



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106164120 B

(45)授权公告日 2018.11.16

(21)申请号 201580019418.X

(22)申请日 2015.04.10

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106164120 A

(43)申请公布日 2016.11.23

(30)优先权数据
2014-082880 2014.04.14 JP
2014-082881 2014.04.14 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.10.12

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2015/061206 2015.04.10

(87)PCT国际申请的公布数据
W02015/159811 JA 2015.10.22

(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 竹村纮平 小西哲哉 青木崇
堀越裕

(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277
代理人 刘新宇 李茂家

(51)Int.Cl.
C08G 18/52(2006.01)
C08G 75/08(2006.01)
G02B 1/04(2006.01)

(56)对比文件
CN 102634024 A, 2012.08.15, 说明书第
[0001]-[0015],[0049]-[0053],[0071]-
[0075],[0104]段.
CN 102634024 A, 2012.08.15, 说明书第
[0001]-[0015],[0049]-[0053],[0071]-
[0075],[0104]段.
CN 102762637 A, 2012.10.31, 说明书第
[0012]-[0013]段.
WO 2013133144 A1, 2013.09.12, 说明书第
[0004]-[0007]段.
CN 103204831 A, 2013.07.17, 权利要求1-
9.

审查员 李蔚慰

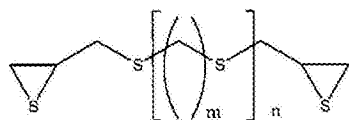
权利要求书2页 说明书13页

(54)发明名称

光学材料用组合物和其制造方法以及由光
学材料用组合物得到的光学材料

(57)摘要

根据本发明,可以提供一种光学材料用组合
物,其特征在于,含有丙酮浊度值为3.0ppm以下
的环硫化合物。进而,根据本发明的优选方案,可
以提供一种光学材料用组合物,其包含:具有下
述(1)式所示的结构且丙酮浊度值为3.0ppm以下
的(a)化合物(环硫化合物)、(b)多异氰酸酯化合
物和(c)多硫醇化合物。(式中,m表示0~4的整
数,n表示0或1的整数。)



(1)

CN 106164120 B

1. 一种光学材料,其是使含有丙酮浊度值为3.0ppm以下的环硫化合物的光学材料用组合物聚合固化而得到的,

所述丙酮浊度值按照JIS K0101,以高岭土标准液为标准使用积分球浊度计进行测定。

2. 根据权利要求1所述的光学材料,其中,所述光学材料用组合物还含有硫。

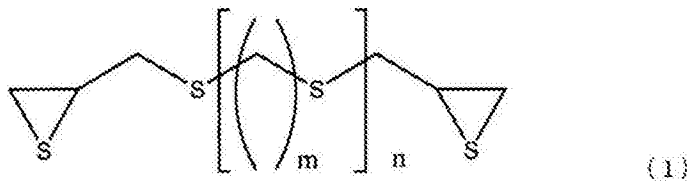
3. 根据权利要求2所述的光学材料,其中,所述环硫化合物与所述硫进行了预聚合。

4. 根据权利要求2或3所述的光学材料,其中,所述硫的10%以上与环硫化合物进行了预聚合。

5. 根据权利要求2或3所述的光学材料,其中,所述光学材料用组合物还含有多硫醇化合物。

6. 根据权利要求1至3中任一项所述的光学材料,其中,所述光学材料用组合物进行了脱气处理。

7. 根据权利要求1所述的光学材料,其中,所述环硫化合物为具有下述(1)式所示的结构(a)化合物,



式(1)中,m表示0~4的整数,n表示0或1的整数。

8. 根据权利要求7所述的光学材料,其中,所述光学材料用组合物还包含(b)多异氰酸酯化合物和(c)多硫醇化合物。

9. 根据权利要求8所述的光学材料,其中,所述(b)化合物为选自由异佛尔酮二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、间苯二甲撑二异氰酸酯、对苯二甲撑二异氰酸酯、间四甲基苯二甲撑二异氰酸酯、对四甲基苯二甲撑二异氰酸酯、1,3-双(异氰酸根合甲基)环己烷、1,4-双(异氰酸根合甲基)环己烷、双(异氰酸根合甲基)降冰片烯和2,5-二异氰酸根合甲基-1,4-二噻烷组成的组中的至少1种以上的化合物,

所述(c)化合物为选自由双(2-巯基乙基)硫醚、2,5-二巯基甲基-1,4-二噻烷、1,3-双(巯基甲基)苯、1,4-双(巯基甲基)苯、4-巯基甲基-1,8-二巯基-3,6-二硫杂辛烷、4,8-二巯基甲基-1,11-二巯基-3,6,9-三硫杂十一烷、4,7-二巯基甲基-1,11-二巯基-3,6,9-三硫杂十一烷、5,7-二巯基甲基-1,11-二巯基-3,6,9-三硫杂十一烷、1,1,3,3-四(巯基甲硫基)丙烷、季戊四醇四巯基丙酸酯、季戊四醇四巯基乙酸酯、三羟甲基丙烷三巯基乙酸酯和三羟甲基丙烷三巯基丙酸酯组成的组中的至少1种以上的化合物。

10. 根据权利要求8或9所述的光学材料,其中,将(a)化合物、(b)化合物和(c)化合物的总量设为100重量%时,(a)化合物为50~95重量%,(b)化合物为1~25重量%,(c)化合物为1~25重量%,且(c)化合物的SH基相对于(b)化合物的NCO基的比例、即(c)化合物的SH基数/(b)化合物的NCO基数为1.0~2.5。

11. 根据权利要求8或9所述的光学材料,其是添加相对于(a)~(c)化合物的总量为0.0001重量%~10重量%的作为聚合催化剂的镉盐,进行聚合固化而得到的。

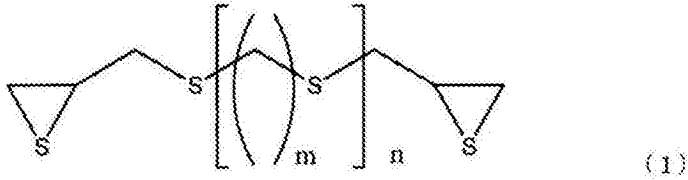
12. 根据权利要求11所述的光学材料,其是在聚合固化后实施退火处理而得到的。

13. 一种光学透镜,其包含权利要求12所述的光学材料。

14. 一种光学材料用原料的制造方法,其特征在于,为由环硫化合物制造品制造光学材料用原料的方法,该方法中,筛选丙酮浊度值为3.0ppm以下的环硫化合物制造品作为光学材料用原料,

所述丙酮浊度值按照JIS K0101,以高岭土标准液为标准使用积分球浊度计进行测定。

15. 根据权利要求14所述的光学材料用原料的制造方法,其中,所述环硫化合物为具有下述(1)式所示的结构的(a)化合物,



式(1)中,m表示0~4的整数,n表示0或1的整数。

光学材料用组合物和其制造方法以及由光学材料用组合物得到的光学材料

技术领域

[0001] 本发明涉及光学材料用组合物等,特别涉及适合于塑料透镜、棱镜、光纤、信息记录基板、滤光器等光学材料,尤其适合于塑料透镜的光学材料用组合物等。

背景技术

[0002] 塑料材料轻量且富有韧性,而且容易染色,因此,近年来常用于各种光学材料、特别是眼镜透镜。关于对光学材料、尤其是对眼镜透镜所特别要求的性能,作为物理性质为低比重、高透明性和低黄色度、高耐热性、高强度等,作为光学性能为高折射率和高阿贝数。高折射率可以实现透镜的薄壁化,高阿贝数降低透镜的色像差,但折射率越上升阿贝数越低,因此,实施了同时提高两者的研究。这些研究中最具代表性的方法为专利文献1所示的使用环硫化合物的方法。

