环硫丙硫基)苯、1,3,5-三(β-环硫丙硫基)苯、1-烷硫基-3,5-双(β-环硫丙硫基)

苯、1-环氧烷硫基-3,5-双(β-环硫丙硫基)苯、1-硫代-3,5-双(β-环硫丙硫基)苯、1-卤代-3,5-双(β-环硫丙硫基)苯、1-羟基-3,5-双(β-环硫丙硫基)苯、1-二烷基硫代氨基甲酰基-3,5-双(β-环硫丙硫基)苯、1-烷基氨基甲酰基硫基-3,5-双(β-环硫丙硫基)苯、2,5-双(β-环硫丙硫基)-1,3,4-噻二唑、3,4-双(β-环硫丙硫基)-1,2,5-噻二唑、2,4,6-三(β-环硫丙硫基)-1,3,5-三嗪,更优选为1,3-双(β-环硫丙硫基)苯、1,4-双(β-环硫丙硫基)苯、1,3,5-三(β-环硫丙硫基)苯、2,5-双(β-环硫丙硫基)-1,3,4-噻二唑、2,4,6-三(β-环硫丙硫基)-1,3,5-三嗪,进一步优选为1,3,5-三(β-环硫丙硫基)苯。需要说明的是,上述化合物(a)可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0058] 化合物(a)的含量相对于组合物总质量优选为0.1～99.5质量%,更优选为3～90质量%,进一步优选为5～90质量%,特别优选为20～80质量%,极其优选为30～60质量%,最优选为35～60质量%。化合物(a)的含量在上述范围时,能够获得充分的耐热性。

[0059] [1,2,3,5,6-五硫杂环庚烷(b)]

[0060] 1,2,3,5,6-五硫杂环庚烷(b)为下式所示的化合物,具有提高所得到的光学材料的折射率的效果。

[0061] 

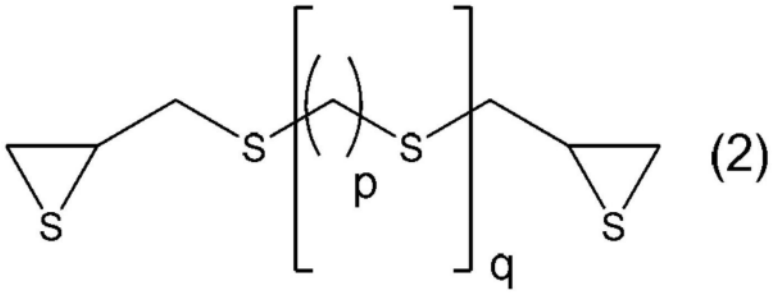
[0062] 获得1,2,3,5,6-五硫杂环庚烷(b)的方法没有特别限制,可以使用市售品,也可以从原油或动植物等天然物中采集提取,也可以通过公知的方法来合成。作为合成1,2,3,5,6-五硫杂环庚烷(b)时的合成法的一例,可列举出N.Takeda等、Bull.Chem.Soc.Jpn.,68,2757(1995),F.Feher等、Angew.Chem.Int.Ed.,7,301(1968),G.W.Kutney等、Can.J.Chem,58,1233(1980)等所述的方法。

[0063] 1,2,3,5,6-五硫杂环庚烷(b)的含量相对于组合物总质量优选为5～70质量%,更优选为5～40质量%,进一步优选为5～25重量%。1,2,3,5,6-五硫杂环庚烷(b)的含量在上述范围时,所得到的光学材料能兼具高折射率和高透明性,因此优选。

[0064] 化合物(a)与1,2,3,5,6-五硫杂环庚烷(b)的质量比(化合物(a):1,2,3,5,6-五硫杂环庚烷(b))优选为25:75～95:5。所述质量比在上述范围时,所得到的光学材料能兼具高折射率和优异的色调,因此优选。

[0065] [化合物(c)]

[0066] 在一实施方式中,组合物还可以包含化合物(c)。所述化合物(c)用下述式(2)表示。化合物(c)能与化合物(a)共聚,通过与化合物(a)一起使用从而具有提高固化反应性的效果。

[0067] 

[0068] p表示0～4的整数,优选为0～2,更优选为0或1。

[0069] q表示0～2的整数,优选为0～2,更优选为0或1。

[0070] 作为化合物(c)的具体例没有特别限制,可列举出双(β-环硫丙基)硫醚、双(β-环硫丙基)二硫醚。其中,优选为双(β-环硫丙基)硫醚。上述化合物(c)可以单独使用,也可以组合使用2种以上。需要说明的是,双(β-环硫丙基)硫醚相当于上述式(2)中p＝q＝0的化合物,双(β-环硫丙基)二硫醚相当于上述式(2)中p＝0且q＝1的化合物。

[0071] 化合物(c)的含量相对于组合物总质量为0～50质量%,优选为1～40质量%,更优选为5～40质量%。化合物(c)的含量在上述范围时,能够在确保优异的色调的同时提高固化反应性,因此优选。

[0072] 化合物(a)与化合物(c)的质量比(化合物(a):化合物(c))为40:60～100:0,更优选为50:50～100:0。所述质量比在上述范围时,能够兼具高折射率和优异的色调,因此优选。

[0073] [多硫醇(d)]

[0074] 在一实施方式中,组合物还可以包含多硫醇(d)。通过组合物含有多硫醇(d),能够改善所得到的光学材料加热时的色调。需要说明的是,多硫醇(d)为每1个分子中具有2个以上硫醇基(-SH)的化合物。此时,属于化合物(a)(具有芳香族骨架的环硫化合物)的不包含在多硫醇(d)中。

