

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03801626.5

[51] Int. Cl.

C08G 75/00 (2006.01)

C07D 331/04 (2006.01)

C07D 409/14 (2006.01)

G02C 7/02 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 11 月 29 日

[11] 授权公告号 CN 1286883C

[22] 申请日 2003.2.27 [21] 申请号 03801626.5

[30] 优先权

[32] 2002.3.1 [33] JP [31] 55774/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2003/002189 2003.2.27

[87] 国际公布 WO2003/074588 日 2003.9.12

[85] 进入国家阶段日期 2004.5.26

[71] 专利权人 三井化学株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 小林诚一 森尻博之

审查员 唐少华

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司

代理人 朱丹

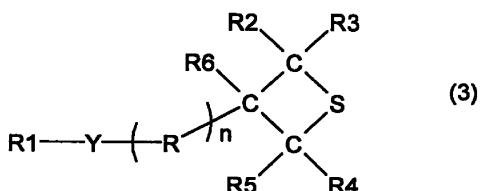
权利要求书 4 页 说明书 72 页

[54] 发明名称

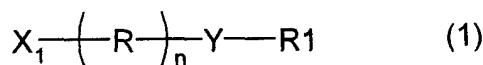
由新型含硫环状化合物组成的聚合性组合物
以及使该聚合性组合物固化而成的树脂

[57] 摘要

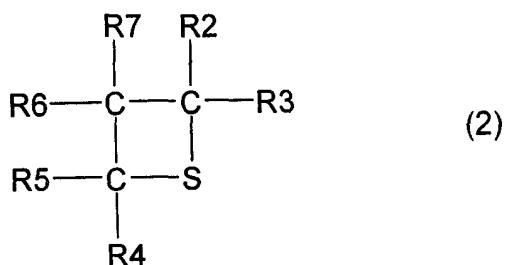
一种具有下述式(3)所示结构的含硫环状化合物。
(式中, R₁ 表示氢原子、反应性端基, 或者具有反应性端基的直链、支链或者环状的碳原子数 1—10 的烷基及其硫杂体、芳基、芳烷基, R₂—R₆ 分别独立地表示氢原子, 或者取代或者未取代的碳原子数 1—10 的一价烃基, R 表示也可以被硫杂化的取代或者未取代的碳原子数 1—10 的二价烃基, n 表示 0—3 的整数, Y 表示氧原子、硫原子、硒原子、碲原子中的任一个原子。但是, 当 Y 为氧原子时, R₁ 不是具有(甲基)丙烯酸的基团。)含有该化合物的聚合性组合物具有高折射率、高阿贝数, 而且可以赋予树脂优良的耐冲击性。



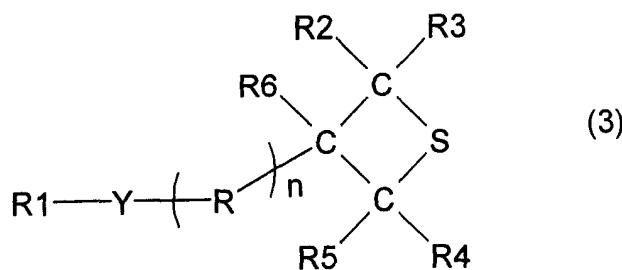
1. 一种含硫环状化合物，具有用下述式（1）表示的结构，



式中，R₁ 表示氢原子、反应性端基、或者具有反应性端基的直链、支链或者环状的碳原子数 1—10 的烷基及其硫杂体、具有反应性端基的芳基、具有反应性端基的芳烷基；Y 表示硫原子、硒原子、碲原子中的任一个原子，R 表示也可以被硫杂化的取代或者未取代的碳原子数 1—10 的二价烃基，n 表示 0 或 1；X₁ 具有置换掉下述式（2）所示的部分结构中的 R₂—R₇ 之中任一个的结构，用 X₁ 置换掉的基团以外的 R₂—R₇ 分别独立地表示氢原子、或者取代或者未取代的碳原子数 1—10 的一价烃基。

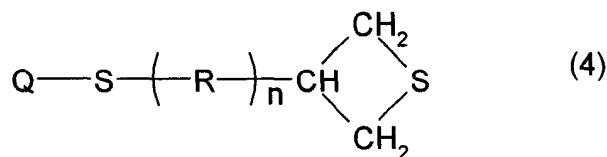


2. 如权利要求 1 中所述的含硫环状化合物，具有用下述式（3）表示的结构，



式中，R₁ 表示氢原子、反应性端基，或者具有反应性端基的直链、支链或者环状的碳原子数 1—10 的烷基及其硫杂体、具有反应性端基的芳基、具有反应性端基的芳烷基，R₂—R₆ 分别独立地表示氢原子、或者取代或者未取代的碳原子数 1—10 的一价烃基，R 表示也可以被硫杂化的取代或者未取代的碳原子数 1—10 的二价烃基，n 表示 0 或 1，Y 表示硫原子、硒原子、碲原子中的任一个原子。

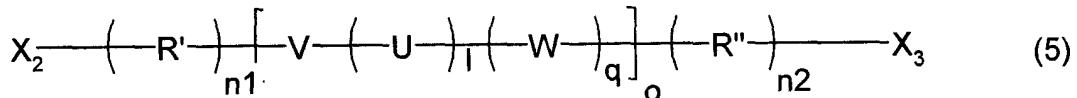
3. 如权利要求 1 中所述的含硫环状化合物，具有用下述式（4）表示的结构，



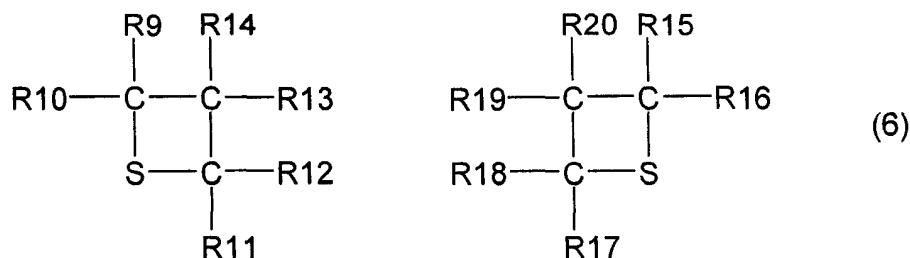
式中，Q 表示氢原子，或者具有反应性端基的直链、支链或者环状的碳原子数 1—10 的烷基及其硫杂体、具有反应性端基的芳基、具有反应性端基的芳烷基，R 表示也可以被硫杂化的取代或者未取代的碳原子数 1—10 的二价烃基，n 表示 0 或 1。

4. 如权利要求 1 中所述的化合物，含硫环状化合物为 3—巯基硫杂环丁烷、3—(丙烯酰硫基) 硫杂环丁烷、3—(甲基丙烯酰硫基) 硫杂环丁烷、3—(2, 3—环硫丙基硫基) 硫杂环丁烷、3—(烯丙基硫基) 硫杂环丁烷、3—(异氰酸根合甲基硫基) 硫杂环丁烷、3—(氨基乙基硫基) 硫杂环丁烷、3—(硫代异氰酸根合乙基硫基) 硫杂环丁烷中的任何一个。

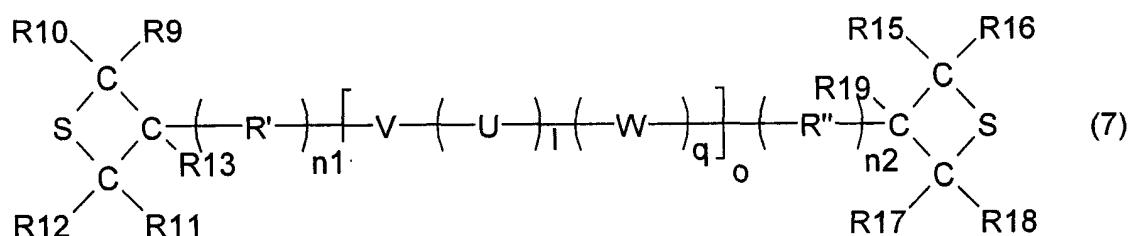
5. 如权利要求 1 中所述的含硫环状化合物，具有用下述式（5）表示的结构，



R'、R'' 分别独立地表示也可以被硫杂化的取代或者未取代的碳原子数 1—10 的二价烃基，U 表示也可以被硫杂化的取代或者未取代的直链、支链或者环状的碳原子数 1—10 的亚烷基、亚芳基、亚芳烷基；V、W 表示硫原子、硒原子、碲原子中的任何一个原子；1 表示 0—2 的整数，o 表示 1—4 的整数，n1、n2 分别独立地表示 0 或 1，q 表示 0 或者 1 的整数；X₂ 具有在用下述式（6）表示的部分结构中，取代 R9—R14 之中的任何一个的结构，X₃ 具有在用下述式（6）表示的部分结构中，取代 R15—R20 之中的任何一个的结构；用 X₂ 以及 X₃ 取代的基团以外的 R9—R20 分别独立地表示氢原子、或者取代或者未取代的碳原子数 1—10 的一价烃基。

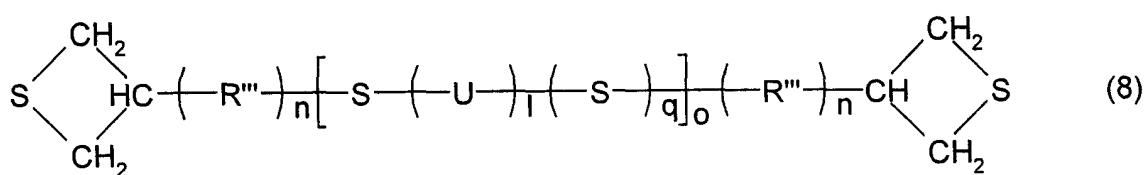


6. 如权利要求 1 中所述的含硫环状化合物，可用下述式（7）表示，



式中，R9—R19 分别独立地表示氢原子、取代或者未取代的碳原子数 1—10 的一价烃基，R'、R'' 分别独立地表示也可以被硫杂化的取代或者未取代的碳原子数 1—10 的二价烃基，U 表示也可以被硫杂化的取代或者未取代的直链、支链或者环状的碳原子数 1—10 的亚烷基、亚芳基、亚芳烷基；V、W 表示硫原子、硒原子、碲原子中的任一个原子；1 表示 0—2 的整数，o 表示 1—4 的整数，n1、n2 分别独立地表示 0 或 1，q 表示 0 或者 1 的整数。

7. 如权利要求 1 中所述的含硫环状化合物，可用下述式（8）表示，



式中，R''' 表示也可以被硫杂化的取代或者未取代的碳原子数 1—10 的烃基，U 表示也可以被硫杂化的取代或者未取代的直链、支链或者环状的碳原子数 1—10 的亚烷基、亚芳基、亚芳烷基；1 表示 0—2 的整数，o 表示 1—4 的整数，n 表示 0 或 1，q 表示 0 或者 1 的整数。

8. 如权利要求 1—3 或者 5—7 中的任一项所述的化合物，含硫环状化合物为双（3—硫杂环丁烷基）二硫化物、双（3—硫杂环丁烷基）硫化物、双（3—硫杂环丁烷基硫基）甲烷、双（3—硫杂环丁烷基硫甲基）硫化物、1，4—双（3—硫杂环丁烷基硫甲基）苯、1，3—双（硫杂环丁烷基硫甲

基)苯、1, 2一双(硫杂环丁烷基硫甲基)苯、2, 5一双(3—硫杂环丁烷基硫甲基)-1, 4一二噁烷、1, 3一双(3—硫杂环丁烷基硫基)丙烷-1—酮、1, 3一双(3—硫杂环丁烷基硫基)丙烷-1—酮-2—甲基中的任一个化合物。

9. 权利要求1中所述的含硫环状化合物的制造方法，其特征在于，可衍生自3—硫杂环丁醇和/或3—卤代硫杂环丁烷和/或3—巯基硫杂环丁烷。

10. 含有权利要求1中所述的化合物的聚合性组合物。

11. 使权利要求10中所述的聚合性组合物固化而形成的树脂。

12. 由权利要求11中所述的树脂组成的光学材料。

13. 一种树脂的制造方法，其特征在于，使权利要求10中所述的聚合性组合物浇铸聚合。

14. 一种树脂的制造方法，其特征在于，作为固化催化剂而使用选自三卤化硼类化合物及其配位化合物或者三卤甲磺酸及其酯、酸酐的一个以上的化合物，由权利要求10中所述的聚合性组合物获得固化树脂。

15. 一种树脂的制造方法，其特征在于，作为树脂改性剂而添加选自具有一个以上SH基和/或NH基和/或NH₂基的化合物的一个以上的化合物，由权利要求10中所述的聚合性组合物获得固化树脂。

由新型含硫环状化合物组成的聚合性组合物
以及使该聚合性组合物固化而成的树脂

5

技术领域

本发明涉及可以适用于要求高折射率以及高的透明性的光学材料等树脂领域的含硫环状化合物。另外，本发明还涉及含有该含硫环状化合物的聚合性组合物、使该组合物聚合固化而形成的树脂以及光学材料，进而涉及使该组合物固化的树脂的制造方法。

背景技术

与无机透镜相比，塑料透镜具有质轻且不易破裂的优点，而且可以染色，因此，近年来在眼镜透镜、照相机透镜等光学材料领域中有迅速普及的趋势。

对于这些塑料透镜所要求的性能中，作为光学性能而言，就是指高折射率、高阿贝数，而作为物理化学性质，可以举例为耐冲击性优良、染色容易、在耐热性方面没有问题、比重低、进一步说是透镜制造方法和单体化合物对人体安全而且易于操作等方面。

在这些性能中，就高耐热性、低比重而言，以目前的高折射率塑料透镜也可以在高水平上实现。目前，作为广泛用于这些目的的树脂，有使二甘醇双（烯丙基碳酸酯）（以下称为 D.A.C）进行自由基聚合而成的树脂。该树脂具有耐冲击性优良、轻质、染色性优良、切削性和研磨性等加工性良好等各种特征。但是，由于该树脂的折射率 n_d 是 1.50 左右，较低，塑料透镜的中心厚度和边缘厚度较厚，所以要求提供折射率更高的塑料透镜用树脂。

作为折射率比 D.A.C 树脂还高的物质，已知的有向树脂中引入硫原子的聚硫尿烷树脂、含硫 O—（甲基）丙烯酸酯树脂和硫代（甲基）丙烯酸酯树脂。聚硫尿烷树脂是折射率高且耐冲击性、染色性良好等的各性能之间具有优良的平衡的脂。除此之外，还可举出作为具有高折射率、高阿

贝数的物质而使用聚环硫化物化合物的方法（例如，可参考 WO89/10575 号公报、特开平 9—110979 号公报、特开平 11—322930 号公报）。

另外，还提出了使用追求更高折射率的聚环二硫化合物的方法、和向聚环硫化物化合物中添加公知的含硫化合物的方法等，但是对于聚环二硫化合物而言，在实施例中并没有记载该化合物的制造方法或鉴定数据，另外，就向多环硫化物化合物中添加公知的含硫化合物的方法而言，由于有时树脂的交联性会下降，从而会导致耐热性的下降，因此这些缺乏实用性。（例如，可参考特开 2000—281787 号公报、特开 2001—002783 号公报、特开 2002—040201 号公报）

在上述的向聚环硫化物化合物中添加公知的含硫化合物的方法中，作为所添加的化合物，可以举出单官能团的硫杂环丁烷化合物。作为硫杂环丁烷化合物的具有代表性的公知化合物，可举出甲基丙烯酰氧基烷基硫杂环丁烷，该化合物通常作为光聚合性化合物而用于感光性组合物中。由于该组合物折射率也较低，不具备透明性，因此有时不能用于像本申请这种要求高折射率的光学用途（例如，可参考特开昭 55—066909 号公报、特开昭 59—180544 号公报）。

在目前这种情况下，已经提出并已达到实用化的、使用在高折射率和高阿贝数之间具有良好平衡的聚环硫化物化合物的方法中，有时会发生聚环硫化物化合物的热稳定性低等操作方面的问题。为了克服该问题，要求提供改善聚环硫化物化合物热稳定性的方法，针对于这一点，也提出了各种方法，但是都不能充分地满足要求（例如，可参考特开平 11—256038 号公报）。

另外，使聚环硫化物化合物固化而形成的树脂较脆，特别是在用作眼镜透镜的情况下，有时不能进行双点加工等特殊加工，而且，在浇铸聚合后脱模时有时会引发透镜破裂等问题。另外，由于耐冲击性非常低，对于要求安全性的眼镜透镜而言，有时不能达到能充分满足所要求的物性的程度。因此，以树脂改性为目的，提出了各种各样的方法，但是都不能充分地满足要求（例如，可参考特开 2001—131257 号公报）。

因此，在谋求塑料透镜的高折射率和高阿贝数化的过程中，迫切需要一种可以代替聚环硫化物化合物且具有高折射率、高阿贝数，还可以改善

脆性和耐冲击性的新的化合物。

因此，本发明人等对不同于聚环硫化物化合物的化合物进行了在保证阿贝数不下降的条件下提高折射率以适应更高折射率和高阿贝数化的要10求的原材料研究。

5

发明内容

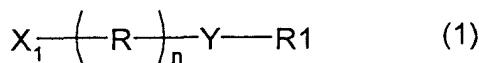
本发明人等为了解决上述课题而进行了专心研究，结果发现使具有式(1)所示的结构、即具有含硫环状骨架的化合物固化而形成的树脂不仅具有高折射率，其阿贝数也高，由该树脂不但可获得优良的光学物性，而且其脆性和耐冲击性也优良，除此之外，还发现了该化合物本身的热稳定性也比至今已提出的聚环硫化物化合物优良，从而完成了本发明。

10

即，本发明包括以下内容。

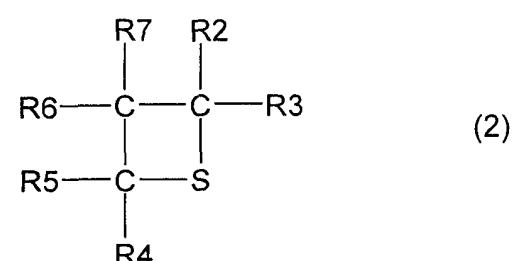
[1] 一种具有用下述式(1)表示的结构的含硫环状化合物。

15



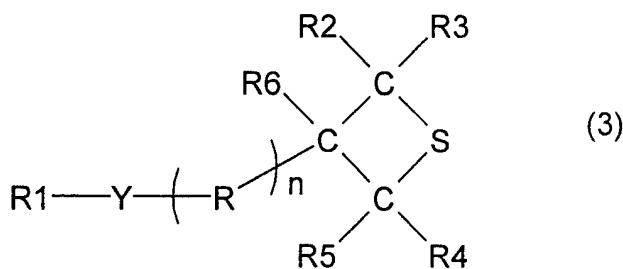
(式中，R₁表示氢原子、反应性端基，或者具有反应性端基的直链、支链或者环状的碳原子数1—10的烷基及其硫杂体、芳基、芳烷基。Y表示氧原子、硫原子、硒原子、碲原子中的任何一个，R表示可以被硫杂化的取代或者未取代的碳原子数1—10的二价烃基，n表示0—3的整数。X₁具有置换掉下述式(2)所示的部分结构中的R₂—R₇之中任一个的结构，用X₁置换掉的基团以外的R₂—R₇分别独立地表示氢原子，或者取代或者未取代的碳原子数1—10的一价烃基。但是，当Y是氧原子时，R₁不是具有(甲基)丙烯基的基团。)

20



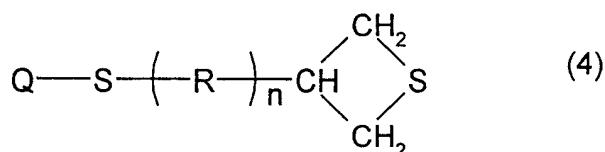
25

[2] 如[1]中所述的含硫环状化合物，具有用下述式(3)表示的结构。



(式中，R₁ 表示氢原子、反应性端基，或者具有反应性端基的直链、支链或者环状的碳原子数 1—10 的烷基及其硫杂体、芳基、芳烷基，R₂—R₆ 分别独立地表示氢原子、或者取代或者未取代的碳原子数 1—10 的一价烃基，R 表示也可以被硫杂化的取代或者未取代的碳原子数 1—10 的二价烃基，n 表示 0—3 的整数，Y 表示氧原子、硫原子、硒原子、碲原子中的任何一个。但是，当 Y 为氧原子时，R₁ 不是具有（甲基）丙烯基的基团。)

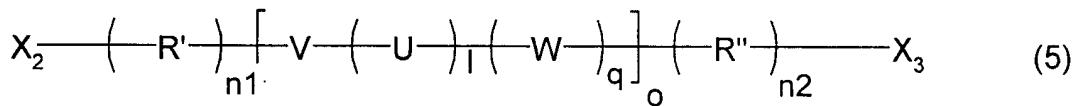
[3] 如[1]或[2]所述的含硫环状化合物，具有用下述式(4)表示的结构。



(式中，Q 表示氢原子，或者具有反应性端基的直链、支链或者环状的碳原子数 1—10 的烷基及其硫杂体、芳基、芳烷基，R 表示也可以被硫杂化的取代或者未取代的碳原子数 1—10 的二价烃基。n 表示 0—3 的整数。)

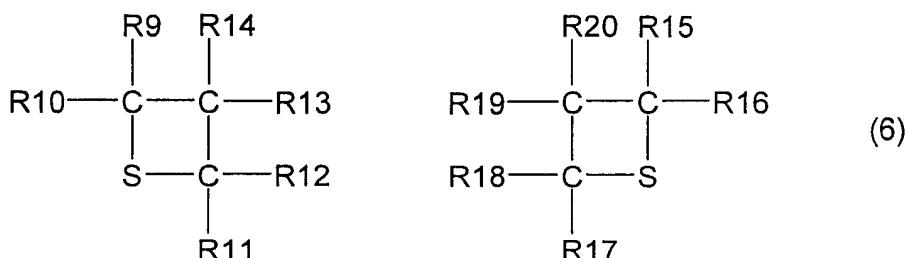
[4] 如[1]至[3]中任何一项所述的化合物，含硫环状化合物为 3—巯基硫杂环丁烷、3—（丙烯酰硫代）硫杂环丁烷、3—（甲基丙烯酰硫基）硫杂环丁烷、3—（2, 3—环硫丙硫基）硫杂环丁烷、3—（烯丙基硫基）硫杂环丁烷、3—（异氰酸根合甲硫基）硫杂环丁烷、3—（氨基乙基硫基）硫杂环丁烷、3—（硫代异氰酸根合乙硫基）硫杂环丁烷中的任何一个。

[5] 如[1]至[3]中任何一项所述的含硫环状化合物，具有用下述式(5)表示的结构。



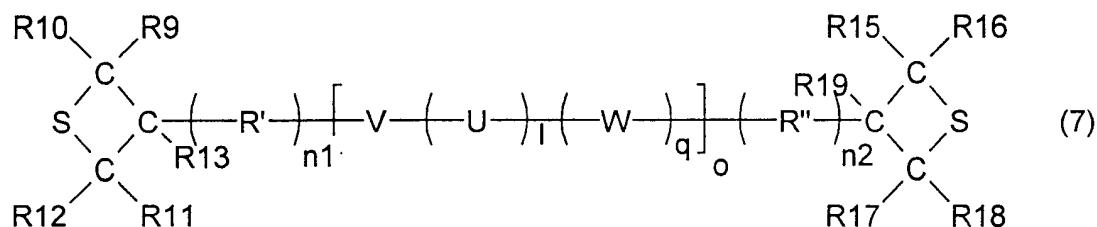
(R'、R")分别独立地表示也可以被硫杂化的取代或者未取代的碳原子数1—10的二价烃基，U表示也可以被硫杂化的取代或者未取代的直链、支链或者环状的碳原子数1—10的亚烷基、亚芳基、亚芳烷基。V、W表示氧原子、硫原子、硒原子、碲原子中的任何一个。1表示0—2的整数，o表示1—4的整数，n1、n2分别独立地表示0—3的整数，q表示0或者1的整数。X₂具有在用下述式(6)表示的部分结构中取代R9—R14之中的任何一个的结构，X₃具有在用下述式(6)表示的部分结构中取代R15—R20之中的任何一个的结构。用X₂以及X₃取代的基团以外的R9—R20分别独立地表示氢原子、或者取代或者未取代的碳原子数1—10的一价烃基。)

15



[6] 如[1]至[3]或[5]中任何一项所述的含硫环状化合物，可用下述式(7)表示。

20

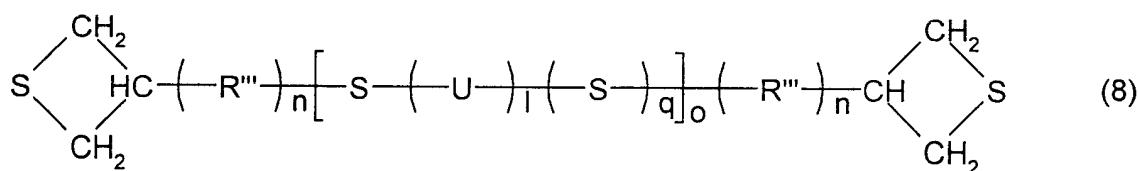


(式中，R9—R19分别独立地表示氢原子、取代或者未取代的碳原子

数 1—10 的一价烃基, R'、R'' 分别独立地表示也可以被硫杂化的取代或者未取代的碳原子数 1—10 的二价烃基, U 表示也可以被硫杂化的取代或者未取代的直链、支链或者环状的碳原子数 1—10 的亚烷基、亚芳基、亚芳烷基。V、W 表示氧原子、硫原子、硒原子、碲原子中的任何一个。1 表示 0—2 的整数, o 表示 1—4 的整数, n1、n2 分别独立地表示 0—3 的整数, q 表示 0 或者 1 的整数。)

[7] 如[1]至[3]或者[5]至[6]中的任何一项所述的含硫环状化合物, 可用下述式 (8) 表示。

10



(式中, R''' 表示也可以被硫杂化的取代或者未取代的碳原子数 1—10 的烃基, U 表示也可以被硫杂化的取代或者未取代的直链、支链或者环状的碳原子数 1—10 的亚烷基、亚芳基、亚芳烷基。1 表示 0—2 的整数, o 表示 1—4 的整数, n 表示 0—3 的整数, q 表示 0 或者 1 的整数。)

[8] 如[1]至[3]或者[5]至[7]中的任何一项所述的化合物, 含硫环状化合物为双(3—硫杂环丁烷基)二硫化物、双(3—硫杂环丁烷基)硫化物、双(3—硫杂环丁基硫基)甲烷、双(3—硫杂环丁基硫代甲基)硫化物、1, 4—双(3—硫杂环丁基硫代甲基)苯、1, 3—双(硫杂环丁基硫代甲基)苯、1, 2—双(硫杂环丁基硫代甲基)苯、2, 5—双(3—硫杂环丁基硫代甲基) —1, 4—二噻烷、1, 3—双(3—硫杂环丁基硫基)丙烷—1—酮、1, 3—双(3—硫杂环丁基硫基)丙烷—1—酮—2—甲基中的任何一个。