[0003] 进而,还进行了以高折射率为目标的研究,提出了专利文献2、3所示的由硫、环硫化合物和硫醇形成的组合物。

[0004] 进而,报道了,为了提高强度而在多环硫化合物中导入硫代氨基甲酸乙酯而成的光学材料(专利文献4、5)。

[0005] 然而,导入硫代氨基甲酸乙酯时,耐热性降低,切削加工时产生臭气和产生被称为脉纹的聚合不均,因此,报道了限定组成比或限定粘度的方法(专利文献6~8)。

[0006] 然而,这些包含环硫化合物的组合物在进行聚合固化时有时发生白浊。由于为光学材料用途,因此,在固化后产生白浊时均变得不良而产生巨大的损失。因此,期望在固化前的阶段能够预测固化后有无白浊产生来判断好坏的方法。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特开平9-110979号公报

[0010] 专利文献2:日本特开2001-2783号公报

[0011] 专利文献3:日本特开2004-137481号公报

[0012] 专利文献4:日本特开平11-352302号公报

[0013] 专利文献5:日本特开2001-131257号公报

[0014] 专利文献6:日本特开2001-330701号公报

[0015] 专利文献7:日本特开2005-220162号公报

[0016] 专利文献8:日本特开2007-090574号公报

发明内容

[0017] 发明要解决的问题

[0018] 本发明要解决的课题在于,提供:在聚合固化前的阶段能够预测、辨别固化后有无白浊产生来判断好坏的包含环硫化合物的光学材料用组合物等。

[0019] 用于解决问题的方案

[0020] 本发明人等鉴于这样的情况反复深入研究,结果通过包含使环硫化合物溶解于丙酮时的溶液浊度值(丙酮浊度值)为3.0ppm以下的环硫化合物的光学材料用组合物等来解决本课题,从而完成了本发明。

[0021] 即,本发明如以下所述。

[0022] <1>一种光学材料用组合物,其特征在于,含有丙酮浊度值为3.0ppm以下的环硫化合物。

[0023] <2>根据上述<1>所述的光学材料用组合物,其还含有硫。

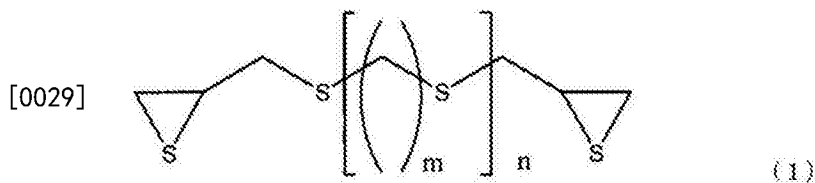
[0024] <3>根据上述<2>所述的光学材料用组合物,其中,前述环硫化合物与前述硫进行了预聚合。

[0025] <4>根据上述<2>或<3>所述的光学材料用组合物,其中,前述硫的10%以上与环硫化合物进行了预聚合。

[0026] <5>根据上述<2>至<4>中任一项所述的光学材料用组合物,其还含有多硫醇化合物。

[0027] <6>根据上述<1>至<5>中任一项所述的光学材料用组合物,其进行了脱气处理。

[0028] <7>根据上述<1>所述的光学材料用组合物,其中,前述环硫化合物为具有下述(1)式所示的结构的(a)化合物。



[0030] (式(1)中,m表示0~4的整数,n表示0或1的整数。)

[0031] <8>根据上述<7>所述的光学材料用组合物,其还包含(b)多异氰酸酯化合物和(c)多硫醇化合物。

[0032] <9>根据上述<8>所述的光学材料用组合物,其中,前述(b)化合物为选自由异佛尔酮二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、间苯二甲撑二异氰酸酯、对苯二甲撑二异氰酸酯、间四甲基苯二甲撑二异氰酸酯、对四甲基苯二甲撑二异氰酸酯、1,3-双(异氰酸根合甲基)环己烷、1,4-双(异氰酸根合甲基)环己烷、双(异氰酸根合甲基)降冰片烯和2,5-二异氰酸根合甲基-1,4-二噻烷组成的组中的至少1种以上的化合物,

[0033] 前述(c)化合物为选自由双(2-巯基乙基)硫醚、2,5-二巯基甲基-1,4-二噻烷、1,3-双(巯基甲基)苯、1,4-双(巯基甲基)苯、4-巯基甲基-1,8-二巯基-3,6-二硫杂辛烷、4,8-二巯基甲基-1,11-二巯基-3,6,9-三硫杂十一烷、4,7-二巯基甲基-1,11-二巯基-3,6,9-三硫杂十一烷、5,7-二巯基甲基-1,11-二巯基-3,6,9-三硫杂十一烷、1,1,3,3-四(巯基甲硫基)丙烷、季戊四醇四巯基丙酸酯、季戊四醇四巯基乙酸酯、三羟甲基丙烷三巯基乙酸酯和三羟甲基丙烷三巯基丙酸酯组成的组中的至少1种以上的化合物。

[0034] <10>根据上述<8>或<9>所述的光学材料用组合物,其中,将(a)化合物、(b)化合物和(c)化合物的总量设为100重量%时,(a)化合物为50~95重量%,(b)化合物为1~25重量%,(c)化合物为1~25重量%,且(c)化合物的SH基相对于(b)化合物的NCO基的比例、即

[(c) 化合物的SH基数/(b) 化合物的NCO基数] (SH基/NCO基) 为1.0~2.5。

[0035] <11>一种光学材料的制造方法,其特征在於,使上述<1>至<10>中任一项所述的光学材料用组合物聚合固化。

[0036] <12>一种光学材料的制造方法,其在上述<8>至<10>中任一项所述的光学材料用组合物中添加相对于(a)~(c)化合物的总量为0.0001重量%~10重量%的作为聚合催化剂的鎘盐,进行聚合固化。

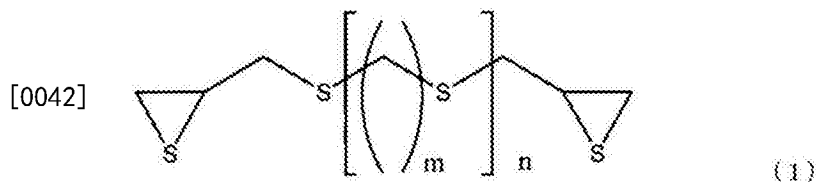
[0037] <13>根据上述<11>或<12>所述的光学材料的制造方法,其在光学材料用组合物的聚合固化后实施退火处理。

[0038] <14>一种光学材料,其是通过上述<11>至<13>中任一项所述的光学材料的制造方法而得到的。

[0039] <15>一种光学透镜,其包含上述<14>所述的光学材料。

[0040] <16>一种光学材料用原料的制造方法,其特征在於,为由环硫化合物制造品制造光学材料用原料的方法,该方法中,筛选丙酮浊度值为3.0ppm以下的环硫化合物制造品作为光学材料用原料。

[0041] <17>根据上述<16>所述的光学材料用原料的制造方法,其中,前述环硫化合物为具有下述(1)式所示的结构的(a)化合物。



[0043] (式(1)中,m表示0~4的整数,n表示0或1的整数。)