[0075] 作为多硫醇(d),并不特别限定,从色调改善效果高的角度出发,优选为1,2,6,7-四巯基-4-硫杂庚烷、甲二硫醇、(巯基甲基二硫基)甲硫醇、双(2-巯基乙基)硫醚、2,5-双(巯基甲基)-1,4-二噻烷、1,2-双(2-巯基乙基硫代)-3-巯基丙烷、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、季戊四硫醇、1,3-双(巯基甲基)苯、1,4-双(巯基甲基)苯和硫杂环丙烷甲硫醇,更优选为双(2-巯基乙基)硫醚、1,2,6,7-四巯基-4-硫杂庚烷、甲二硫醇、(巯基甲基二硫基)甲硫醇、4,8-二巯基甲基-1,11-二巯基-3,6,9-三硫杂十一烷,进一步优选为双(2-巯基乙基)硫醚、1,2,6,7-四巯基-4-硫杂庚烷、4,8-二巯基甲基-1,11-二巯基-3,6,9-三硫杂十一烷。需要说明的是,上述多硫醇(d)可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0076] 多硫醇(d)的含量相对于组合物总质量优选为0～25质量%,更优选为0.1～20质量%,进一步优选为0.5～20质量%,特别优选为1～15质量%,最优选为1～10质量%。多硫醇(d)的含量在上述范围时,色调稳定效果与耐热性的平衡变好,因此优选。

[0077] 另外,在一实施方式中,1,2,3,5,6-五硫杂环庚烷(b)和多硫醇(d)的总含量相对于组合物总质量优选为5～50质量%,更优选为5～30质量%,进一步优选为5～25重量%。所述总含量在上述范围时,所得到的光学材料的耐热性变高,因此优选。

[0078] [硫]

[0079] 在一实施方式中,组合物还可以包含硫。通过包含硫,能够提高所得到的光学材料的折射率。

[0080] 硫的形状没有特别限制,可以是任意形状。作为具体的形状,可列举出微粉硫、胶体硫、沉降硫、晶体硫、升华硫等。其中,从溶解速度的角度出发,优选为微粉硫。

[0081] 硫的粒径(直径)优选小于10目(筛孔1.70mm)、更优选小于30目(筛孔500μm),进一步优选小于60目(筛孔250μm)。硫的粒径小于10目时,硫容易溶解,因此优选。

[0082] 硫的纯度没有特别限制,优选为98%以上,更优选为99.0%以上,进一步优选为99.5%以上,特别优选为99.9%以上。硫的纯度为98%以上时,所得到的光学材料的色调更加改善,因此优选。

[0083] 硫的含量相对于组合物总质量优选为0~30质量%,更优选为0~25质量%,进一步优选为0.1~20质量%,特别优选为1~15质量%。硫的含量在上述范围时,折射率提高效果与溶解性的平衡优异,因此优选。

[0084] [聚合性化合物]

[0085] 在一实施方式中,组合物还可以包含聚合性化合物。通过包含聚合性化合物能够调整光学材料的物性。需要说明的是,"聚合性化合物"是指能与化合物(a)共聚的化合物。

[0086] 所述聚合性化合物只要是能与化合物(a)共聚的化合物就没有特别限制,可列举出化合物(a)和化合物(c)以外的环硫化合物、乙烯基化合物、甲基丙烯酰基化合物、丙烯酰基化合物、烯丙基化合物等。这些化合物可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0087] 聚合性化合物的添加量只要是不抑制本发明的效果的范围就没有特别限制,例如,相对于组合物总质量优选为0~30质量%,更优选为1~30质量%,进一步优选为1~20质量%。

[0088] [预聚合催化剂]

[0089] 在一实施方式中,组合物还可以包含预聚合催化剂。通过包含预聚合催化剂,能够适宜地制造后述的预固化物。

[0090] 作为预聚合催化剂没有特别限制,可列举出咪唑类、膦类、硫脲类、季铵盐、季鏻盐、叔锍盐、仲碘鎓盐、受阻胺等。其中,从与组合物的相溶性良好的角度出发,优选为咪唑类、受阻胺。

[0091] 作为所述咪唑类没有特别限制,可列举出N-苄基咪唑、4-甲基咪唑、4-乙基咪唑、1-苯基咪唑、2-甲基-N-甲基咪唑等。

[0092] 作为所述受阻胺没有特别限制,可列举出甲基丙烯酸1,2,2,6,6-五甲基哌啶酯、丙烯酸1,2,2,6,6-五甲基哌啶酯、4-乙烯基苯甲酸1,2,2,6,6-五甲基哌啶酯等受阻胺。

[0093] 其中,预聚合催化剂优选包含选自由2-巯基-1-甲基咪唑、2-甲基-N-咪唑、甲基丙烯酸1,2,2,6,6-五甲基哌啶酯组成的组中的至少1种。需要说明的是,上述预聚合催化剂可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0094] 预聚合催化剂的添加量根据组合物的成分、混合比和聚合固化方法而不同,不能一概而论,通常,相对于化合物(a)、1,2,3,5,6-五硫杂环庚烷(b)、化合物(c)、多硫醇(d)和硫的合计100质量%,优选为0.0001质量%~10质量%,更优选为0.003质量%~3.0质量%。预聚合催化剂的添加量为0.0001质量%以上时,预聚合反应适宜地进行,因此优选。

另一方面,预聚合催化剂的添加量为10质量%以下时,耐氧化性变高,因此优选。

[0095] [聚合催化剂]

[0096] 在一实施方式中,组合物还可以包含聚合催化剂。通过包含聚合催化剂,能够使组合物适宜地聚合以制造光学材料。

[0097] 作为聚合催化剂没有特别限制,可列举出胺类、膦类、季铵盐类、季鏻盐类、叔锍盐类、仲碘鎓盐类、无机酸类、路易斯酸类、有机酸类、硅酸类、四氟化硼酸类、过氧化物、偶氮系化合物、醛与氨系化合物的缩合物、胍类、硫脲类、噻唑类、次磺酰胺类、秋兰姆类、二硫代氨基甲酸盐类、黄原酸盐类、酸性磷酸酯类等。其中,优选为胺类、膦类、季铵盐类、季鏻盐类。需要说明的是,这些聚合催化剂可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0098] 聚合催化剂的添加量相对于组合物总质量优选为0.0001~10质量%,更优选为0.01~3质量%。