[9] [1]至[8]中的任何一项所述的含硫环状化合物的制造方法, 其特征在于, 可以衍生自 3—硫杂环丁醇和/或 3—卤代硫杂环丁烷和/或 3—巯基硫杂环丁烷。

[10] 含有[1]至[9]中的任何一项所述的化合物的聚合性组合物。

[11]使[10]所述的聚合性组合物固化而形成的树脂。

[12]由[11] 所述的树脂组成的光学材料。

[13]一种树脂的制造方法，其特征在于，将[11]所述的聚合性组合物浇铸聚合。

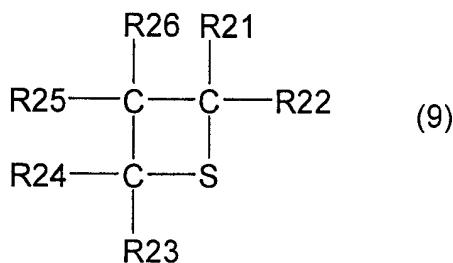
5 [14]一种树脂的制造方法，其特征在于，作为固化催化剂而使用选自三卤化硼类化合物及其配位化合物、或者三卤甲磺酸及其酯、酸酐中的一种以上化合物，由[10]所述的聚合性组合物获得固化树脂。

10 [15]一种树脂的制造方法，其特征在于，在[10]所述的聚合性组合物中，作为树脂改性剂添加选自具有一个以上 SH 基和/或 NH 基和/或 NH₂ 基的化合物的一种以上化合物，并由此获得固化树脂。

具体实施方式

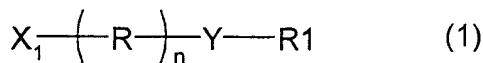
下面，详细地说明本发明。

15 本发明中所谓含硫环状化合物是具有至少一个用下述式（9）表示的部分结构的化合物。



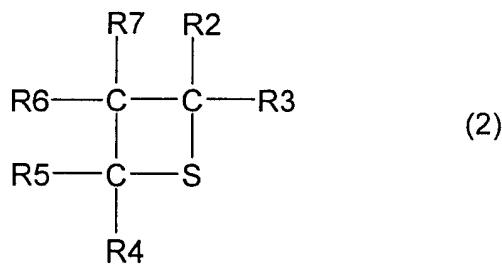
20 （式中，R21—R26 表示氢原子，或者取代或者未取代的碳原子数 1 —10 的烃基。）

即，本发明的含硫环状化合物是用下述通式（1）表示的化合物。



25 （式中，R1 表示氢原子、反应性端基，或者具有反应性端基的直链、支链或者环状的碳原子数 1—10 的烷基及其硫杂体、芳基、芳烷基。Y 表示氧原子、硫原子、硒原子、碲原子中的任何一个，R 表示也可以被硫杂化的取代或者未取代的碳原子数 1—10 的二价烃基，n 表示 0—3 的整数。）

X_1 具有置换掉下述式 (2) 所示的部分结构中的 R₂—R₇ 之中任一个的结构, 用 X_1 置换掉的基团以外的 R₂—R₇ 分别独立地表示氢原子、或者取代或者未取代的碳原子数 1—10 的一价烃基。)



5

在这里, 用 R₂—R₇ 表示的取代或者未取代的碳原子数 1—10 的一价烃基包括直链、支链或者环状的烷基, 直链、支链或者环状的链烯基, 芳基, 芳烷基。R₂—R₇ 优选是氢原子、碳原子数 1—10 的直链、支链或者环状的烷基, 特别优选氢原子。

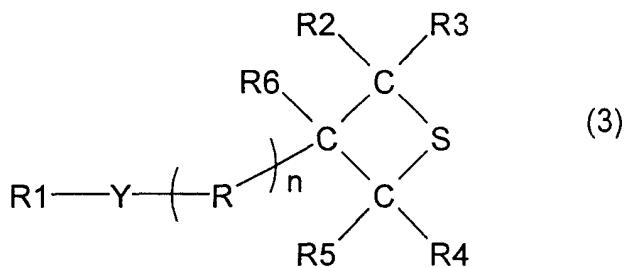
所谓用 R 表示的取代或者未取代的碳原子数 1—10 的二价烃基包括直链、支链或者环状的亚烷基, 直链、支链或者环状的亚链烯基、亚芳基、亚芳烷基。

Y 表示氧原子、硫原子、硒原子、碲原子中的任何一个, 优选硫原子。

R₁ 表示氢原子、反应性端基, 或者具有反应性端基的直链、支链或者环状的碳原子数 1—10 的烷基及其硫杂体、芳基、芳烷基。在这里, 作为反应性端基, 可以举例为硫杂环丁烷基、环硫化物基、烯化氧(硫)基、—Z—H 基 (Z 表示氧原子、硫原子、硒原子、碲原子)、异(硫代)氰酸酯基、氨基、(硫代)(甲基)丙烯基、链烯(硫)基等聚合性的反应基。

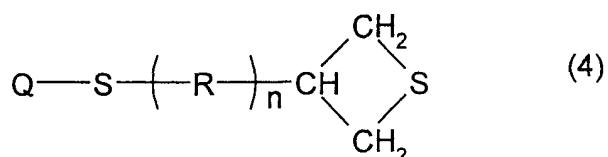
优选硫杂环丁烷基、硫杂环丁烷基硫基、氧杂环丁烷基、氧杂环丁烷硫基、环硫化物基、环氧基、巯基、羟基、异(硫代)氰酸酯基、氨基、(硫代)(甲基)丙烯基、乙烯(硫)基、烯丙(硫)基、异丙烯基, 特别优选硫杂环丁烷基、硫杂环丁烷基硫基、环硫化物基、巯基、异硫代氰酸酯基、硫代(甲基)丙烯基、乙烯硫基、烯丙硫基。这些反应性端基不仅可以具有一个, 而且也可以具有多个。另外, 当 R₁ 是反应性端基时, 优选硫杂环丁烷基、氧杂环丁烷基、环硫化物基、环氧基、乙烯基、烯丙基、丙烯基、甲基丙烯基。

作为式(1), 优选 R7 为 X₁ 的用下述式(3)表示的化合物。



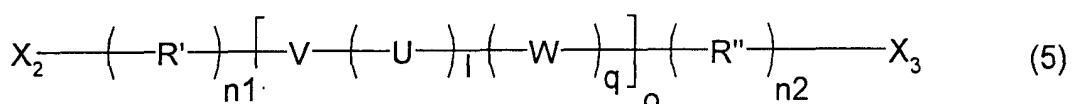
5 (式中, R2—R6 分别独立地表示氢原子, 或者取代或者未取代的碳
原子数 1—10 的一价烃基, R 表示也可以被硫杂化的取代或者未取代的碳
原子数 1—10 的二价烃基, n 表示 0—3 的整数, Y 表示硫原子、硒原子、
碲原子中的任何一个, R1 表示氢原子、反应性端基, 或者具有反应性端
基的直链、支链或者环状的碳原子数 1—10 的烷基及其硫杂体、芳基、芳
10 烷基。)

作为式(3), 优选 Y 为硫原子的用下述式(4)表示的 3—硫杂环丁
烷化合物。



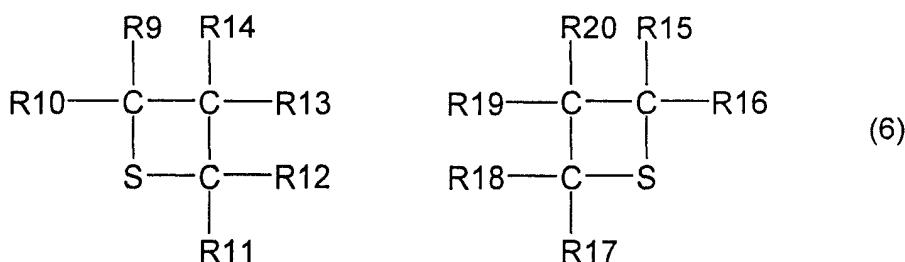
15 (式中, Q 表示氢原子, 或者具有反应性端基的直链、支链或者环状
的碳原子数 1—10 的烷基及其硫杂体、芳基、芳烷基, R 表示也可以被
硫杂化的取代或者未取代的碳原子数 1—10 的二价烃基。n 表示 0—3 的整
数。)

在本发明中, 从树脂折射率高、可以提供具有优良的光学物性的树脂
20 的观点出发, 优选具有二个以上用上述式(8)表示的结构的化合物。即,
优先选用下述式(5)表示的含硫环状化合物。



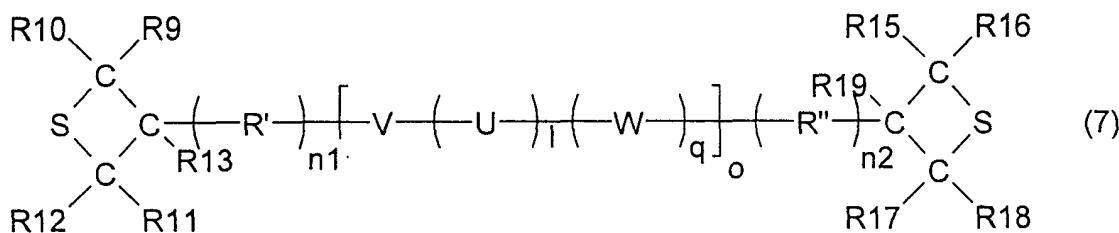
(R'、R")分别独立地表示也可以被硫杂化的取代或者未取代的碳原子数1—10的二价烃基，U表示也可以被硫杂化的取代或者未取代的直链、支链或者环状的碳原子数1—10的亚烷基、亚芳基、亚芳烷基。V、W表示氧原子、硫原子、硒原子、碲原子中的任何一个。l表示0—2的整数，
5 o表示1—4的整数，n1、n2分别独立地表示0—3的整数，q表示0或者1的整数。X₂具有在用下述式(6)表示的部分结构中取代R9—R14之中的任一个的结构，X₃具有在用下述式(6)表示的部分结构中取代R15—R20之中的任一个的结构。用X₂以及X₃取代的基团以外的R9—R20分别独立地表示氢原子，或者取代或者未取代的碳原子数1—10的一价烃基。)

10



在这里，作为R9—R20，表示与上述式(1)中的R1—R6相同的意义，另外，R'、R"表示与上述式(1)中的R相同的意义。)

15 作为式(6)，优选R14是X₂，R20是X₃的用下述式(7)表示的化合物。



20 (式中，R9—R19分别独立地表示氢原子、取代或者未取代的碳原子数1—10的一价烃基，R'、R"分别独立地表示也可以被硫杂化的取代或者未取代的碳原子数1—10的二价烃基，U表示也可以被硫杂化的取代或者未取代的直链、支链或者环状的碳原子数1—10的亚烷基、亚芳基、亚芳烷基。V、W表示氧原子、硫原子、硒原子、碲原子中的任何一个。l表示

示 0—2 的整数，o 表示 1—4 的整数，n1、n2 分别独立地表示 0—3 的整数，q 表示 0 或者 1 的整数。)

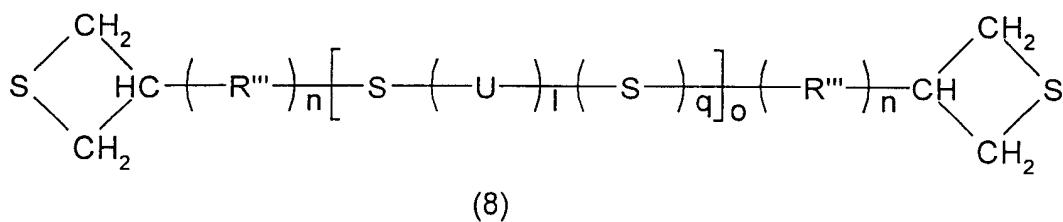
V、W 表示氧原子、硫原子、硒原子、碲原子中的任何一个，优选硫原子。

5 U 优选为直链、支链或者环状的碳原子数 1—10 的亚烷基，碳原子数 6—10 的亚芳基，碳原子数 7—10 的亚芳烷基，亚烷基以及亚芳烷基中的烷基成分中的亚甲基的一部分也可以被硫取代而硫杂化。例如，可以举例为由甲烷、乙烷、丙烷、丁烷等直链烷烃衍生出的二价基团，由异丙烷、仲丁烷、叔丁烷、仲戊烷、新戊烷等支链烷烃衍生出的二价基团，由环戊烷、环己烷等环状烷烃衍生的二价基团，由 3—硫代戊烷、4—硫代己烷、
10 3, 6—二硫代辛烷、3, 6, 9—三硫代十一烷等直链或者支链的硫代烷烃衍生出的二价基团，由 1, 4—二噻烷、1, 3—二噻烷、1, 3—二硫杂环戊烷、1, 3—二硫杂环丁烷等环状硫代烷烃衍生出的二价基团，由苯、甲苯、二甲苯等未取代或者烷基取代的苯衍生出的二价基团，由噻吩等芳香族杂
15 环衍生出的二价基团等。

另外，U 可以被上述反应性端基或者除了环硫化物基团的亚烷基硫化物（硫）基取代，特别是作为取代基可以具有 1—3 个硫杂环丁烷基、硫杂环丁烷基硫基。即，也包括具有三个以上官能团的含硫环状化合物。

1 表示 0—2 整数，例如，当 U 为苯撑且 1 为 2 时，也包括联苯撑。

20 作为式 (7)，特别优选具有下述式 (8) 的结构的化合物。



(式中，R''' 表示与上述 R'、R'' 相同的意义，U、1、o、q 表示与上述相同的意义，n 表示 0—3 的整数。)

25 作为具有用式 (8) 表示的结构的化合物的具体例子，可以举例为 1, 1—双 (3—硫杂环丁烷基硫基) 甲烷、1, 2—双 (3—硫杂环丁烷基硫基) 乙烷、1, 2—双 (3—硫杂环丁烷基硫基) 丙烷、1, 3—双 (3—硫杂环丁

烷基硫基)丙烷、1, 3—双(3—硫杂环丁烷基硫基)—2—甲基丙烷、1, 4—双(3—硫杂环丁烷基硫基)丁烷、1, 4—双(3—硫杂环丁烷基硫基)—2—甲基丁烷、1, 3—双(3—硫杂环丁烷基硫基)丁烷、1, 5—双(3—硫杂环丁烷基硫基)戊烷、1, 5—双(3—硫杂环丁烷基硫基)—2—甲基戊烷、1, 5—双(3—硫杂环丁烷基硫基)—3—硫代戊烷、1, 6—双(3—硫杂环丁烷基硫基)己烷、1, 6—双(3—硫杂环丁烷基硫基)—2—甲基己烷、3, 8—双(3—硫杂环丁烷基硫基)—3, 6—二硫代辛烷、1, 2, 3—三(3—硫杂环丁烷基硫基)丙烷、2, 2—双(3—硫杂环丁烷基硫基)—1, 3—双(3—硫杂环丁烷基硫甲基)丙烷、2, 2—双(3—硫杂环丁烷基硫甲基)—1—(3—硫杂环丁烷基硫基)丁烷、1, 5—双(3—硫杂环丁烷基硫基)—2—(3—硫杂环丁烷基硫甲基)—3—硫代戊烷、1, 5—双(3—硫杂环丁烷基硫基)—2, 4—双(3—硫杂环丁烷基硫甲基)—3—硫代戊烷、1—(3—硫杂环丁烷基硫基)—2, 2—双(3—硫杂环丁烷基硫甲基)—4—硫代己烷、1, 5, 6—三(3—硫杂环丁烷基硫基)—4—(3—硫杂环丁烷基硫甲基)—3—硫代己烷、1, 8—双(3—硫杂环丁烷基硫基)—4—(3—硫杂环丁烷基硫甲基)—3, 6—二硫代辛烷、1, 8—双(3—硫杂环丁烷基硫基)—4, 5—双(3—硫杂环丁烷基硫甲基)—3, 6—二硫代辛烷、1, 8—双(3—硫杂环丁烷基硫基)—4, 4—双(3—硫杂环丁烷基硫甲基)—3, 6—二硫代辛烷、1, 8—双(3—硫杂环丁烷基硫基)—2, 5—双(3—硫杂环丁烷基硫甲基)—3, 6—二硫代辛烷、1, 8—双(3—硫杂环丁烷基硫基)—2, 4, 5—三(3—硫杂环丁烷基硫甲基)—3, 6—二硫代辛烷、1, 1, 1—三[[2—(3—硫杂环丁烷基硫基)乙基]硫甲基]—2—(3—硫杂环丁烷基硫基)乙烷、1, 1, 2, 2—四[[2—(3—硫杂环丁烷基硫基)乙基]硫甲基]乙烷、1, 11—双(3—硫杂环丁烷基硫基)—4, 8—双(3—硫杂环丁烷基硫甲基)—3, 6, 9—三硫代十一烷、1, 11—双(3—硫杂环丁烷基硫基)—4, 7—双(3—硫杂环丁烷基硫甲基)—3, 6, 9—三硫代十一烷、1, 11—双(3—硫杂环丁烷基硫基)—5, 7—双(3—硫杂环丁烷基硫甲基)—3, 6, 9—三硫代十一烷、1, 1, 3, 3—四(3—硫杂环丁烷基硫甲基硫)丙烷、1, 1, 2, 2—四(3—硫杂环丁烷基硫甲基硫)乙烷、3—(3—硫杂环丁烷基硫甲基)—1, 5—二(3

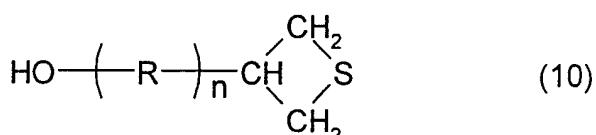
—硫杂环丁烷基硫基) —2, 4—二硫代戊烷等链状脂肪族的 3—硫杂环丁烷基硫基化合物, 以及

1, 3—双(3—硫杂环丁烷基硫基) 环己烷、1, 4—双(3—硫杂环丁烷基硫基) 环己烷、1, 3—双(3—硫杂环丁烷基硫甲基) 环己烷、1, 4—
5 双(3—硫杂环丁烷基硫甲基) 环己烷、2, 5—双(3—硫杂环丁烷基硫
甲基) —1, 4—二噻烷、4, 6—双(3—硫杂环丁烷基硫甲基) —1, 3—
二噻烷、4, 5—双(3—硫杂环丁烷基硫甲基) —1, 3—二硫杂环戊烷、2,
4—双(3—硫杂环丁烷基硫甲基) —1, 3—二硫杂环丁烷、2, 5—双[[2
10 —(3—硫杂环丁烷基硫基) 乙基]硫甲基]—1, 4—二噻烷、2, 5—双(3—
硫杂环丁烷基硫甲基) —2, 5—二甲基—1, 4—二噻烷、2—双(3—硫
杂环丁烷基硫基) 甲基—1, 3—二硫杂环戊烷等环状脂肪族的 3—硫杂环
15 丁烷基硫基化合物, 以及 1, 2—双(3—硫杂环丁烷基硫基) 苯、1, 3—
双(3—硫杂环丁烷基硫基) 苯、1, 4—双(3—硫杂环丁烷基硫基) 苯、
1, 2—双(3—硫杂环丁烷基硫甲基) 苯、1, 3—双(3—硫杂环丁烷基硫
15 甲基) 苯、1, 4—双(3—硫杂环丁烷基硫甲基) 苯、双[4—(3—硫杂环
丁烷基硫基) 苯基]甲烷、2, 2—双[4—(3—硫杂环丁烷基硫基) 苯基]丙
烷、双[4—(3—硫杂环丁烷基硫基) 苯基]硫化物、双[4—(3—硫杂环丁
烷基硫基) 苯基]砜、4, 4’—双(3—硫杂环丁烷基硫基) 联苯等芳香族 3—
硫杂环丁烷基硫基化合物, 另外作为左右不对称化合物, 可以举例为 1,
20 3—双(3—硫杂环丁烷基硫基) 丙烷—1—酮、1, 3—双(3—硫杂环丁
烷基硫基) —2—甲基丙烷—1—酮等, 但是并不仅限于这些例示化合物。在
例示的化合物之中, 作为优选的化合物, 可举出 1, 1—双(3—硫杂环丁
烷基硫基) 甲烷以及 1, 2—双(3—硫杂环丁烷基硫基) 乙烷、1, 2, 3—
25 三(3—硫杂环丁烷基硫基) 丙烷、1, 8—双(3—硫杂环丁烷基硫基)
—4—(3—硫杂环丁烷基硫甲基) —3, 6—二硫代辛烷、1, 11—双(3—
硫杂环丁烷基硫基) —4, 8—双(3—硫杂环丁烷基硫甲基) —3, 6, 9—
三硫代十一烷、1, 11—双(3—硫杂环丁烷基硫基) —4, 7—双(3—硫
30 杂环丁烷基硫甲基) —3, 6, 9—三硫代十一烷、1, 11—双(3—硫杂环
丁烷基硫基) —5, 7—双(3—硫杂环丁烷基硫甲基) —3, 6, 9—三硫代
十一烷、2, 5—双(3—硫杂环丁烷基硫甲基) —1, 4—二噻烷、2, 5—

双[2—(3—硫杂环丁烷基硫基)乙基]硫甲基]-1, 4—二噻烷、2, 5—双(3—硫杂环丁烷基硫甲基)-2, 5—二甲基-1, 4—二噻烷、4, 5—双(3—硫杂环丁烷基硫甲基)-1, 3—二硫杂环戊烷、2, 4—双(3—硫杂环丁烷基硫甲基)-1, 3—二硫杂环丁烷、2—双(3—硫杂环丁烷基硫甲基)甲基-1, 3—二硫杂环戊烷，作为更优选的化合物，可举出双(3—硫杂环丁烷基硫基)甲烷、双(3—硫杂环丁烷基硫甲基)硫化物、2—双(3—硫杂环丁烷基硫基)甲基-1, 3—二硫杂环戊烷。

本发明中的用式(1)表示的含硫环状化合物，例如，可以衍生自用下述式(10)表示的3—羟基(烷基)硫杂环丁烷化合物。

10



(式中 R 表示也可以被硫杂化的取代或者未取代的碳原子数 1—10 的二价烃基，n 表示 0—3 的整数。)

15

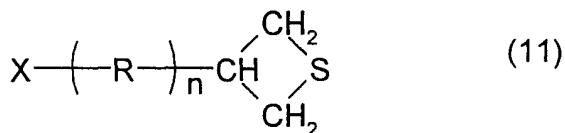
作为具有用式(10)表示的结构的化合物的具体例子，可以举例为3—硫杂环丁醇、3—羟甲基硫杂环丁烷、3—羟乙基硫杂环丁烷、3—羟丙基硫杂环丁烷、3—羟基异丙基硫杂环丁烷等烷基硫杂环丁烷化合物以及3—羟乙基硫代硫杂环丁烷等含硫羟基硫杂环丁烷化合物等，但是并不限于例示的化合物。

20

其中具有代表性的化合物是3—硫杂环丁醇。3—硫杂环丁醇可以用公知的方法简单地合成。例如，向饱和溶解有硫化氢的醇或者水中同时投入环氧丙烷和碱即可。作为此时所使用的醇，只要能溶解硫化氢，可以是任一种醇，但是优选溶解度大的甲醇。作为环氧丙烷，优选环氧氯丙烷、环氧溴丙烷。作为碱，可以使用无机碱或、有机碱中的任一物质，优选碱金属或者碱土类金属的氢氧化物、碱金属或者碱土类金属的碳酸盐、碱金属或者碱土类金属的碳酸氢盐、氨、叔胺、仲胺、伯胺、金属醇盐等。另外，还可以举出在无溶剂或者水、醇等溶剂中使1—氯—3—巯基丙烷—2—醇和上述碱反应的方法。

得到的含有3—硫杂环丁醇的具有式(10)所示结构的3—羟基(烷

基) 硫杂环丁烷化合物, 可以利用卤化剂等转换为具有下述式(11)所示的结构的3-卤代(烷基)硫杂环丁烷。



(式中, X表示氯、溴、碘等卤原子, 式中R表示取代或者未取代的直链、支链或者环状的碳原子数1—10的烃基, n表示0—3的整数。)

作为此时所使用的优选的卤化剂, 可以举例为氯化亚硫酰、三氯化磷、盐酸、氯化氢、三溴化磷、氢溴酸、溴化氢、氯、溴等, 但是并不限于例示化合物。反应时使用的溶剂随卤化剂的种类而不同, 不能一概而论, 可在无溶剂条件下完成, 或者不阻碍卤化反应的物质、不与卤化剂反应的物质也都可以使用。反应温度也随卤化剂的种类而不同, 不能一概而论, 但是通常在-30℃~50℃的范围内可以获得良好的效果, 优选-10℃~30℃。

作为具有用式(11)表示的结构的化合物的具体例子, 可以举例为3—氯硫杂环丁烷、3—氯甲基硫杂环丁烷、3—氯乙基硫杂环丁烷、3—氯丙基硫杂环丁烷、3—氯异丙基硫杂环丁烷等以及将氯基变换为溴基、碘基的卤代(烷基)硫杂环丁烷化合物、及3—氯乙硫基硫杂环丁烷等含硫卤代(烷基)硫杂环丁烷化合物等, 但是并不限于例示化合物。

作为合成具有二个以上用式(9)表示的结构的化合物(在式(5)中)、具有至少二个以上硫杂环丁烷基的上述式(7)的化合物的方法, 具体可以举例为如下的方法。

通过将具有用式(11)表示的结构的3—卤代(烷基)硫杂环丁烷与硫化钠、二硫化二钠、三硫化二钠、四硫化二钠、硫化钾、二硫化二钾、三硫化二钾、四硫化二钾等硫化碱反应, 可以合成双(3—硫杂环丁烷基)硫化物、双(3—硫杂环丁烷基)二硫化物、双(3—硫杂环丁烷基)三硫化物、双(3—硫杂环丁烷基)四硫化物等。因此, 可以由3—卤代硫杂环丁烷合成双(3—硫杂环丁烷基)硫化物、双(3—硫杂环丁烷基)二硫化物、双(3—硫杂环丁烷基)三硫化物、双(3—硫