[0044] 发明的效果

[0045] 根据本发明,可以提供:以现有技术难以实现的、在聚合固化前的阶段能够预测聚合固化后有无白浊产生来判断好坏的、包含环硫化合物的光学材料用组合物等。

具体实施方式

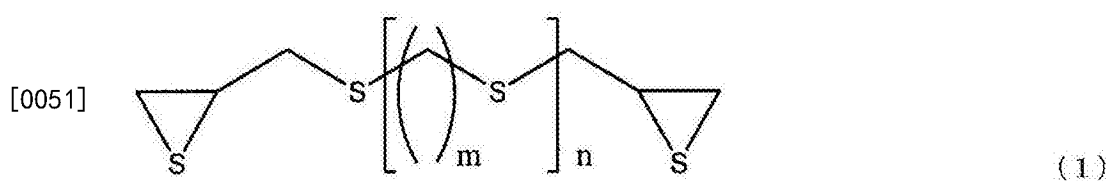
[0046] 对本发明的第1方案进行说明。

[0047] 本发明的第1方案为一种光学材料用组合物,其特征在於,含有丙酮浊度值为3.0ppm以下的环硫化合物。

[0048] 本发明的第1方案(和后述的第2方案)中的环硫化合物包含利用公知的方法制造的环硫化合物制造品而不一定是指纯净形态。即,本发明中的环硫化合物还包括包含少量杂质的环硫化合物制造品。

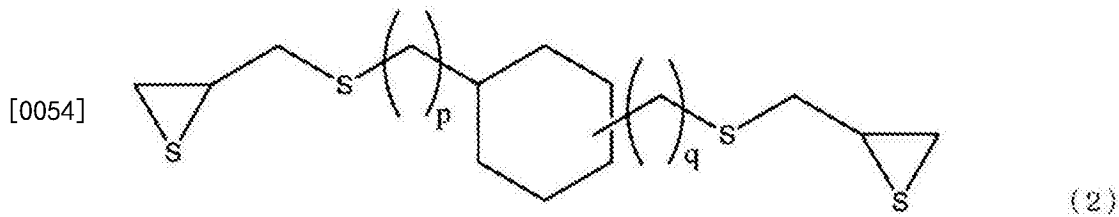
[0049] 本发明的第1方案中使用的环硫化合物包括全部环硫化合物,作为具体例,可以分为具有链状脂肪族骨架、脂肪族环状骨架或芳香族骨架的化合物而列举。

[0050] 作为具有链状脂肪族骨架的化合物,可以举出下述(1)式所示的化合物。

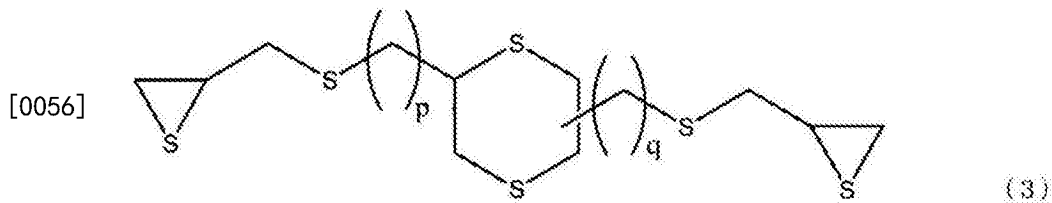


[0052] (其中,m表示0~4的整数,n表示0或1的整数。)

[0053] 作为具有脂肪族环状骨架的化合物,可以举出:下述(2)式或(3)式所示的化合物。

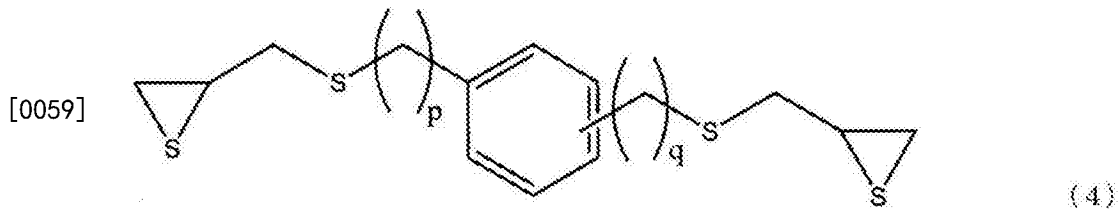


[0055] (p、q分别表示0~4的整数。)



[0057] (p、q分别表示0~4的整数。)

[0058] 作为具有芳香族骨架的化合物,可以举出:下述(4)式所示的化合物。



[0060] (p、q分别表示0~4的整数。)

[0061] 其中优选的化合物为具有链状脂肪族骨架的上述(1)式所示的化合物,具体而言,为双(β-环硫丙基)硫醚、双(β-环硫丙基)二硫醚、双(β-环硫丙基)三硫醚、双(β-环硫丙基)甲烷、1,2-双(β-环硫丙基)乙烷、1,3-双(β-环硫丙基)丙烷、1,4-双(β-环硫丙基)丁烷、双(β-环硫丙基)乙基)硫醚。特别优选的化合物为双(β-环硫丙基)硫醚(上述(1)式中n=0)、双(β-环硫丙基)二硫醚(上述(1)式中m=0、n=1),最优选的化合物为双(β-环硫丙基)硫醚(上述(1)式中n=0)。

[0062] 另外,作为具有脂肪族环状骨架的环硫化合物,可以举出:1,3和1,4-双(β-环硫丙基)环己烷(上述(2)式中p=0、q=0)、1,3和1,4-双(β-环硫丙基)甲基)环己烷(上述(2)式中p=1、q=1)、双(4-(β-环硫丙基)环己基)甲烷、2,2-双(4-(β-环硫丙基)环己基)丙烷、双(4-(β-环硫丙基)环己基)硫醚、2,5-双(β-环硫丙基)-1,4-二噻烷(上述(3)式中p=0、q=0)、2,5-双(β-环硫丙基)乙基)硫基甲基)-1,4-二噻烷等。

[0063] 另外,作为具有芳香族骨架的环硫化合物,可以举出:1,3和1,4-双(β-环硫丙基)苯(上述(4)中p=0、q=0)、1,3和1,4-双(β-环硫丙基)甲基)苯(上述(4)式中p=1、q=1)、双(4-(β-环硫丙基)苯基)甲烷、2,2-双(4-(β-环硫丙基)苯基)丙烷、双(4-(β-环硫丙基)苯基)硫醚、双(4-(β-环硫丙基)苯基)铈化物、4,4-双(β-环硫丙基)联苯等。

[0064] 本发明的第1方案(和后述的第2方案)中,使用丙酮浊度值为3.0ppm以下的环硫化合物。本发明的第1方案(和后述的第2方案)中的丙酮浊度值是指,通过下述测定方法得到的浊度值。

[0065] 使环硫化合物溶解于丙酮时的溶液浊度(丙酮浊度)按照JIS K0101,以高岭土标

准液为标准使用积分球浊度计进行测定。

[0066] 具体而言,在环硫化合物10g中加入丙酮40g,充分搅拌后静置10分钟,进行该溶液的浊度测定。

[0067] 丙酮:特级丙酮99.5%以上(关东化学株式会社产品)

[0068] 浊度计:TokyoDenshoku.co.,Ltd.制造T-2600DA

[0069] 进行这些测定,使用丙酮浊度值为3.0ppm以下的环硫化合物。优选丙酮浊度值为1.5ppm以下,更优选为0.8ppm以下,特别优选为0.6ppm以下。