[0099] [聚合调节剂]

[0100] 在一实施方式中,组合物还可以包含聚合调节剂。

[0101] 作为聚合调节剂没有特别限制,可列举出长周期元素周期表中的第13~16族的卤化物等。其中优选为硅、锗、锡、锑的卤化物,更优选为具有烷基的锗、锡、锑的氯化物。这些聚合调节剂可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0102] 聚合调节剂的添加量相对于组合物总质量优选为0.0001~5.0质量%,更优选为0.01~2质量%。

[0103] [添加剂]

[0104] 在一实施方式中,组合物还可以包含添加剂。作为添加剂没有特别限制,可列举出抗氧化剂、上蓝剂、紫外线吸收剂、除臭剂、密合改善剂、脱模性改善剂、自由基聚合引发剂等。这些添加剂可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0105] 添加剂的含量相对于组合物总质量优选为0~10质量%,更优选为0.5~10质量%。

[0106] [组合物的组成]

[0107] 在一实施方式中,组合物具有以下的组成。即,组合物相对于组合物总量包含:

[0108] 化合物(a):20~90质量%,优选为20~80质量%;

[0109] 1,2,3,5,6-五硫杂环庚烷(b):5~70质量%,优选为5~40质量%;

[0110] 化合物(c):0~50质量%,优选为0~40质量%;

[0111] 多硫醇(d):0~10质量%,优选为0~5质量%;

[0112] 硫:0~25质量%,优选为0~20质量%;

[0113] 预聚合催化剂:0~5质量%,优选为0~3质量%;

[0114] 聚合催化剂:0~5质量%,优选为0.0001~3质量%;和

[0115] 聚合调节剂:0~5质量%,优选为0.0001~3质量%。

[0116] <组合物的制造方法>

[0117] 上述组合物没有特别限制,可以通过公知的方法来制造。具体而言,可以通过混合化合物(a)和1,2,3,5,6-五硫杂环庚烷(b)以及根据需要混合化合物(c)、多硫醇(d)、硫等来制造。

[0118] <预固化物>

[0119] 根据本发明的一方式,提供预固化物。所述预固化物是将上述组合物预聚合而成的。从粘度上升的速度可以降低、光学材料的透明性提高、变得容易处理等角度出发优选制成预固化物。需要说明的是,本说明书中,“预固化物”是指粘度5000mps以下的液体,包括化合物(a)、1,2,3,5,6-五硫杂环庚烷(b)、化合物(c)、多硫醇(d)、硫和聚合性化合物的至少1种通过聚合反应而形成的聚合物、部分聚合物、低聚物等。需要说明的是,本说明书中,“粘度”采用通过下述方法测定的值。

[0120] [粘度测定方法]

[0121] 使用锥板型粘度计DV2THACP(Brookfield AMETEK公司制)测定30℃下的预固化物的粘度。

[0122] ＜预固化物的制造方法＞

[0123] 根据本发明的一方式,提供预固化物的制造方法。所述预固化物的制造方法包含将组合物预聚合的预聚合工序。

[0124] [预聚合工序]

[0125] 预聚合工序是将组合物预聚合的工序。

[0126] 组合物使用上述组合物。所述组合物优选包含预聚合催化剂。

[0127] 从优选在预聚合后接着实施后述的聚合工序的角度出发,预聚合工序优选通过在铸模等模具中浇铸成型来进行。此时,从提高光学材料的品质的角度出发,优选在浇铸成型前通过0.1～5μm左右的孔径的过滤器等过滤去除杂质。

[0128] 所述预聚合的温度优选为-10～160℃,更优选为0～100℃,进一步优选为20～80℃。

[0129] 所述预聚合的时间优选为0.1～480分钟,更优选为0.1～420分钟,进一步优选为0.1～360分钟。

[0130] 在一实施方式中,预聚合优选在-10～160℃下进行0.1～480分钟,更优选在0～100℃下进行0.1～420分钟,进一步优选在20～80℃下进行0.1～360分钟。

[0131] 预聚合可以在常压下进行,也可以在加压下进行,也可以在减压下进行。在减压下进行预聚合时,由于去除促进反应的硫化氢,因此与在常压下进行的情况相比,通常反应平稳地进行。需要说明的是,在常压下进行时,可以在大气中进行,也可以在非活性气体中进行。

[0132] 优选在预聚合工序中检测预聚合的反应进度。作为所述检测方法没有特别限制,可列举出液相色谱仪、粘度测定、比重测定、折射率测定。其中,由于简便,优选进行折射率测定。需要说明的是,这些检测方法可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0133] 预聚合的反应进度的检测优选在线进行。特别是,在加压下或减压下进行预聚合时,通过在线进行检测,无需为了获得测试样品而解除加压或减压,因此更优选。在线进行检测的情况下,例如,进行折射率测定的情况下,通过将折射率计的检测部浸渍于预聚合前的组合物和预聚合的反应液中,能够检测随着反应进行的折射率的上升,能够控制反应进度。需要说明的是,在折射率等根据温度而测定值变化的检测方法的情况下,优选对测定温度、折射率、基准温度下的折射率等进行多元回归分析,并预先确定检测部的温度与折射率的关系。具体而言,优选使用带有能够自动变换为基准温度下的折射率的温度校正功能的折射率计。作为在线型折射率计,可列举出使用发光二极管作为光源并通过CCD单元识别棱

