

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96110347.7

[45] 授权公告日 2002 年 9 月 11 日

[11] 授权公告号 CN 1090654C

[22] 申请日 1996. 5. 11 [21] 申请号 96110347. 7 [30] 优先权 [32] 1995. 5. 12 [33] JP [31] 114418/95 [32] 1995. 5. 12 [33] JP [31] 114419/95 [32] 1995. 6. 30 [33] JP [31] 165285/95 [32] 1995. 8. 14 [33] JP [31] 206914/95 [73] 专利权人 三井化学株式会社 地址 日本东京都 [72] 发明人 冈崎光树 岛川千年 田中守 金村芳信 永田辉幸 入里义广 梅田真一 [56] 参考文献 CN1111619A 1995. 11. 15 C08G75/00 EP0490778A 1992. 6. 17 C07C327/36 JP2283731A 1990. 11. 21 C08G75/04		JP3084031A 1991. 4. 9 C08G75/04 审查员 侯秋霞 [74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 代理人 杨丽琴 权利要求书 6 页 说明书 75 页 附图页数 0 页	
---	--	---	--

[54] 发明名称 以多硫化物为基础的树脂组合物,以多硫化物为基础的树脂,以及含有该树脂的光学材料

[57] 摘要

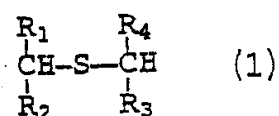
本文阐述了一种用于以聚硫化物为基础树脂的组合物,它包括一种带有 4 个或多个官能团的聚硫醇和一种在一个分子中带有 a 个活泼的不饱和键和/或 b 个环氧基和/或 C 异(硫)氰酸根合基团的化合物(但, a + b + c ≥ 2, 且 a 和 b 不同时为(0)), 本文还阐述了一种通过固化上述的组合物而获得的一种以聚硫化物为基础的树脂, 一种包括该树脂的光学材料, 一种由该光学材料组成的透镜和一种用于生产这种以聚硫化物为基础树脂的方法。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 一种聚硫化物树脂组合物, 它含有一种带有4 个或多个官能团的聚硫醇, 它由任意的通式(1)至(3)表示:

通式(1)是:



其中 R_1 , R_2 , R_3 和 R_4 每个都选自H, $-CH_2SH$, $-CH_2SCH_2CH_2SH$,

$\begin{array}{c} CH_2SH \\ | \\ -CHSCH_2CH_2SH \end{array}$ 和 $\begin{array}{c} CH_2SCH_2CH_2SH \\ | \\ -CHSH \end{array}$ 而当 R_1 , R_2 , R_3 和 R_4 中的

任何一个为H 时, 其它基团中的任何一个为 $\begin{array}{c} CH_2SH \\ | \\ -CHSCH_2CH_2SH \end{array}$ 或

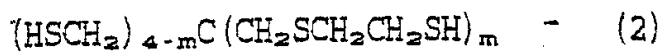
$\begin{array}{c} CH_2SCH_2CH_2SH \\ | \\ -CHSH \end{array}$ 且当 R_1 , R_2 , R_3 和 R_4 中的任何两个为H时, 其它两个

基团选自 CH_2SH 和 $\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$, 且 R_1, R_2, R_3 和 R_4



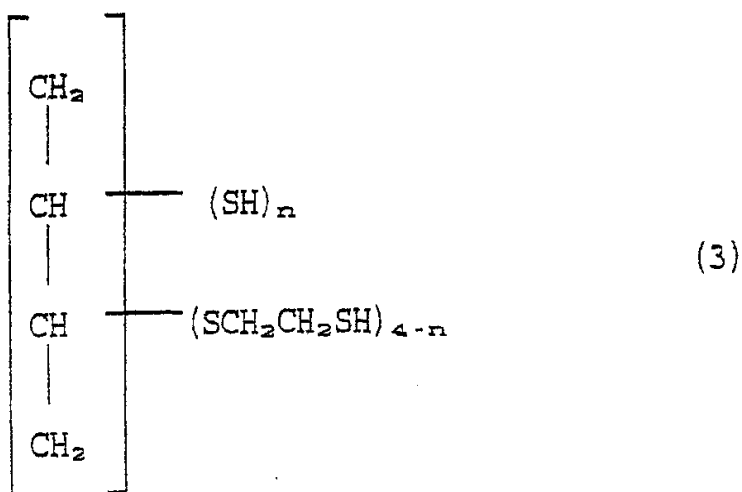
中的三个或多个不是H,

通式(2)是:



其中m是1至3的整数, 且

通式(3)是:



其中n是0至3的整数,

且该树脂组合物还包括一种化合物, 该化合物在一个分子中带有a个活泼的不饱和键和/或b个环氧基和/或c个异(硫)氰酸根合基团, 条件是a, b和c之和不小于2且a和b不同时为0; 且 a、b、c不同时存在; 其中(活泼的不饱和键+环氧基+异(硫)氰酸根合基团)/(巯基)的官能团摩尔比在0.5至20.0的范围内。

2. 根据权利要求1的树脂组合物, 其中在一个分子中带有a个活泼的不饱和键和/或b个环氧基和/或c个异(硫)氰酸根合基团的化合物是一种在一个分子中总计带有两个或多个不饱和键和/或环