[0070] 丙酮浊度值超过3.0ppm时,聚合固化后如透镜那样的光学材料发生白浊而无法使用。因此,通过测定浊度值,能够不进行固化地预测、辨别有无白浊产生,能够判断环硫化合物的好坏。

[0071] 作为实际运用,首先,测定丙酮浊度值,如果丙酮浊度值在上述范围内则判断不会产生白浊,因此可以使用该环硫化合物。

[0072] 如以上那样,本发明的第1方案(和后述的第2方案)中筛选丙酮浊度值为3.0ppm以下的环硫化合物作为光学材料用原料,只要能够筛选丙酮浊度值为3.0ppm以下的环硫化合物就对其筛选方法没有特别限制。例如,如上述那样,可以直接测定丙酮浊度值来进行筛选,或者也可以以适当浓度的环硫化合物的丙酮溶液的浊度值作为参考筛选丙酮浊度值为3.0ppm以下的环硫化合物。即,只要为实质上能够筛选丙酮浊度值为3.0ppm以下的环硫化合物的方法即可。

[0073] 本发明的第1方案中,可以在光学材料用组合物中加入硫。使用硫时,优选预先使环硫化合物和硫进行预反应。该预聚合反应的条件优选以 $-10^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$ 进行0.1~240小时,更优选以 $0\sim 100^{\circ}\text{C}$ 进行0.1~120小时,特别优选以 $20\sim 80^{\circ}\text{C}$ 进行0.1~60小时。为了进行预反应,使用催化剂是有效的,作为优选例,可以举出:2-巯基-1-甲基咪唑、三苯基膦、3,5-二甲基吡唑、N-环己基-2-苯并噻唑亚磺酰胺、四硫化二(五亚甲基)秋兰姆、二硫化四丁基秋兰姆、二硫化四乙基秋兰姆、1,2,3-三苯基胍、1,3-二苯基胍、1,1,3,3-四亚甲基胍、氨基胍脲、三甲基硫脲、四乙基硫脲、二甲基乙基硫脲、二丁基二硫代氨基甲酸锌、二苄基二硫代氨基甲酸锌、二乙基二硫代氨基甲酸锌、二甲基二硫代氨基甲酸锌、N-二硫代甲酸-2-甲基哌啶-2-甲基哌啶盐(pipecolyl dithiocarbamic acid pipecolinium)等。进而,优选通过该预聚合反应而事先使硫消耗10%以上(将反应前设为100%),更优选事先消耗20%以上。预反应可以在大气、氮气等非活性气体下、基于常压或加压减压的密闭下等任意的气氛下进行。需要说明的是,为了检测预反应的进行程度,也可以利用液相色谱仪、折射率计。

[0074] 作为本发明的优选方案使用的硫,将环硫化合物设为100重量份时,通常使用0.1~40重量份,优选为0.5~30重量份,特别优选为5~25重量份。

[0075] 本发明的第1方案中,可以在光学材料用组合物中加入多硫醇化合物。本发明的第1方案中使用的多硫醇化合物包含全部多硫醇化合物,具体而言,可以举出:甲二硫醇、1,2-二巯基乙烷、2,2-二巯基丙烷、1,3-二巯基丙烷、1,2,3-三巯基丙烷、1,4-二巯基丁烷、1,6-二巯基己烷、双(2-巯基乙基)硫醚、1,2-双(2-巯基乙基)乙烷、1,5-二巯基-3-氧杂戊烷、1,8-二巯基-3,6-二氧杂辛烷、2,2-二甲基丙烷-1,3-二硫醇、3,4-二甲氧基丁烷-1,2-二硫醇、2-巯基甲基-1,3-二巯基丙烷、2-巯基甲基-1,4-二巯基丙烷、2-(2-巯基乙基)-1,3-二巯基丙烷、1,2-双(2-巯基乙基)-3-巯基丙烷、1,1,1-三(巯基甲基)丙烷、四(巯基甲

基) 甲烷、4,8-二巯基甲基-1,11-二巯基-3,6,9-三硫杂十一烷、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(巯基甲硫基)丙烷、乙二醇双(2-巯基乙酸酯)、乙二醇双(3-巯基丙酸酯)、1,4-丁二醇双(2-巯基乙酸酯)、1,4-丁二醇双(3-巯基丙酸酯)、三羟甲基丙烷三(2-巯基乙酸酯)、三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)、季戊四醇四(2-巯基乙酸酯)、季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)、1,1-二巯基环己烷、1,2-二巯基环己烷、1,3-二巯基环己烷、1,4-二巯基环己烷、1,3-双(巯基甲基)环己烷、1,4-双(巯基甲基)环己烷、2,5-双(巯基甲基)-1,4-二噻烷、2,5-双(巯基乙基)-1,4-二噻烷、1,2-双(巯基甲基)苯、1,3-双(巯基甲基)苯、1,4-双(巯基甲基)苯、双(4-巯基苯基)硫醚、双(4-巯基苯基)醚、2,2-双(4-巯基苯基)丙烷、双(4-巯基甲基苯基)硫醚、双(4-巯基甲基苯基)醚、2,2-双(4-巯基甲基苯基)丙烷等。

[0076] 以上之中作为优选化合物的具体例,可以举出:双(2-巯基乙基)硫醚、季戊四醇四(2-巯基乙酸酯)、季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)、2,5-双(巯基甲基)-1,4-二噻烷、1,2-双(2-巯基乙基)-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(巯基甲硫基)丙烷、1,3-双(巯基甲基)苯、1,4-双(巯基甲基)苯。作为进一步优选的化合物的具体例,为双(2-巯基乙基)硫醚、1,3-双(巯基甲基)苯,最优选的化合物为双(2-巯基乙基)硫醚。

[0077] 对于本发明的第1方案中使用的多硫醇化合物,将环硫化合物和硫的合计设为100重量份时,通常使用1~30重量份,优选为2~20重量份,特别优选为3~15重量份。

[0078] 本发明的第1方案中,优选对光学材料用组合物预先进行脱气处理。脱气处理在能够与组成成分的一部分或全部反应的化合物、聚合催化剂、添加剂的混合前、混合时或混合后,在减压下进行。优选的是,在混合时或混合后,在减压下进行。处理条件如下:在0.001~50torr的减压下,以0℃~100℃进行1分钟~24小时。减压度优选为0.005~25torr,更优选为0.01~10torr,也可以使减压度在这些范围内变化。脱气时间优选为5分钟~18小时,更优选为10分钟~12小时。脱气时的温度优选为5℃~80℃,更优选为10℃~60℃,也可以使温度在这些范围内变化。脱气处理时,通过搅拌、吹入气体、超声波等所产生的振动等来更新光学材料用组合物的界面是在提高脱气效果的方面优选的操作。通过脱气处理而被去除的成分主要为硫化氢等溶解气体、低分子量的硫醇等低沸点物等,只要体现本发明的效果就对去除的对象成分的种类没有特别限定。

[0079] 进而,用具有0.05~10 μ m左右的孔径的过滤器过滤杂质等来纯化这些光学材料用组合物和/或混合前的各原料的情况,从进一步提高本发明的光学材料的品质的方面出发也优选。