镜反射光的角度的方式等。

[0134] ＜光学材料＞

[0135] 根据本发明的一方式，提供光学材料。所述光学材料是将上述组合物或上述预固化物固化而成的。即，光学材料是所述组合物或预固化物的固化物。

[0136] 本方式涉及的光学材料具有高折射率且耐热性优异。

[0137] 具体而言，光学材料的折射率优选为1.74以上，更优选为1.75以上，进一步优选为1.76以上。即，上述组合物得到的光学材料的折射率优选为1.74以上，更优选为1.75以上，进一步优选为1.76以上。需要说明的是，“折射率”的值通过实施例所述的方法来测定。

[0138] 另外，光学材料没有软化点或具有高软化点，因此耐热性优异。具体而言，光学材料在将光学材料升温时不存在软化点，或者软化点优选为50℃以上，更优选为55℃以上，进一步优选为60℃以上，特别优选为70℃以上，最优选为75℃以上。即，上述组合物得到的光学材料的软化点不存在，或者优选为55℃以上，更优选为60℃以上，特别优选为70℃以上，最优选为75℃以上。需要说明的是，本说明书中，“软化点”通过实施例所述的方法来测定。

[0139] 另外，光学材料难以软化，因此耐热性优异。具体而言，光学材料的DTMA峰值(DTg)优选为1.0μm/℃以下，更优选为0.5μm/℃以下，进一步优选为0.3μm/℃以下。存在DTMA峰值(DTg)越低，越不易发生热所导致的软化的倾向。即，上述组合物得到的光学材料的DTMA峰值(DTg)优选为1.0μm/℃以下，更优选为0.4μm/℃以下，进一步优选为0.3μm/℃以下。需要说明的是，本说明书中，“DTMA峰值(DTg)”是指作为通过TMA(热机械分析)得到的TMA曲线的温度微分曲线的DTMA的峰值，通过实施例的方法来测定。

[0140] 本方式涉及的光学材料具有高折射率且耐热性优异，因此能够在组合物中配混各种共聚单体并增加其配混量，从而能够设计具有广泛物性的光学材料。

[0141] ＜光学材料的制造方法＞

[0142] 根据本发明的一方式，提供光学材料的制造方法。所述制造方法包含将上述组合物或上述预固化物聚合的聚合工序。

[0143] [聚合工序]

[0144] 聚合工序是将上述组合物或上述预固化物聚合的工序。

[0145] 聚合工序通常通过在铸模等模具中将组合物或预固化物浇铸成型并使其聚合来进行。在使用组合物的情况下，从提高光学材料的品质的角度出发，优选在浇铸成型前通过0.1～5μm左右的孔径的过滤器等过滤去除杂质。

[0146] 在一实施方式中，聚合工序包含：升温至聚合温度的工序、在聚合温度下保持的工序、进行降温的工序。

[0147] 所述聚合可以分多个阶段进行。即，保持聚合温度的工序可以具有2个以上。在一实施方式中，聚合工序包括：升温至第1聚合温度的工序、在第1聚合温度下保持的工序、升温至第2聚合温度的工序、在第2聚合温度下保持的工序、进行降温的工序。在该情况下，第1聚合温度比第2聚合温度低。另外，在另外的一实施方式中，聚合工序包括：升温至第1聚合温度的工序、在第1聚合温度下保持的工序、降温至第2聚合温度的工序、在第2聚合温度下保持的工序、进行降温的工序。在该情况下，第1聚合温度比第2聚合温度高。

[0148] 进行升温的工序的升温速度优选为0.1℃～100℃/h。另外，进行降温的工序的降温速度优选为0.1℃～100℃/h。

[0149] 聚合温度通常为-10℃～140℃,优选为0～140℃。

[0150] 聚合时间通常为1～100小时,优选为1～72小时。需要说明的是,本说明书中“聚合时间”是指包括进行升温的工序和进行降温的工序的时间在内的时间。

[0151] 需要说明的是,优选在聚合后对所得到的光学材料进行退火处理。通过进行退火处理,能够防止或抑制光学材料的变形。需要说明的是,退火处理的温度优选为50～150℃。另外,退火处理的时间优选为10分钟～5小时。

[0152] 对于所得到的光学材料,根据需要可以进行染色、硬涂、耐冲击性涂布、防反射、赋予防雾性等表面处理。

[0153] ＜光学材料的用途＞

[0154] 上述光学材料除光学构件、机械部件材料、电气/电子部件材料、汽车部件材料、土木建筑材料、成型材料之外,在涂料、粘接剂的材料等各种用途中也是有用的。其中,光学材料适宜地用于眼镜透镜、(数字)相机用拍摄透镜、光束聚光透镜、光扩散用透镜等透镜、LED用密封材料、光学用粘接剂、光传播用接合材料、光纤、棱镜、滤光器、衍射光栅、表面玻璃、显示装置用的保护玻璃等透明玻璃、保护玻璃等光学用途;LCD、有机EL、PDP等的显示元件用基板、滤色器用基板、触摸面板用基板、信息记录基板、显示背光、导光板、显示器保护膜、防反射薄膜、防雾薄膜等的涂覆剂(涂覆膜)等显示设备用途等。所述光学材料特别优选用于光学透镜、棱镜、光纤、信息记录基板、滤光器等用途,更优选用于光学透镜。即,在一实施方式中,提供包含上述光学材料的光学透镜。

[0155] 由本发明涉及的组合物得到的光学透镜的稳定性、色调、透明性等优异,因此,可以在望远镜、双焦眼镜、电视投影机等以往使用了昂贵的高折射率玻璃透镜的领域中使用,是极有用的。根据需要,优选以非球面透镜的形式使用。

[0156] 实施例

[0157] 以下,根据实施例对本发明具体进行说明,但只要发挥本发明的效果就可以适当变更实施方式。

[0158] 光学材料的分析/评价以以下的方法进行。

[0159] [光学材料的折射率]