氧基的化合物；其中(活泼的不饱和键+环氧基)/(巯基)的官能团摩尔比在 0.5 至 10.0 的范围内。

3. 根据权利要求 1 的树脂组合物, 其中在一个分子中带有 a 个活泼的不饱和键和/或 b 个环氧基和/或 c 个异(硫) 氰酸根合基团的化合物是一种在一个分子中带有一个或多个不饱和键或环氧基以及一个或多个异(硫) 氰酸根合基团的化合物。

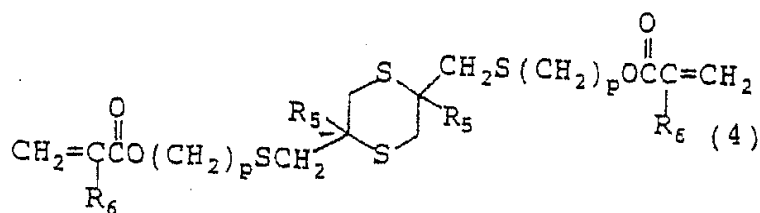
4. 根据权利要求 1 的树脂组合物, 其中在一个分子中带有 a 个活泼的不饱和键和/或 b 个环氧基和/或 c 个异(硫) 氰酸根合基团的化合物是一种带有两个或多个活泼的不饱和键的化合物。

5. 根据权利要求 4 的树脂组合物, 包括带有两个或多个活泼的不饱和键的化合物以及一种聚异(硫) 氰酸酯化合物。

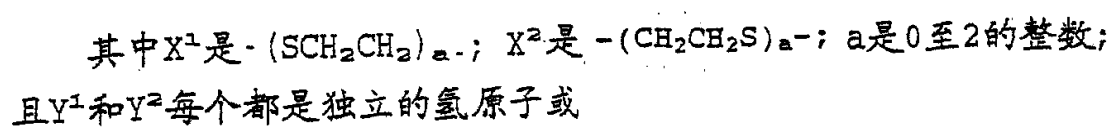
6. 根据权利要求 5 的树脂组合物, 包括任意的带有 4 个或多个官能团的聚硫醇 (1), (2) 和 (3) 以及一种硫醇化合物, 该硫醇化合物带有另一个硫醇基或一个羟基; 其中(活泼的不饱和键+ 异(硫) 氰酸根合基团)/(巯基+羟基)的官能团摩尔比在 0.5-20.0 的范围内。

7. 根据权利要求 1 的树脂组合物, 其中在一个分子中带有 a 个活泼的不饱和键和/或 b 个环氧基和/或 c 个异(硫) 氰酸根合基团的化合物是由通式 (4) 至 (8) 表示的化合物中的一种或两种:

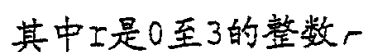
通式 (4) 是:



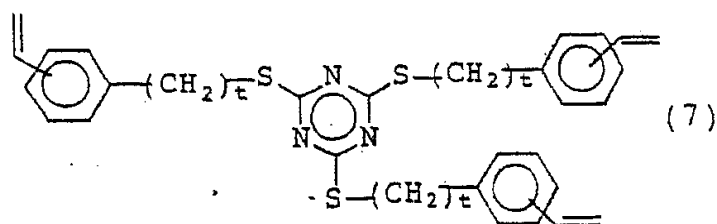
通式(5)是:



通式(6)是:

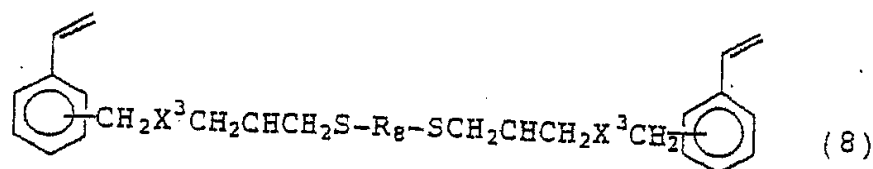


通式(7)是:



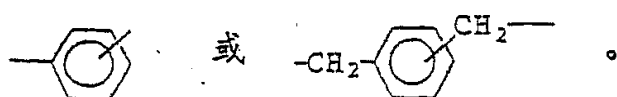
其中 t 是1至5的整数,

通式(8)是:



其中 X^3 是氧原子或硫原子, 且 R_8 是 C_1 至 C_6 的烷基,

$-CH_2SCH_2-$, $-CH_2CH_2SCH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2SCH_2CH_2CH_2-$,



8. 根据权利要求6的树脂组合物, 其中(活泼的不饱和键+异(硫)氰酸根合基团)/(巯基+羟基)的官能团摩尔比在1.0至3.0的范

围内。

9. 一种聚硫化物树脂，它是通过对权利要求1至8中的任何一项的组合物进行固化而得到的树脂。

10. 一种光学材料，包括权利要求9中的聚硫化物树脂。

11. 一种透镜，包括权利要求10中的光学材料。

12. 一种用于制备一种聚硫化物树脂的方法，包括的步骤有：向权利要求1至8中任何一项的组合物提供热量和/或紫外线和/或可见光。

13. 根据权利要求12的方法，包括的步骤有：铸型聚合权利要求1至8中任何一项的组合物。

以多硫化物为基础的树脂组合物，
以多硫化物为基础的树脂，以及
含有该树脂的光学材料

本发明涉及一种用于制备以多硫化物为基础树脂的组合物，该树脂具有高折射率和极低的分散性质，在耐热性、冲击强度和耐擦伤性方面极好，并且在单体加工步骤和后续操作步骤时发出极少的硫的气味。此外，本发明还涉及以多硫化物为基础的树脂，以及一种光学材料，尤其是一种含有该树脂的透镜。