[0080] 以下,对将本发明的第1方案的光学材料用组合物聚合而制造光学材料的方法进行说明。

[0081] 作为将本发明的第1方案的光学材料用组合物聚合固化的催化剂,可以使用:胺、鎓盐、膦化合物。作为具体例,可以举出:胺、季铵盐、季膦盐、叔铈盐、仲碘鎓盐、膦化合物。其中,更优选与组合物的相容性良好的季铵盐和季膦盐、膦化合物,进一步优选为季膦盐。作为更优选的化合物的具体例,可以举出:四正丁基溴化铵、四苯基溴化铵、三乙基苄基氯化铵、十六烷基二甲基苄基氯化铵、1-正十二烷基氯化吡啶等季铵盐、四正丁基溴化磷、四

苯基溴化磷等季磷盐、三苯基磷等磷化合物。其中,进一步优选的化合物为三乙基苄基氯化铵、四正丁基溴化磷,最优选的化合物为四正丁基溴化磷。聚合催化剂可以单独使用也可以混合2种以上使用。

[0082] 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变化因此不能够一概地确定,通常,相对于光学材料用组合物总量使用0.001wt%以上且5wt%以下、优选使用0.01wt%以上且1wt%以下、最优选使用0.01wt%以上且0.5wt%以下。聚合催化剂的添加量大于5wt%时,固化物的折射率、耐热性降低,有时发生着色。另外,小于0.001wt%时,有时无法充分固化而耐热性变得不充分。

[0083] 使光学材料用组合物聚合固化时,为了延长适用期、聚合放热的分散化等,也可以根据需要添加聚合调节剂。作为聚合调节剂,例如可以举出元素周期表中的第13~16族的卤化物。其中,优选的化合物是硅、锗、锡、铟的卤化物,更优选的化合物是具有烷基的锗、锡、铟的氯化物。进一步优选的化合物具体而言为二丁基二氯化锡、丁基三氯化锡、二辛基二氯化锡、辛基三氯化锡、二丁基二氯化锗、丁基三氯化锗、二苯基二氯化锗、苯基三氯化锗、三苯基二氯化铟,最优选的化合物的具体例为二丁基二氯化锡。聚合调节剂可以单独使用,也可以混合2种以上使用。

[0084] 聚合调节剂的添加量通常相对于光学材料用组合物总量为0.0001~5.0wt%,优选为0.0005~3.0wt%,更优选为0.001~2.0wt%。

[0085] 另外,将本发明的第1方案的光学材料用组合物聚合固化而得到光学材料时,当然可以加入公知的抗氧化剂、紫外线吸收剂、上蓝剂等添加剂来进一步提高所得材料的实用性。

[0086] 作为抗氧化剂的优选例,可以举出酚衍生物。其中优选的化合物为多元酚类、卤素取代酚类,更优选的化合物为邻苯二酚、连苯三酚、烷基取代邻苯二酚类,最优选的化合物为邻苯二酚、连苯三酚。作为抗紫外线剂的优选例,可以举出苯并三唑系化合物。其中优选的化合物的具体例为2-(2-羟基-5-甲基苯基)-2H-苯并三唑、5-氯-2-(3,5-二叔丁基-2-羟基苯基)-2H-苯并三唑、2-(3-叔丁基-2-羟基-5-甲基苯基)-5-氯-2H-苯并三唑、2-(3,5-二叔戊基-2-羟基苯基)-2H-苯并三唑、2-(3,5-二叔丁基-2-羟基苯基)-2H-苯并三唑、2-(2-羟基-4-辛氧基苯基)-2H-苯并三唑、2-(2-羟基-5-叔辛基苯基)-2H-苯并三唑。作为上蓝剂的优选例,可以举出蒽醌系化合物。

[0087] 另外,本发明的第1方案的光学材料用组合物在聚合中容易从模具剥离的情况下,也可以使用或添加公知的外部和/或内部密合性改善剂,来控制、提高所得固化物与模具的密合性。作为密合性改善剂,可以举出:公知的硅烷偶联剂、钛酸酯化合物类等,它们可以单独使用也可以混合2种以上使用。添加量通常相对于光学材料用组合物总量为0.0001~5wt%。相反地,本发明的第1方案的光学材料用组合物在聚合后难以从模具剥离的情况下,也可以使用或添加公知的外部和/或内部脱模剂来提高所得固化物自模具的脱模性。脱模剂可以举出:氟系非离子表面活性剂、硅系非离子表面活性剂、磷酸酯、酸性磷酸酯、氧化亚烷基型酸性磷酸酯、酸性磷酸酯的碱金属盐、氧化亚烷基型酸性磷酸酯的碱金属盐、高级脂肪酸的金属盐、高级脂肪酸酯、石蜡、蜡、高级脂肪酰胺、高级脂肪族醇、聚硅氧烷类、脂肪族胺环氧乙烷加成物等,它们可以单独使用也可以混合2种以上使用。添加量通常相对于光学材料用组合物总量为0.0001~5wt%。

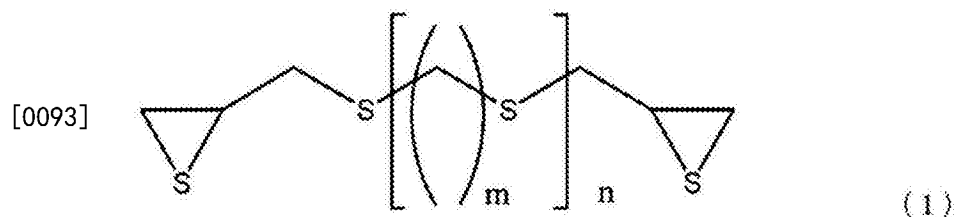
[0088] 将本发明的第1方案的光学材料用组合物聚合固化来制造光学材料的方法如果进一步详细说明则如以下所述。可以将前述各组成成分、抗氧化剂、紫外线吸收剂、聚合催化剂、自由基聚合引发剂、密合性改善剂、脱模剂等添加剂全部在同一容器内同时在搅拌下混合,也可以将各原料阶段性地添加混合,还可以将多个成分分别混合后进一步在同一容器内再次混合。各原料和副原料可以以任意顺序混合。混合时,设定温度、其所需的时间等基本上只要为各成分被充分混合的条件即可。

[0089] 进行了上述反应、处理的光学材料用组合物注入到玻璃、金属制的模具中,通过加热、紫外线等活性能量射线的照射,推进聚合固化反应,然后从模具取下。如此制造光学材料。光学材料用组合物优选通过加热进行聚合固化来制造光学材料。上述情况下,固化时间为0.1~200小时,通常为1~100小时,固化温度为-10~160℃,通常为-10~140℃。聚合可以如下进行:在规定的聚合温度下保持规定时间、以0.1℃~100℃/小时的升温、0.1℃~100℃/小时的降温和它们的组合来进行。另外,本发明的光学材料的制造方法中,聚合结束后,对固化物在50~150℃的温度下实施10分钟~5小时左右的退火处理是为了消除光学材料的应变而优选的处理。进而可以根据需要进行染色、硬涂、耐冲击性涂布、防反射、防雾性赋予等表面处理。

[0090] 本发明的光学材料例如可以作为光学透镜使用。

[0091] 接着,对本发明的第2方案(优选方案)进行说明。

[0092] 本发明的第2方案为一种光学材料用组合物,其包含:具有下述(1)式所示的结构且丙酮浊度值为3.0ppm以下的(a)化合物(环硫化合物)、(b)多异氰酸酯化合物和(c)多硫醇化合物。



[0094] (式中,m表示0~4的整数,n表示0或1的整数。)