杂环丁烷基烷基)四硫化物等。反应时使用的溶剂随所要合成的化合物的种类而不同，不能一概而论，但是如果在无溶剂条件下进行或者使用可以溶解烃类化合物、芳香族类化合物、卤化类化合物、酯类化合物、醚类化合物、酮类化合物等反应生成物的溶剂，可以获得良好的结果。优选的可以举例为苯、甲苯、二乙醚、甲乙酮、甲基异丁基酮等，但是并不限于例示化合物。另外，反应温度也随所要合成的化合物的种类而不同，不能一概而论，通常在-30℃～100℃的范围内可以获得良好的结果，优选-10℃～50℃，更优选0℃～30℃。

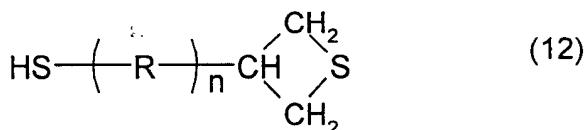
通过使3—卤代(烷基)硫杂环丁烷与公知的多硫醇化合物反应，可以合成作为目标的含硫环状化合物。具体地可以举例为，在溶剂存在或者不存在的条件下，将3—卤代(烷基)硫杂环丁烷和多硫醇化合物混合后，投入无机碱或者金属醇盐、有机胺等碱的方法。另外，还可以举例为将用无机碱或者金属醇盐把多硫醇化合物的硫醇基金属盐化的溶液和3—卤代(烷基)硫杂环丁烷混合、反应的方法。反应中所需要的3—卤代(烷基)硫杂环丁烷和多硫醇化合物的量比，即用(3—卤代(烷基)硫杂环丁烷中的卤基)/(多硫醇化合物中的硫醇基)表示的比理论上是1，但是如果考虑反应速度和经济性，则是0.5—2，优选0.8—1.5，更优选0.9—1.2。反应时使用的溶剂随所要合成的化合物的种类而不同，不能一概而论，如果在无溶剂条件下完成，或者使用可以溶解烃类化合物、芳香族类化合物、卤化类化合物、酯类化合物、醚类化合物、酮类化合物等反应生成物的溶剂，就可以获得良好的结果。其中优选苯、甲苯、二乙醚、甲乙酮、甲基异丁基酮等，但是并不限于例示化合物。另外，反应温度也随所要合成的化合物的种类而不同，不能一概而论，通常在-50℃～100℃的范围内可以获得良好的结果，优选-30℃～50℃，更优选-10℃～30℃。

在此作为原料使用的多硫醇化合物只要是公知的多硫醇化合物，可以使用其中的任一种，但是作为优选的具体例子，可以举例为1,1—甲烷二硫醇、1,2—乙烷二硫醇、1,2—丙烷二硫醇、1,3—丙烷二硫醇、2,2—丙烷二硫醇、1,4—丁烷二硫醇、1,2,3—三巯基丙烷、四(巯基甲基)甲烷、1,2—二巯基环己烷、双(1—巯基甲基)硫化物、双(2—巯基乙基)硫化物、2,3—二巯基—1—丙醇、1,3—二巯基—2—丙醇、乙

二醇双(3—巯基丙酸酯)、二甘醇双(3—巯基丙酸酯)、二甘醇双(2—巯基甘醇酸酯)、季戊四醇四(2—巯基硫代甘醇酸酯)、季戊四醇四(3—巯基丙酸酯)、三羟甲基丙烷三(2—巯基硫代甘醇酸酯)、三羟甲基丙烷三(3—巯基丙酸酯)、1, 1, 1—三甲基巯基乙烷、1, 1, 1—三甲基巯基丙烷、2, 5—二巯基甲基噻吩烷、4—巯基甲基—1, 8—二巯基—3, 6—二硫代辛烷、2, 5—二巯基甲基—1, 4—二噻烷、2, 5—双[(2—巯基乙基)硫甲基]—1, 4—二噻烷、1, 3—环己烷二硫醇、1, 4—环己烷二硫醇、4, 8—二巯基甲基—1, 11—巯基—3, 6, 9—三硫代十一烷、4, 7—二巯基甲基—1, 11—巯基—3, 6, 9—三硫代十一烷、5, 7—二巯基甲基—1, 11—巯基—3, 6, 9—三硫代十一烷、1, 1, 3, 3—四(巯基甲硫基)丙烷、1, 1, 2, 2—四(巯基甲硫基)乙烷、3—巯基甲基—1, 5—二巯基—2, 4—二硫代戊烷、三(巯基甲硫基)甲烷、4, 6—二巯基—1, 3—二噻烷等脂肪族硫醇，以及，

1, 2—二巯基苯、1, 3—二巯基苯、1, 4—二巯基苯、1, 2—双(巯基甲基)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、双(4—巯基苯基)硫化物、双(4—巯基苯基)砜、2, 2—双(4—巯基苯基)丙烷、1, 2, 3—三巯基苯、1, 2, 4—三巯基苯、1, 2, 5—三巯基苯等芳香族硫醇，但是并不仅限于例示化合物。

3—卤代(烷基)硫杂环丁烷可以通过置换反应将卤原子变换为巯基。该置换反应是使用硫脲的反应，使用氢硫化钠、氢硫化钾、硫化钠、硫化钾等氢硫化碱金属类和硫化碱金属类的方法；使用多硫化钠或多硫化钾等金属多硫化物类的方法；使用三硫碳酸钠、三硫碳酸钾等碱金属碳酸盐类的方法；使用黄原酸钾的方法；使用Bunte盐的方法等公知的反应。作为使用硫代氰酸盐类、硫脲类、三苯基膦硫化物等硫化剂而其中优选使用硫代氰酸盐类、硫脲类的方法，可通过在硫化剂和选自水、醇、酮、酯等中的至少一种以上的极性溶剂中进行反应，形成异硫脲盐。通过向含有该异硫脲盐的溶液或者取出的异硫脲盐中添加与上述相同的碱并使其反应，可以合成具有用式(12)表示的结构的3—巯基(烷基)硫杂环丁烷。



(式中, R 表示取代或者未取代的碳原子数 1—10 的二价烃基, n 表示 0—3 的整数。)

在这里使用的碱中, 优选的是氨、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙、
5 碳酸钠、碳酸钾、碳酸铵以及该碱的水溶液。添加碱时使用的溶剂随所要
合成的化合物的种类而不同, 不能一概而论, 可在无溶剂条件下完成, 或者
不阻碍卤化反应的物质、不与卤化剂反应的物质也都可以使用。反应温
度也根据所要合成的化合物的种类而不同, 不能一概而论, 通常在—30
℃~100℃的范围内可以获得良好的效果, 优选—10℃~80℃, 更优选 10
10 ℃~60℃。

如果使用 3—巯基(烷基)硫杂环丁烷, 则通过使其与各种卤化烃化
合物反应, 可以合成上述的各种硫杂环丁烷化合物。作为使 3—巯基(烷
基)硫杂环丁烷和卤化烃化合物反应的方法, 如果向含有卤化烃化合物和
3—巯基(烷基)硫杂环丁烷的组合物中添加金属醇盐, 有时可以获得良
好的结果。另外, 预先使碱金属盐和金属醇盐等与 3—巯基(烷基)硫杂
15 环丁烷反应而形成盐后, 使其与卤化烃化合物反应, 也可以获得好的结果。
在这里所使用的反应溶剂根据所要合成的化合物的种类而不同, 不能一概
而论, 可以在无溶剂条件下完成, 或者不阻碍碱金属盐或者金属醇盐与 3—
巯基(烷基)硫杂环丁烷和卤化烃化合物的反应的物质、不与碱金属盐
20 或者金属醇盐进行反应的物质也都可以使用。反应温度也随所要合成的化
合物的种类而不同, 不能一概而论, 但是通常在—70℃~50℃的范围内获
得良好的效果, 优选—50℃~50℃。

作为在这里所使用的卤化烃化合物, 只要是公知的卤化烃化合物, 则
可以是其中的任一种, 作为优选的具体例子, 可以举例为 1, 1—二氯甲烷、
25 1, 2—二氯乙烷、1, 2—二氯丙烷、1, 3—二氯丙烷、2, 2—二氯丙烷、
1, 4—二氯丁烷、1, 2, 3—三氯丙烷、四(氯甲基)甲烷、1, 2—二氯
环己烷、双(1—氯甲基)硫化物、双(2—氯乙基)硫化物、2, 3—二氯
—1—丙醇、1, 1, 1—三甲基氯乙烷、1, 1, 1—三甲基氯丙烷、2, 5—

二氯甲基噻吩烷、4—氯甲基—1, 8—二氯—3, 6—二硫代辛烷、2, 5—二氯甲基—1, 4—二噻烷、2, 5—双[(2—氯乙基) 硫甲基]—1, 4—二噻烷、1, 3—二氯环己烷、1, 4—二氯环己烷、4, 8—二氯甲基—1, 11—氯—3, 6, 9—三硫代十一烷、4, 7—二氯甲基—1, 11—氯—3, 6, 9—三硫代十一烷、5, 7—二氯甲基—1, 11—氯—3, 6, 9—三硫代十一烷等以及含有将这些氯被置换为溴、碘的化合物的脂肪族卤代烃化合物,

还可以举例为

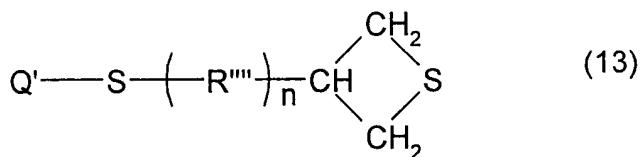
1, 2—二氯苯、1, 3—二氯苯、1, 4—二氯苯、1, 2—双(氯甲基) 苯、1, 3—双(氯甲基) 苯、1, 4—双(氯甲基) 苯、2, 2'—二氯联苯、4, 4'—二氯联苯、双(4—氯苯基) 甲烷、双(4—氯苯基) 硫化物、双(4—氯苯基) 研、2, 2—双(4—氯苯基) 丙烷、1, 2, 3—三氯苯、1, 2, 4—三氯苯、1, 2, 5—三氯苯等以及含有将这些氯基置换为溴、碘的化合物的芳香族卤代烃化合物等，但是并不仅限于例示化合物。

另外，如果使其它具有可以与巯基反应的官能团的化合物，具体地讲，
15 具有醛类、缩醛类、酮类、缩酮类、环氧类、环硫化物类、烯烃类、异(硫)
氰酸酯类、硫醇类、酸卤化物类、酸酐类等官能团的化合物和3—巯基(烷
基) 硫杂环丁烷化合物反应，则直接可以合成反应性端基为硫杂环丁烷基
的具有式(4)所示的结构的化合物。在这里，作为醛类、缩醛类、酮类
的具体例子，可以举例为甲醛、乙醛、丙醛、苯甲醛、乙二醛、丙醛、2
20 —噻吩醛、甲基苯甲醛、酞醛等醛类，以及这些醛化合物的缩醛化合物，
丙酮、苯乙酮、二苯甲酮、甲乙酮、环戊酮、环己二酮等酮类，及其缩酮
类。对于环氧类、环硫化物类、烯烃类、异(硫) 氰酸酯类、硫醇类、酸
卤化物类、酸酐类来说，作为其具体例子可以列举上述以及下述的具有各
个官能团的例示化合物，但是并不仅限于例示化合物。

另外，通过在分子间氧化3—巯基(烷基) 硫杂环丁烷化合物，可以
25 合成具有二硫键的硫杂环丁烷化合物。因此，通过用上述的3—巯基硫杂
环丁烷进行氧化，可以合成双(3—硫杂环丁烷基) 二硫化物。同样，如
果使用3—巯基(烷基) 硫杂环丁烷化合物，则也可以合成双(3—硫杂环
丁烷基烷基) 二硫化物。作为在这里使用的氧化剂，只要是通常用于氧化
30 巍基而合成二硫键的氧化剂，则均可以使用，作为其具体例子，可以举例

为氧、过氧化氢及其水溶液，次氯酸钠等次卤酸盐及其水溶液，过硫酸铵等过硫酸盐及其水溶液，碘、溴、氯等卤素，硫酰氯，氯化铁(III)，二甲基亚砜等亚砜化合物，氧化氮等，但是并不仅限于例示化合物。作为在该氧化反应中使用的反应溶剂，随所要合成的化合物的种类而不同，不能一概而论，可以在无溶剂条件下完成，或者不阻碍氧化剂效果的、不与氧化剂反应的也都可以使用。反应温度也随所要合成的化合物的种类而不同，不能一概而论，但是通常在-70℃～100℃的范围内可以获得良好效果，优选-30℃～80℃。

作为合成端基上具有氧杂环丁烷基的具有式(1)所示结构的化合物的方法的具体例子，可举出在用式(1)表示的结构中，将具有端基为巯基的结构的下述式(13)的化合物和3—卤代(烷基)氧杂环丁烷混合后向其中添加金属醇盐的方法，此时可以获得良好的结果。



(式中，Q'表示氢原子或者至少具有巯基的直链、支链或者环状的碳原子数1—10的烷基及其硫杂体、芳基、芳烷基，R“”表示取代或者未取代的直链、支链或者环状的碳原子数1—6的烃基。n表示0—3的整数)。

另外，即使在预先使碱金属盐和金属醇盐等与具有式(13)所示结构的化合物反应并成盐后，使其与3—卤代(烷基)氧杂环丁烷反应，有时也可以获得良好的结果。作为在这里使用的反应溶剂，随所要合成的化合物的种类而不同，不能一概而论，可以在无溶剂条件下完成，或者不阻碍碱金属盐或者金属醇盐与具有用式(13)表示的结构的化合物和卤化烃化合物的反应的物质、不与碱金属盐或者金属醇盐进行反应的物质也都可以使用。反应温度也随所要合成的化合物的种类而不同，不能一概而论，通常在-70℃～50℃的范围内可获得良好的效果，更优选-50℃～50℃。

作为在这里使用的3—卤代(烷基)氧杂环丁烷化合物，只要是公知的3—卤代(烷基)氧杂环丁烷化合物，或者经3—羟基(烷基)氧杂环丁烷化合物的卤化而获得的3—卤代(烷基)氧杂环丁烷化合物，则可以是其中的任一种，作为优选的具体例子，可以举例为3—氯甲基氧杂环丁

烷、3—氯乙基氧杂环丁烷等3—氯(烷基)氧杂环丁烷化合物，以及3—氯甲基—3—甲基氧杂环丁烷、3—氯甲基—3—乙基氧杂环丁烷、3—氯乙基—3—乙基氧杂环丁烷等3—氯(烷基)—3—(烷基)氧杂环丁烷化合物等，但是并不限于例示化合物。

作为在这里使用的具有用式(13)表示的结构的化合物的优选的具体例子，可以举例为3—(巯基甲硫基)硫杂环丁烷、3—(巯基乙硫基)硫杂环丁烷、3—(1—巯基丙基—2—硫基)硫杂环丁烷、3—(1—巯基丙基—3—硫基)硫杂环丁烷、3—(2—巯基丙基—2—硫基)硫杂环丁烷、3—(1—巯基丁基—4—硫基)硫杂环丁烷、3—(巯基甲硫基甲硫基)硫杂环丁烷、3—(巯基乙硫基乙硫基)硫杂环丁烷、3—(2—巯基—1—羟丙基—3—硫基)硫杂环丁烷、3—(3—巯基—2—羟丙基—1—硫基)硫杂环丁烷、3—(2—巯基甲基噻吩—5—甲硫基)硫杂环丁烷、3—(2—巯基甲基—1，4—二噻烷—5—甲硫基)硫杂环丁烷、3—(1—巯基环己烷—2—硫基)硫杂环丁烷、3—(1—巯基环己烷—3—硫基)硫杂环丁烷、3—(1—巯基环己烷—4—硫基)硫杂环丁烷等脂肪族化合物，以及3—(1—巯基苯—2—硫基)硫杂环丁烷、3—(1—巯基苯—3—硫基)硫杂环丁烷、3—(1—巯基苯—4—硫基)硫杂环丁烷、3—(1—巯基甲基苯—2—甲硫基)硫杂环丁烷、3—(1—巯基甲基苯—3—甲硫基)硫杂环丁烷、3—(1—巯基甲基苯—4—甲硫基)硫杂环丁烷等芳香族化合物等，但是并不限于例示化合物。

作为合成端基中具有环氧基和/或环硫化物基团的具有式(1)所示结构的化合物的方法的具体例子，可以在碱催化剂下使3—巯基(烷基)硫杂环丁烷和环氧卤丙烷反应，合成为(3—氯—2—羟丙基硫基)(烷基)硫杂环丁烷即卤代醇体之后，用碱脱氯化氢，就可获得3—(2，3—环氧丙硫基)(烷基)硫杂环丁烷。作为在这里使用的碱，可以是无机碱、有机碱中的任一种物质，优选使用碱金属或者碱土类金属的氢氧化物、碱金属或者碱土类金属的碳酸盐、碱金属或者碱土类金属的碳酸氢盐、氨、叔胺、仲胺、伯胺、金属醇盐等。在添加碱时所使用的溶剂随所要合成的化合物的种类而不同，不能一概而论，可以在无溶剂条件下完成，或者不阻碍与碱的反应的物质、不与碱反应的物质也可以使用。反应温度也随所

要合成的化合物的种类而不同，不能一概而论，但是通常在 $-30^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ 的范围内可获得良好的效果，优选 $-10^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$ ，更优选 $10^{\circ}\text{C} \sim 60^{\circ}\text{C}$ 。另外，作为其它的方法，可以举例为在酸催化剂下使3—羟基(烷基)硫杂环丁烷化合物和1—氯—3—巯基丙烷—2—醇进行缩合，合成(3—氯—2—羟基丙硫基)(烷基)硫杂环丁烷即卤代醇体之后，与上述相同地用碱脱氯化氢的方法。缩合时所使用的溶剂随所要合成的化合物的种类而不同，不能一概而论，但只要是不阻碍缩合的物质就都可以使用，优选使用可以共沸脱水的溶剂，以提高反应效率。反应温度也随所要合成的化合物的种类而不同，不能一概而论，但是通常在 $0^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ 的范围内可获得良好的效果，优选 $20^{\circ}\text{C} \sim 110^{\circ}\text{C}$ ，更优选 $30^{\circ}\text{C} \sim 90^{\circ}\text{C}$ 。

作为得到的3—(2, 3—环氧基丙硫基)(烷基)硫杂环丁烷化合物的优选的具体例子，可以举例为3—(2, 3—环氧基丙硫基)硫杂环丁烷、3—(2, 3—环氧基丙基二硫基)硫杂环丁烷、3—(2, 3—环氧基丙硫基甲基)硫杂环丁烷、3—(2, 3—环氧基丙硫基乙硫基)硫杂环丁烷、3—(2, 3—环氧基丙硫基丙硫基)硫杂环丁烷、3—(2, 3—环氧基丙硫基丁硫基)硫杂环丁烷、3—(2, 3—环氧基丙硫基甲硫基甲硫基)硫杂环丁烷、3—(2, 3—环氧基丙硫基乙硫基乙硫基)硫杂环丁烷、3—(2, 3—环氧基丙硫基羟基丙硫基)硫杂环丁烷、3—[2—(2, 3—环氧基丙硫基)甲基噻吩—5—甲硫基]硫杂环丁烷、3—[2—(2, 3—环氧基丙硫基)甲基—1, 4—二噻烷—5—甲硫基]硫杂环丁烷、3—[1—(2, 3—环氧基丙硫基)环己烷—2—硫杂]硫杂环丁烷、3—[1—(2, 3—环氧基丙硫基)环己烷—3—硫杂]硫杂环丁烷、3—[1—(2, 3—环氧基丙硫基)环己烷—4—硫杂]硫杂环丁烷等脂肪族化合物，以及3—[1—(2, 3—环氧基丙硫基)苯—2—硫杂]硫杂环丁烷、3—[1—(2, 3—环氧基丙硫基)苯—3—硫杂]硫杂环丁烷、3—[1—(2, 3—环氧基丙硫基)甲基苯—2—甲硫基]硫杂环丁烷、3—[1—(2, 3—环氧基丙硫基)甲基苯—3—甲硫基]硫杂环丁烷、3—[1—(2, 3—环氧基丙硫基)甲基苯—4—甲硫基]硫杂环丁烷等芳香族化合物等，但是并不限于例示化合物。

通过将得到的端基上具有环氧基的具有用式(1)表示的结构的化合

物与硫杂化剂反应，可以合成在端基上具有环硫化物基团的具有用式（1）表示的结构的化合物。作为在这里所使用的硫杂化剂，可举出硫代氰酸盐类、硫脲类、三苯基膦硫化物等硫杂化剂，而优选其中的硫代氰酸盐类、硫脲类。通过与硫杂化剂和根据需要而加的催化剂量的有机酸及该有机酸的卤素取代物、酸酐等或无机酸，在极性溶剂和根据需要而加的可以溶解所得环硫化物的公知的有机溶剂中进行反应，可以制得在端基上具有环硫化物基团的具有用式（1）表示的结构的化合物。其中作为有机酸可举出甲酸、乙酸、丙酸、酞酸等，作为无机酸可举出盐酸、硫酸、硝酸、磷酸等，所述极性溶剂是选自水、醇、酮、醚、酯等中的至少一种以上溶剂。
另外，通过与硫脲类和大致当量的甲酸、乙酸、丙酸、酞酸等有机酸及该有机酸的卤素取代物、还有酸酐等，或者盐酸、硫酸、硝酸、磷酸等无机酸，在选自水、醇、酮、醚、酯等中的至少一种以上的极性溶剂中进行反应，形成异硫脲盐，再向含有该异硫脲盐的溶液中或者取出的异硫脲盐中添加与上述相同的碱并使其反应，也可以合成出目标产物。在这里使用的优选的碱是氨、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙、碳酸钠、碳酸钾、碳酸铵以及该碱的水溶液。添加碱时所使用的溶剂随所要合成的化合物的种类而不同，不能一概而论，可以在无溶剂条件下完成，或者不阻碍与碱的反应的物质、不与碱反应的物质也都可以使用。反应温度也随所要合成的化合物的种类而不同，不能一概而论，但是通常在-30℃～100℃的范围内可以获得良好的效果，优选-10℃～80℃，更优选10℃～60℃。

作为得到的端基是环硫化物基团的具有用式（1）表示的结构的硫杂环丁烷化合物的优选的具体例，可以举例为3—(2, 3—环硫丙硫基)硫杂环丁烷、3—(2, 3—环硫丙二硫基)硫杂环丁烷、3—(2, 3—环硫丙硫基甲基)硫杂环丁烷、3—(2, 3—环硫丙硫基乙硫基)硫杂环丁烷、3—(2, 3—环硫丙硫基丙硫基)硫杂环丁烷、3—(2, 3—环硫丙硫基丁硫基)硫杂环丁烷、3—(2, 3—环硫丙硫基甲硫基甲硫基)硫杂环丁烷、3—(2, 3—环硫丙硫基羟基丙硫基)硫杂环丁烷、3—[2—(2, 3—环硫丙硫基)甲基噻吩—5—甲硫基]硫杂环丁烷、3—[2—(2, 3—环硫丙硫基)甲基—1, 4—二噻烷—5—甲硫基]硫杂环丁烷、3—[1—(2, 3—环硫丙硫基)环己烷—2—

硫代]硫杂环丁烷、3-[1-(2, 3-环硫丙硫基) 环己烷-3-硫代]硫杂环丁烷、3-[1-(2, 3-环硫丙硫基) 环己烷-4-硫代]硫杂环丁烷等脂肪族化合物，以及 3-[1-(2, 3-环硫丙硫基) 苯-2-硫杂]硫杂环丁烷、3-[1-(2, 3-环硫丙硫基) 苯-3-硫杂]硫杂环丁烷、3-[1-(2, 3-环硫丙硫基) 苟-4-硫杂]硫杂环丁烷、3-[1-(2, 3-环硫丙硫基) 甲基苯-2-甲硫基]硫杂环丁烷、3-[1-(2, 3-环硫丙硫基) 甲基苯-3-甲硫基]硫杂环丁烷、3-[1-(2, 3-环硫丙硫基) 甲基苯-4-甲硫基]硫杂环丁烷等芳香族化合物等，但是并不仅限于例示化合物。

作为合成端基上具有氨基以及异氰酸酯基、异硫氰酸酯基、(甲基)丙烯基、烯丙基、乙烯基、异丙烯基的具有用式(1)表示的结构的化合物的方法，可以举例为如下的一般的方法。

若要合成具有氨基的化合物，则可以采用公知的对卤代烷进行氨基化的方法将上述的端基上具有卤代基的硫杂环丁烷化合物合成为氨基化合物，其中公知的对卤代烷进行氨基化的方法中例如，使碱金属叠氮化合物和卤化烷进行反应，合成叠氮化合物后，通过比前波(Bechamp)还原法或使用氢化铝锂或者硼氢化钠和碘的方法、在亚当斯催化剂下使用氢的方法进行氨基化。除此之外，通过氨解法、加布里埃耳法、德莱拜因法、六亚甲基四胺法等方法有时也可以合成。另外，如果使在上述的端基上具有羟基和/或巯基的硫杂环丁烷化合物与卤代烷基胺(也包括盐酸盐等盐)在碱存在下进行反应，则可以很容易地合成目标化合物。

若要合成具有异氰酸酯基的化合物，可以通过使上述氨基化合物与光气反应获得。作为光气化反应，可举出在低温下使胺和光气反应后在高温下进行光气化的冷热二步法、用胺和盐酸气体形成盐酸盐后进行光气化的盐酸盐法。另外，也可以通过使氯乙酸酯等卤化酸酯与在上述的端基中具有羟基和/或巯基的硫杂环丁烷化合物反应，用肼进行酰肼化后，使其与亚硝酸反应，经过酰基叠氮体由库尔提斯重排反应合成。

若要合成具有异硫氰酸酯基的化合物，可以在使上述的氨基化合物和二硫化碳和苛性钠等碱反应后，用氯甲酸烷基酯等氯化剂进行分解的方法等合成。也适宜使用使硫代光气与氨基化合物反应的方法。

作为合成具有(甲基)丙烯基的化合物的方法，可举出使氯丙酸氯化

物等卤化酸卤化物类与在上述的端基中具有羟基和/或巯基的硫杂环丁烷化合物进行反应，接着用叔胺和碱金属盐及其水溶液、金属醇盐等碱进行脱卤化氢的方法，和直接使（甲基）丙烯酸氯化物等酸氯化物进行反应的方法。