与无机透镜相比，塑料透镜质量更轻，不易破碎且更易于染色，基于这一原因，它们很快地扩展到诸如眼镜和照相机透镜这样的光学元件领域。

作为广泛用于这些目的的普通树脂，有一些产品可通过二甘醇双(碳酸丙酯)(下文称之为“DAC”)的游离基聚合而获得。这些树脂具有的特征在于轻质和在冲击强度、可染性以及诸如切削性和磨光性这样的操作性质方面极好。

然而，DAC透镜的折射率是 $N_D=1.50$ ，比有机透镜($n_D=1.52$)的低，为了获得与有机透镜等同的光学特性，必须增加中心的厚度，周边的厚度以及透镜的曲率，而当满足这样的条件时，透镜不可避免地整体上增厚了。因此，就获得了具有更高折射率的透镜。

本发明人已经发现了1, 2-双(2-巯基乙硫基)-3-巯基丙烷(下

文称之为“GST”), 并且还发现了一种树脂, 它具有高折射率, 并在加工步骤和操作步骤时发出极少硫的气味, 该树脂通过将这种GST与一种化合物反应而获得, 该化合物在一个分子中带有两个或多个活泼的不饱和键(日本专利申请公开号84031/1991)。使用这种GST的树脂具有极好的光学特性, 但该树脂的耐热性不够。例如, 这种树脂有一个问题, 就是在诸如染色这样的后续步骤中该透镜容易发生变形, 这种后续步骤中通常施加在透镜上的温度是大约60至90°C。另外, 根据其使用目的, 该树脂在冲击强度方面也不够, 并且没有有效的耐擦伤性。

此外, 在日本专利申请公开号为26089/1995中, 已经公开了一种用于铸型的聚合物组合物, 它包括一种含有GST的聚硫醇和一种诸如二乙烯基苯这样的芳香烯烃单体。还公开了一种含有该聚合物的透镜。然而, 这种透镜在冲击强度方面较差, 而且更差的是, 它也没有有效的耐擦伤性。

另外, 在日本专利申请公开号为25240/1992中, 已经提出用于透镜的组合物, 包括一种聚异氰酸酯化合物的聚合物, 一种聚硫醇化合物和一种聚烯化合物。然而, 在这一刊物中, 已经介绍了所用聚烯化合物的总量按重量计优选50%或更多, 并且如果聚烯化合物在用量上减少, 就不能获得足够的耐热性和表面硬度。而且, 当聚烯化合物的用量在本文所述的范围之内时, 根据铁球从127cm高处落下试验, 所形成的具有1.5mm厚的透镜冲击强度最高为36g, 并且这一数值不意味着透镜具有足够的冲击强度。除此之外, 所得透镜易破碎并且不具有有效的耐擦伤性。

在这样的情况下, 设计出本发明, 并且本发明的一个目的就

是提供一种新型的多硫化物树脂，它具有极低的分散性和高折射率，且在冲击强度、耐擦伤性和耐热性方面极好，并且适于作一种用于诸如眼镜和照相机透镜这样的光学元件材料，一种打光材料，一种表面覆盖剂和一种粘结材料。

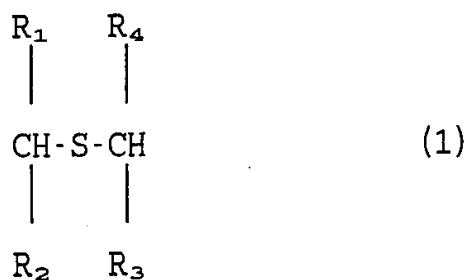
本发明的另一个目的就是提供一种含有这种多硫化物树脂的光学材料，尤其是一种能解决上述难题的透镜。

本发明人对达到这些目的意图做了充分地试验，因此，包括下述情况的本发明已经完成。

即，本发明的特征在于：

(1) 一种以多硫化物为基础的树脂组合物，包括一种聚硫醇，它带有4个或多个官能团，由下述的通式(1)至(3)的任意一个表示：

通式(1)是：



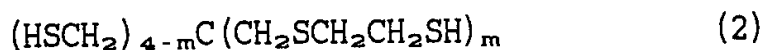
其中 R_1 ， R_2 ， R_3 和 R_4 每个都选自H， $-CH_2SH$ ， $-CH_2SCH_2CH_2SH$ ， $\begin{array}{c} CH_2SH \\ | \\ -CHSCH_2CH_2SH \end{array}$ 和 $\begin{array}{c} CH_2SCH_2CH_2SH \\ | \\ -CHSH \end{array}$ ，

而当 R_1 ， R_2 ， R_3 和 R_4 中的任何一个为H时，其它基团中的任何一个

是 $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{SH} \\ | \\ -\text{CHSCH}_2\text{CH}_2\text{SH} \end{array}$ 或 $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SH} \\ | \\ -\text{CHSH} \end{array}$, 并且当 R_1, R_2, R_3 和 R_4 中的任何两个是H时, 其它的两个基团选自 $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{SH} \\ | \\ -\text{CHSCH}_2\text{CH}_2\text{SH} \end{array}$ 和 $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SH} \\ | \\ -\text{CHSH} \end{array}$,