[0160] 使用数字精密折射率计KPR-3000(株式会社岛津制作所制),测定25℃下的e射线(546.1nm)的光学材料的折射率。

[0161] [光学材料的耐热性评价]

[0162] 将光学材料切成厚度3mm。使用作为TMA(热机械分析)装置的TMA/SS7100(Seiko Instruments Inc.制)以针入模式进行测定。需要说明的是,使用0.5mmφ的销作为针状压头,将施加到压头顶端的载荷设为50g。另外,升温速度设为5℃/分钟。根据所得到的作为TMA曲线的温度微分曲线的DTMA的峰温度和峰值计算得出软化点(Tg)、DTMA的峰值(DTg)。需要说明的是,DTMA的峰值(DTg)越小,越不易发生热所导致的软化,评价为耐热性高。峰值为负、或无峰值的情况下,视为无软化点。

[0163] 耐热性评价根据以下基准(X)(Y)如下进行评价。

[0164] • 基准(X):Tg≥55℃

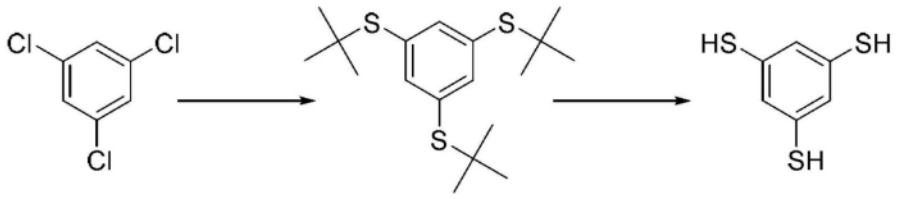
[0165] • 基准(Y):DTg≤1.0

[0166] A:满足基准(X)和基准(Y)这两者

[0167] B:满足基准(X)和基准(Y)中的一者

[0168] C:不满足基准(X)和基准(Y)这两者

[0169] [合成例1:1,3,5-三巯基苯(以下称为TMB)的合成]

[0170] 

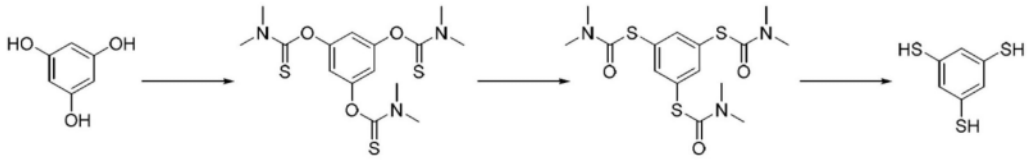
[0171] 参考Beilstein Journal of Organic Chemistry,8,461-471,No.53;2012合成。具体如下。

[0172] 即,对装有温度计、滴液漏斗的四口烧瓶进行氮气置换。之后,加入N-甲基吡咯烷酮400g和氢氧化钠82.7g(2067mmol),在5℃下搅拌。随后,滴加叔丁基硫醇186.4g(2067mmol),在5℃下搅拌3小时。进而,加入1,3,5-三氯苯50.0g(275.56mmol),升温至120℃,搅拌24小时。接着,将反应液冷却至25℃,加入甲苯400g后,用水400g清洗3次,蒸馏去除溶剂,从而得到45.3g(132.3mmol)的1,3,5-三(叔丁硫基)苯(TTBB)的粗产物。

[0173] 将所得到的TTBB的粗产物45.3g(132.3mmol)放入装有温度计的三口烧瓶中,对反应容器进行氮气置换。之后,加入甲苯436g并在20℃下搅拌。随后,加入氯化铝19.4g(145.4mmol),搅拌3小时。加入20%硫酸225g以水洗3次甲苯层,蒸馏去除溶剂,从而得到16.1g(92.4mmol)的TMB的粗产物。

[0174] 通过将所得到的TMB的粗产物用硅胶柱纯化,得到TMB1(TMB纯度100%)的馏分(馏分1)以及包含TMB2、TMB3的2个馏分(馏分2和3)。将得到的结果示于下述表1。

[0175] [合成例2:TMB的合成]

[0176] 

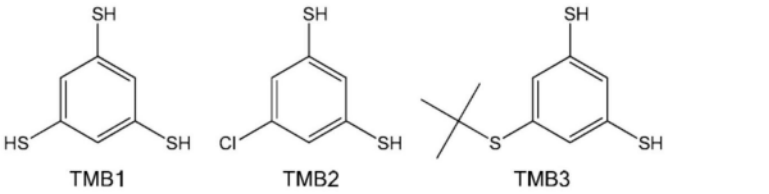
[0177] 参考Bulletin de la Societe Chimique de France,(2),302-8;1987合成。具体如下。

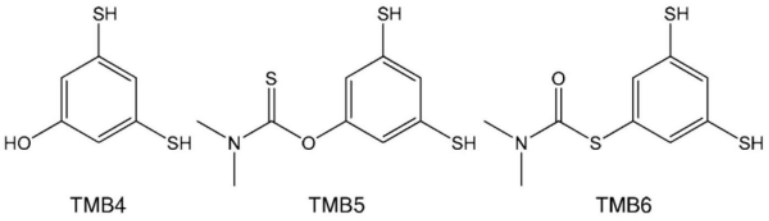
[0178] 即,将间苯三酚30.0g(238mmol)和N,N-二甲基甲酰胺375g加入装有温度计的三口烧瓶中。之后,将反应液冷却至5℃,加入1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷133.4g(1189mmol)和二甲基硫代氨基甲酰氯147.0g(1189mmol),搅拌24小时。接着,加入氯仿300g之后用10%NaOH水溶液300g清洗3次,蒸馏去除溶剂,从而得到73.8g(190mmol)的1,3,5-三(二甲基硫代氨基甲酰基)苯的粗产物。