5 作为合成具有烯丙基、乙烯基、异丙烯基的化合物的方法，可举出在
碱存在的条件下使上述的端基中具有羟基和/或巯基的硫杂环丁烷化合物
与烯丙基氯等烯丙基卤化物类、乙烯基溴等乙烯基卤化物类、异丙烯基氯
等异丙烯基卤化物类进行反应的方法。合成这些在端基中具有氨基以及异
10 氰酸酯基、异硫氰酸酯基、（甲基）丙烯基、烯丙基、乙烯基、异丙烯基
的具有用式（1）表示的结构的化合物的方法，根据目标化合物的结构而
不同，不能进行限定，并非仅仅限于例示的方法。另外，反应中使用的溶
剂和反应温度等也根据目标化合物的结构而不同，无法进行限定。这些在
端基中具有氨基以及异氰酸酯基、异硫氰酸酯基、（甲基）丙烯基、烯丙基、
15 乙烯基、异丙烯基的具有用式（1）表示的结构的化合物中，作为优
选的具体例，可以举例为 3—（氨基甲硫基）硫杂环丁烷、3—[异（硫代）
氰酸根合甲硫基]硫杂环丁烷、3—（氨基乙硫基）硫杂环丁烷、3—[异（硫代）
20 氰酸根合乙硫基]硫杂环丁烷、3—[（甲基）丙烯酰硫基]硫杂环丁烷、
3—（烯丙基硫基）硫杂环丁烷、3—（乙烯基硫基）硫杂环丁烷、3—（异
丙烯基硫基）硫杂环丁烷等，但是并非仅限于例示化合物。

25 除了如上所述的 3—硫杂环丁烷基化合物以外，也可以与 3—硫杂环
丁烷基化合物相同地合成 2—硫杂环丁烷基化合物。具体地讲，首先，通
过使 3, 3—二烷氧基—1—卤代丙烷（例如，3—氯丙醛二乙基缩醛）和硫
化氢进行反应而得到 3, 3—二巯基—1—卤代丙烷。使得到的 3, 3—二巯
基—1—卤代丙烷在溶剂的存在下或者非存在下与如上所述的碱反应，进
行分子内环化，从而可以合成 2—巯基硫杂环丁烷。使用得到的 2—巯基
30 硫杂环丁烷，与上述相同地进行各种反应，可以合成具有源于 2—硫杂环
丁烷基的各种结构的化合物。

本发明中含有具有式（1）所示结构的含硫环状化合物的聚合性组合
物的构成为，含有具有一个以上的式（1）所示结构的含硫环状化合物，
但是为了调节通过固化该聚合性组合物而形成的树脂的折射率、阿贝数等

光学物性，并调节色相、耐光性和耐风化性、耐热性、耐冲击性、硬度、比重、线膨胀系数、聚合收缩率、吸收性、吸湿性、耐化学性、粘弹性等各种物性，调节透射比和透明性，调节聚合性组合物的粘度、其它保存和输送方法的操作性等，即为了改善树脂并改善操作性，可以实施合成有机化合物时通常使用的手法、操作，如精制和清洗、保温、保冷、过滤、减压处理等，另外，还可添加公知的化合物等作为稳定剂和树脂改性剂，这有时有利于获得良好的树脂。为了提高长期保存稳定性、聚合稳定性、热稳定性等稳定性而添加的物质，可以举例为缓聚剂和阻聚剂、脱氧剂、抗氧化剂等化合物，但是并非仅限于记载的化合物。

精制聚合性组合物就是为了改善通过固化而得到的树脂的透明性、或者改善色相或提高纯度而采用的手法，在本发明中，作为精制含有具有用式(1)表示的结构的含硫环状化合物的聚合性组合物的方法，可以采用公知的方法，例如，可以在任一时刻使用蒸馏、重结晶、柱层析法（硅胶法和活性碳法、离子交换树脂法）、萃取等中的任一种方法，通常只要能改善由已精制组合物的固化而得到的树脂的透明性和色相即可。

清洗聚合性组合物的方法是为了改善由固化而得到的树脂的透明性，或者改善色相而采用的手法，可以举例为在合成聚合性组合物之后取出时或者在结束合成并取出之后等的时段内用极性和/或非极性溶剂清洗，从而将阻碍树脂透明性的物质，如在合成聚合性组合物时使用的或者作为副产物生成的铵盐和硫脲等无机盐除去或者减少的方法。所使用的溶剂随被清洗的聚合性组合物本身和含有聚合性组合物的溶液的极性等而不同，不能一概而论，优选可以溶解所要除去的成分而且与被清洗的聚合性组合物本身和含有聚合性组合物的溶液难以相溶的物质，可以使用一种溶剂，也可以混合二种以上使用。在这里所要除去的成分根据目的和用途而不同，其含量越少越好，优选为5000ppm以下，更优选1000ppm以下，进一步优选100ppm以下。

将聚合性组合物保温、保冷、过滤的方法是为了改善通过固化而得到的树脂的透明性，或者改善色相而使用的手法，通常在合成聚合性组合物后取出时或者在结束合成并取出后等的时段内进行。所谓保温，可以举例为，例如当聚合性组合物在保存过程中发生结晶化，导致其处理性变差时，

在不会使聚合性组合物以及由聚合性组合物的固化而形成的树脂的性能下降的范围内进行加热溶解的方法。加热的温度范围和加热溶解的方法随被处理的构成聚合性组合物的化合物的结构而不同，不能一概而论，但是通常在凝固点+50°C以内进行，优选+20°C以内。此时，可以举出用可以搅拌的装置进行机械搅拌，或者用惰性气体向组合物吹进气泡并摇动里面的液体而进行溶解的方法等。所谓保冷通常是为了提高聚合性组合物的保存稳定性而进行的，当熔点高而且结晶化后的处理上存在问题时，需要考虑保存温度。保冷温度根据被处理的构成聚合性组合物的化合物的结构、保存稳定性而不同，不能一律限定，但是当为含有具有用式(1)表示的结构的化合物的聚合性组合物时，可以在20°C以下的低温下进行保管，优选10°C以下。但是，当熔点高时，如果通常在高于凝固点的温度下进行，则有时可以改善使用时的处理性。当可以很容易地进行加热溶解时，也可以在凝固点以下保存。

就用于光学用途的聚合性组合物而言，由于要求其具有非常高的透明性，因此通常优选用孔径小的过滤器对聚合性组合物进行过滤。在这里使用的过滤器的孔径通常为0.05 μm—10 μm，但是如果考虑操作性和性能，优选0.05 μm—5 μm，更优选0.1 μm—5 μm。含有本发明的含硫环状化合物的聚合性组合物也不例外，如果进行过滤，大多数可以获得好的结果。就进行过滤的温度而言，如果在凝固点附近的低温下进行，则有时能获得更为良好的结果，但是当在过滤中发生凝固时，有时最好在不阻碍过滤操作的温度下进行。

减压处理通常是为了除去影响由聚合性组合物固化而形成的树脂的性能的溶剂和溶解气体、气味而采用的手法。由于溶解溶剂通常会导致所得树脂的折射率和耐热性的下降，因此尽量要除去。溶解溶剂的允许值根据被处理的构成聚合性组合物的化合物的结构、所溶解的溶剂的结构而不同，不能一概而论，但是通常优选1%以下，更优选5000ppm以下。由于溶解气体会阻碍聚合或会向所得树脂中引入气泡，因此最好去除。特别是对于意味着水蒸气等水分的气体来说，尤其适合用干燥气体进行发泡等的方法去除。溶解量随构成聚合性组合物的化合物结构、溶解气体的物性以及结构、种类而不同，不能一概而论。

作为树脂改性剂，可以举例为除了包括在本发明的聚合性组合物内以外的公知的硫杂环丁烷化合物、二硫杂环丁烷化合物、三硫杂环丁烷化合物、硫杂环戊烷化合物、二硫杂环戊烷化合物、三硫杂环戊烷化合物、二噁烷化合物、三聚甲硫醛化合物、环硫化物化合物以及环氧化合物类、胺化合物类、硫醇化合物类、包括酚化合物类在内的羟基化合物类、异(硫)氰酸酯化合物类、巯基有机酸类、有机酸类以及酸酐类、氨基酸以及巯基胺类、包括(甲基)丙烯酸酯类在内的烯烃类、含有硫原子或者硒原子的环状有机化合物和无机化合物类。在这些树脂改性剂中，从克服所得树脂的脆性或改善耐冲击性的角度考虑，更优选环氧化合物或异(硫)氰酸酯化合物、和包括(甲基)丙烯酸酯类在内的烯烃类。从改善所得树脂的色相的角度考虑，优选胺化合物类、硫醇化合物类、酚化合物类。其中，还更优选具有一个以上的SH基和/或NH基和/或NH₂基的化合物。

作为被用作本发明的树脂改性剂的环硫化物化合物的具体例，可以举例为双(1, 2—环硫乙基)硫化物、双(1, 2—环硫乙基)二硫化物、双(环硫乙硫基)甲烷、双(环硫乙硫基)苯、双[4—(环硫乙硫基)苯基]硫化物、双[4—(环硫乙硫基)苯基]甲烷等环硫乙基化合物；双(2, 3—环硫丙基)硫化物、双(2, 3—环硫丙基)二硫化物、双(2, 3—环硫丙硫基)甲烷、1, 2—双(2, 3—环硫丙硫基)乙烷、1, 2—双(2, 3—环硫丙硫基)丙烷、1, 3—双(2, 3—环硫丙硫基)丙烷、1, 3—双(2, 3—环硫丙硫基)—2—甲基丙烷、1, 4—双(2, 3—环硫丙硫基)丁烷、1, 4—双(2, 3—环硫丙硫基)—2—甲基丁烷、1, 3—双(2, 3—环硫丙硫基)丁烷、1, 5—双(2, 3—环硫丙硫基)戊烷、1, 5—双(2, 3—环硫丙硫基)—2—甲基戊烷、1, 5—双(2, 3—环硫丙硫基)—3—硫杂戊烷、1, 6—双(2, 3—环硫丙硫基)己烷、1, 6—双(2, 3—环硫丙硫基)—2—甲基己烷、3, 8—双(2, 3—环硫丙硫基)—3, 6—二硫杂辛烷、1, 2, 3—三(2, 3—环硫丙硫基)丙烷、2, 2—双(2, 3—环硫丙硫基)—1, 3—双(2, 3—环硫丙硫基甲基)丙烷、2, 2—双(2, 3—环硫丙硫基甲基)—1—(2, 3—环硫丙硫基)丁烷、1, 5—双(2, 3—环硫丙硫基)—2—(2, 3—环硫丙硫基甲基)—3—硫杂戊烷、1, 5—双(2, 3—环硫丙硫基)—2, 4—双(2, 3—环硫丙硫基甲基)—3—硫杂戊烷、

1—(2, 3—环硫丙硫基)—2, 2—双(2, 3—环硫丙硫基甲基)—4—硫杂己烷、1, 5, 6—三(2, 3—环硫丙硫基)—4—(2, 3—环硫丙硫基甲基)—3—硫杂己烷、1, 8—双(2, 3—环硫丙硫基)—4—(2, 3—环硫丙硫基甲基)—3, 6—二硫杂辛烷、1, 8—双(2, 3—环硫丙硫基)—4,
5 5—双(2, 3—环硫丙硫基甲基)—3, 6—二硫杂辛烷、1, 8—双(2, 3—环硫丙硫基)—4, 4—双(2, 3—环硫丙硫基甲基)—3, 6—二硫杂辛烷、1, 8—双(2, 3—环硫丙硫基)—2, 5—双(2, 3—环硫丙硫基甲基)
10 —3, 6—二硫杂辛烷、1, 8—双(2, 3—环硫丙硫基)—2, 4, 5—三(2, 3—环硫丙硫基甲基)—3, 6—二硫杂辛烷、1, 1, 1—三[[2—(2, 3—环硫丙硫基)乙基]硫代甲基]
15 —2—(2, 3—环硫丙硫基)乙烷、1, 1, 2, 2—四[[2—(2, 3—环硫丙硫基)乙基]硫代甲基]乙烷、1, 11—双(2, 3—环硫丙硫基)—4, 8—双(2, 3—环硫丙硫基甲基)—3, 6, 9—三硫杂十一烷、1, 11—双(2, 3—环硫丙硫基)—4, 7—双(2, 3—环硫丙硫基甲基)—3, 6, 9—三硫杂十一烷、1, 11—双(2, 3—环硫丙硫基)—
15 5, 7—双(2, 3—环硫丙硫基甲基)—3, 6, 9—三硫杂十一烷等链状脂肪族的2, 3—环硫丙硫基化合物，以及

1, 3—双(2, 3—环硫丙硫基)环己烷、1, 4—双(2, 3—环硫丙硫基)环己烷、1, 3—双(2, 3—环硫丙硫基甲基)环己烷、1, 4—双(2, 3—环硫丙硫基甲基)环己烷、2, 5—双(2, 3—环硫丙硫基甲基)—1,
20 4—二噻烷、2, 5—双[[2—(2, 3—环硫丙硫基)乙基]硫代甲基]
1, 4—二噻烷、2, 5—双(2, 3—环硫丙硫基甲基)—2, 5—二甲基—1, 4—二噻烷等环状脂肪族的2, 3—环硫丙硫基化合物，以及

1, 2—双(2, 3—环硫丙硫基)苯、1, 3—双(2, 3—环硫丙硫基)苯、1, 4—双(2, 3—环硫丙硫基)苯、1, 2—双(2, 3—环硫丙硫基甲基)苯、1, 3—双(2, 3—环硫丙硫基甲基)苯、1, 4—双(2, 3—环硫丙硫基甲基)苯、双[4—(2, 3—环硫丙硫基)苯基]甲烷、2, 2—双[4—
25 (2, 3—环硫丙硫基)苯基]丙烷、双[4—(2, 3—环硫丙硫基)苯基]硫化物、双[4—(2, 3—环硫丙硫基)苯基]砜、4, 4’—双(2, 3—环硫丙硫基)联苯等芳香族2, 3—环硫丙硫基化合物，

30 硫化乙烯、硫化丙烯、巯基硫化丙烯、巯基硫化丁烯、环硫氯乙醇等

单官能团环硫化物化合物，双(2, 3—环硫丙基)醚、双(2, 3—环硫丙氧基)甲烷、1, 2—双(2, 3—环硫丙氧基)乙烷、1, 2—双(2, 3—环硫丙氧基)丙烷、1, 3—双(2, 3—环硫丙氧基)丙烷、1, 3—双(2, 3—环硫丙氧基)—2—甲基丙烷、1, 4—双(2, 3—环硫丙氧基)丁烷、1, 4—双(2, 3—环硫丙氧基)—2—甲基丁烷、1, 3—双(2, 3—环硫丙氧基)丁烷、1, 5—双(2, 3—环硫丙氧基)戊烷、1, 5—双(2, 3—环硫丙氧基)—2—甲基戊烷、1, 5—双(2, 3—环硫丙氧基)—3—硫代戊烷、1, 6—双(2, 3—环硫丙氧基)己烷、1, 6—双(2, 3—环硫丙氧基)—2—甲基己烷、3, 8—双(2, 3—环硫丙氧基)—3, 6—二硫代辛烷、1, 2, 3—三(2, 3—环硫丙氧基)丙烷、2, 2—双(2, 3—环硫丙氧基)—1, 3—双(2, 3—环硫丙氧基甲基)丙烷、2, 2—双(2, 3—环硫丙氧基甲基)—1—(2, 3—环硫丙氧基)丁烷、1, 5—双(2, 3—环硫丙氧基)—2—(2, 3—环硫丙氧基甲基)—3—硫代戊烷、1, 5—双(2, 3—环硫丙氧基)—2, 4—双(2, 3—环硫丙氧基甲基)—3—硫代戊烷、1—(2, 3—环硫丙氧基)—2, 2—双(2, 3—环硫丙氧基甲基)—4—硫代己烷、1, 5, 6—三(2, 3—环硫丙氧基)—4—(2, 3—环硫丙氧基甲基)—3—硫代己烷、1, 8—双(2, 3—环硫丙氧基)—4—(2, 3—环硫丙氧基甲基)—3, 6—二硫代辛烷、1, 8—双(2, 3—环硫丙氧基)—4, 5—双(2, 3—环硫丙氧基甲基)—3, 6—二硫代辛烷、1, 8—双(2, 3—环硫丙氧基)—4, 4—双(2, 3—环硫丙氧基甲基)—3, 6—二硫代辛烷、1, 8—双(2, 3—环硫丙氧基)—2, 5—双(2, 3—环硫丙氧基甲基)—3, 6—二硫代辛烷、1, 8—双(2, 3—环硫丙氧基)—2, 4, 5—三(2, 3—环硫丙氧基甲基)—3, 6—二硫代辛烷、1, 1, 1—三[[2—(2, 3—环硫丙氧基)乙基]硫代甲基]—2—(2, 3—环硫丙氧基)乙烷、1, 1, 2, 2—四[[2—(2, 3—环硫丙氧基)乙基]硫代甲基]乙烷、1, 11—双(2, 3—环硫丙氧基)—4, 8—双(2, 3—环硫丙氧基甲基)—3, 6, 9—三硫代十一烷、1, 11—双(2, 3—环硫丙氧基)—4, 7—双(2, 3—环硫丙氧基甲基)—3, 6, 9—三硫代十一烷、1, 11—双(2, 3—环硫丙氧基)—5, 7—双(2, 3—环硫丙氧基甲基)—3, 6, 9—三硫代十一烷等链状脂肪族的2, 3—环硫丙氧基化合物，以及，1, 3—双(2, 3—环硫丙氧基)

环己烷、1, 4—双(2, 3—环硫丙氧基)环己烷、1, 3—双(2, 3—环硫丙氧基甲基)环己烷、1, 4—双(2, 3—环硫丙氧基甲基)环己烷、2, 5—双(2, 3—环硫丙氧基甲基)—1, 4—二噁烷、2, 5—双[[2—(2, 3—环硫丙氧基)乙基]硫代甲基]—1, 4—二噁烷、2, 5—双(2, 3—环硫丙氧基甲基)—2, 5—二甲基—1, 4—二噁烷等环状脂肪族的2, 3—环硫丙氧基化合物，以及，

1, 2—双(2, 3—环硫丙氧基)苯、1, 3—双(2, 3—环硫丙氧基)苯、1, 4—双(2, 3—环硫丙氧基)苯、1, 2—双(2, 3—环硫丙氧基甲基)苯、1, 3—双(2, 3—环硫丙氧基甲基)苯、1, 4—双(2, 3—环硫丙氧基甲基)苯、双[4—(2, 3—环硫丙氧基)苯基]甲烷、2, 2—双[4—(2, 3—环硫丙氧基)苯基]丙烷、双[4—(2, 3—环硫丙氧基)苯基]硫化物、双[4—(2, 3—环硫丙氧基)苯基]砜、4, 4’—双(2, 3—环硫丙氧基)联苯等芳香族2, 3—环硫丙氧基化合物等，但是并不仅限于例示化合物。

作为例示化合物中优选的化合物，可举出双(1, 2—环硫乙基)硫化物、双(1, 2—环硫乙基)二硫化物、双(2, 3—环硫丙基)硫化物、双(2, 3—环硫丙硫基)甲烷以及双(2, 3—环硫丙基)二硫化物，更优选的化合物是双(1, 2—环硫乙基)硫化物、双(1, 2—环硫乙基)二硫化物以及双(2, 3—环硫丙基)二硫化物。

作为被用作本发明中的树脂改性剂的环氧化合物的具体例，可以举例为由双酚A缩水甘油醚等多元酚化合物和环氯卤丙烷化合物的缩合反应得到的酚类环氧化合物，由氢化双酚A缩水甘油醚等多元醇化合物和环氧卤丙烷化合物的缩合反应得到的醇类环氧化合物，由3, 4—环氧环己基甲基—3’, 4’—环氧环己烷羧酸酯或1, 2—六氢酞酸二缩水甘油酯等多元有机酸化合物和环氧卤丙烷化合物的缩合得到的缩水甘油酯类环氧化合物，由仲胺化合物和环氧卤丙烷化合物的缩合得到的胺类环氧化合物等，还有乙烯环己烯二环氧化物等脂肪族多元环氧化合物等。

作为含有硫化物基团的环氧化合物和含有醚基的环氧化合物的具体的化合物例，可以举例为双(2, 3—环氧丙基)硫化物、双(2, 3—环氧丙基)二硫化物、双(2, 3—环氧丙硫基)甲烷、1, 2—双(2, 3—环氧

丙硫基)乙烷、1, 2—双(2, 3—环氧丙硫基)丙烷、1, 3—双(2, 3—环氧丙硫基)丙烷、1, 3—双(2, 3—环氧丙硫基)—2—甲基丙烷、1, 4—双(2, 3—环氧丙硫基)丁烷、1, 4—双(2, 3—环氧丙硫基)—2—甲基丁烷、1, 3—双(2, 3—环氧丙硫基)丁烷、1, 5—双(2, 3—环氧
5 丙硫基)戊烷、1, 5—双(2, 3—环氧丙硫基)—2—甲基戊烷、1, 5—
双(2, 3—环氧丙硫基)—3—硫杂戊烷、1, 6—双(2, 3—环氧丙硫基)
己烷、1, 6—双(2, 3—环氧丙硫基)—2—甲基己烷、3, 8—双(2, 3
—环氧丙硫基)—3, 6—二硫杂辛烷、1, 2, 3—三(2, 3—环氧丙硫基)
丙烷、2, 2—双(2, 3—环氧丙硫基)—1, 3—双(2, 3—环氧丙硫基甲
10 基)丙烷、2, 2—双(2, 3—环氧丙硫基甲基)—1—(2, 3—环氧丙硫
基)丁烷、1, 5—双(2, 3—环氧丙硫基)—2—(2, 3—环氧丙硫基甲
基)—3—硫杂戊烷、1, 5—双(2, 3—环氧丙硫基)—2, 4—双(2, 3
—环氧丙硫基甲基)—3—硫杂戊烷、1—(2, 3—环氧丙硫基)—2, 2—
15 双(2, 3—环氧丙硫基甲基)—4—硫杂己烷、1, 5, 6—三(2, 3—环氧
丙硫基)—4—(2, 3—环氧丙硫基甲基)—3—硫杂己烷、1, 8—双(2,
3—环氧丙硫基)—4—(2, 3—环氧丙硫基甲基)—3, 6—二硫杂辛烷、
1, 8—双(2, 3—环氧丙硫基)—4, 5—双(2, 3—环氧丙硫基甲基)—
20 3, 6—二硫杂辛烷、1, 8—双(2, 3—环氧丙硫基)—4, 4—双(2, 3—
环氧丙硫基甲基)—3, 6—二硫杂辛烷、1, 8—双(2, 3—环氧丙硫基)
—2, 5—双(2, 3—环氧丙硫基甲基)—3, 6—二硫杂辛烷、1, 8—双(2,
3—环氧丙硫基)—2, 4, 5—三(2, 3—环氧丙硫基甲基)—3, 6—二硫
25 杂辛烷、1, 1, 1—三[[2—(2, 3—环氧丙硫基)乙基]硫代甲基]—2—(2,
3—环氧丙硫基)乙烷、1, 1, 2, 2—四[[2—(2, 3—环氧丙硫基)乙基]
硫代甲基]乙烷、1, 11—双(2, 3—环氧丙硫基)—4, 8—双(2, 3—环
30 氧丙硫基甲基)—3, 6, 9—三硫杂十一烷、1, 11—双(2, 3—环氧丙硫
基)—4, 7—双(2, 3—环氧丙硫基甲基)—3, 6, 9—三硫杂十一烷、1,
11—双(2, 3—环氧丙硫基)—5, 7—双(2, 3—环氧丙硫基甲基)—3,
6, 9—三硫杂十一烷等链状脂肪族的2, 3—环氧丙硫基化合物，以及，1,
3—双(2, 3—环氧丙硫基)环己烷、1, 4—双(2, 3—环氧丙硫基)环
己烷、1, 3—双(2, 3—环氧丙硫基甲基)环己烷、1, 4—双(2, 3—环

氧丙硫基甲基)环己烷、2, 5—双(2, 3—环氧丙硫基甲基)—1, 4—二噁烷、2, 5—双[[2—(2, 3—环氧丙硫基)乙基]硫代甲基]—1, 4—二噁烷、2, 5—双(2, 3—环氧丙硫基甲基)—2, 5—二甲基—1, 4—二噁烷等环状脂肪族的2, 3—环氧丙硫基化合物，以及

5 1, 2—双(2, 3—环氧丙硫基)苯、1, 3—双(2, 3—环氧丙硫基)苯、1, 4—双(2, 3—环氧丙硫基)苯、1, 2—双(2, 3—环氧丙硫基甲基)苯、1, 3—双(2, 3—环氧丙硫基甲基)苯、1, 4—双(2, 3—环氧丙硫基甲基)苯、双[4—(2, 3—环氧丙硫基)苯基]甲烷、2, 2—双[4—
10 (2, 3—环氧丙硫基)苯基]丙烷、双[4—(2, 3—环氧丙硫基)苯基]硫化物、双[4—(2, 3—环氧丙硫基)苯基]砜、4, 4’—双(2, 3—环氧丙硫基)联苯等芳香族2, 3—环氧丙硫基化合物，

环氧乙烷、环氧丙烷、缩水甘油、环氧氯丙烷等单官能团环氧化合物，双(2, 3—环氧丙基)醚、双(2, 3—环氧丙氧基)甲烷、1, 2—双(2, 3—环氧丙氧基)乙烷、1, 2—双(2, 3—环氧丙氧基)丙烷、1, 3—双
15 (2, 3—环氧丙氧基)丙烷、1, 3—双(2, 3—环氧丙氧基)—2—甲基丙烷、1, 4—双(2, 3—环氧丙氧基)丁烷、1, 4—双(2, 3—环氧丙氧基)—2—甲基丁烷、1, 3—双(2, 3—环氧丙氧基)丁烷、1, 5—双(2, 3—环氧丙氧基)戊烷、1, 5—双(2, 3—环氧丙氧基)—2—甲基戊烷、
1, 5—双(2, 3—环氧丙氧基)—3—硫杂戊烷、1, 6—双(2, 3—环氧丙氧基)己烷、1, 6—双(2, 3—环氧丙氧基)—2—甲基己烷、3, 8—
20 双(2, 3—环氧丙氧基)—3, 6—二硫杂辛烷、1, 2, 3—三(2, 3—环氧丙氧基)丙烷、2, 2—双(2, 3—环氧丙氧基)—1, 3—双(2, 3—环氧丙氧基甲基)丙烷、2, 2—双(2, 3—环氧丙氧基甲基)—1—(2, 3—环氧丙氧基)丁烷、1, 5—双(2, 3—环氧丙氧基)—2—(2, 3—环氧丙氧基甲基)—3—硫杂戊烷、1, 5—双(2, 3—环氧丙氧基)—2, 4—
25 双(2, 3—环氧丙氧基甲基)—3—硫杂戊烷、1—(2, 3—环氧丙氧基)—2, 2—双(2, 3—环氧丙氧基甲基)—4—硫杂己烷、1, 5, 6—三(2, 3—环氧丙氧基)—4—(2, 3—环氧丙氧基甲基)—3—硫杂己烷、1, 8—
30 双(2, 3—环氧丙氧基)—4—(2, 3—环氧丙氧基甲基)—3, 6—二硫杂辛烷、1, 8—双(2, 3—环氧丙氧基)—4, 5—双(2, 3—环氧丙氧