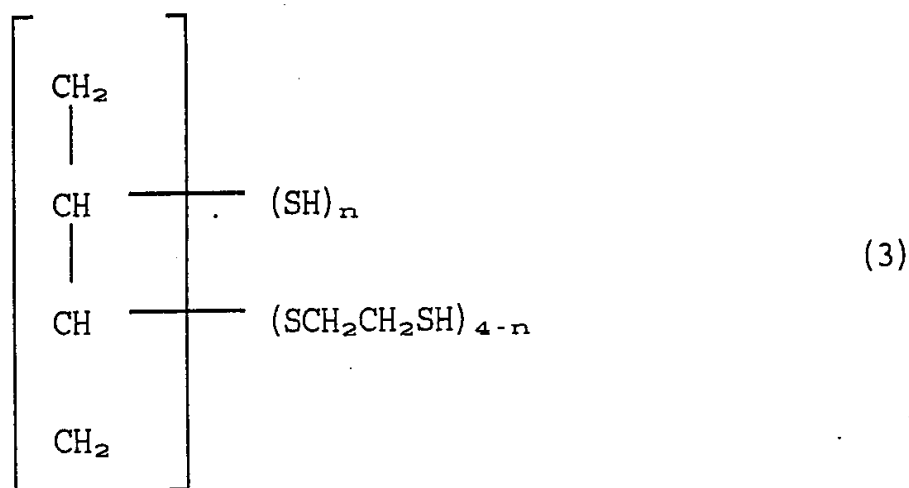
并且 R_1, R_2, R_3 和 R_4 中的3个或多个不是H,

通式(2)是:



其中 m 是1至3的整数, 且

通式(3)是



其中 n 是0至3的整数,

并且该组合物还包括一种化合物, 它在一个分子中带有 a 个活泼的不饱和键和/或 b 个环氧基和/或 c 个异(硫)氰酸根合基, 条件

是a, b和c的之和不小于2, 并且a和b不能同时为0;

(2)根据上述(1)的树脂组合物, 其中在一个分子中带有a个活泼的不饱和键和/或b个环氧基和/或c个异(硫) 氰酸根合基团的化合物是一种在一个分子中总计带有两个或多个活泼的不饱和键和/或环氧基的化合物;

(3)根据上述(1)的树脂组合物, 其中在一个分子中带有 a个活泼的不饱和键和/或b个环氧基和/或c个异(硫) 氰酸根合基团的化合物是一种在一个分子中带有一个或多个活泼的不饱和键或环氧基和一个或多个异(硫) 氰酸根合基团的化合物;

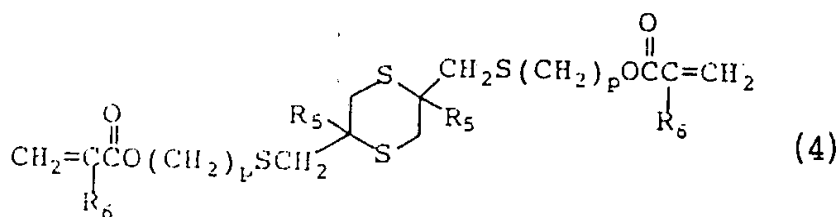
(4)根据上述(1)的树脂组合物, 其中在一个分子中带有a个活泼的不饱和键和/或b个环氧基和/或c个异(硫) 氰酸根合基团的化合物是一种带有两个或多个活泼的不饱和键的化合物;

(5)根据上述(4)的树脂组合物, 它包括带有两个或多个活泼的不饱和键的化合物以及一种聚异(硫) 氰酸酯化合物;

(6)根据上述(5)的树脂组合物, 它包括上述(1), (2)和(3)的任何一个带有4个或多个官能团的聚硫醇以及一种带有另一个硫醇基或一个羟基的硫醇化合物;

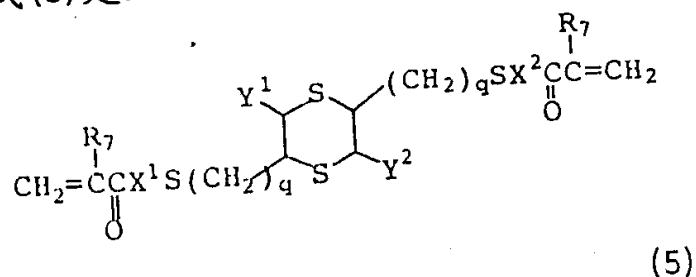
(7)根据上述(1)的树脂组合物, 其中在一个分子中带有a个活泼的不饱和键和或b个环氧基和/或c个异(硫) 氰酸根合基团的化合物是由通式(4)至(8)表示的一种或两种化合物,

通式(4)是:

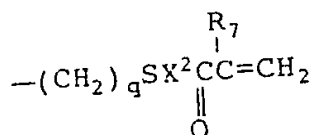


其中P是1至4的整数；R₅是氢原子或甲基；且R₆是氢原子或甲基，

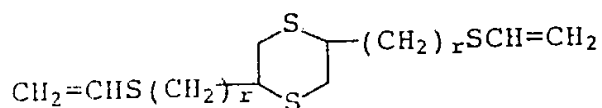
通式(5)是：



其中X¹是-(SCH₂CH₂)_a-；X²是-(CH₂CH₂S)_a-；a是0至2的整数；且Y¹和Y²每个都是独立的氢原子或

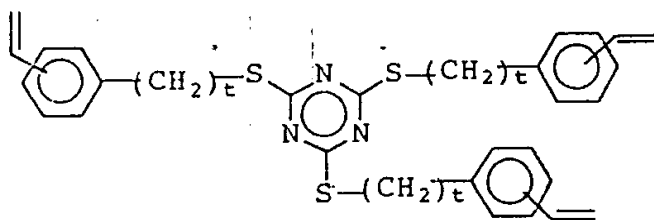


q是0至5的整数；且R₇是氢原子或甲基，
通式(6)是：



其中r是0至3的整数,

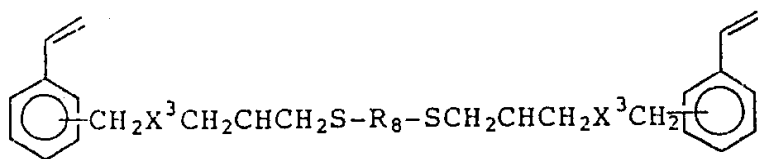
通式(7)是:



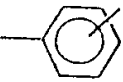
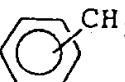
(7)

其中t是1至5的整数,

通式(8)是:



其中 X^3 是氧原子或硫原子,且 R_8 是 C_1 至 C_6 的亚烷基, $-CH_2SCH_2-$, $-CH_2CH_2SCH_2CH_2-$;

$-CH_2CH_2CH_2SCH_2CH_2CH_2-$,  或 $-CH_2-$  $-CH_2-$

(8)根据上述(1)的树脂组合物, 其中(活泼的不饱和键+ 环氧

基+异(硫)氰酸根合基)/(巯基)的官能团摩尔比是在0.5至20.0 的范围内;

(9)根据上述(6)的树脂组合物, 其中(活泼的不饱和键+异(硫)氰酸根合基)/(巯基+羟基)的官能团摩尔比是在1.0至3.0的范围内;

(10)根据上述(2)的树脂组合物, 其中(活泼的不饱和键+环氧基)/(巯基)的官能团摩尔比是在0.5至10.0的范围内;

(11)一种以多硫化物为基础的树脂, 能够通过将上述(1)至(10)中的任何一种组合物进行熟化而获得;

(12)一种光学材料, 包括上述(11)的以多硫化物为基础的树脂;

(13)一种透镜, 包括上述(12)的光学材料;

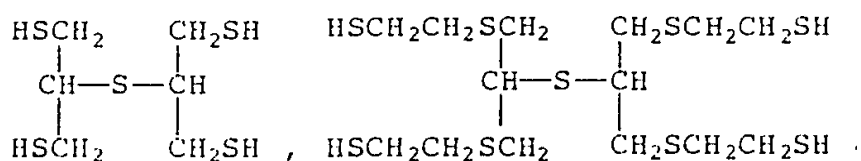
(14)一种用于制备一种以多硫化物为基础的树脂的方法, 包括的步骤向上述(1)至(10)中的任何一种组合物提供热量和/或紫外线和/或可见光, 以便熟化该组合物; 和

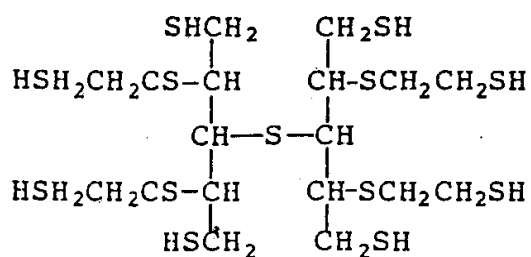
(15)一种用于制备一种以多硫化物为基础的树脂的方法, 包括的步骤是将上述(1)至(10)中的任何一种组合物进行铸型聚合。

详细叙述本发明

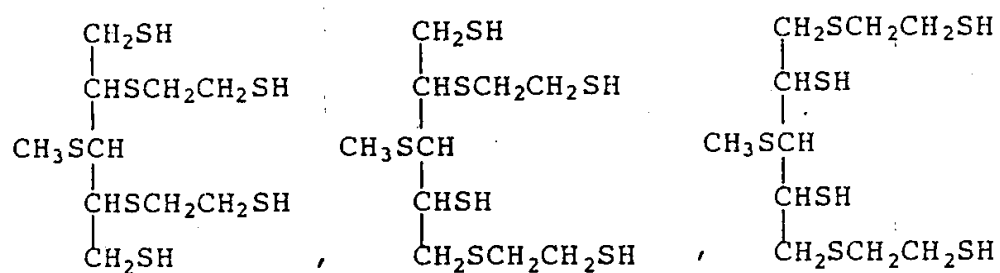
含有4个或多个官能团, 由上述通式(1)表示的可用于本发明的聚硫醇实例包括以下化合物:

(在 $R_1=R_2=R_3=R_4$ 的情况下)

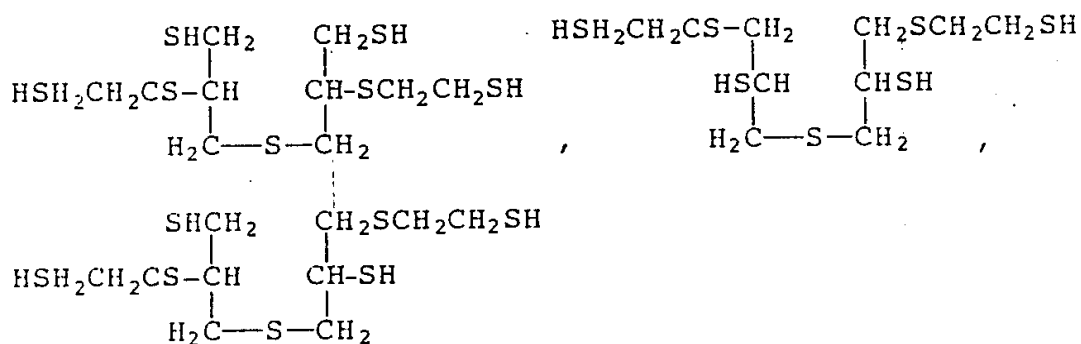




(在 $R_1=R_2=H$ 的情况下)