[0095] 以下,对本发明的第2方案中使用的原料、即(a)化合物、(b)多异氰酸酯化合物和(c)多硫醇化合物进行详细说明。

[0096] 本发明的第2方案中使用的(a)化合物为具有上述(1)式所示的结构化合物。将(a)~(c)化合物的合计设为100重量%时,(a)化合物的添加量通常为50~95重量%,优选为55~90重量%,特别优选为60~85重量%。(a)化合物的添加量小于50重量%时,有时耐热性降低,超过95重量%时,有时强度降低。

[0097] 作为(a)化合物的具体例,可以举出:双(β-环硫丙基)硫醚、双(β-环硫丙基)二硫醚、双(β-环硫丙基)甲烷、1,2-双(β-环硫丙基)乙烷、1,3-双(β-环硫丙基)丙烷、1,4-双(β-环硫丙基)丁烷等环硫化合物类。(a)化合物可以单独使用也可以混合2种以上使用。

[0098] 其中优选的化合物为双(β-环硫丙基)硫醚((1)式中n=0)、双(β-环硫丙基)二硫醚((1)式中m=0,n=1),最优选的化合物为双(β-环硫丙基)硫醚((1)式中n=0)。

[0099] 将(a)~(c)化合物的合计设为100重量%时,本发明的第2方案中使用的(b)多异

氰酸酯化合物的添加量通常为1~25重量%，优选为2~25重量%，特别优选为5~20重量%。(b)化合物的添加量小于1重量%时，有时强度降低，超过25重量%时，有时色调降低。本发明的第2方案中使用的(b)化合物可以单独使用也可以混合2种以上使用。

[0100] 作为(b)化合物的具体例，可以举出：二亚乙基二异氰酸酯、四亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、三甲基六亚甲基二异氰酸酯、环己烷二异氰酸酯、1,3-双(异氰酸根合甲基)环己烷、1,4-双(异氰酸根合甲基)环己烷、异佛尔酮二异氰酸酯、2,6-双(异氰酸根合甲基)十氢化萘、赖氨酸三异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、邻联甲苯胺二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、二苯基醚二异氰酸酯、3-(2'-异氰酸根合环己基)丙基异氰酸酯、异丙叉基双(环己基异氰酸酯)、2,2'-双(4-异氰酸根合苯基)丙烷、三苯基甲烷三异氰酸酯、双(二异氰酸根合甲苯基)苯基甲烷、4,4',4''-三异氰酸酯基-2,5-二甲氧基苯基胺、3,3'-二甲氧基联苯胺-4,4'-二异氰酸酯、1,3-亚苯基二异氰酸酯、1,4-亚苯基二异氰酸酯、4,4'-二异氰酸根合联苯、4,4'-二异氰酸酯基-3,3'-二甲基联苯、二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、1,1'-亚甲基双(4-异氰酸根合苯)、1,1'-亚甲基双(3-甲基-4-异氰酸根合苯)、间苯二甲撑二异氰酸酯、对苯二甲撑二异氰酸酯、间四甲基苯二甲撑二异氰酸酯、对四甲基苯二甲撑二异氰酸酯、1,3-双(2-异氰酸酯基-2-丙基)苯、2,6-双(异氰酸根合甲基)萘、1,5-萘二异氰酸酯、双(异氰酸根合甲基)四氢双环戊二烯、双(异氰酸根合甲基)双环戊二烯、双(异氰酸根合甲基)四氢噻吩、双(异氰酸根合甲基)降冰片烯、双(异氰酸根合甲基)金刚烷、硫代二乙基二异氰酸酯、硫代二丙基二异氰酸酯、硫代二己基二异氰酸酯、双(4-异氰酸根合甲基)苯基)硫醚、2,5-二异氰酸酯基-1,4-二噻烷、2,5-二异氰酸根合甲基-1,4-二噻烷、2,5-二异氰酸根合甲基噻吩、二硫代二乙基二异氰酸酯和二硫代二丙基二异氰酸酯。

[0101] 作为优选的(b)化合物，可以举出：异佛尔酮二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、间苯二甲撑二异氰酸酯、对苯二甲撑二异氰酸酯、间四甲基苯二甲撑二异氰酸酯、对四甲基苯二甲撑二异氰酸酯、1,3-双(异氰酸根合甲基)环己烷、1,4-双(异氰酸根合甲基)环己烷、双(异氰酸根合甲基)降冰片烯、和2,5-二异氰酸根合甲基-1,4-二噻烷。作为特别优选的(b)化合物，可以举出：异佛尔酮二异氰酸酯、间苯二甲撑二异氰酸酯、1,3-双(异氰酸根合甲基)环己烷、双(异氰酸根合甲基)降冰片烯、2,5-二异氰酸根合甲基-1,4-二噻烷。

[0102] 将(a)~(c)化合物的合计设为100重量%时，本发明的第2方案中使用的(c)多硫醇化合物的添加量通常为1~25重量%，优选为2~25重量%，特别优选为5~20重量%。(c)化合物的添加量小于1重量%时，有时耐氧化性降低，超过25重量%时，有时耐热性降低。本发明的第2方案中使用的(c)化合物可以单独使用也可以混合2种以上使用。

[0103] 作为(c)化合物的具体例，可以举出：甲二硫醇、甲三硫醇、1,2-二巯基乙烷、1,2-二巯基丙烷、1,3-二巯基丙烷、2,2-二巯基丙烷、1,4-二巯基丁烷、1,6-二巯基己烷、双(2-巯基乙基)醚、双(2-巯基乙基)硫醚、1,2-双(2-巯基乙氧基)乙烷、1,2-双(2-巯基乙巯基)乙烷、2,3-二巯基-1-丙醇、1,3-二巯基-2-丙醇、1,2,3-三巯基丙烷、2-巯基甲基-1,3-二巯基丙烷、2-巯基甲基-1,4-二巯基丁烷、2-(2-巯基乙巯基)-1,3-二巯基丙烷、4-巯基甲基-1,8-二巯基-3,6-二硫杂辛烷、2,4-二巯基甲基-1,5-二巯基-3-硫杂戊烷、4,8-二巯基甲基-1,11-二巯基-3,6,9-三硫杂十一烷、4,7-二巯基甲基-1,11-二巯基-3,6,9-三硫杂十一烷、5,7-二巯基甲基-1,11-二巯基-3,6,9-三硫杂十一烷、1,1,1-三(巯基甲基)丙烷、四(巯

基甲基)甲烷、双(2-巯基乙酸)乙二醇酯、双(3-巯基丙酸)乙二醇酯、双(2-巯基乙酸)乙二醇酯、双(3-巯基丙酸)乙二醇酯、双(2-巯基乙酸)-1,4-丁二醇酯、双(3-巯基丙酸)-1,4-丁二醇酯、三羟甲基丙烷三巯基乙酸酯、三羟甲基丙烷三巯基丙酸酯、季戊四醇四巯基乙酸酯、季戊四醇四巯基丙酸酯、1,2-二巯基环己烷、1,3-二巯基环己烷、1,4-二巯基环己烷、1,3-双(巯基甲基)环己烷、1,4-双(巯基甲基)环己烷、2,5-二巯基甲基-1,4-二噻烷、2,5-二巯基甲基-1,4-二噻烷、2,5-双(2-巯基乙硫基甲基)-1,4-二噻烷、2,5-二巯基甲基-1-硫代环己烷、2,5-二巯基乙基-1-硫代环己烷、2,5-二巯基甲基噻吩、1,2-二巯基苯、1,3-二巯基苯、1,4-二巯基苯、1,3-双(巯基甲基)苯、1,4-双(巯基甲基)苯、2,2'-二巯基联苯、4,4'-二巯基联苯、双(4-巯基苯基)甲烷、2,2-双(4-巯基苯基)丙烷、双(4-巯基苯基)醚、双(4-巯基苯基)硫醚、双(4-巯基苯基)砜、双(4-巯基甲基苯基)甲烷、2,2-双(4-巯基甲基苯基)丙烷、双(4-巯基甲基苯基)醚、双(4-巯基甲基苯基)硫醚、2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑、3,4-噻吩二硫醇、1,1,3,3-四(巯基甲硫基)丙烷。