基甲基) -3, 6-二硫杂辛烷、1, 8一双(2, 3-环氧丙氧基) -4, 4一双(2, 3-环氧丙氧基甲基) -3, 6-二硫杂辛烷、1, 8一双(2, 3-环氧丙氧基) -2, 5一双(2, 3-环氧丙氧基甲基) -3, 6-二硫杂辛烷、
 1, 8一双(2, 3-环氧丙氧基) -2, 4, 5-三(2, 3-环氧丙氧基甲基)
 5 -3, 6-二硫杂辛烷、1, 1, 1-三[[2-(2, 3-环氧丙氧基)乙基]硫代
 甲基]-2-(2, 3-环氧丙氧基)乙烷、1, 1, 2, 2-四[[2-(2, 3-环氧丙
 氧基)乙基]硫代甲基]乙烷、1, 11一双(2, 3-环氧丙氧基) -4, 8
 一双(2, 3-环氧丙氧基甲基) -3, 6, 9-三硫杂十一烷、1, 11一双(2,
 3-环氧丙氧基) -4, 7一双(2, 3-环氧丙氧基甲基) -3, 6, 9-三硫
 10 杂十一烷、1, 11一双(2, 3-环氧丙氧基) -5, 7一双(2, 3-环氧丙
 氧基甲基) -3, 6, 9-三硫杂十一烷等链状脂肪族的2, 3-环氧丙氧基
 化合物, 以及, 1, 3一双(2, 3-环氧丙氧基)环己烷、1, 4一双(2, 3
 -环氧丙氧基)环己烷、1, 3一双(2, 3-环氧丙氧基甲基)环己烷、1,
 4一双(2, 3-环氧丙氧基甲基)环己烷、2, 5一双(2, 3-环氧丙氧基
 15 甲基) -1, 4一二噁烷、2, 5一双[[2-(2, 3-环氧丙氧基)乙基]硫代
 甲基]-1, 4一二噁烷、2, 5一双(2, 3-环氧丙氧基甲基) -2, 5-二甲
 基-1, 4一二噁烷等环状脂肪族的2, 3-环氧丙氧基化合物, 以及, 1, 2
 一双(2, 3-环氧丙氧基)苯、1, 3一双(2, 3-环氧丙氧基)苯、1, 4
 一双(2, 3-环氧丙氧基)苯、1, 2一双(2, 3-环氧丙氧基甲基)苯、
 20 1, 3一双(2, 3-环氧丙氧基甲基)苯、1, 4一双(2, 3-环氧丙氧基甲
 基)苯、双[4-(2, 3-环氧丙氧基)苯基]甲烷、2, 2一双[4-(2, 3-
 环氧丙氧基)苯基]丙烷、双[4-(2, 3-环氧丙氧基)苯基]硫化物、双[4
 - (2, 3-环氧丙氧基)苯基]砜、4, 4'-一双(2, 3-环氧丙氧基)联苯
 等芳香族2, 3-环氧丙氧基化合物等, 但是并不仅限于例示化合物。
 25

作为可以作为树脂改性剂添加的胺化合物的具体例子, 可以举例为乙
 胺、正丙胺、异丙胺、正丁胺、仲丁胺、叔丁胺、戊胺、己胺、庚胺、辛
 胺、癸胺、十二烷胺、十四烷胺、3-戊胺、2-乙基己胺、1, 2-二甲基
 己胺、烯丙基胺、氨甲基二环庚烷、环戊胺、环己胺、2, 3-二甲基环己
 胺、氨甲基环己烷、苯胺、苄胺、苯乙胺、2, 3-、或者4-甲基苄胺、
 30 邻-、间-或者对-甲基苯胺、邻-、间-或者对-乙基苯胺、氨基吗啉、

萘胺、糠胺、 α -氨基二苯基甲烷、甲苯胺、氨基吡啶、氨基苯酚、氨基乙醇、1-氨基丙醇、2-氨基丙醇、氨基丁醇、氨基戊醇、氨基己醇、甲氧基乙胺、2-(2-氨基乙氧基)乙醇、3-乙氧基丙胺、3-丙氧基丙胺、3-丁氧基丙胺、3-异丙氧基丙胺、3-异丁氧基丙胺、2, 2-二乙氧基乙胺等单官能团伯胺化合物；乙二胺、1, 2-、或者1, 3-二氨基丙烷、1, 2-、1, 3-或者1, 4-二氨基丁烷、1, 5-二氨基戊烷、1, 6-二氨基己烷、1, 7-二氨基庚烷、1, 8-二氨基辛烷、1, 10-二氨基癸烷、1, 2-、1, 3-或者1, 4-二氨基环己烷、邻-、间-或者对-二氨基苯、3, 4-或者4, 4'-二氨基二苯甲酮、3, 4-或者4, 4'-二氨基二苯基醚、4, 4'-二氨基二苯基甲烷、4, 4'-二氨基二苯基硫化物、3, 3'-或者4, 4'-二氨基二苯基砜、2, 7-二氨基芴、1, 5-、1, 8 或者 2, 3-二氨基萘、2, 3-、2, 6-或者3, 4-二氨基吡啶、2, 4-或者2, 6-二氨基甲苯、间-或者对-苯二甲基二胺、异佛尔酮二胺、二氨基甲基二环庚烷、1, 3-或者1, 4-二氨基甲基环己烷、2-、或者4-氨基甲基哌啶、2-、或者4-氨基乙基哌啶、N-氨基乙基吗啉、N-氨基丙基吗啉等一级多元胺化合物；二乙胺、二丙胺、二正丁胺、二仲丁胺、二异丁胺、二正戊胺、二-3-戊胺、二己胺、二辛胺、二(2-乙基己基)胺、甲基己胺、二烯丙基胺、N-甲基烯丙基胺、哌啶、吡咯烷、二苯胺、N-甲胺、N-乙胺、二苄胺、N-甲基苄胺、N-乙基苄胺、二环己胺、N-甲基苯胺、N-乙基苯胺、二萘胺、1-甲基哌嗪、吗啉等单官能团仲胺化合物；

N, N'-二甲基乙撑二胺、N, N'-二甲基-1, 2-二氨基丙烷、N, N'-二甲基-1, 3-二氨基丙烷、N, N'-二甲基-1, 2-二氨基丁烷、N, N'-二甲基-1, 3-二氨基丁烷、N, N'-二甲基-1, 4-二氨基丁烷、N, N'-二甲基-1, 5-二氨基戊烷、N, N'-二甲基-1, 6-二氨基己烷、N, N'-二甲基-1, 7-二氨基庚烷、N, N'-二乙基乙撑二胺、N, N'-二乙基-1, 2-二氨基丙烷、N, N'-二乙基-1, 3-二氨基丙烷、N, N'-二乙基-1, 2-二氨基丁烷、N, N'-二乙基-1, 3-二氨基丁烷、N, N'-二乙基-1, 4-二氨基丁烷、N, N'-二乙基-1, 5-二氨基戊烷、N, N'-二乙基-1, 6-二氨基己烷、N, N'-二乙基-1, 7-二氨基庚烷、哌嗪、2-甲基哌嗪、2, 5-二甲基哌嗪、2, 6-二甲基

哌嗪、高哌嗪(homo piperazine)、1, 1—二—(4—哌啶基)甲烷、1, 2—二—(4—哌啶基)乙烷、1, 3—二—(4—哌啶基)丙烷、1, 4—二—(4—哌啶基)丁烷、四甲基胍等二级多元胺化合物等，但是并不仅限于例示化合物。另外，上述胺化合物既可以单独使用，也可以混合二种以上使用。
5 还有，在例示化合物中，苄胺、哌嗪类是更为优选的化合物。

另外，作为可以作为树脂改性剂添加的硫醇化合物，还包括除了巯基以外至少含有一个硫原子的化合物。作为这些具体例，就单官能团硫醇化合物而言，可以举例为甲硫醇、乙硫醇、丙硫醇、丁硫醇、辛硫醇、十二烷硫醇、叔十二烷硫醇、十六烷硫醇、十八烷硫醇、环己硫醇、苄硫醇、
10 乙基苯基硫醇、2—巯基甲基—1, 3—二硫杂环戊烷、2—巯基甲基—1, 4—二噻烷等脂肪族硫醇化合物，硫代苯酚、巯基甲苯等芳香族硫醇化合物，作为两个官能团以上的多硫醇化合物，可以举例为，例如1, 1—甲二硫醇、1, 2—乙二硫醇、1, 1—丙二硫醇、1, 2—丙二硫醇、1, 3—丙二硫醇、
15 2, 2—丙二硫醇、1, 6—己二硫醇、1, 2, 3—丙三硫醇、1, 1—环己二硫醇、1, 2—环己二硫醇、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—甲基环己烷—2, 3—二硫醇、1, 1—双(巯基甲基)环己烷、硫代苹果酸双(2—巯基乙酯)、2, 3—二巯基—1—丙醇(2—巯基乙酸酯)、2, 3—二巯基—1—丙醇(3—巯基丙酸酯)、
20 二甘醇双(2—巯基乙酸酯)、二甘醇双(3—巯基丙酸酯)、1, 2—二巯基丙基甲醚、2, 3—二巯基丙基甲醚、2, 2—双(巯基甲基)—1, 3—丙二醇、双(2—巯基乙基)醚、乙二醇双(2—巯基乙酸酯)、乙二醇双(3—巯基丙酸酯)、三羟甲基丙烷双(2—巯基乙酸酯)、三羟甲基丙烷双(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)、四(巯基甲基)甲烷等脂肪族多硫醇化合物，
25 1, 2—二巯基苯、1, 3—二巯基苯、1, 4—二巯基苯、1, 2—双(巯基甲基)苯、1, 3—双(巯基甲基)苯、1, 4—双(巯基甲基)苯、1, 2—双(巯基乙基)苯、1, 3—双(巯基乙基)苯、1, 4—双(巯基乙基)苯、1, 2, 3—三巯基苯、1, 2, 4—三巯基苯、1, 3, 5—三巯基苯、1,
30 2, 3—三(巯基甲基)苯、1, 2, 4—三(巯基甲基)苯、1, 3, 5—三(巯基甲基)苯、1, 2, 3—三(巯基乙基)苯、1, 2, 4—三(巯基乙基)苯、

1, 3, 5—三(巯基乙基)苯、2, 5—甲苯二硫醇、3, 4—甲苯二硫醇、1, 3—双(对—甲氧基苯基)丙烷—2, 2—二硫醇、1, 3—二苯基丙烷—2, 2—二硫醇、苯基甲烷—1, 1—二硫醇、2, 4—二(对—巯基苯基)戊烷等芳香族多硫醇，

5 2—甲基氨基—4, 6—二硫醇—均三嗪等含有杂环的多硫醇，1, 2—双(巯基乙硫基)苯、1, 3—双(巯基乙硫基)苯、1, 4—双(巯基乙硫基)苯、1, 2, 3—三(巯基甲硫基)苯、1, 2, 4—三(巯基甲硫基)苯、1, 3, 5—三(巯基甲硫基)苯、1, 2, 3—三(巯基乙硫基)苯、1, 2, 4—三(巯基乙硫基)苯、1, 3, 5—三(巯基乙硫基)苯等，以及这些化合物的环烷基化物等除了巯基以外还含有硫原子的芳香族多硫醇化合物，

双(巯基甲基)硫化物、双(巯基乙基)硫化物、双(巯基丙基)硫化物、双(巯基甲硫基)甲烷、双(2—巯基乙硫基)甲烷、双(3—巯基丙硫基)甲烷、1, 2—双(巯基甲硫基)乙烷、1, 2—双(2—巯基乙硫基)乙烷、1, 2—双(3—巯基丙基)乙烷、1, 3—双(2—巯基甲硫基)丙烷、1, 3—双(2—巯基乙硫基)丙烷、1, 2, 3—三(巯基甲硫基)丙烷、1, 2, 3—三(2—巯基乙硫基)丙烷、1, 2, 3—三(3—巯基丙硫基)丙烷、1, 2—双[(2—巯基乙基)硫基]—3—巯基丙烷、4, 8—二巯基甲基—1, 11—巯基—3, 6, 9—三硫杂十一烷、4, 7—二巯基甲基—1, 11—巯基—3, 6, 9—三硫杂十一烷、5, 7—二巯基甲基—1, 11—巯基—3, 6, 9—三硫杂十一烷、四(巯基甲硫基甲基)甲烷、四(2—巯基乙硫基甲基)甲烷、四(3—巯基丙硫基甲基)甲烷、1, 1, 2, 2—四(巯基甲硫基)乙烷、1, 1, 3, 3—四(巯基甲硫基)丙烷、双(2, 3—二巯基丙基)硫化物、双(1, 3—二巯基丙基)硫化物、2, 5—二巯基—1, 4—二噻烷、2, 5—二巯基甲基—1, 4—二噻烷、2, 5—二巯基甲基—2, 5—二甲基—1, 4—二噻烷、4, 6—双(巯基甲硫基)—1, 3—二噻烷、双(巯基甲基)二硫化物、双(巯基乙基)二硫化物、双(巯基丙基)二硫化物等，以及这些化合物的硫代二醇酸以及巯基丙酸的酯，羟甲基硫化物双(2—巯基乙酸酯)、羟甲基硫化物双(3—巯基丙酸酯)、羟乙基硫化物双(2—巯基乙酸酯)、羟乙基硫化物双(3—巯基丙酸酯)、羟丙基硫化物双(2—巯基乙酸酯)、羟丙基硫化物双(3—巯

基丙酸酯)、羟甲基二硫化物双(2—巯基乙酸酯)、羟甲基二硫化物双(3—巯基丙酸酯)、羟乙基二硫化物双(2—巯基乙酸酯)、羟乙基二硫化物双(3—巯基丙酸酯)、羟丙基二硫化物双(2—巯基乙酸酯)、羟丙基二硫化物双(3—巯基丙酸酯)、2—巯基乙醚双(2—巯基乙酸酯)、2—巯基乙醚双(3—巯基丙酸酯)、1, 4—二噻烷—2, 5—二醇双(2—巯基乙酸酯)、
 5 1, 4—二噻烷—2, 5—二醇双(3—巯基丙酸酯)、硫代二乙醇酸双(2—巯基乙酯)、硫代二丙酸双(2—巯基乙酯)、4, 4—硫代二丁酸双(2—巯基乙酯)、二硫代二乙醇酸双(2—巯基乙酯)、二硫代二丙酸双(2—巯基乙酯)、4, 4—二硫代二丁酸双(2—巯基乙酯)、硫代二乙醇酸双(2, 3
 10 一二巯基丙酯)、硫代二丙酸双(2, 3一二巯基丙酯)、二硫代乙醇酸双(2, 3一二巯基丙酯)、二硫代二丙酸双(2, 3一二巯基丙酯)等除了巯基以外还含有硫原子的脂肪族多硫醇化合物，

3, 4—噻吩二硫醇、2, 5—二巯基—1, 3, 4—噻二唑、试铋剂(bismuthiol)等除了巯基以外还含有硫原子的杂环化合物，

另外，作为具有羟基的巯基化合物，可以举例为，例如2—巯基乙醇、3—巯基—1, 2—丙二醇、甘油二(巯基乙酸酯)、1—羟基—4—巯基环己烷、2, 4—二巯基苯酚、2—巯基氢醌、4—巯基苯酚、1, 3—二巯基—2—丙醇、2, 3—二巯基—1—丙醇、1, 2—二巯基—1, 3—丁二醇、季戊四醇三(3—巯基丙酸酯)、季戊四醇单(3—巯基丙酸酯)、季戊四醇双(3—巯基丙酸酯)、季戊四醇三(硫代乙醇酸酯)、二季戊四醇五(3—巯基丙酸酯)、羟甲基—三(巯基乙硫基甲基)甲烷、1—羟基乙硫基—3—巯基乙硫基苯等，但是并不限于例示化合物。还有，也可以使用这些多硫醇化合物的氯取代物、溴取代物等卤素取代物。这些既可以分别单独使用，也可以混合二种以上使用。在这些硫醇化合物中，如果考虑所得树脂的折射率，则优选多硫化物类的多硫醇化合物。更优选只由碳、氢、硫原子构成的多硫醇化合物。如果考虑到所得树脂的耐热性，则两个官能团以上化合物优选于单官能团化合物。更优选四个官能团以上化合物。作为该优选的化合物的具体例子，可以举例为双(巯基甲基)硫化物、1, 1, 2, 2—四(巯基甲硫基)乙烷、1, 1, 3, 3—四(巯基甲硫基)丙烷、4, 8—二巯基甲基—1, 11—巯基—3, 6, 9—三硫杂十一烷、4, 7—二巯基甲基—1,
 20
 25
 30

11—巯基—3, 6, 9—三硫杂十一烷、5, 7—二巯基甲基—1, 11—巯基—3, 6, 9—三硫杂十一烷。

作为可用作本发明中的树脂改性剂的包括酚化合物类的羟基化合物类的具体例子，可举出单官能团以上的一元醇或者多元醇，也包括酚性羟基。也包括分子内含有硫原子的化合物。作为具体的单官能团化合物，可以举例为甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、仲丁醇、叔丁醇、戊醇、异戊醇、己醇、庚醇、辛醇、壬醇、癸醇、十二烷醇、十六烷醇、异十三烷醇、硬脂醇、2—乙基—1—己醇、烯丙醇、甲氧基乙醇、乙氧基乙醇、苯氧基乙醇、环丙醇、环丁醇、环戊醇、环己醇、环辛醇、苄醇、苯乙醇、甲基环己醇、糠醇、四氢糠醇、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯等脂肪族单官能团醇化合物，

苯酚、甲酚、乙基苯酚、甲氧基苯酚、乙氧基苯酚、甲氧基乙基苯酚、异丙苯基苯酚、苯氧基苯酚、叔丁基苯酚、萘酚等芳香族单官能团酚化合物，

作为两个官能团以上的多元醇化合物，除了乙二醇、二甘醇、丙二醇、二丙二醇、丁二醇、新戊二醇、甘油、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、丁三醇、1, 2—甲基昔、季戊四醇、二季戊四醇、三季戊四醇、山梨糖醇、赤藓醇、苏糖醇、甘露醇、核糖醇、阿糖醇、木糖醇、阿洛糖醇、dorsitol、乙二醇、肌醇、己三醇、三丙三醇、三甘醇、聚乙二醇、三(2—羟乙基)三聚异氰酸酯、环丁二醇、环戊二醇、环己二醇、环庚二醇、环辛二醇、环己二甲醇、羟丙基环己醇、二环[4, 3, 0]—壬二醇、二环己二醇、三环[5, 3, 1, 1]十一烷二醇、二环[4, 3, 0]—壬二甲醇、二环己二醇、三环[5, 3, 1, 1]十一烷二乙醇、螺[3, 4]辛二醇、丁基环己二醇、1, 1—二环亚己基二醇、环己三醇、麦芽糖醇、乳糖醇、二羟基萘、三羟基萘、四羟基萘、二羟基苯、苯三醇、联苯四醇、三羟基菲、双酚 A、双酚 F、苯二甲基乙二醇、双(2—羟基乙氧基)苯、双酚 A—双(2—羟基乙醚)、四溴双酚 A、四溴双酚 A—双(2—羟基乙醚)、二溴新戊二醇等多元醇以外，还可举出草酸、谷氨酸、己二酸、乙酸、丙酸、酞酸、异酞酸、水杨酸、均苯四酸、3—溴丙酸、2—溴乙醇酸、二羧基环己烷、丁烷四羧酸、溴酞酸等有机多元酸和上述多元醇的缩合反应生成物、上述多元醇和环氧乙烷

或环氧丙烷等烯化氧等的加成反应生成物等，但是并不限于例示化合物。另外，也可以使用这些化合物的氯取代物、溴取代物等卤素取代物。

另外，作为含有硫原子的一元醇或者多元醇化合物，可以举例为，例如双[4—(羟基乙氧基)苯基]硫化物、双[4—(2—羟基丙氧基)苯基]硫化物、双[4—(2, 3—二羟基丙氧基)苯基]硫化物、双[4—(4—羟基环己氧基)苯基]硫化物、双[2—甲基—4—(羟基乙氧基)—6—丁基苯基]硫化物和这些化合物和相对于每个羟基平均为3分子以下的环氧乙烷或/和环氧丙烷的加成化合物，双(2—羟乙基)硫化物、1, 2—双(2—羟乙基巯基)乙烷、双(2—羟乙基)二硫化物、1, 4—二噁烷—2, 5—二醇、双(2, 3—二羟丙基)硫化物、四(4—羟基—2—硫杂丁基)甲烷、双(4—羟基苯基)砜(双酚S)、四溴双酚S、四甲基双酚S、4, 4—硫代双(6—叔丁基—3—甲基苯酚)、1, 3—双(2—羟乙基硫乙基)环己烷等，但是并不限于例示化合物。另外，也可以使用这些化合物的氯取代物、溴取代物等卤素取代物。

作为可用作本发明的树脂改性剂的异(硫)氰酸酯化合物类的具体例子，可以举例为异氰酸甲酯、异氰酸乙酯、异氰酸正丙酯、异氰酸异丙酯、异氰酸正丁酯、异氰酸仲丁酯、异氰酸叔丁酯、异氰酸戊酯、异氰酸己酯、异氰酸庚酯、异氰酸辛酯、异氰酸癸酯、异氰酸月桂基酯、异氰酸十四烷基酯、异氰酸十八烷基酯、3—戊基异氰酸酯、2—乙基己基异氰酸酯、2, 3—二甲基环己基异氰酸酯、2—甲氧基苯基异氰酸酯、4—甲氧基苯基异氰酸酯、 α —甲基苄基异氰酸酯、苯乙基异氰酸酯、苯基异氰酸酯、邻一、间一或者对—甲苯基异氰酸酯、环己基异氰酸酯、苄基异氰酸酯、异氰酸酯甲基二环庚烷等单官能团异氰酸酯化合物，

己撑二异氰酸酯、2, 2—二甲基戊烷二异氰酸酯、2, 2, 4—三甲基己烷二异氰酸酯、丁烯二异氰酸酯、1, 3—丁二烯—1, 4—二异氰酸酯、2, 4, 4—三甲基己撑二异氰酸酯、1, 6, 11—十一烷三异氰酸酯、1, 3, 6—己撑三异氰酸酯、1, 8—二异氰酸根合—4—异氰酸根合甲基辛烷、双(异氰酸根合乙基)碳酸酯、双(异氰酸根合乙基)醚、赖氨酸二异氰酸根合甲酯、赖氨酸三异氰酸酯、苯二甲基二异氰酸酯、双(异氰酸根合乙基)苯、双(异氰酸根合丙基)苯、 α , α , α' , α' —四甲基苯二甲基

二异氰酸酯、双(异氰酸根合丁基)苯、双(异氰酸根合甲基)萘、双(异氰酸根合甲基)二苯基醚、双(异氰酸根合乙基)酞酸酯、2, 4, 6-三甲苯撑三异氰酸酯、2, 6-二(异氰酸根合甲基)呋喃等脂肪族聚异氰酸酯化合物,

5 异佛尔酮二异氰酸酯、双(异氰酸根合甲基)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, 2-二甲基二环己基甲烷二异氰酸酯、2, 5-双(异氰酸根合甲基)二环-[2, 2, 1]-庚烷、2, 6-双(异氰酸根合甲基)二环-[2, 2, 1]-庚烷、3, 8-双(异氰酸根合甲基)三环癸烷、3, 9-双(异氰酸根合甲基)三环癸烷、4, 8-双(异氰酸根合甲基)三环癸烷、4, 9-双(异氰酸根合甲基)三环癸烷等脂环族聚异氰酸酯化合物,

10 苯撑二异氰酸酯、甲代苯撑二异氰酸酯、乙基苯撑二异氰酸酯、异丙基苯撑二异氰酸酯、二甲基苯撑二异氰酸酯、二乙基苯撑二异氰酸酯、二异丙基苯撑二异氰酸酯、三甲基苯三异氰酸酯、苯三异氰酸酯、联苯二异氰酸酯、甲苯胺二异氰酸酯、4, 4-二苯基甲烷二异氰酸酯、3, 3-二甲基二苯基甲烷-4, 4-二异氰酸酯、联苄基-4, 4-二异氰酸酯、双(异氰酸根合苯基)乙烯、3, 3-二甲氧基联苯-4, 4-二异氰酸酯、苯基异氰酸根合乙基异氰酸酯、六氢苯二异氰酸酯、六氢二苯甲烷-4, 4-二异氰酸酯等芳香族聚异氰酸酯化合物,

15 20 双(异氰酸根合甲基)硫化物、双(异氰酸根合乙基)硫化物、双(异氰酸根合丙基)硫化物、双(异氰酸根合己基)硫化物、双(异氰酸根合甲基)砜、双(异氰酸根合甲基)二硫化物、双(异氰酸根合乙基)二硫化物、双(异氰酸根合丙基)二硫化物、双(异氰酸根合甲硫基)甲烷、双(异氰酸根合乙硫基)甲烷、双(异氰酸根合乙硫基)乙烷、双(异氰酸根合甲硫基)乙烷、1, 5-二异氰酸根合-2-异氰酸根合甲基-3-硫杂戊烷等含硫脂肪族异氰酸酯化合物,

25 30 二苯基硫化物-2, 4-二异氰酸酯、二苯基硫化物-4, 4-二异氰酸酯、3, 3-二甲氧基-4, 4-二异氰酸根合二苄基硫醚、双(4-异氰酸根合甲基苯)硫化物、4, 4-甲氧基苯硫代乙二醇-3, 3-二异氰酸酯等芳香族硫化物类异氰酸酯化合物,

二苯基二硫化物-4, 4-二异氰酸酯、2, 2-二甲基二苯基二硫化物-5, 5-二异氰酸酯、3, 3-二甲基二苯基二硫化物-5, 5-二异氰酸酯、3, 3-二甲基二苯基二硫化物-6, 6-二异氰酸酯、4, 4-二甲基二苯基二硫化物-5, 5-二异氰酸酯、3, 3-二甲氧基二苯基二硫化物-4, 4-二异氰酸酯、4, 4-二甲氧基二苯基二硫化物-3, 3-二异氰酸酯等芳香族二硫化物类异氰酸酯化合物，2, 5-二异氰酸根合噻吩、2, 5-双(异氰酸根合甲基)噻吩等含硫杂环化合物，