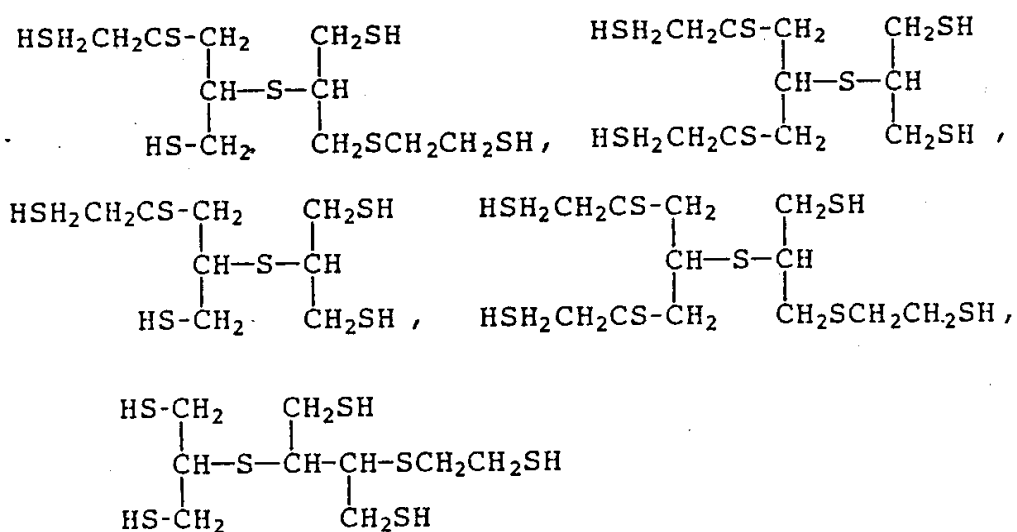


(在 $R_1=R_4=H$ 的情况下)

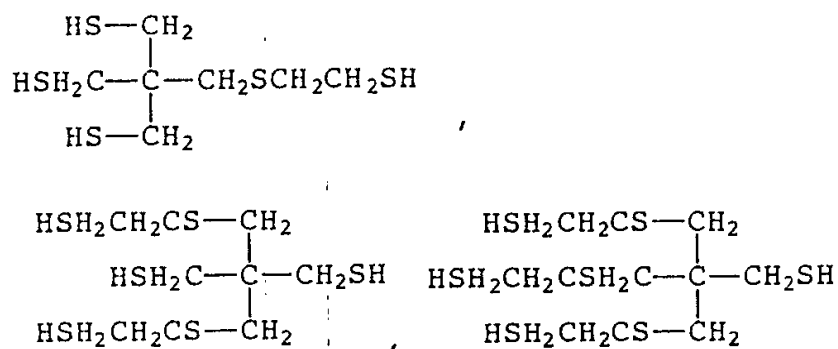


(在 R_1 至 R_4 中的任何一个为 H 的情况下)

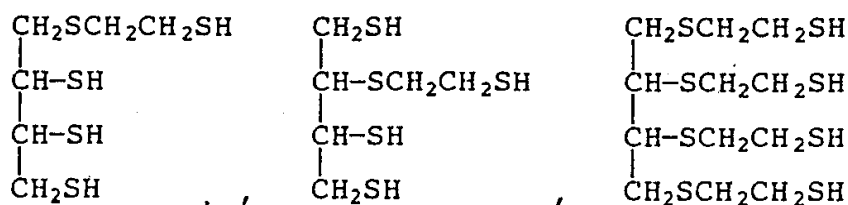
(其它)



由上述通式(2)表示的聚硫醇实例包括以下化合物:



由上述通式(3)表示的聚硫醇实例包括以下化合物:



上述聚硫醇可以单独或以其两种或多种的混合物形式使用。

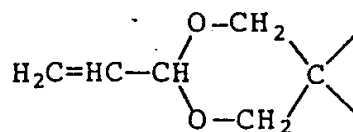
此外，为了对树脂进行改性，除了上述的聚硫醇之外，可以加入一种活性的含氢单体或聚合物，诸如羟基化合物，巯基化合物或带有羟基的巯基化合物。

在本发明中，能够使用的一个分子中带有a个活泼的不饱和键和/或b个环氧基和/或c个异(硫)氰酸根合基团的化合物(但， $\underline{a} + \underline{b} + \underline{c} \geq 2$ ，且a和b不能同时为0)，并且化合物的实例包括：(I) 在一个分子中带有两个或多个活泼的不饱和键和/或环氧基的化合物和 (II) 在一个分子中带有一个或多个活泼的不饱和键和/或环氧基以及一个或多个异(硫)氰酸根合基的化合物。接下来，这些化合物将在下面详细说明。

在一个分子中带有两个或多个活泼的不饱和键和/或环氧基的化合物(I)的实例包括在一个分子中总计带有丙烯酰基，异丁烯酰基，乙烯基，烯丙氧基，烯丙基，碳酸烯丙酯基，亚2-丙烯基，缩水甘油基和缩水甘油氧基中的两种或多种的化合物。这些化合物大致分成(A)缩醛化合物，(B)双酚化合物，(C)异氰脲酸衍生物，(D)三嗪化合物，(E)其它多元醇或多元硫醇衍生物，和(F)其它化合物。接下来，这些已经分类的化合物将逐一介绍。