[0104] 其中,优选的具体例为双(2-巯基乙基)硫醚、2,5-二巯基甲基-1,4-二噻烷、1,3-双(巯基甲基)苯、1,4-双(巯基甲基)苯、4-巯基甲基-1,8-二巯基-3,6-二硫杂辛烷、4,8-二巯基甲基-1,11-二巯基-3,6,9-三硫杂十一烷、4,7-二巯基甲基-1,11-二巯基-3,6,9-三硫杂十一烷、5,7-二巯基甲基-1,11-二巯基-3,6,9-三硫杂十一烷、1,1,3,3-四(巯基甲硫基)丙烷、季戊四醇四巯基丙酸酯、季戊四醇四巯基乙酸酯、三羟甲基丙烷三巯基乙酸酯、三羟甲基丙烷三巯基丙酸酯,更优选为双(2-巯基乙基)硫醚、2,5-双(2-巯基甲基)-1,4-二噻烷、4-巯基甲基-1,8-二巯基-3,6-二硫杂辛烷、1,3-双(巯基甲基)苯、季戊四醇四巯基丙酸酯、季戊四醇四巯基乙酸酯,最优的化合物为双(2-巯基乙基)硫醚、2,5-二巯基甲基-1,4-二噻烷、4-巯基甲基-1,8-二巯基-3,6-二硫杂辛烷。

[0105] 进而,(c)化合物中的SH基相对于(b)化合物的NCO基的比例、即[(c)化合物的SH基数/(b)化合物的NCO基数](SH基/NCO基)优选为1.0~2.5,更优选为1.25~2.25,进一步优选为1.5~2.0。上述比例小于1.0时,有时固化物着色为黄色,大于2.5时,有时耐热性降低。

[0106] 将本发明的第2方案的光学材料用组合物聚合固化而得到光学材料时,优选在(a)化合物、(b)化合物和(c)化合物中添加聚合催化剂。作为聚合催化剂,优选镱盐,特别优选季铵盐、季磷盐、叔铈盐、仲碘镱盐,其中,更优选与光学材料用树脂组合物的相容性良好的季铵盐和季磷盐,进一步优选季磷盐。作为更优选的聚合催化剂,可以举出:四正丁基溴化铵、三乙基苄基氯化铵、十六烷基二甲基苄基氯化铵、1-正十二烷基氯化吡啶等季铵盐、四正丁基溴化磷、四苄基溴化磷等季磷盐。其中,进一步优选的聚合催化剂为四正丁基溴化铵、三乙基苄基氯化铵、四正丁基溴化磷,最优的聚合催化剂为四正丁基溴化磷。

[0107] 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变化因此不能一概确定,相对于(a)化合物、(b)化合物和(c)化合物的合计100重量%,通常为0.0001重量%~10重量%,优选为0.001重量%~5重量%,更优选为0.01重量%~1重量%,最优为0.01重量%~0.5重量%。聚合催化剂的添加量大于10重量%时,有时急速聚合而产生着色。另外,聚合催化剂的添加量小于0.0001重量%时,有时光学材料用树脂组合物不会充分固化而耐热性变得不良。

[0108] 另外,利用本发明的制造方法制造光学材料时,当然可以在(a)化合物、(b)化合物和(c)化合物中加入公知的抗氧化剂、紫外线吸收剂、防黄变剂、上蓝剂、颜料等添加剂来进

一步提高所得光学材料的实用性。

[0109] 作为抗氧化剂的优选例,可以举出酚衍生物。其中优选的化合物为多元酚类、卤素取代酚类,更优选的化合物为邻苯二酚、连苯三酚、烷基取代邻苯二酚类,最优选的化合物为邻苯二酚。

[0110] 作为紫外线吸收剂的优选例,为苯并三唑系化合物,特别优选的化合物为2-(2-羟基-5-甲基苯基)-2H-苯并三唑、5-氯-2-(3,5-二叔丁基-2-羟基苯基)-2H-苯并三唑、2-(2-羟基-4-辛基苯基)-2H-苯并三唑、2-(2-羟基-4-甲氧基苯基)-2H-苯并三唑、2-(2-羟基-4-乙氧基苯基)-2H-苯并三唑、2-(2-羟基-4-丁氧基苯基)-2H-苯并三唑、2-(2-羟基-4-辛氧基苯基)-2H-苯并三唑、2-(2-羟基-5-叔辛基苯基)-2H-苯并三唑。

[0111] 这些抗氧化剂和紫外线吸收剂的添加量通常相对于(a)~(c)化合物的合计100重量%分别为0.01~5重量%。

[0112] 使本发明的第2方案的光学材料用树脂组合物聚合固化时,为了延长适用期、聚合放热的分散化等,可以根据需要在(a)化合物、(b)化合物和(c)化合物中添加聚合调节剂。聚合调节剂可以举出元素周期表中的第13~16族的卤化物。其中,优选的是硅、锆、锡、锑的卤化物,更优选的是具有烷基的锆、锡、锑的氯化物。进一步优选的化合物为二丁基二氯化锡、丁基三氯化锡、二辛基二氯化锡、辛基三氯化锡、二丁基二氯化锆、丁基三氯化锆、二苯基二氯化锆、苯基三氯化锆、三苯基二氯化锑,最优选的化合物为二丁基二氯化锡。聚合调节剂可以单独使用,也可以混合2种以上使用。

[0113] 聚合调节剂的添加量相对于(a)~(c)化合物的总计100重量%为0.0001~5.0重量%,优选为0.0005~3.0重量%,更优选为0.001~2.0重量%。聚合调节剂的添加量小于0.0001重量%时,所得光学材料中无法确保充分的适用期,聚合调节剂的添加量大于5.0重量%时,有时光学材料用树脂组合物不会充分固化而所得光学材料的耐热性降低。

[0114] 如此得到的光学材料用树脂组合物浇铸到模具等模中使其聚合而形成光学材料。

[0115] 本发明的第2方案的光学材料用树脂组合物浇铸时,用0.1~5 μ m左右的孔径的过滤器等过滤并去除杂质的情况,从提高本发明的光学材料的品质的方面出发也优选。

[0116] 本发明的第2方案的光学材料用树脂组合物的聚合通常如下那样进行。即,固化时间通常为1~100小时,固化温度通常为-10 $^{\circ}$ C~140 $^{\circ}$ C。聚合通过在规定的聚合温度下保持规定时间的工序、进行0.1 $^{\circ}$ C~100 $^{\circ}$ C/小时的升温的工序、进行0.1 $^{\circ}$ C~100 $^{\circ}$ C/小时的降温的工序、或组合这些工序来进行。