另外，还可以举例为2, 5-二异氰酸根合四氢噻吩、2, 5-双(异氰酸根合甲基)四氢噻吩、3, 4-双(异氰酸根合甲基)四氢噻吩、2, 5-二异氰酸根合-1, 4-二噻烷、2, 5-双(异氰酸根合甲基)-1, 4-二噻烷、4, 5-二异氰酸根合-1, 3-二硫杂环戊烷、4, 5-双(异氰酸根合甲基)-1, 3-二硫杂环戊烷、4, 5-双(异氰酸根合甲基)-2-甲基-1, 3-二硫杂环戊烷等，但是并不限于例示化合物。另外，也可以使用这些化合物的氯取代物、溴取代物等卤素取代物，烷基取代物，烷氨基取代物，硝基取代物和与多元醇的预聚物型改性物，碳化二亚胺改性物，脲改性物，缩二脲改性物，二聚物化或者三聚物化反应产物等。

此外，作为异硫氰酸酯化合物的具体例子，可以举例为异硫氰酸甲酯、异硫氰酸乙酯、异硫氰酸正丙酯、异硫氰酸异丙酯、异硫氰酸正丁酯、异硫氰酸仲丁酯、异硫氰酸叔丁酯、异硫氰酸戊酯、异硫氰酸己酯、异硫氰酸庚酯、异硫氰酸辛酯、异硫氰酸癸酯、异硫氰酸月桂基酯、异硫氰酸十四烷基酯、异硫氰酸十八烷基酯、3-戊基异硫氰酸酯、2-乙基己基异硫氰酸酯、2, 3-二甲基环己基异硫氰酸酯、2-甲氧基苯基异硫氰酸酯、4-甲氧基苯基异硫氰酸酯、 α -甲基苄基异硫氰酸酯、苯乙基异硫氰酸酯、苯基异硫氰酸酯、邻一、间一或者对-甲苯基异硫氰酸酯、环己基异硫氰酸酯、苄基异硫氰酸酯、异硫氰酸酯甲基二环庚烷等单官能团异硫氰酸酯化合物，

1, 6-二硫代异氰酸根合己烷、对苯撑异亚丙基二异硫氰酸酯等脂肪族聚异硫氰酸酯化合物，环己烷二异硫氰酸酯、二硫代异氰酸根合甲基二环庚烷等脂环族聚异硫氰酸酯化合物，

30 1, 2-二硫代异氰酸根合苯、1, 3-二硫代异氰酸根合苯、1, 4-二

硫代异氰酸根合苯、2, 4—二硫代异氰酸根合甲苯、2, 5—二硫代异氰酸根合一间一二甲苯、4, 4—二硫代异氰酸根合—1, 1—联苯、1, 1—亚甲基双(4—硫代异氰酸根合苯)、1, 1—亚甲基双(4—硫代异氰酸根合—2—甲基苯)、1, 1—亚甲基双(4—硫代异氰酸根合—3—甲基苯)、1, 1—
5 (1, 2—乙烷二基) 双(硫代异氰酸根合苯)、4, 4—二硫代异氰酸根合二苯甲酮、4, 4—二硫代异氰酸根合—3, 3—二甲基二苯甲酮、二苯基醚—4, 4—二异硫氰酸酯、二苯基胺—4, 4—二异硫氰酸酯等芳香族异硫氰酸酯化合物，还可以举例为1, 3—苯二羰基二异硫氰酸酯、1, 4—苯二羰基二异硫氰酸酯、(2, 2—吡啶)—4, 4—二羰基二异硫氰酸酯等羰基二异硫氰酸酯化合物等，但是并不限于例示化合物。
10

另外，作为除了异硫氰酸酯基之外还含有一个以上硫原子的异硫氰酸酯化合物的具体例子，可以举例为硫代双(3—硫代异氰酸根合丙烷)、硫代双(2—硫代异氰酸根合乙烷)、二硫代双(2—硫代异氰酸根合乙烷)等含硫脂肪族异硫氰酸酯化合物，1—硫代异氰酸根合—4—[(2—硫代异
15 氰酸根合) 磺酰基]苯、硫代双(4—硫代异氰酸根合苯)、磺酰基双(4—硫代异氰酸根合苯)、二硫代双(4—硫代异氰酸根合苯)等含硫芳香族异硫氰酸酯化合物，2, 5—二硫代异氰酸根合噻吩、2, 5—二硫代异氰酸根合—1, 4—二噻烷等含硫杂环化合物等，但是并不限于例示化合物。另外，
20 也可以使用这些化合物的氯取代物、溴取代物等卤素取代物，烷基取代物，烷氧基取代物，硝基取代物或与多元醇的预聚物型改性物，碳化二亚胺改性物，脲改性物，缩二脲改性物，二聚物化或者三聚物化反应产物等。

此外，还可以列举具有异氰酸酯基的异硫氰酸酯化合物。具体为1—异氰酸根合—6—硫代异氰酸根合己烷、1—异氰酸根合—4—硫代异氰酸根合环己烷等脂肪族、脂环族化合物，1—异氰酸根合—4—硫代异氰酸根合苯、4—甲基—3—异氰酸根合—1—硫代异氰酸根合苯等芳香族化合物，
25 2—异氰酸根合—4, 6—二硫代异氰酸根合—1, 3, 5—三嗪等杂环化合物，还有4—异氰酸根合—4’—硫代异氰酸根合二苯基硫化物、2—异氰酸根合—2’—硫代异氰酸根合二乙基硫化物等除了异硫氰酸酯基之外还含有硫原子的化合物等，但是并不限于例示化合物。另外，也可以使用这些化合物的氯取代物、溴取代物等卤素取代物，烷基取代物，烷氧基取代物，硝基
30

取代物或与多元醇的预聚物型改性物，碳化二亚胺改性物，脲改性物，缩二脲改性物，二聚物化或者三聚物化反应产物等。

作为可用作本发明的树脂改性剂的巯基有机酸化合物的优选的具体例子，可以举例为硫代乙醇酸、3—巯基丙酸、硫代乙酸、硫代乳酸、硫代苹果酸、硫代水杨酸等，但是并不仅限于例示化合物。另外，上述巯基有机酸化合物既可以单独使用，也可以混合二种以上使用。

作为有机酸及其酸酐的优选的例子，可以举例为甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、安息香酸、对甲苯磺酸、甲磺酸等烃类有机酸及其卤素、硝基、氰基化物等单官能团有机酸，和三氟乙酸酐、氯乙酸酐、二氯乙酸酐、三氯乙酸酐、酞酸酐、六氢酞酸酐、甲基六氢化酞酸酐、甲基四氢化酞酸酐、甲基降冰片烯酸酐、甲基降冰片烷酸酐、马来酸酐、偏苯三酸酐、均苯四酸酐等酸酐，酞酸、琥珀酸等双官能团有机酸，硫代二乙醇酸、硫代二丙酸、二硫代二丙酸等含硫有机酸等，但是并不仅限于例示化合物。

作为烯烃类的优选的具体例子，可以举例为丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸苄酯、丙烯酸丁氧基乙酯、甲基丙烯酸丁氧基甲酯、丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸环己酯、丙烯酸 2—羟乙酯、甲基丙烯酸 2—羟甲酯、丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸苯氧基乙酯、甲基丙烯酸苯氧基乙酯、甲基丙烯酸苯基酯、二丙烯酸乙二醇酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、二丙烯酸二甘醇酯、二甲基丙烯酸二甘醇酯、二丙烯酸三甘醇酯、二甲基丙烯酸三甘醇酯、二丙烯酸四甘醇酯、二甲基丙烯酸四甘醇酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、二丙烯酸新戊二醇酯、二甲基丙烯酸新戊二醇酯、乙二醇双缩水甘油基丙烯酸酯、乙二醇双缩水甘油基甲基丙烯酸酯、双酚 A 二丙烯酸酯、双酚 A 二甲基丙烯酸酯、2, 2—双(4—丙烯氧基乙氧基苯基)丙烷、2, 2—双(4—甲基丙烯氧基乙氧基苯基)丙烷、2, 2—双(4—甲基丙烯氧基二乙氧基苯基)丙烷、双酚 F 二丙烯酸酯、双酚 F 二甲基丙烯酸酯、1, 1—双(4—丙烯氧基乙氧基苯基)甲烷、1, 1—双(4—甲基丙烯氧基乙氧基苯基)甲烷、1, 1—双(4—丙烯氧基二乙氧基苯基)甲烷、二羟甲基三环癸烷二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、二丙烯

酸甘油酯、二甲基丙烯酸甘油酯、三丙烯酸季戊四醇酯、四丙烯酸季戊四醇酯、四甲基丙烯酸季戊四醇酯、甲硫基丙烯酸酯、甲硫基甲基丙烯酸酯、苯硫基丙烯酸酯、苄硫基甲基丙烯酸酯、苯二甲基二硫醇二丙烯酸酯、苯二甲基二硫醇二甲基丙烯酸酯、巯基乙基硫化物二丙烯酸酯、巯基乙基硫化物二甲基丙烯酸酯等（甲基）丙烯酸酯化合物，

10 烯丙基缩水甘油醚、酞酸二烯丙酯、对酞酸二烯丙酯、间酞酸二烯丙酯、碳酸二烯丙酯、二甘醇双烯丙基碳酸酯等烯丙基化合物，苯乙烯、氯苯乙烯、甲基苯乙烯、溴苯乙烯、二溴苯乙烯、二乙烯基苯、3, 9—二乙烯基螺二（间一二噁烷）、二乙烯基硫化物、二乙烯基二硫化物等乙烯基化合物，二异丙烯基苯等，但是并不仅限于例示化合物。

另外，上述多种树脂改性剂都既可以单独使用一种，也可以混合二种以上使用。树脂改性剂的添加量随构成聚合性组合物的化合物的结构而不同，不能一概而论，但是通常相对于聚合性组合物可以添加 0.001wt%—50 wt%。优选添加量为 0.005wt%—25 wt%。更优选 0.01wt%—15 wt%。

15 含有具有用本发明式（1）表示的结构的含硫环状化合物的聚合性组合物，通常可以使用使公知的含硫环状化合物聚合时的方法完成固化，而且用于获得固化树脂的固化催化剂等的种类和量、单体的种类和比例随构成聚合性组合物的化合物结构而不同，不能一概而论，但是对于固化催化剂的种类来说，通常使用本发明的树脂改性剂以外的胺类、膦类、有机酸及其盐、酯、酸酐类、无机酸、季铵盐类、季𬭸盐类、三级锍盐类、二级碘鎓盐类、路易斯酸类、自由基聚合催化剂类、阳离子聚合催化剂类等。

20 作为固化催化剂的具体例子，可以举例为三乙胺、三正丁胺、三正己胺、N,N—二异丙基乙胺、三乙二胺、三苯胺、N,N—二甲基乙醇胺、N,N—二乙基乙醇胺、N,N—二丁基乙醇胺、三乙醇胺、N—乙基二乙醇胺、N,N—二甲基苄胺、N,N—二乙基苄胺、三苄胺、N—甲基二苄胺、N,N—二甲基环己胺、N,N—二乙基环己胺、N,N—二甲基丁胺、N—甲基二环己胺、N—甲基吗啉、N—异丙基吗啉、吡啶、喹啉、N,N—二甲基苯胺、N,N—二乙基苯胺、 α —、 β —、或者 γ —甲基吡啶、2, 2’—联吡啶、1, 4—二甲基哌嗪、双氰胺、四甲基乙二胺、己撑四胺、1, 8—二氮杂二环（5, 4, 0）—7—十一碳烯、2, 4, 6—三（N,N—二甲基氨基甲基）苯酚

等脂肪族以及芳香族叔胺类，

三甲基膦、三乙基膦、三正丙基膦、三异丙基膦、三正丁基膦、三苯基膦、三苄基膦、1, 2一双(二苯基膦基)乙烷、1, 2一双(二甲基膦基)乙烷等膦类，

5 三氟乙酸、三氯乙酸、三氟乙酸酐、三氟乙酸乙酯、三氟乙酸钠、三
卤乙酸及其酯、酸酐、盐、对甲苯磺酸、甲磺酸、三氟甲磺酸、三氟甲磺
酸酐、三氟甲磺酸乙酯、三氟甲磺酸钠等三卤甲磺酸及其酯、酸酐、盐，
盐酸、硫酸、硝酸等无机酸，

四甲基氯化铵、四丁基氯化铵、四丁基溴化铵等季铵盐，四甲基氯化
10 铛、四丁基氯化𬭸、四丁基溴化𬭸等季𬭸盐，三甲基溴化锍、三丁基溴化
锍等叔锍盐，二苯基溴化碘鎓等二级碘鎓盐，二甲基二氯化锡、二丁基二
氯化锡、二丁基二月桂酸锡、二丁基二乙酸锡、四氯化锡、二丁基氧化锡、
二乙酰氧基四丁基二锡氧烷、氯化锌、乙酰丙酮锌、氯化铝、氟化铝、三
15 苯基铝、乙酰丙酮铝、异丙氧化铝、四氯化钛及其配位化合物、四碘化钛、
二氯二异丙氧化钛、异丙氧化钛等钛类醇盐，乙酸钙、三氟化硼、三氟化
硼二乙醚配位化合物、三氟化硼哌啶配位化合物、三氟化硼乙胺配位化合
物、三氟化硼乙酸配位化合物、三氟化硼磷酸配位化合物、三氟化硼叔丁
20 基甲基醚配位化合物、三氟化硼二丁醚配位化合物、三氟化硼 THF 配位
化合物、三氟化硼甲基硫化物配位化合物、三氟化硼苯酚配位化合物等三
氟化硼的各种配位化合物以及三氯化硼的各种配位化合物等三卤化硼化
合物及其配位化合物等路易斯酸，

2, 2'-偶氮双(2-环丙基丙腈)、2, 2'-偶氮双(4-甲氧基-2,
4-二甲基戊腈)、2, 2'-偶氮双(2, 4-二甲基戊腈)、叔丁基过氧-2
-乙基己酸酯、正丁基-4, 4'-双(叔丁基过氧)戊酸酯、叔丁基过氧苯
25 甲酸酯等自由基聚合催化剂，

二苯基六氟磷酸碘鎓、二苯基六氟砷酸碘鎓、二苯基六氟锑碘鎓、三
苯基四氟硼酸锍、三苯基六氟磷酸锍、三苯基六氟砷酸锍、(甲苯基异丙
苯基)四(五氟苯基)硼酸碘鎓等阳离子聚合催化剂，但是并不仅限于例
示化合物。

30 上述固化催化剂既可以单独使用，也可以混合两种以上使用，在这些

固化催化剂中，如果将反应性不同的二种以上的物质混合使用，则有时能改善单体的处理性、所得树脂的光学物性、色相、透明性、光学变形（条痕），所以优选。

在上述化合物之中，优选的是二甲基二氯化锡、二丁基二氯化锡、二
5 丁基二月桂酸锡、二丁基二乙酸锡、四氯化锡、二丁基氧化锡、二乙酰氧
基四丁基二锡氧烷等有机锡化合物，三氟乙酸、三氯乙酸、三氟乙酸酐、
三氟乙酸乙酯、三氟乙酸钠、三卤乙酸及其酯、酸酐、盐，对甲苯磺酸、
甲磺酸、三氟甲磺酸、三氟甲磺酸酐、三氟甲磺酸乙酯、三氟甲磺酸钠等
10 三卤甲磺酸及其酯、酸酐、盐，三氟化硼、三氟化硼二乙醚配位化合物、
三氟化硼哌啶配位化合物、三氟化硼乙胺配位化合物、三氟化硼乙酸配位
化合物、三氟化硼磷酸配位化合物、三氟化硼叔丁基甲基醚配位化合物、
三氟化硼二丁醚配位化合物、三氟化硼 THF 配位化合物、三氟化硼甲基
硫化物配位化合物、三氟化硼苯酚配位化合物等三氟化硼的各种配位化合
15 物以及三氯化硼的各种配位化合物等三卤化硼化合物及其配位化合物等
路易斯酸，二苯基六氟磷酸碘鎓、二苯基六氟砷酸碘鎓、二苯基六氟锑碘
鎓、三苯基四氟硼酸锍、三苯基六氟磷酸锍、三苯基六氟砷酸锍、(甲苯
基异丙苯基)四(五氟苯基)硼酸碘鎓等阳离子聚合催化剂，更优选的是
二甲基二氯化锡、三氟甲磺酸及其酯、酸酐、盐以及三氟化硼的各种配位
化合物。

20 固化催化剂的添加量相对于聚合性组合物的总重量为 0.001—10wt
%，优选使用 0.01—5 wt%。更优选 0.005—1 wt%。如果固化催化剂的添
加量在该范围内，则可以制造良好地进行固化的树脂，可保持有效寿命，
而且可以获得所得树脂的透明性、光学物性良好的物质。固化催化剂既可以
以直接添加到本发明的化合物中，也可以使其溶解或者分散于其它化合物
25 之后添加，而有时优选使其溶解或者分散于其它化合物之后添加的方法。
另外，添加固化催化剂时，有时优选在氮气气氛中或者干燥气体气氛中进
行。此外，若要更加突出所得树脂的性能，优选将残留在树脂中的未反应
官能团的量相对于树脂总重量控制在 0.5wt% 以下，更优选为 0.3 wt% 以
下。

30 当将含有具有用本发明式(1)表示的结构的含硫环状化合物的聚合

性组合物固化并成形时，也可以根据目的与公知的成形法相同地添加上述以外的稳定剂、树脂改性剂、扩链剂、交联剂、以 HALS 类为代表的光稳定剂、以苯并三唑为代表的紫外线吸收剂、以受阻酚类为代表的抗氧化剂，着色抑制剂、以蒽醌类分散染料为代表的染料、填充剂、以硅酮类为代表的外部脱模剂或者酸性磷酸酯、以季铵盐为代表的内部脱模剂、密合性改善剂等各种物质。上述可以添加的各种添加剂的添加量根据各添加剂的种类、结构、效果而不同，不能一概而论，通常相对于聚合性组合物的总重量使用 0.001—10 wt%，优选使用 0.01—5 wt%。对于染料而言，并不在该范围内，优选使用范围为 1ppb—100ppm。如果在这些范围内，则可以制造良好地进行固化的树脂，而且有时可以获得所得树脂的透明性、光学物性良好的物质。

作为获得通过本发明组合物的固化而形成的树脂（例如，塑料透镜）时的具有代表性的聚合方法，可以列举浇铸聚合。即，在用垫圈或者带子等保持的成型模之间，注入本发明的聚合性组合物。如果没有特殊的问题，注入操作最好在通常的气氛中进行，但是有时优选在氮气气氛或者干燥气体氛围下进行。也可以预先用氮气或者干燥气体对模内空气进行置换。在这里，可以根据需要向聚合性组合物中混合固化催化剂和树脂改性剂，或者也可以预先进行脱泡操作等 10kPa 以下的减压处理、过滤器过滤等操作。然后，可以在烘箱中和水中等可加热的装置内进行加热使其固化，并取出树脂。

用于获得通过本发明组合物的固化而形成的树脂的聚合方法、聚合条件等，随所使用的固化催化剂等的种类和量、单体的种类和比例而不同，不能一概而论。

向成型模注入的本发明的聚合性组合物的加热聚合条件，随含有具有用本发明式（1）表示的结构的化合物的聚合性组合物的组成以及结构而不同，不能一概而论，而且树脂改性剂的种类、固化催化剂的种类、成型模的形状等的不同而条件大不相同，所以不能限定，但是聚合温度为约—50～200℃，而优选—20℃～150℃，更优选 0℃～130℃。聚合时间为 0.01—100 小时，优选 0.05—50 小时。更优选 0.1—25 小时。根据需要，也可以将温度条件组合为低温和升温、降温等程序进行聚合。

另外，本发明的组合物也可以通过照射电子束或紫外线等能量线来缩短聚合时间。这时，也可以添加自由基聚合催化剂和阳离子聚合催化剂等固化催化剂等。此外，对于取出的固化树脂来说，也可以根据需要进行退火等处理。就退火条件而言，随构成进行固化的聚合性组合物的化合物的结构、所得树脂的结构等而不同，不能一概而论，但是通常在 30℃～200℃下进行，而优选在 50℃～150℃下进行，更优选在 70℃～130℃下进行。

还有，通过改变浇铸聚合时的成型模，可以把本发明的树脂作成各种形式的成形体，从而可以适用于眼镜透镜、照相机透镜、发光二极管(LED)等要求提供具有高折射率和透明性等特长的树脂的各种用途上。特别适于作为眼镜透镜、照相机透镜等光学材料。

进而，对于使用本发明的光学材料的透镜而言，为了根据需要进行抑制反射、赋予高强度、改善耐擦损性、改善耐药品性、赋予防雾性、或者赋予成形性等改良加工，而可以实施表面研磨、抗静电处理、硬膜处理、防反射涂敷处理、染色处理等物理或者化学处理。

下面，根据实施例对本发明进行具体说明。本发明并不限于以下实施例。还有，在得到的聚合性组合物的热稳定性的试验中，在氮气下于 40℃对聚合性组合物进行保温试验，测量主要成分的纯度变化，然后把一个月后纯度下降 10%以上的规定为稳定性×，把不足 10%的规定为稳定性○。在得到的固化树脂的性能试验中，光学物性、比重、光学变形、耐冲击性试验是根据以下的试验方法进行评价。

• 折射率 (n_e) 阿贝数 (v_e): 使用普耳里奇折射计在 20℃下进行测量。

• 比重: 用阿基米德法在 20℃下进行测量。

• 光学变形: 在高压汞灯下进行目测。

• 耐冲击性试验: 使 16g 重的铁球从高 127cm 的位置落在中心厚度为约 1.0mm 的透镜 (-3D) 上，确认透镜的破损状态。把被破损的透镜规定为×，没有破损的规定为○。

实施例 1

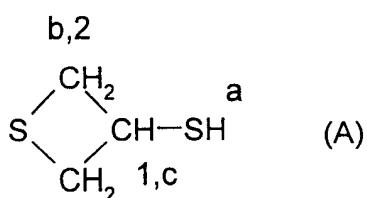
向具有搅拌器和温度计的反应器中添加 190g 硫脲、235g 35% 盐酸水、250g 水并进行搅拌的过程中，滴加 156g 3—硫杂环丁醇，在 30℃下搅拌

24 小时,同时进行陈化。然后,维持在 30℃,同时滴加 24% 氨水 177g,在 30℃下,搅拌 15 小时同时进行陈化。静置后,取出 134g 作为有机层的下层。将取出的下层在减压下进行简单蒸馏,在 106Pa 下,回收 40℃的馏分。得到的馏分是 69g 的 3—巯基硫杂环丁烷(以下称为化合物 A)。

5 以下表示所得化合物 A 的鉴定数据。

表 1

| 元素分析值 | C | H | S |
|--|---|-------|-------|
| | 理论值 | 33.9% | 5.7% |
| 分析值 | 34.2% | 5.1% | 60.7% |
| M S 光谱(E I 法) | M ⁺ = 1 0 6 | | |
| I R 光谱 | 6 4 2 c m ⁻¹ ; 硫化物 2 5 3 9 c m ⁻¹ ; 硫醇 | | |
| ¹ H — N M R 光谱(CDCL ₃) | a; 2.1 ppm(1H) b; 3.4 ppm(4H) c; 4.3 ppm(1H) | | |
| ¹³ C — N M R 光谱(CDCL ₃) | 1; 37.6 ppm 2; 39.3 ppm | | |



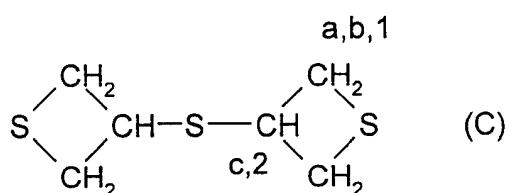
10 实施例 2

向具有搅拌器和温度计的反应器中添加 163g 3—氯硫杂环丁烷(以下称为化合物 B) 和 200g 甲苯并进行搅拌的过程中,于 50℃滴加由 60g 70% 氢硫化钠化合物、60g 水和 62g 49% 苛性钠进行反应而得到的硫化钠水溶液。陈化 2 小时后,用乙酸和氯化钠的水溶液水洗得到的甲苯层,并用硫酸镁使得到的甲苯层脱水后,进行浓缩,结果得到 135g 浓缩残渣。采用以己烷、氯仿为展开溶剂的硅胶柱色谱法精制该残渣后,进行分析,结果得到了 84g 双(3—硫杂环丁烷基)硫化物(以下称为化合物 C)。所得化合物 C 的稳定性是○。

以下表示所得化合物 C 的鉴定数据。

表 2

| 元素分析值 | C | H | S |
|--|--|-------|------|
| | 理论值 | 40.5% | 5.6% |
| MS 光谱 (E I 法) | M ⁺ = 1 7 8 | | |
| IR 光谱 | 6 5 3 c m ⁻¹ | ； 硫化物 | |
| ¹ H - N M R 光谱(CDCL ₃) | a;3.2ppm(4H) b;3.5ppm(4H) c;4.2ppm(2H) | | |
| ¹³ C - N M R 光谱(CDCL ₃) | 1;34.5ppm 2;43.5ppm | | |



5

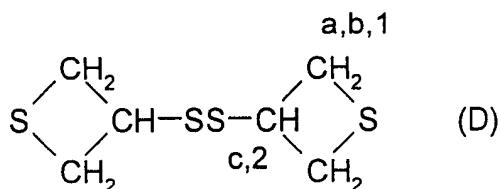
实施例 3

向具有搅拌器和温度计的反应器中添加 159g 化合物 A 和 200g 甲苯并进行搅拌的过程中，在维持 10℃的条件下滴加 890g 的 12.7% 次氯酸钠水溶液。在 10℃陈化 2 小时后，用食盐水水洗得到的甲苯层两次，并用硫酸镁使得到的甲苯层脱水，过滤后浓缩。浓缩残渣量为 148g。采用以己烷、
10 氯仿为展开溶剂的硅胶柱色谱法精制该残渣后，进行分析的结果为双(3-氯杂环丁烷基)二硫化物(以下称为化合物 D)。所得化合物 D 的稳定性是○。

以下表示所得化合物 D 的鉴定数据。

表 3

| 元素分析值 | C | H | S |
|--|--|-------|------|
| | 理论值 | 34.2% | 4.8% |
| MS 光谱 (E I 法) | M ⁺ = 2 1 0 | | |
| IR 光谱 | 6 5 0 c m ⁻¹ | ； 硫化物 | |
| ¹ H - N M R 光谱(CDCL ₃) | a;3.2ppm(4H) b;3.5ppm(4H) c;4.5ppm(2H) | | |
| ¹³ C - N M R 光谱(CDCL ₃) | 1;33.2ppm 2;47.5ppm | | |