[0179] 将所得到的1,3,5-三(二甲基硫代氨基甲酰基)苯的粗产物73.8g加入装有温度计的三口烧瓶中,在240℃下搅拌7小时。之后,冷却至25℃,从而得到73.8g(190mmol)的1,3,5-三(二甲基氨基甲酰基硫基)苯的粗产物。

[0180] 将所得到的1,3,5-三(二甲基氨基甲酰基硫基)苯的粗产物73.8g加入装有温度计的三口烧瓶中。接着,加入二乙二醇826g、水89.1g和氢氧化钾53.4g(952mmol),在95℃下搅拌10小时。之后,冷却至25℃,加入20%硫酸370g和氯仿740g。3次水洗有机层,蒸馏去除溶剂,从而得到15.9g(91mmol)的TMB的粗产物。

[0181] 通过将所得到的TMB的粗产物用硅胶柱纯化,得到TMB1(TMB纯度100%)的馏分(TMB馏分4)以及包含TMB4、TMB5、TMB6的3个馏分(TMB馏分5～7)。将得到的结果示于下述表1。

[0182] 



[0183] [表1]

[0184]

		TMB1	TMB2	TMB3	TMB4	TMB5	TMB6
合成例1	TMB馏分1	100					
	TMB馏分2	95	5				
	TMB馏分3	95		5			
合成例2	TMB馏分4	100					
	TMB馏分5	95			5		
	TMB馏分6	95				5	
	TMB馏分7	95					5

[0185] [合成例3:环硫化合物的合成]

[0186] 将15.0g(86.1mmol)TMB馏分1加入装有温度计、滴液漏斗的四口烧瓶中,对反应容器进行氮气置换。之后,将24%氢氧化钠水溶液0.72g溶于甲醇59.4g中的溶液和甲苯65.0g加入前面的反应容器中,一边冷却至5℃一边搅拌。接着,一边搅拌一边滴加表氯醇24.7g(266.8mmol),同时将液温保持在5～15℃。滴加结束后,在5℃下再搅拌3小时,得到1,3,5-三(3-氯-2-羟基丙硫基)苯。

[0187] 接着,滴加24%氢氧化钠水溶液64.6g(387.3mmol),同时将液温保持在5～15℃。滴加结束后,将液温设为15℃进行17h的熟化。用水150g清洗3次有机层,蒸馏去除溶剂,从而得到1,3,5-三(β-环氧丙硫基)苯29.0g(总收率98%)。

[0188] 在所得到的1,3,5-三(β-环氧丙硫基)苯29.0g(84.7mol)中加入甲苯145mL、甲醇145mL、乙酸酐1.56g(15.2mmol)和硫脲38.7g(508.0mmol),在20℃下搅拌24小时。加入20%硫酸145mL以水洗3次甲苯层,蒸馏去除溶剂,从而得到23.1g的1,3,5-三(β-环硫丙硫基)苯(以下称为化合物1)的粗产物。通过将粗产物用硅胶柱纯化,得到化合物1的纯度100%的馏

分(a-1)以及包含化合物2(1-巯基-3,5-双(β-环硫丙硫基)苯)、化合物3(1-(β-环氧丙硫基)-3,5-双(β-环硫丙硫基)苯)的2个馏分(a-2和a-3)。将得到的结果示于下述表2。

[0189] [合成例4:环硫化合物的合成]

[0190] 除了使用TMB馏分2代替TMB馏分1以外,以与合成例3同样的方法得到化合物1的粗产物。通过将粗产物用硅胶柱纯化,得到化合物1的纯度100%的馏分(a-1)以及包含化合物4(1-氯-3,5-双(β-环硫丙硫基)苯)的馏分(a-4)。将得到的结果示于下述表2。

[0191] [合成例5:环硫化合物的合成]

[0192] 除了使用TMB馏分3代替TMB馏分1以外,以与合成例3同样的方法得到化合物1的粗产物。通过将粗产物用硅胶柱纯化,得到化合物1(化合物1纯度100%)的馏分(a-1)以及包含化合物5(1-叔丁硫基-3,5-双(β-环硫丙硫基)苯)的馏分(a-5)。将得到的结果示于下述表2。

[0193] [合成例6:环硫化合物的合成]

[0194] 除了使用TMB馏分5代替TMB馏分1以外,以与合成例3同样的方法得到化合物1的粗产物。通过将粗产物用硅胶柱纯化,得到化合物1(化合物1纯度100%)的馏分(a-1)以及包含化合物(1-羟基-3,5-双(β-环硫丙硫基)苯)的馏分(a-6)。将得到的结果示于下述表2。

[0195] [合成例7:环硫化合物的合成]

[0196] 除了使用TMB馏分6代替TMB馏分1以外,以与合成例3同样的方法得到化合物1的粗产物。通过将粗产物用硅胶柱纯化,得到化合物的纯度100%的馏分(a-1)以及包含化合物7(1-二甲基硫代氨基甲酰基-3,5-双(β-环硫丙硫基)苯)的馏分(a-7)。将得到的结果示于下述表2。

[0197] [合成例8:环硫化合物的合成]

[0198] 除了使用TMB馏分7代替TMB馏分1以外,以与合成例3同样的方法得到化合物1的粗产物。通过将粗产物用硅胶柱纯化,得到化合物1的纯度100%的馏分(a-1)以及包含化合物8(1-二甲基氨基甲酰基硫基-3,5-双(β-环硫丙硫基)苯)的馏分(a-8)。将得到的结果示于下述表2。

[0199] [合成例9:环硫化合物的合成]

[0200] 除了使用1,3-二巯基苯(东京化成工业株式会社制)代替TMB馏分1以外,以与合成例3同样的方法得到化合物9(1,3-双(β-环硫丙硫基)苯)的粗产物。通过将粗产物用硅胶柱纯化,得到化合物9的纯度100%的馏分(a-9)。将得到的结果示于下述表2。