(A) 缩醛化合物：能够用在本发明中的缩醛化合物是不饱和环

缩醛化合物，这些化合物每个都在一个分子中至少带有两个不饱和和环缩醛基，该基团由(不饱和二恶烷类)



和/或(不饱和二氧戊环类) $\text{H}_2\text{C}=\text{HC}-\text{CH} \begin{array}{c} \text{O}-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{O}-\text{CH}- \end{array}$ 表示。

适用于本发明的多硫化物树脂组合物的缩醛化合物实例包括下面提到的(i)至(V)的化合物。

(i) 二烯丙基亚基季戊四醇，三烯丙基亚基山梨(糖)醇，二烯丙基亚基-2, 2, 6, 6-四羟甲基环己酮或其混合物。

(ii) 二烯丙基亚基季戊四醇和/或二烯丙基亚基-2, 2, 6, 6-四羟甲基环己酮与以下化合物的反应产物：(a) 多元醇，诸如1, 2-亚乙基二醇，三甘醇，丙二醇，二丙二醇，1, 3-丁二醇，1, 6-己二醇，聚乙二醇，氢化双酚A，双酚A-环氧乙烷加成物，双酚A-环氧丙烷加成物，三羟甲基丙烷，三羟甲基乙烷，季戊四醇，双季戊四醇，一种苯二甲酸，间苯二酸或对苯二酸的环氧乙烷加成物，或一种具有1500或更低的分子量及末端羟基的聚酯；(b) 聚硫醇，诸如乙二硫醇，二聚戊烯二硫醇，乙基环己基二硫醇或1, 6-己二硫醇，或一种在一个分子中总计带有两个或多个羟基和/或巯基的化合物，诸如一种通过将巯基乙酸，β-巯基丙酸或巯基琥珀酸与上述多元醇反应而获得的酯化合物；(c) 一种酚类化合物，

诸如苯酚，甲酚，经福尔马林缩合而获得的酚醛清漆，双酚F或双酚A；(d)一种芳磺酰胺，诸如苯磺酰胺，邻甲苯基磺酰胺或氯苯磺酰胺；或(e)它们的混合物。

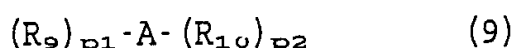
(iii)单烯丙基亚基三羟甲基丙烷和/或单烯丙基亚基三羟甲基丙烷与一种异氰酸酯化合物的反应产物，所述的异氰酸酯化合物有：甲代亚苯基二异氰酸酯，聚亚烷基烯丙基异氰酸酯，间亚苯基二异氰酸酯或异佛尔酮二异氰酸酯。

(iv)单烯丙基亚基三羟甲基丙烷和/或单烯丙基亚基三羟甲基乙烷与琥珀酐，马来酐，衣康酸酐，邻苯二甲酸酐，四氢化邻苯二甲酸酐或六氢邻苯二甲酸酐的加成半酯化产物。

(v)单烯丙基亚基三羟甲基丙烷和/或单烯丙基亚基三羟甲基乙烷和羧酸酐的加成半酯化产物与环氧化合物反应而获得的化合物，所述的环氧化合物有：多元缩水甘油酯类环氧化合物或邻苯二甲酸，己二酸或二聚酸的缩水甘油酯类环氧化合物。

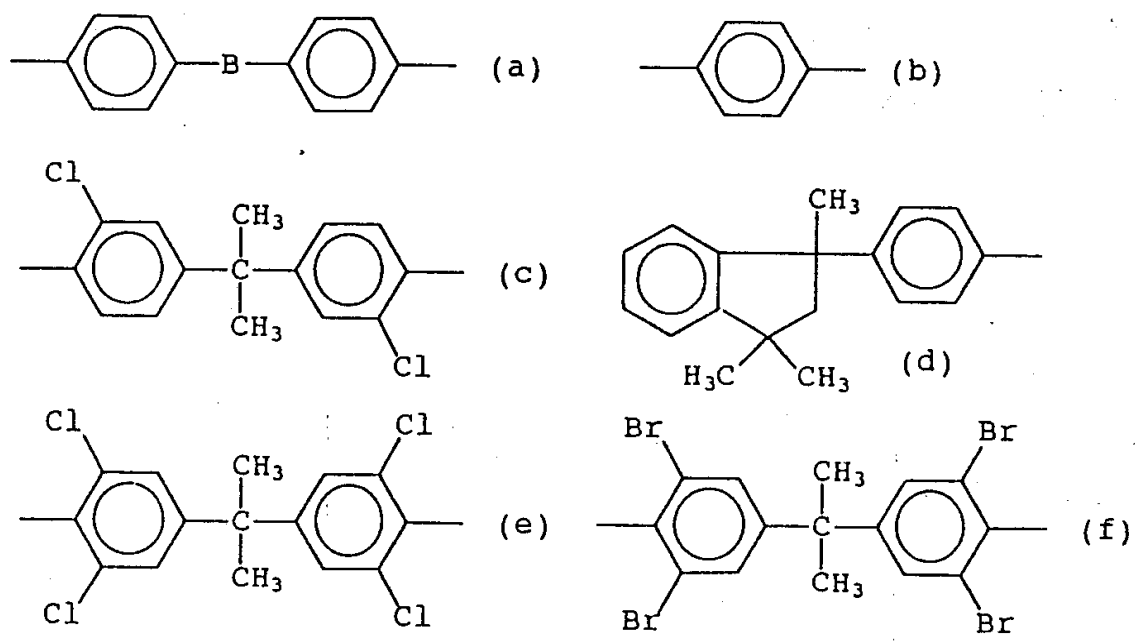
(B)双酚化合物：

能够用于本发明的双酚化合物是双酚类，它们每个都在一个分子中总计带有乙烯基，丙烯酰基，异丁烯酰基，烯丙氧基，碳酸烯丙酯基，缩水甘油和缩水甘油氧基中的至少两种。能够用于本发明的双酚化合物的实例包括由通式(9)表示的化合物：