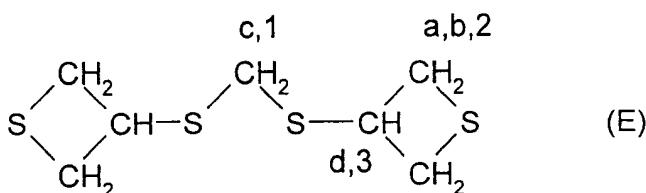
实施例 4

向具有搅拌器和温度计的反应器中添加 159g 化合物 A 并进行搅拌的过程中，在维持 10℃ 的条件下滴加 300g 的 27% 甲醇钠。在 10℃ 下陈化 1 小时后，在将反应器内温度维持在 40℃ 的条件下将其滴加到溶解有 60g 二氯甲烷的 100ml 甲醇中。在 40℃ 下陈化 2 小时后，添加 200ml 甲苯和 400ml 水，进行萃取。将水层废弃后，用食盐水水洗得到的甲苯层两次，并用硫酸镁使得到的甲苯层脱水，过滤后浓缩。浓缩残渣量为 105g。采用以己烷、氯仿为展开溶剂的硅胶柱色谱法精制该残渣后，进行了分析，结果为双（3—硫杂环丁烷基硫基）甲烷（以下称为化合物 E）。所得化合物 E 的稳定性是○。

以下表示所得化合物 E 的鉴定数据。

表 4

| 元素分析值 | C | H | S | |
|--|--|------------------------------|------|-------|
| | 理论值 | 37.5% | 5.4% | 57.1% |
| MS 光谱 (E I 法) | M ⁺ = 224 | | | |
| IR 光谱 | 649 cm ⁻¹ ; 硫化物 725 cm ⁻¹ ; 硫化物 | | | |
| ¹ H-NMR 光谱(CDCl ₃) | a;3.3ppm(4H) c;3.7ppm(2H) | b;3.5ppm(4H) d;4.6ppm(2H) | | |
| ¹³ C-NMR 光谱(CDCl ₃) | 1;33.8ppm 2;34.4ppm 3;42.8ppm | | | |



15

实施例 5

向具有搅拌器和温度计的反应器中添加 159g 化合物 A 并进行搅拌的过程中，一边维持 10℃ 一边滴加 300g 的 27% 甲醇钠。在 10℃ 下陈化 1

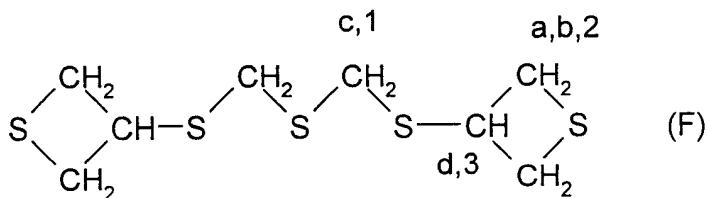
小时后，在将反应器内温度维持在 40℃的条件下将其滴加到溶解有 92g 双(氯甲基)硫化物的 100ml 甲醇中。在 40℃下陈化 2 小时后，添加 200ml 甲苯和 400ml 水，进行萃取。将水层废弃后，用食盐水水洗得到的甲苯层两次，并用硫酸镁使得到的甲苯层脱水，过滤后浓缩。浓缩残渣量为 164g。
 5 通过以环己烷、氯仿为展开溶剂的硅胶柱色谱法精制该残渣后，进行分析，结果为双(3—硫杂环丁烷基硫甲基)硫化物（以下称为化合物 F）。所得化合物 F 的稳定性是○。

以下表示所得化合物 F 的鉴定数据。

表 5

| 元素分析值 | C | H | S |
|--|--|------------------------------|------------|
| | 理论值 | 35.5% | 5.2% |
| | 分析值 | 35.2% | 5.5% 59.3% |
| M S 光谱 (E I 法) | $M^+ = 270$ | | |
| I R 光谱 | 643 cm^{-1} ；硫化物 727 cm^{-1} ；硫化物 | | |
| ¹ H — N M R 光谱(CDCl ₃) | a;3.3ppm(4H) c;3.8ppm(4H) | b;3.5ppm(4H) d;4.6ppm(2H) | |
| ¹³ C — N M R 光谱(CDCl ₃) | 1;33.1ppm 2;34.3ppm 3;42.7ppm | | |

10



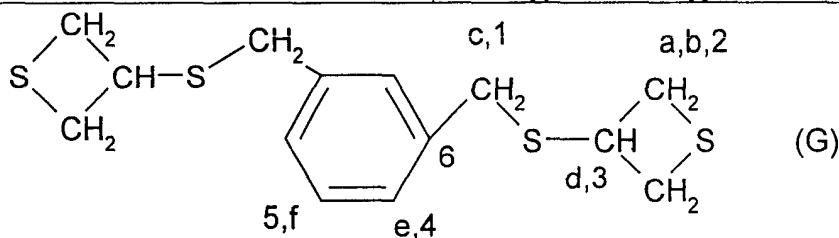
实施例 6

向具有搅拌器和温度计的反应器中添加 159g 化合物 A 并进行搅拌的过程中，一边维持 10℃一边滴加 300g 的 27% 甲醇钠。在 10℃下陈化 1 小时后，在将反应器内温度维持在 40℃的条件下将其滴加到溶解有 123g 间一苯二甲基二氯化物的 100ml 甲醇中。在 40℃下陈化 2 小时后，添加 200ml 甲苯和 400ml 水，进行萃取。将水层废弃后，用食盐水水洗得到的甲苯层两次，并用硫酸镁使得到的甲苯层脱水，过滤后浓缩。浓缩残渣量为 154g。采用以己烷、氯仿为展开溶剂的硅胶柱色谱法精制该残渣后，进行分析，结果为 1, 3—双(3—硫杂环丁烷基硫甲基)苯（以下称为化合物 G）。所得化合物 G 的稳定性是○。

以下表示所得化合物 G 的鉴定数据。

表 6

| 元素分析值 | C | H | S |
|---|--|-------|-------|
| | 理论值 | 53.4% | 5.8% |
| 分析值 | 53.6% | 5.9% | 40.5% |
| M S 光谱 (E I 法) | $M^+ = 314$ | | |
| I R 光谱 | 6 5 2 cm^{-1} ; 硫化物 7 1 1 , 7 9 5 cm^{-1} ; m-苯环 1 6 0 4 cm^{-1} ; 苯环 | | |
| ¹ H - N M R 光谱(CDCl_3) | a;3.1ppm(4H) b;3.4ppm(4H) c;3.7ppm(4H) d;4.3ppm(2H) e;7.2ppm(2H) f;7.3ppm(2H) | | |
| ¹³ C - N M R 光谱(CDCl_3) | 1;34.2ppm 2;35.3ppm 3;42.6ppm 4;127.5ppm 5;128.9ppm 6;138.6ppm | | |



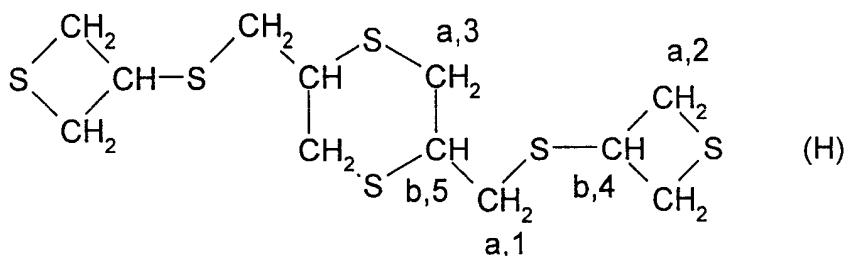
实施例 7

向具有搅拌器和温度计的反应器中添加 159g 化合物 A 并进行搅拌的过程中，一边维持 10℃一边滴加 300g 的 27% 甲醇钠。在 10℃下陈化 1 小时后，在将反应器内温度维持在 40℃的条件下将其滴加到溶解有 152g 的 2, 5-双（氯甲基）-1, 4-二噻烷的 100ml 甲醇中。在 40℃下陈化 2 小时后，添加 200ml 甲苯和 400ml 水，进行萃取。将水层废弃后，用食盐水水洗得到的甲苯层两次，并用硫酸镁使得到的甲苯层脱水，过滤后浓缩。浓缩残渣量为 182g。采用以己烷、氯仿为展开溶剂的硅胶柱色谱法精制该残渣后，进行分析，结果为 2, 5-双（3-硫杂环丁烷基硫甲基）-1, 4-二噻烷（以下称为化合物 H）。所得化合物 H 的稳定性是○。

以下表示所得化合物 H 的鉴定数据。

表 7

| 元素分析值 | C | H | S |
|--|--|-------|------------|
| | 理论值 | 40.4% | 5.6% |
| | 分析值 | 40.1% | 5.5% 54.4% |
| M S 光谱 (E I 法) | $M^+ = 356$ | | |
| I R 光谱 | 645 cm^{-1} ; 硫化物 724 cm^{-1} ; 硫化物 | | |
| ¹ H - N M R 光谱(CDCL ₃) | a;3.3~3.8ppm(16H) b;4.2~4.5ppm(4H) | | |
| ¹³ C - N M R 光谱(CDCL ₃) | 1;33.2ppm 2;34.4ppm 3;35.2ppm 4;41.9ppm 5;42.4ppm | | |



实施例 8

向具有搅拌器和温度计的反应器中添加 159g 化合物 A 和 0.1g 的 49 % 苛性钠并进行搅拌的过程中，一边维持 5℃一边滴加 138g 环氧氯丙烷。在 10℃下陈化 2 小时后，添加 200ml 甲苯，一边维持在 20℃一边滴加 320g 的 25% 苛性钠。在 20℃下陈化 2 小时后，将水层废弃，之后用食盐水水洗得到的甲苯层两次，并用硫酸镁使得到的甲苯层脱水，过滤后浓缩。浓缩残渣量为 238g。浓缩残渣是 3-(2,3-环氧丙硫基) 硫杂环丁烷（以下称为化合物 I）。

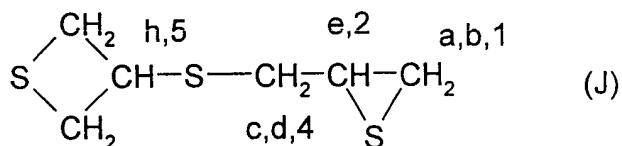
向具有搅拌器和温度计的反应器中添加 80g 硫脲、63g 乙酸、100g 水并进行搅拌的过程中，一边维持 20℃一边滴加 165g 化合物 I。在陈化 3 小时后，添加 100ml 甲苯，一边维持在 15℃一边滴加 72g 的 25% 氨水。在陈化 2 小时后，将水层废弃，之后用食盐水水洗得到的甲苯层两次，并用硫酸镁使得到的甲苯层脱水，过滤后浓缩。采用以己烷、氯仿为展开溶剂的硅胶柱色谱法精制该残渣后，进行分析，结果浓缩残渣为 3-(2,3-环硫丙硫基) 硫杂环丁烷（以下称为化合物 J）。

以下表示所得化合物 J 的鉴定数据。

表 8

| 元素分析值 | C | H | S | |
|--|--|-------|------|-------|
| | 理论值 | 40.5% | 5.6% | 53.9% |
| | 分析值 | 41.6% | 5.2% | 53.2% |
| M S 光谱 (E I 法) | $M^+ = 1\ 7\ 8$ | | | |
| I R 光谱 | $6\ 1\ 6\ cm^{-1}$; 环硫化物 $6\ 5\ 3\ cm^{-1}$; 硫化物 | | | |
| ¹ H - N M R 光谱(CDCL ₃) | a;2.2ppm(1H) b;2.5ppm(1H) c;2.6ppm(1H) d;2.9ppm(1H) e;3.0ppm(1H) f;3.3ppm(2H) g;3.4ppm(2H) h;4.5ppm(1H) | | | |
| ¹³ C - N M R 光谱(CDCL ₃) | 1;25.8ppm 2;34.1ppm 3;34.6ppm 4;37.5ppm 5;43.3ppm | | | |

f,g,3



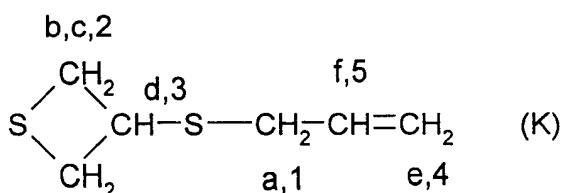
实施例 9

向具有搅拌器和温度计的反应器中添加 159g 化合物 A 和 181g 烯丙基溴、100ml 甲醇并进行搅拌的过程中，一边维持 5℃一边滴加 290g 的 28% 甲醇钠。在 10℃下陈化 2 小时后，添加 500ml 甲苯和 1000ml 水，搅拌后，将水层废弃，之后用食盐水水洗得到的甲苯层两次，并用硫酸镁使得到的甲苯层脱水，过滤后浓缩。浓缩残渣量为 198g。采用以己烷、氯仿为展开溶剂的硅胶柱色谱法精制该残渣后，进行分析，结果为 3-(烯丙基) 硫杂环丁烷（以下称为化合物 K）。化合物 K 的稳定性是○。

以下表示所得化合物 K 的鉴定数据。

表 9

| 元素分析值 | C | H | S | |
|--|--|-------|------|-------|
| | 理论值 | 49.3% | 6.8% | 43.8% |
| | 分析值 | 50.1% | 6.6% | 43.3% |
| M S 光谱 (E I 法) | $M^+ = 1\ 4\ 6$ | | | |
| I R 光谱 | $6\ 5\ 5\ cm^{-1}$; 硫化物 $1\ 6\ 3\ 5\ cm^{-1}$; 烯丙基 $3\ 0\ 7\ 9\ cm^{-1}$; 烯丙基 | | | |
| ¹ H - N M R 光谱(CDCL ₃) | a;3.1ppm(2H) b;3.2ppm(2H) c;3.4ppm(2H) d;4.3ppm(1H) e;5.1ppm(2H) f;5.8ppm(1H) | | | |
| ¹³ C - N M R 光谱(CDCL ₃) | 1;34.3ppm 2;34.6ppm 3;42.3ppm 4;117.1ppm 5;134.5ppm | | | |



实施例 10

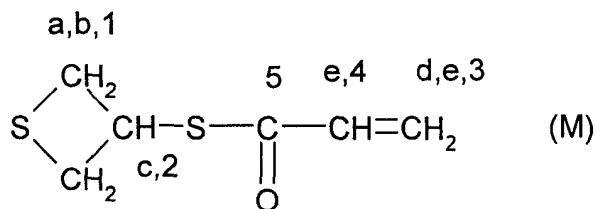
向具有搅拌器和温度计的反应器中添加 159g 化合物 A 和 500ml 甲苯并进行搅拌的过程中，一边维持 35℃一边同时滴加 180g 的 3—氯丙酰氯和 120g 吡啶。在 40℃下陈化 2 小时后，添加 1000ml 水，搅拌之后，将水层废弃。用水清洗所得甲苯层两次，并用硫酸镁使甲苯层脱水。所得甲苯溶液是含有 3—(3—氯丙酰硫基) 硫杂环丁烷（以下称为化合物 L）的溶液。

向具有搅拌器和温度计的反应器中添加化合物 L 的甲苯溶液并进行搅拌的过程中，一边维持 20℃一边滴加 150g 三乙胺。在 25℃下陈化 2 小时后，添加 100ml 甲苯和 500g 水并进行搅拌后，将水层废弃，之后用水水洗甲苯层两次，并用硫酸镁使甲苯层脱水，过滤后浓缩。浓缩残渣量为 210g。采用以己烷、氯仿为展开溶剂的硅胶柱色谱法精制该残渣后，进行分析，结果为 3—(丙烯酰硫基) 硫杂环丁烷（以下称为化合物 M）。

以下表示所得化合物 M 的鉴定数据。

表 10

| 元素分析值 | C H O S |
|--|--|
| | 理论值 45.0% 5.0% 10.0% 40.0% |
| | 分析值 45.6% 4.8% 11.1% 38.5% |
| M S 光谱 (E I 法) | $M^+ = 160$ |
| I R 光谱 | 659 cm^{-1} ；硫化物 1613 cm^{-1} ；丙烯基 1672 cm^{-1} ；硫酯 |
| $^1\text{H}-\text{NMR}$ 光谱(CDCL_3) | a;3.3ppm(2H) b;3.5ppm(2H) c;5.1ppm(1H) d;5.7ppm(1H) e;6.3ppm(2H) |
| $^{13}\text{C}-\text{NMR}$ 光谱(CDCL_3) | 1;33.8ppm 2;39.8ppm 3;127.3ppm 4;134.5ppm 5;188.8ppm |



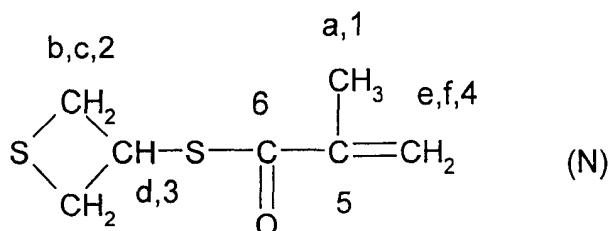
实施例 11

向具有搅拌器和温度计的反应器中添加 159g 化合物 A 和 500ml 甲苯并进行搅拌的过程中，一边维持 10℃一边同时滴加 136g 甲基丙烯酰氯和 5 120g 吡啶。在 10℃下陈化 2 小时后，添加 1000ml 水，搅拌之后，将水层废弃。用水清洗所得甲苯层两次，并用硫酸镁使甲苯层脱水，过滤后，进行浓缩。浓缩残渣量为 232g。采用以己烷、氯仿为展开溶剂的硅胶色谱法精制浓缩残渣，得到 124g 液状物。分析的结果是液状物为 3—(甲基丙烯酰基) 硫杂环丁烷（以下称为化合物 N）。

10 以下表示所得化合物 N 的鉴定数据。

表 11

| 元素分析值 | C H O S |
|--|---|
| | 理论值 48.2% 5.8% 9.2% 36.8% |
| | 分析值 48.6% 5.4% 9.6% 36.4% |
| M S 光谱 (E I 法) | $M^+ = 174$ |
| I R 光谱 | 655 cm^{-1} ；硫化物 1617 cm^{-1} ；丙烯基 1663 cm^{-1} ；硫酯 |
| ¹ H — N M R 光谱(CDCl ₃) | a;1.9ppm(3H) b;3.3ppm(2H) c;3.5ppm(2H) d;5.1ppm(1H) e;5.6ppm(1H) f;6.1ppm(1H) |
| ¹³ C — N M R 光谱(CDCl ₃) | 1;17.8ppm 2;34.1ppm 3;40.0ppm 4;123.8ppm 5;143.2ppm 6;191.9ppm |



实施例 12

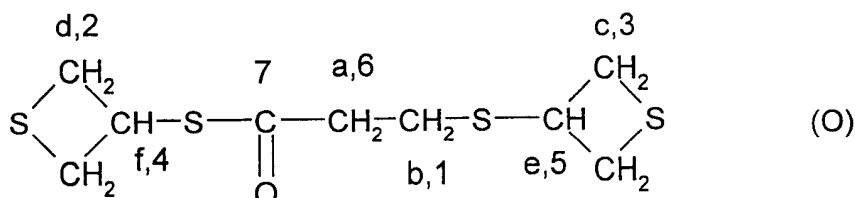
向具有搅拌器和温度计的反应器中添加 106g 化合物 A 和 500ml 甲苯、15 0.5g 三乙胺并进行搅拌的过程中，一边维持 10℃一边滴加 160g 化合物 M。在 10℃下陈化 2 小时后，添加 1000ml 碳酸氢钠水溶液，搅拌之后，将水

层废弃。用水清洗所得甲苯层两次，并用硫酸镁使甲苯层脱水，过滤后，进行浓缩。浓缩残渣量为 220g。采用以己烷、氯仿为展开溶剂的硅胶色谱法精制浓缩残渣，得到 184g 液状物。分析的结果是液状物为 1, 3—双(3—硫杂环丁烷基硫基)丙烷—1—酮(以下称为化合物 O)。化合物 O 的稳定性是○。

以下表示所得化合物 O 的鉴定数据。

表 12

| 元素分析值 | C | H | O | S |
|--|---|------|------|-------|
| 理论值 | 40.6% | 5.3% | 6.0% | 48.1% |
| 分析值 | 40.4% | 5.2% | 6.8% | 47.6% |
| M S 光谱 (E I 法) | $M^+ = 266$ | | | |
| I R 光谱 | 658 cm^{-1} ; 硫化物 1690 cm^{-1} ; 硫酯 | | | |
| ¹ H — N M R 光谱(CDCL ₃) | a;2.8ppm(2H) b;2.8ppm(2H) c;3.2-3.5ppm(4H) d;3.4-3.5ppm(4H) e;4.4ppm(1H) f;5.1ppm(1H) | | | |
| ¹³ C — N M R 光谱(CDCL ₃) | 1;25.7ppm 2;33.8ppm 3;34.3ppm 4;40.0ppm 5;43.2ppm 6;44.0ppm 7;195.8ppm | | | |



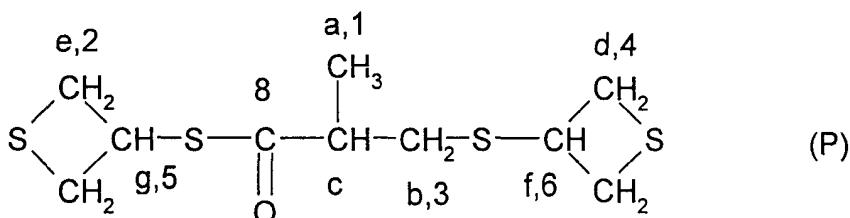
实施例 13

向具有搅拌器和温度计的反应器中添加 106g 化合物 A 和 500ml 甲苯、0.5g 三乙胺并进行搅拌的过程中，一边维持 10℃一边滴加 174g 化合物 N。在 10℃下陈化 2 小时后，添加 1000ml 碳酸氢钠水溶液，搅拌之后，将水层废弃。用水清洗所得甲苯层两次，并用硫酸镁使甲苯层脱水，过滤后，进行浓缩。浓缩残渣量为 224g。采用以己烷、氯仿为展开溶剂的硅胶色谱法精制浓缩残渣，得到 196g 液状物。分析的结果是液状物为 1, 3—双(3—硫杂环丁烷基硫基)—2—甲基丙烷—1—酮(以下称为化合物 P)。化合物 P 的稳定性是○。

以下表示所得化合物 P 的鉴定数据。

表 13

| 元素分析值 | C H O S |
|--|---|
| 理论值 | 42.8% 5.8% 5.7% 45.7% |
| 分析值 | 42.4% 5.6% 5.7% 46.3% |
| M S 光谱 (E I 法) | $M^+ = 280$ |
| I R 光谱 | 6 5 7 cm^{-1} ; 硫化物 1 6 8 6 cm^{-1} ; 硫酯 |
| ¹ H - N M R 光谱(CDCL ₃) | a;1.2ppm(3H) b;2.6-2.9ppm(2H) c;2.7ppm(1H) d;3.2-3.4ppm(4H) e;3.5ppm(4H) f;4.4ppm(1H) g;5.1ppm(1H) |
| ¹³ C - N M R 光谱(CDCL ₃) | 1;17.3ppm 2;33.8ppm 3;34.0ppm 4;34.4ppm 5;40.0ppm 6;43.6ppm 7;48.8ppm 8;200.4ppm |



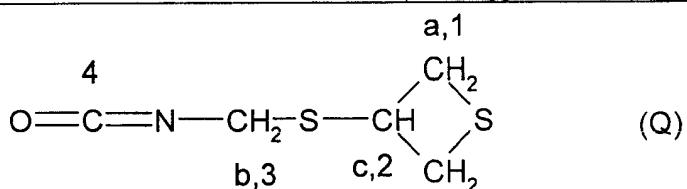
实施例 14

向具有搅拌器和温度计的反应器中添加 106g 化合物 A，之后在 10℃ 下滴加 267g 的 15% 苛性钠水溶液，然后，在 10℃ 下滴加 125g 氯乙酸乙酯。在室温下陈化 1 小时后，静置并使其分液。取出分液后的下层，使其溶解于 500ml 的 MeOH 后，在 10℃ 下滴加 63g 水合肼，之后在 40℃ 下进行陈化。结束陈化后在室温搅拌一夜，通过过滤取出析出的结晶物。干燥所得滤饼，得到 152g 白色结晶。将所得 150g 白色结晶分多次添加到 250g 的 15% 盐酸中后，添加 300ml 甲苯。接着，在 5℃ 下滴加 300g 的 30% 亚硝酸钠水溶液，添加后进行陈化。结束陈化后取出有机层，在 5℃ 下用硫酸镁进行脱水，并将过滤的甲苯溶液滴入 80℃ 的甲苯溶液。结束滴加后将内部温度升温到 110℃ 进行陈化。结束陈化后进行甲苯溶液的浓缩，得到 89g 浓缩残渣。对所得浓缩残渣进行简单蒸馏，在 100Pa 下回收 88℃ 的馏分 72g。对回收的馏分进行了分析，结果为 3-(异氰酸根合甲硫基) 硫杂环丁烷（以下称为化合物 Q）。化合物 Q 的稳定性是○。

以下表示所得化合物 Q 的鉴定数据。

表 14

| 元素分析值 | C H N O S |
|--|--|
| 理论值 | 37.2% 4.4% 8.7% 9.9% 39.8% |
| 分析值 | 37.6% 4.1% 8.9% 9.2% 40.2% |
| M S 光谱 (E I 法) | $M^+ = 1\ 6\ 1$ |
| I R 光谱 | $2\ 2\ 4\ 1\ cm^{-1}$; 异氰酸酯 |
| ¹ H - N M R 光谱(CDCL ₃) | a;3.3-3.5ppm(4H) b;4.3ppm(2H) c;4.6ppm(1H) |
| ¹³ C - N M R 光谱(CDCL ₃) | 1;34.4ppm 2;42.9ppm 3;44.3ppm |



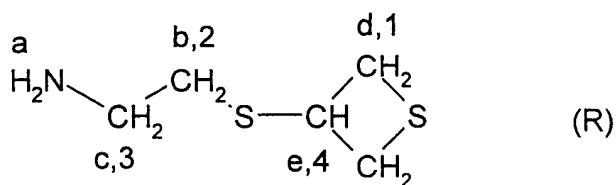
5 实施例 15

向具有搅拌器和温度计的反应器中添加 106g 化合物 A，之后在 10 °C 下滴加 534g 的 15% 苛性钠水溶液，然后，在 10 °C 下滴加使 127g 氯乙胺盐酸盐溶解于 200g 水的水溶液，在 30 °C 下陈化 2 小时。陈化后静置一段时间，之后回收 158g 经分液的下层。接着对回收的下层进行简单蒸馏，10 在 60Pa 下回收 89 °C 的馏分 109g。对回收的馏分进行了分析，结果为 3—(氨基乙硫基) 硫杂环丁烷（以下称为化合物 R）。化合物 R 的稳定性是○。