[0117] 另外,固化结束后,将所得光学材料在50~150 $^{\circ}$ C的温度下进行10分钟~5小时左右的退火处理是为了消除本发明的光学材料的应变而优选的处理。进而对于所得光学材料,根据需要进行染色、硬涂、耐冲击性涂布、防反射、防雾性赋予等表面处理。

[0118] 本发明的光学材料例如可以作为光学透镜使用。

[0119] 实施例

[0120] 以下,根据实施例,具体地说明本发明(第1方案和第2方案),但本发明不限于于此。需要说明的是,评价通过以下方法进行。

[0121] 丙酮浊度值:使用TokyoDenshoku.co.,Ltd.制造T-2600DA浊度计,测定使环硫化合物溶解于丙酮时的溶液浊度(丙酮浊度)值。

[0122] 透明性:利用通过光学材料用组合物的聚合而制造的光学材料,制作透镜直径为

70mm、度数为+5D的透镜10枚,在暗室内、在荧光灯下进行观察。将均没有观测到白浊的情况记作E(优;Excellent)、将9枚没有观测到白浊的情况记作G(良;Good)、将7枚或8枚没有观测到白浊的情况记作F(中;Fair)、将6枚以下没有观测到白浊的情况记作P(差;Poor)。F以上为合格。

[0123] (a) 化合物(环硫化合物):通过筛选使用丙酮浊度值为0.49ppm、1.1ppm、2.7ppm、5.1ppm的双(β-环硫丙基)硫醚。

[0124] 实施例1A

[0125] 使用丙酮浊度值为0.49ppm的双(β-环硫丙基)硫醚,按照下述制法A,制作本发明的光学材料用组合物和光学材料。所得光学材料的透明性的结果良好,为E。将结果归纳于表1。

[0126] 实施例2A~6A

[0127] 使用丙酮浊度值为表1所示的值的双(β-环硫丙基)硫醚,通过表1所示的制法制作本发明的光学材料用组合物和光学材料。将结果示于表1。

[0128] 比较例1A~2A

[0129] 使用丙酮浊度值为表1所示的值的双(β-环硫丙基)硫醚,通过表1所示的制法制作光学材料用组合物和光学材料。将结果示于表1。

[0130] 需要说明的是,上述实施例和比较例中使用的光学材料组合以及光学材料的制法的详细情况如以下所述。

[0131] 制法A:在双(β-环硫丙基)硫醚78重量份和硫14重量份中加入巯基甲基咪唑0.5重量份,在60℃下使其进行预聚合反应。此时硫的消耗率的HPLC分析(GPC模式)的结果为50%。之后冷却至20℃后加入双(2-巯基乙基)硫醚7重量份、二丁基二氯化锡0.2重量份和四甲基溴化磷0.03重量份的混合液,混合均匀后进行脱气处理,制备光学材料用组合物。然后,将该光学材料用组合物注入到模具中,用20小时从20℃加热至100℃使其聚合固化。之后进行脱模退火处理,得到光学材料。

[0132] 制法B:在双(β-环硫丙基)硫醚78重量份和硫14重量份中加入巯基甲基咪唑0.5重量份,在60℃下使其进行预聚合反应。此时硫的消耗率的HPLC分析(GPC模式)的结果为46%。之后冷却至20℃后加入1,3-双(巯基甲基)苯7重量份、二丁基二氯化锡0.2重量份和四甲基溴化磷0.03重量份的混合液,混合均匀后进行脱气处理,制备光学材料用组合物。然后,将该光学材料用组合物注入到模具中,用20小时从20℃加热至100℃使其聚合固化。之后进行脱模退火处理,得到光学材料。

[0133] [表1]

[0134] 表1

[0135]

| | 环硫化合物 | 丙酮浊度值 | 制法 | 透明性 |
|-------|-------------|---------|----|-----|
| 实施例1A | 双(β-环硫丙基)硫醚 | 0.49ppm | A | E |
| 实施例2A | 双(β-环硫丙基)硫醚 | 0.49ppm | B | E |
| 实施例3A | 双(β-环硫丙基)硫醚 | 1.1ppm | A | G |
| 实施例4A | 双(β-环硫丙基)硫醚 | 1.1ppm | B | G |
| 实施例5A | 双(β-环硫丙基)硫醚 | 2.7ppm | A | F |

| | | | | |
|-------|-------------|--------|---|---|
| 实施例6A | 双(β-环硫丙基)硫醚 | 2.7ppm | B | F |
| 比较例1A | 双(β-环硫丙基)硫醚 | 5.1ppm | A | P |
| 比较例2A | 双(β-环硫丙基)硫醚 | 5.1ppm | B | P |

[0136] 实施例1B

[0137] 在丙酮浊度值为0.49ppm的(a)双(β-环硫丙基)硫醚1320g、(b)异佛尔酮二异氰酸酯340g和(c)双(2-巯基乙基)硫醚340g中加入作为紫外线吸收剂的2-(2-羟基-5-叔辛基苯基)-2H-苯并三唑20g、作为脱模剂的ZELECON(Stepan株式会社制造)0.2g、作为聚合催化剂的四正丁基溴化磷2g,在20℃下充分混合使其均匀。接着,在4kPa的真空度下进行脱气,在由2张玻璃板和胶带构成的、模具直径75mm、中心厚7mm、边缘厚15mm的半透镜用模具中注入光学材料用树脂组合物,在30℃下加热30小时,用10小时以一定速度升温至100℃,最后在100℃下加热1小时,使其聚合固化。自然冷却后,从模具脱模,在110℃下进行60分钟退火处理后,以目视观察透明性。将所得光学材料的透明性的评价示于表2。需要说明的是,(c)化合物的SH基相对于(b)化合物的NCO基的比例、即[(c)化合物的SH基数/(b)化合物的NCO基数](SH基/NCO基)为1.4。

[0138] 实施例2B~6B

[0139] 使用丙酮浊度值为表2所示的值的(a)化合物重复实施例1B。将所得光学材料的透明性的评价示于表2。

[0140] 比较例1B~2B

[0141] 使用丙酮浊度值为表2所示的值的(a)化合物重复实施例1B。将所得光学材料的透明性的评价示于表2。

[0142] [表2]

[0143] 表2

[0144]

| 例 | (a)化合物 | 丙酮浊度值 | 透明性 |
|-------|--------------|---------|-----|
| 实施例1B | 双(β-环硫丙基)硫醚 | 0.49ppm | E |
| 实施例2B | 双(β-环硫丙基)二硫醚 | 0.49ppm | E |
| 实施例3B | 双(β-环硫丙基)硫醚 | 1.1ppm | G |
| 实施例4B | 双(β-环硫丙基)二硫醚 | 1.1ppm | G |
| 实施例5B | 双(β-环硫丙基)硫醚 | 2.7ppm | F |
| 实施例6B | 双(β-环硫丙基)二硫醚 | 2.7ppm | F |
| 比较例1B | 双(β-环硫丙基)硫醚 | 5.1ppm | P |
| 比较例2B | 双(β-环硫丙基)二硫醚 | 5.1ppm | P |

[0145] 上述的实施例中,通过使使用满足丙酮浊度值为3.0ppm以下的条件的环硫化合物的光学材料用组合物聚合,可以防止固化后的白浊,实现良好的透明度。因此,根据本发明,可以在聚合反应前预先预测聚合固化后有无白浊产生、判断好坏,仅选择性制造良好的性状的光学材料。因此,光学材料用组合物的有效运用和优异的光学材料的制造均可以实现。