[0201] [合成例10:环硫化合物的合成]

[0202] 除了使用试铋硫醇(东京化成工业株式会社制)代替TMB馏分1以外,以与合成例3同样的方法得到化合物10(2,5-双(β-环硫丙硫基)-1,3,4-噻二唑)的粗产物。通过将粗产物用硅胶柱纯化,得到化合物10(纯度100%)的馏分(a-10)。将得到的结果示于下述表2。

[0203] [合成例11:环硫化合物的合成]

[0204] 除了使用硫氰尿酸(东京化成工业株式会社制)代替TMB馏分1以外,以与合成例3同样的方法得到化合物11(2,4,6-三(β-环硫丙硫基)-1,3,5-三嗪)的粗产物。通过将粗产物用硅胶柱纯化,得到化合物11(纯度100%)的馏分(a-11)。将得到的结果示于下述表2。

[0205] 化合物-1:1,3,5-三(β-环硫丙硫基)苯

[0206] 化合物-2:1-巯基-3,5-双(β-环硫丙硫基)苯

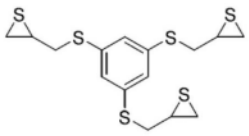
[0207] 化合物-3:1-(β-环氧丙硫基)-3,5-双(β-环硫丙硫基)苯

[0208] 化合物-4:1-氯-3,5-双(β-环硫丙硫基)苯化合物-5:1-叔丁硫基-3,5-双(β-环硫丙硫基)苯

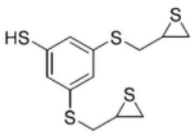
[0209] 化合物-6:1-羟基-3,5-双(β-环硫丙硫基)苯化合物-7:1-二甲基硫代氨基甲酰基-3,5-双(β-环硫丙硫基)苯化合物-8:1-二甲基氨基甲酰基硫基-3,5-双(β-环硫丙硫基)苯化合物-9:1,3-双(β-环硫丙硫基)苯

[0210] 化合物10:2,5-双(β-环硫丙硫基)-1,3,4-噻二唑化合物11:2,4,6-三(β-环硫丙硫基)-1,3,5-三嗪

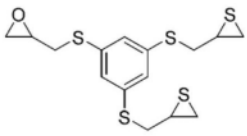
[0211]



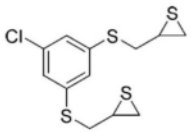
化合物1



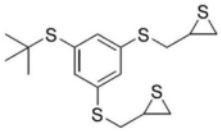
化合物2



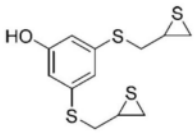
化合物3



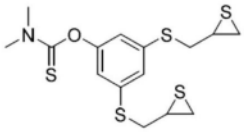
化合物4



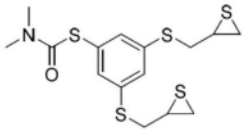
化合物5



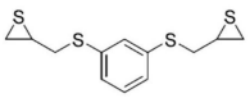
化合物6



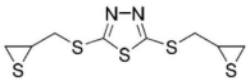
化合物7



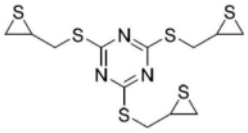
化合物8



化合物9



化合物10



化合物11

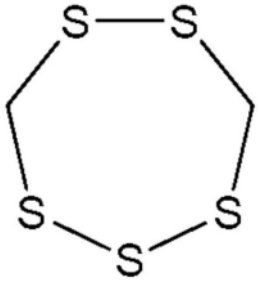
[0212] [表2]

[0213]

			化合物1	化合物2	化合物3	化合物4	化合物5	化合物6	化合物7	化合物8	化合物9	化合物10	化合物11
合成例3	TMB馏分1	a-1	100										
		a-2	99.5	0.5									
		a-3	99.5		0.5								
合成例4	TMB馏分2	a-1	100										
		a-4	99.5			0.5							
合成例5	TMB馏分3	a-1	100										
		a-5	99.5				0.5						
合成例6	TMB馏分4	a-1	100										
		a-6	99.5					0.5					
合成例7	TMB馏分5	a-1	100										
		a-7	99.5						0.5				
合成例8	TMB馏分6	a-1	100										
		a-8	99.5							0.5			
合成例9	1,3-二巯基苯	a-9									100		
合成例10	试铋硫醇	a-10										100	
合成例11	硫氰尿酸	a-11											100

[0214] [原料]

[0215] 准备1,2,3,5,6-五硫杂环庚烷(b)。

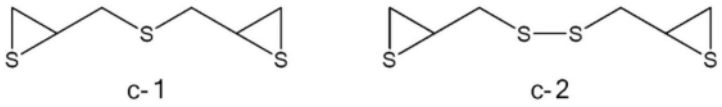
[0216] 

[0217] 另外,作为化合物(c),准备以下的化合物c-1～化合物c-3。c-1:双(β-环硫丙基)

硫醚

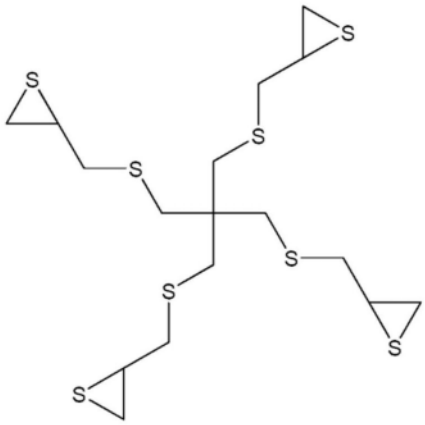
[0218] c-2:双(β-环硫丙基)二硫醚

[0219] c-3:四(β-环硫丙硫基甲基)甲烷



c-1 c-2

[0220]