以下表示所得化合物 R 的鉴定数据。

表 15

| 元素分析值 | C H N S |
|--|--|
| 理论值 | 40.2% 7.4% 9.4% 43.0% |
| 分析值 | 40.6% 7.9% 10.0% 41.5% |
| M S 光谱 (E I 法) | $M^+ = 1\ 4\ 9$ |
| I R 光谱 | $1\ 5\ 9\ 0\ cm^{-1}$; 胺 $3\ 3\ 6\ 1\ cm^{-1}$; 胺 |
| ¹ H - N M R 光谱(CDCL ₃) | a;1.3ppm(2H) b;2.7ppm(2H) c;2.9ppm(2H) d;3.2-3.5ppm(4H) e;4.4ppm(1H) |
| ¹³ C - N M R 光谱(CDCL ₃) | 1;34.6ppm 2;35.2ppm 3;41.7ppm 4;43.0ppm |



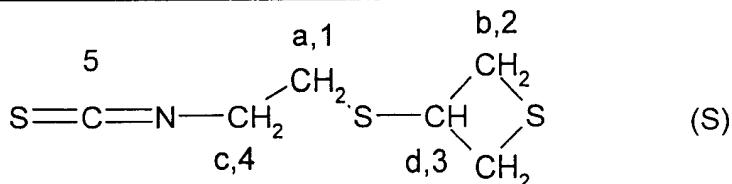
实施例 16

向具有搅拌器和温度计的反应器中添加 75g 化合物 R 和 70g 的 30%
 5 苛性钠水溶液，之后在 40℃下滴加 46g 二硫化碳。滴下后在 70℃下陈化 1
 小时后，添加 200ml 甲苯。然后，在 50℃下滴加 57g 氯甲酸甲酯，滴下后
 陈化 2 小时。然后，将反应液静置，取出有机层。用硫酸镁对取出的有机
 层进行脱水后，进行过滤、浓缩。浓缩残渣量为 92g。对所得浓缩残渣进
 行简单蒸馏，在 130Pa 下回收 155℃的馏分。对回收的馏分进行了分析，
 10 结果为 3—（硫代异氰酸根合乙硫基）硫杂环丁烷（以下称为化合物 S）。
 化合物 S 的稳定性是○。

以下表示所得化合物 S 的鉴定数据。

表 16

| 元素分析值 | C H N S | | |
|---|--|--|--|
| 理论值 | 37.7% 4.7% 7.3% 50.3% | | |
| 分析值 | 36.2% 4.8% 7.6% 51.4% | | |
| MS 光谱 (E I 法) | $M^+ = 191$ | | |
| IR 光谱 | 2183-2082 cm^{-1} ; 异硫氰酸酯 | | |
| ^1H - NMR 光谱(CDCl_3) | a;2.6ppm(2H) b;3.2-3.4ppm(4H) c;3.3ppm(2H) d;4.3ppm(1H) | | |
| ^{13}C - NMR 光谱(CDCl_3) | 1;31.4ppm 2;34.7ppm 3;43.5ppm 4;45.6ppm 5;133.0ppm | | |



15

实施例 17

在室温 20℃下向烧杯中添加 30g 化合物 C 和 0.03g 作为紫外线吸收
 剂的 viosorb583 (共同药品社制)、0.15g 作为催化剂的二甲基二氯化锡，
 20 搅拌 30 分钟，使粉末充分地溶解。将所得混合液过滤后，在 1.3kPa 以下

的减压下充分地进行脱泡。将脱泡的液体注入到用玻璃模和带子成形的模具中，并放入可以设置温度程序的聚合炉内，慢慢升温至 30℃～120℃，聚合 20 小时。冷却至室温附近后，将玻璃模脱模，获得树脂。所得树脂为透明性优良且没有变形的外观良好的无色树脂。

5 测量所得树脂的光学物性以及比重，结果，折射率 $n_e = 1.701$ ， $\nu_e = 36$ ，比重 = 1.41。

实施例 18

在室温 20℃下向烧杯中添加 30g 化合物 D 和 0.03g 作为紫外线吸收剂的 viosorb583（共同药品社制）、0.15g 作为催化剂的二甲基二氯化锡，10 搅拌 30 分钟，使粉末充分地溶解。将所得混合液过滤后，在 1.3kPa 以下的减压下充分地进行脱泡。将脱泡的液体注入到用玻璃模和带子成形的模具中，并放入可以设置温度程序的聚合炉内，慢慢升温至 30℃～120℃，聚合 20 小时。冷却至室温附近后，将玻璃模脱模，获得树脂。所得树脂是透明性优良、没有变形的外观良好的树脂。

15 测量所得树脂的光学物性以及比重，结果，折射率 $n_e = 1.739$ ， $\nu_e = 33$ ，比重 = 1.47。

实施例 19

在室温 20℃下向烧杯中添加 30g 化合物 D 和 0.03g 作为紫外线吸收剂的 viosorb583（共同药品社制）、0.09g 作为催化剂的三氟乙酸，搅拌 30 分钟，使粉末充分地溶解。将所得混合液过滤后，在 1.3kPa 以下的减压下充分地进行脱泡。将脱泡的液体注入到用玻璃模和带子成形的模具中，并放入可以设置温度程序的聚合炉内，慢慢升温至 30℃～120℃，聚合 20 小时。冷却至室温附近后，将玻璃模脱模，获得树脂。所得树脂是透明性优良、没有变形的外观良好的树脂。

25 测量所得树脂的光学物性以及比重，结果，折射率 $n_e = 1.738$ ， $\nu_e = 33$ ，比重 = 1.47。

实施例 20

于室温 20℃下在氮气氛围中向烧杯中添加 30g 化合物 D 和 0.03g 作为紫外线吸收剂的 viosorb583（共同药品社制）、0.15g 作为催化剂的三氟甲磺酸酐，搅拌 30 分钟，使粉末充分地溶解。将所得混合液过滤后，在

1.3kPa 以下的减压下充分地进行脱泡。将脱泡的液体注入到用玻璃模和带子成形的模具中，并放入可以设置温度程序的聚合炉内，慢慢升温至 30 °C～120°C，聚合 20 小时。冷却至室温附近后，将玻璃模脱模，获得树脂。所得树脂是透明性优良、没有变形的外观良好的树脂。

5 测量所得树脂的光学物性以及比重，结果，折射率 $n_e = 1.737$ ， $\nu_e = 33$ ，比重 = 1.47。

实施例 21

于室温 20°C 下在氮气氛围下向烧杯中添加 30g 化合物 D 和 0.03g 作为紫外线吸收剂的 viosorb583（共同药品社制）、0.15g 作为催化剂的三氟甲磺酸乙酯，搅拌 30 分钟，使粉末充分地溶解。将所得混合液过滤后，在 1.3kPa 以下的减压下充分地进行脱泡。将脱泡的液体注入到用玻璃模和带子成形的模具中，并放入可以设置温度程序的聚合炉内，慢慢升温至 30 °C～120°C，聚合 20 小时。冷却至室温附近后，将玻璃模脱模，获得树脂。所得树脂是透明性优良、没有变形的外观良好的树脂。

15 测量所得树脂的光学物性以及比重，结果，折射率 $n_e = 1.737$ ， $\nu_e = 33$ ，比重 = 1.47。

实施例 22

于室温 20°C 下在烧杯中将 30g 化合物 D 和 0.03g 作为紫外线吸收剂的 viosorb583（共同药品社制）搅拌溶解后，在氮气氛围下添加 0.15g 作为催化剂的 $BF_3 \cdot$ 二乙醚配位化合物，充分地搅拌混合。将所得混合液过滤，除去不溶物后，在 1.3kPa 以下的减压下充分地进行脱泡。将脱泡的液体注入到用玻璃模和带子成形的模具中，并放入可以设置温度程序的聚合炉内，慢慢升温至 30°C～120°C，聚合 20 小时。冷却至室温附近后，将玻璃模脱模，获得树脂。所得树脂是透明性优良、没有变形的外观良好的树脂。

25 测量所得树脂的光学物性以及比重，结果，折射率 $n_e = 1.739$ ， $\nu_e = 33$ ，比重 = 1.47。

实施例 23

于室温 20°C 下在烧杯中将 30g 化合物 D 和 0.03g 作为紫外线吸收剂的 viosorb583（共同药品社制）搅拌溶解后，在氮气氛围下添加 0.15g 作

为催化剂的 $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$ 配位化合物，充分地搅拌混合。将所得混合液过滤，除去不溶物后，在 1.3kPa 以下的减压下充分地进行脱泡。将脱泡的液体注入到用玻璃模和带子成形的模具中，并放入可以设置温度程序的聚合炉内，慢慢升温至 30°C～120°C，聚合 20 小时。冷却至室温附近后，将玻璃模脱模，获得树脂。所得树脂是透明性优良、没有变形的外观良好的树脂。

测量所得树脂的光学物性以及比重，结果，折射率 $n_e = 1.739$ ， $v_e = 33$ ，比重 = 1.47。

实施例 24

于室温 20°C 下在烧杯中将 30g 化合物 D 和 0.03g 作为紫外线吸收剂的 viosorb583（共同药品社制）搅拌溶解后，在氮气氛围下添加 0.15g 作为催化剂的 $\text{BF}_3 \cdot$ 叔丁基甲基醚配位化合物，充分地搅拌混合。将所得混合液过滤，除去不溶物后，在 1.3kPa 以下的减压下充分地进行脱泡。将脱泡的液体注入到用玻璃模和带子成形的模具中，并放入可以设置温度程序的聚合炉内，慢慢升温至 30°C～120°C，聚合 20 小时。冷却至室温附近后，将玻璃模脱模，获得树脂。所得树脂是透明性优良、没有变形的外观良好的树脂。

测量所得树脂的光学物性以及比重，结果，折射率 $n_e = 1.739$ ， $v_e = 33$ ，比重 = 1.47。

实施例 25

于室温 20°C 下在烧杯中，在氮气氛围下将 0.15g 作为催化剂的 $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$ 配位化合物与 3g 作为添加剂的 4, 8 或者 4, 7 或者 5, 7—二巯基甲基—1, 11—巯基—3, 6, 9—三硫杂十一烷混合后，在 30g 化合物 D 中将 0.03g 作为紫外线吸收剂的 viosorb583（共同药品社制）搅拌溶解后添加，并充分地搅拌混合。在混合液中没有观察到不溶物，将所得混合液过滤后，在 1.3kPa 以下的减压下充分地进行脱泡。将脱泡的液体注入到用玻璃模和带子成形的模具中，并放入可以设置温度程序的聚合炉内，慢慢升温至 30°C～120°C，聚合 20 小时。冷却至室温附近后，将玻璃模脱模，获得树脂。所得树脂是透明性优良、没有变形的外观良好的树脂。

测量所得树脂的光学物性以及比重，结果，折射率 $n_e = 1.735$ ， $v_e = 33$ ，比重 = 1.47。

实施例 26

于室温 20℃下在烧杯中，在氮气氛围下将 0.15g 催化剂 $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$ 配位化合物与 3g 作为添加剂的 1, 1, 3, 3—四（巯基甲硫基）丙烷混合后，在 30g 化合物 D 中将 0.03g 作为紫外线吸收剂的 viosorb583（共同药品社制）搅拌溶解后添加，并充分地搅拌混合。在混合液中没有观察到不溶物，将所得混合液过滤后，在 1.3kPa 以下的减压下充分地进行脱泡。将脱泡的液体注入到用玻璃模和带子成形的模具中，并放入可以设置温度程序的聚合炉内，慢慢升温至 30℃~120℃，聚合 20 小时。冷却至室温附近后，将玻璃模脱模，获得树脂。所得树脂是透明性优良、没有变形的外观良好的树脂。

测量所得树脂的光学物性以及比重，结果，折射率 $n_e = 1.736$ ， $v_e = 33$ ，比重 = 1.47。

实施例 27

于室温 20℃下在烧杯中将 3g 作为添加剂的 1, 1, 3, 3—四（巯基甲硫基）丙烷和 30g 化合物 D、0.03g 作为紫外线吸收剂的 viosorb583（共同药品社制）搅拌溶解后，在氮气氛围下添加 0.15g 作为固化催化剂的 $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$ 配位化合物后进行混合。在混合液中没有观察到不溶物，将所得混合液过滤后，在 1.3kPa 以下的减压下充分地进行脱泡。将脱泡的液体注入到用玻璃模和带子成形的模具中，并放入可以设置温度程序的聚合炉内，慢慢升温至 30℃~120℃，聚合 20 小时。冷却至室温附近后，将玻璃模脱模，获得树脂。所得树脂是透明性优良、没有变形的外观良好的树脂。

测量所得树脂的光学物性以及比重，结果，折射率 $n_e = 1.736$ ， $v_e = 33$ ，比重 = 1.47。

实施例 28

于室温 20℃下在烧杯中，在氮气氛围下将 0.15g 作为催化剂的 $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$ 配位化合物和 1.5g 作为添加剂的 1, 1, 3, 3—四（巯基甲硫基）丙烷混合后，在 30g 化合物 D 中将 0.03g 作为紫外线吸收剂的 viosorb583（共同药品社制）搅拌溶解后添加，并充分地搅拌混合。在混合液中没有观察到不溶物，将所得混合液过滤后，在 1.3kPa 以下的减压下充分地进行脱泡。将脱泡的液体注入到用玻璃模和带子成形的模具中，并放入可以设

置温度程序的聚合炉内，慢慢升温至 30℃～120℃，聚合 20 小时。冷却至室温附近后，将玻璃模脱模，获得树脂。所得树脂是透明性优良、没有变形的外观良好的树脂。

测量所得树脂的光学物性以及比重，结果，折射率 $n_e = 1.738$ ， $\nu_e = 33$ ，比重 = 1.47。

实施例 29

于室温 20℃下在烧杯中，在氮气氛围下将 0.15g 作为催化剂的 $BF_3 \cdot THF$ 配位化合物与 1.5g 作为添加剂的 1, 1, 3, 3—四（巯基甲硫基）丙烷混合后，在 30g 化合物 E 中将 0.03g 作为紫外线吸收剂的 viosorb583（共同药品社制）搅拌溶解后添加，并充分地搅拌混合。在混合液中没有观察到不溶物，将所得混合液过滤后，在 1.3kPa 以下的减压下充分地进行脱泡。将脱泡的液体注入到用玻璃模和带子成形的模具中，并放入可以设置温度程序的聚合炉内，慢慢升温至 30℃～120℃，聚合 20 小时。冷却至室温附近后，将玻璃模脱模，获得树脂。所得树脂是透明性优良、没有变形的外观良好的树脂。

测量所得树脂的光学物性以及比重，结果，折射率 $n_e = 1.721$ ， $\nu_e = 35$ ，比重 = 1.44。

实施例 30

于室温 20℃下在烧杯中，在氮气氛围下将 0.15g 作为催化剂的 $BF_3 \cdot THF$ 配位化合物与 1.5g 作为添加剂的 1, 1, 3, 3—四（巯基甲硫基）丙烷混合后，在 30g 化合物 F 中将 0.03g 作为紫外线吸收剂的 viosorb583（共同药品社制）搅拌溶解后添加，并充分地搅拌混合。在混合液中没有观察到不溶物，将所得混合液过滤后，在 1.3kPa 以下的减压下充分地进行脱泡。将脱泡的液体注入到用玻璃模和带子成形的模具中，并放入可以设置温度程序的聚合炉内，慢慢升温至 30℃～120℃，聚合 20 小时。冷却至室温附近后，将玻璃模脱模，获得树脂。所得树脂是透明性优良、没有变形的外观良好的树脂。

测量所得树脂的光学物性以及比重，结果，折射率 $n_e = 1.734$ ， $\nu_e = 34$ ，比重 = 1.45。

30 实施例 31

于室温 20℃下在烧杯中，在氮气氛围下将 0.15g 作为催化剂的 $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$ 配位化合物与 1.5g 作为添加剂的 1, 1, 3, 3—四（巯基甲硫基）丙烷混合后，在 30g 化合物 G 中将 0.03g 作为紫外线吸收剂的 viosorb583（共同药品社制）搅拌溶解后添加，并充分地搅拌混合。在混合液中没有
5 观察到不溶物，将所得混合液过滤后，在 1.3kPa 以下的减压下充分地进行脱泡。将脱泡的液体注入到用玻璃模和带子成形的模具中，并放入可以设置温度程序的聚合炉内，慢慢升温至 30℃～120℃，聚合 20 小时。冷却至室温附近后，将玻璃模脱模，获得树脂。所得树脂是透明性优良、没有变形的外观良好的树脂。

10 测量所得树脂的光学物性以及比重，结果，折射率 $n_e = 1.698$ ， $v_e = 30$ ，比重 = 1.39。

实施例 32

于室温 20℃下在烧杯中，在氮气氛围下将 0.15g 作为催化剂的 $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$ 配位化合物与 1.5g 作为添加剂的 1, 1, 3, 3—四（巯基甲硫基）丙烷混合后，在 30g 化合物 H 中将 0.03g 作为紫外线吸收剂的 viosorb583
15 （共同药品社制）搅拌溶解后添加，并充分地搅拌混合。在混合液中没有观察到不溶物，将所得混合液过滤后，在 1.3kPa 以下的减压下充分地进行脱泡。将脱泡的液体注入到用玻璃模和带子成形的模具中，并放入可以设置温度程序的聚合炉内，慢慢升温至 30℃～120℃，聚合 20 小时。冷却至
20 室温附近后，将玻璃模脱模，获得树脂。所得树脂是透明性优良、没有变形的外观良好的树脂。

测量所得树脂的光学物性以及比重，结果，折射率 $n_e = 1.702$ ， $v_e = 35$ ，比重 = 1.41。

实施例 33

于室温 20℃下在烧杯中，在氮气氛围下将 0.15g 作为催化剂的 $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$ 配位化合物与 1.5g 作为添加剂的 1, 1, 3, 3—四（巯基甲硫基）丙烷混合后，在 30g 化合物 J 中将 0.03g 作为紫外线吸收剂的 viosorb583
25 （共同药品社制）搅拌溶解后添加，并充分地搅拌混合。在混合液中没有观察到不溶物，将所得混合液过滤后，在 1.3kPa 以下的减压下充分地进行脱泡。将脱泡的液体注入到用玻璃模和带子成形的模具中，并放入可以设
30

置温度程序的聚合炉内，慢慢升温至 30℃～120℃，聚合 20 小时。冷却至室温附近后，将玻璃模脱模，获得树脂。所得树脂是透明性优良、没有变形的外观良好的树脂。

测量所得树脂的光学物性以及比重，结果，折射率 $n_e = 1.703$ ， $\nu_e = 36$ ，比重 = 1.41。

实施例 34

于室温 20℃下在烧杯中，在氮气氛围下向 30g 化合物 M 中添加 0.15g 作为光聚合引发剂的 2—羟基—2—甲基—1—苯基丙烷—1—酮，充分地搅拌混合。在混合液中没有观察到不溶物，将所得混合液过滤后，在 1.3kPa 以下的减压下充分地进行脱泡。将脱泡的液体注入到用玻璃模和带子成形的模具中，使用金属卤化物灯 (100W/cm) 照射紫外线 300 秒钟进行聚合。聚合后冷却至室温附近，之后将玻璃模脱模，获得树脂。所得树脂是透明性优良、没有变形的外观良好的树脂。

测量所得树脂的光学物性以及比重，结果，折射率 $n_e = 1.661$ ， $\nu_e = 35$ ，比重 = 1.36。

实施例 35

于室温 20℃下在烧杯中，在氮气氛围下向 30g 化合物 N 中添加 0.15g 作为光聚合引发剂的 2—羟基—2—甲基—1—苯基丙烷—1—酮，充分地搅拌混合。在混合液中没有观察到不溶物，将所得混合液过滤后，在 1.3kPa 以下的减压下充分地进行脱泡。将脱泡的液体注入到用玻璃模和带子成形的模具中，使用金属卤化物灯 (100W/cm) 照射紫外线 300 秒钟进行聚合。聚合后冷却至室温附近，之后将玻璃模脱模，获得树脂。所得树脂是透明性优良、没有变形的外观良好的树脂。

测量所得树脂的光学物性以及比重，结果，折射率 $n_e = 1.648$ ， $\nu_e = 36$ ，比重 = 1.34。

实施例 36

于室温 20℃下在烧杯中，在氮气氛围下将 0.15g 作为催化剂的 $BF_3 \cdot THF$ 配位化合物与 1.5g 作为添加剂的 1, 1, 3, 3—四 (巯基甲硫基) 丙烷混合后，在 30g 化合物 O 中将 0.03g 作为紫外线吸收剂的 viosorb583 (共同药品社制) 搅拌溶解后添加，并充分地搅拌混合。在混合液中没有

观察到不溶物，将所得混合液过滤后，在 1.3kPa 以下的减压下充分地进行脱泡。将脱泡的液体注入到用玻璃模和带子成形的模具中，并放入可以设置温度程序的聚合炉内，慢慢升温至 30℃～120℃，聚合 20 小时。冷却至室温附近后，将玻璃模脱模，获得树脂。所得树脂是透明性优良、没有变形的外观良好的树脂。

测量所得树脂的光学物性以及比重，结果，折射率 $n_e = 1.684$ ， $v_e = 36$ ，比重 = 1.38。

实施例 37

于室温 20℃ 下在烧杯中，在氮气氛围下将 0.15g 作为催化剂的 $BF_3 \cdot THF$ 配位化合物与 1.5g 作为添加剂的 1, 1, 3, 3—四（巯基甲硫基）丙烷混合后，在 30g 化合物 P 中将 0.03g 作为紫外线吸收剂的 viosorb583（共同药品社制）搅拌溶解后添加，并充分地搅拌混合。在混合液中没有观察到不溶物，将所得混合液过滤后，在 1.3kPa 以下的减压下充分地进行脱泡。将脱泡的液体注入到用玻璃模和带子成形的模具中，并放入可以设置温度程序的聚合炉内，慢慢升温至 30℃～120℃，聚合 20 小时。冷却至室温附近后，将玻璃模脱模，获得树脂。所得树脂是透明性优良、没有变形的外观良好的树脂。

测量所得树脂的光学物性以及比重，结果，折射率 $n_e = 1.677$ ， $v_e = 37$ ，比重 = 1.35。

实施例 38

在室温 20℃ 下在烧杯中将 16.0g 4, 8 或者 4, 7 或者 5, 7—二巯基甲基—1, 11—巯基—3, 6, 9—三硫杂十一烷、0.015g 作为固化催化剂的二丁基二氯化锡、0.2g $BF_3 \cdot$ 二乙醚配位化合物、0.03g 作为内部脱模剂的 ZelecUN（酸性磷酸酯）、0.03g 作为紫外线吸收剂的 viosorb583（共同药品社制）混合之后，添加 14.0g 化合物 Q，并充分地搅拌混合。将所得混合液过滤，除去不溶物后，在 1.3kPa 以下的减压下充分地进行脱泡。将脱泡的液体注入到用玻璃模和带子成形的模具中，并放入可以设置温度程序的聚合炉内，慢慢升温至 30℃～120℃，聚合 20 小时。冷却至室温附近后，将玻璃模脱模，获得树脂。所得树脂是透明性优良、没有变形的外观良好的树脂。

测量所得树脂的光学物性以及比重，结果，折射率 $n_e = 1.696$ ， $v_e = 35$ ，比重 = 1.43。

实施例 39

于室温 20℃下在烧杯中将 15.8g 1, 1, 3, 3—四（巯基甲硫基）丙烷、0.015g 作为固化催化剂的二丁基二氯化锡、0.2g $BF_3 \cdot$ 二乙醚配位化合物、0.03g 作为内部脱模剂的 ZelecUN（酸性磷酸酯）、0.03g 作为紫外线吸收剂的 viosorb583（共同药品社制）混合之后，添加 14.2g 化合物 Q，并充分地搅拌混合。将所得混合液过滤，除去不溶物后，在 1.3kPa 以下的减压下充分地进行脱泡。将脱泡的液体注入到用玻璃模和带子成形的模具中，并放入可以设置温度程序的聚合炉内，慢慢升温至 30℃～120℃，聚合 20 小时。冷却至室温附近后，将玻璃模脱模，获得树脂。所得树脂是透明性优良、没有变形的外观良好的树脂。

测量所得树脂的光学物性以及比重，结果，折射率 $n_e = 1.726$ ， $v_e = 32$ ，比重 = 1.49。

实施例 40

于室温 20℃下在烧杯中将 14.5g 1, 1, 3, 3—四（巯基甲硫基）丙烷、0.03g 作为固化催化剂的二丁基二氯化锡、0.2g $BF_3 \cdot$ 二乙醚配位化合物、0.03g 作为内部脱模剂的 ZelecUN（酸性磷酸酯）、0.03g 作为紫外线吸收剂的 viosorb583（共同药品社制）混合之后，添加 15.5g 化合物 S，并充分地搅拌混合。将所得混合液过滤，除去不溶物后，在 1.3kPa 以下的减压下充分地进行脱泡。将脱泡的液体注入到用玻璃模和带子成形的模具中，并放入可以设置温度程序的聚合炉内，慢慢升温至 30℃～120℃，聚合 20 小时。冷却至室温附近后，将玻璃模脱模，获得树脂。所得树脂是透明性优良、没有变形的外观良好的树脂。

测量所得树脂的光学物性以及比重，结果，折射率 $n_e = 1.753$ ， $v_e = 26$ ，比重 = 1.52。

实施例 41

对由实施例 23、25、26、38、39 得到的透镜，进行耐冲击性试验。结果均为○。

比较例 1

作为多环硫化物化合物，用特开平 9—110979 中记载的方法合成双(2, 3—环硫丙基) 硫化物（以下称为化合物 T），进行稳定性试验。其结果，稳定性为×。在室温 20℃下向烧杯中添加 30g 化合物 E 和 0.03g 作为紫外线吸收剂的 viosorb583（共同药品社制）、0.15g 作为催化剂的四丁基溴化𬭸，搅拌 30 分钟，将粉末充分地溶解。将所得混合液过滤后，在 1.3kPa 以下的减压下充分地进行脱泡。将脱泡的液体注入到用玻璃模和带子成形的模具中，并放入可以设置温度程序的聚合炉内，慢慢升温至 30℃～120℃，聚合 20 小时。冷却至室温附近后，将玻璃模脱模，获得树脂。所得树脂是透明的树脂。

测量所得树脂的光学物性以及比重，结果，折射率 $n_e = 1.704$ ， $v_e = 36$ ，比重 = 1.41。

对所得透镜进行耐冲击性试验，结果为×，如果与实施例 41 比较，其耐冲击性较差。

15 工业上的可利用性

根据本发明，可以获得高折射率领域中的光学材料、特别是可用于以多环硫化物化合物为原料的树脂代替品的高折射率化的化合物，而且，由于其保存稳定性高，所以操作性非常好。另外，所得树脂除了光学物性高，耐冲击性也高，特别有益于眼镜透镜领域中的高折射率化、薄型化。