c-3

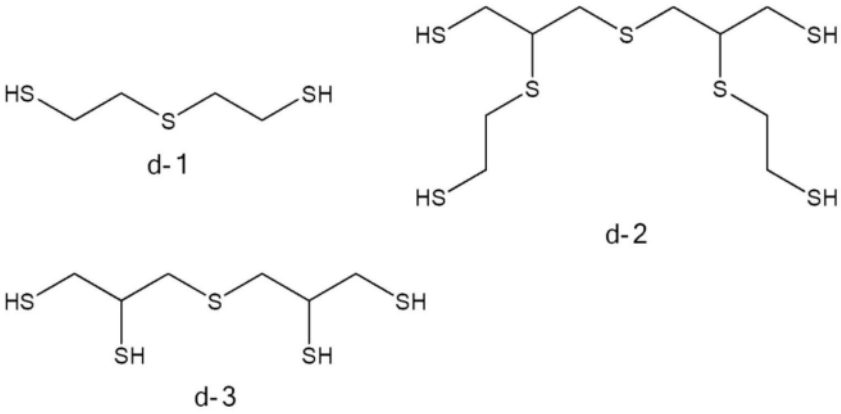
[0221] 此外,作为多硫醇(d),准备以下的化合物d-1～化合物d-3。

[0222] d-1:双(2-巯基乙基)硫醚

[0223] d-2:4,8-二巯基甲基-1,11-二巯基-3,6,9-三硫杂十一烷

[0224] d-3:1,2,6,7-四巯基-4-硫杂庚烷

[0225]



d-1 d-2

d-3

[0226] [实施例1]

[0227] 将馏分a-1 65质量份、1,2,3,5,6-五硫杂环庚烷(b)(以下简称为“五硫杂环庚烷(b)”)35质量份、作为聚合催化剂的四正丁基溴化磷0.02质量份和作为聚合调节剂的二正丁基二氯化锡0.05质量份在60℃下进行混合的同时进行真空脱气,从而制备组合物。

[0228] [实施例2～22、比较例1～4]

[0229] 除了变更为表3所示组成以外,以与实施例1同样的方法制备组合物。

[0230] [评价]

[0231] 将由实施例1～22、比较例1～4制备的组合物在60℃下加热5小时,耗时2小时升温至100℃,最后在100℃下加热1小时以进行聚合固化。自然冷却后,在120℃下进行30分钟的退火处理,制造光学材料。

[0232] 将制造的光学材料的折射率和耐热性评价的结果示于下述表3。

[0233] [表3]

[0234]

	化合物(a)		五硫杂环庚烷(b)	化合物(c)		多硫醇(d)		硫	折射率	Tg [℃]	DTg [μm/℃]	耐热性评价
	馏分	含量(质量%)	含量(质量%)	种类	含量(质量%)	种类	含量(质量%)	含量(质量%)				
实施例 1	a-1	65	35	—	0	—	0	0	1.791	6	0.9	A
实施例 2	a-1	70	20	—	0	d-1	10	0	1.771	61.6	0.6	A
实施例 3	a-1	80	10	—	0	d-1	10	0	1.763	无软化点		A
实施例 4	a-1	60	25	—	0	d-1	5	10	1.798	64	0.8	A
实施例 5	a-1	40	20	c-1	40	—	0	0	1.758	73	0.1	A
实施例 6	a-9	40	20	c-1	40	—	0	0	1.752	65	0.5	A
实施例 7	a-10	40	20	c-1	40	—	0	0	1.756	59	0.4	A
实施例 8	a-11	40	20	c-1	40	—	0	0	1.760	77	0.1	A
实施例 9	a-1	40	20	c-2	40	—	0	0	1.759	73	0.3	A
实施例 10	a-1	58	28	c-1	5	—	0	9.3	1.801	79	0.3	A
实施例 11	a-1	59	22	c-1	3	d-1	5	11	1.795	76	0.2	A
实施例 12	a-1	59	22	c-1	3	d-2	5	11	1.796	77	0.1	A
实施例 13	a-1	59	22	c-1	3	d-3	5	11	1.797	77	0.0	A
实施例 14	a-1	30	10	c-1	40	—	0	20	1.784	无软化点		A
实施例 15	a-1	20	30	c-1	30	d-1	1	19	1.814	56	0.4	A
实施例 16	a-2	59	22	c-1	3	d-1	5	11	1.795	74	0.3	A
实施例 17	a-3	59	22	c-1	3	d-1	5	11	1.795	76	0.1	A
实施例 18	a-4	59	22	c-1	3	d-1	5	11	1.795	75	0.3	A
实施例 19	a-5	59	22	c-1	3	d-1	5	11	1.794	75	0.2	A
实施例 20	a-6	59	22	c-1	3	d-1	5	11	1.794	76	0.1	A
实施例 21	a-7	59	22	c-1	3	d-1	5	11	1.795	75	0.2	A
实施例 22	a-8	59	22	c-1	3	d-1	5	11	1.795	75	0.3	A
比较例 1		0	35	c-1	65		0	0	1.751	51	7.3	C
比较例 2	—	0	35	c-3	65	—	0	0	1.752	65	1.3	B
比较例 3	—	0	20	c-1	70	d-1	10	0	1.729	48	6.0	C
比较例 4	—	0	25	c-1	60	d-1	5	10	1.755	48	3.1	C

[0235] 由表3的结果明确可知,实施例1～22的组合物固化而成的固化物(光学材料)具有高折射率且耐热性优异。

[0236] 另一方面,在比较例1和2中,在以往使用的化合物c-1(双(β-环硫丙基)硫醚)和化合物c-3中添加1,2,3,5,6-五硫杂环庚烷(b)时,虽然折射率变高,但是耐热性不足。

[0237] 另外,添加多硫醇(d)的比较例3、添加多硫醇(d)和硫的比较例4也耐热性不足。