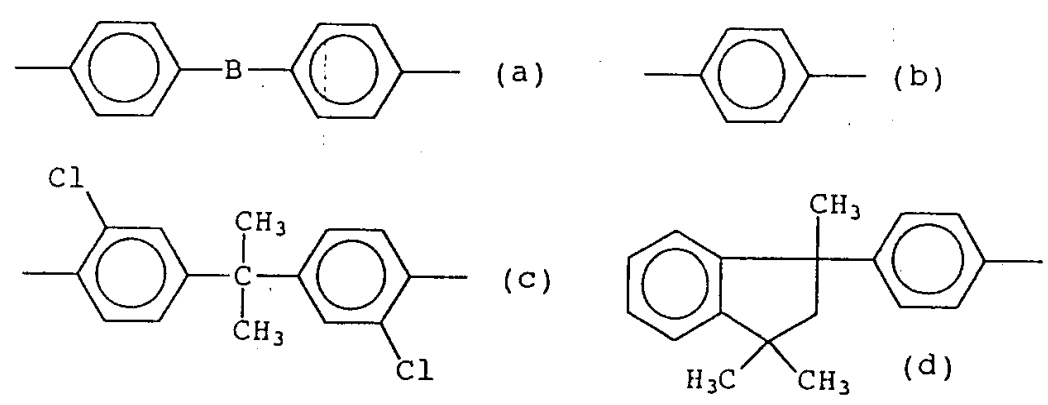


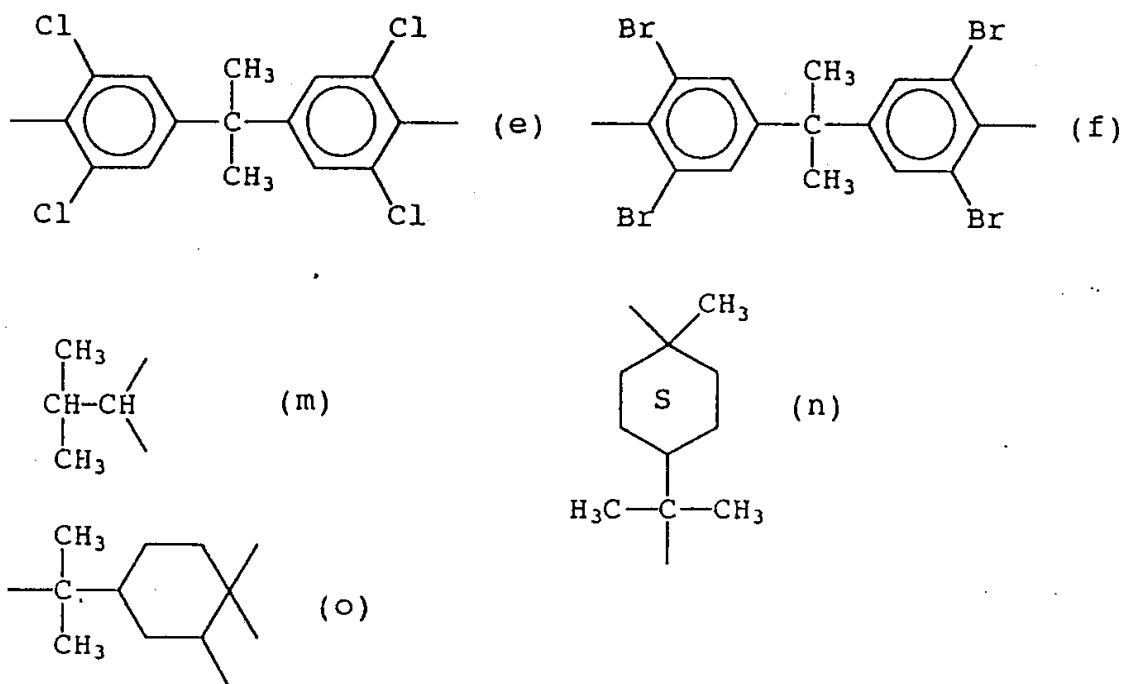
其中 P^1 和 P^2 每个都是1至4的整数，且A是一个含有任意的以下结构(a)至(f)的基团：

... ..

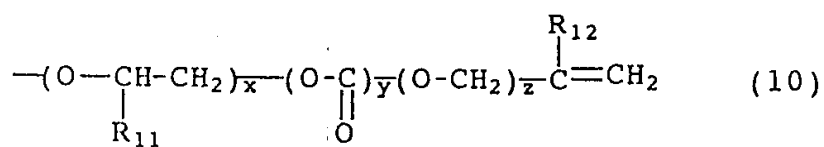


这里，通式(a)中的B表示一个带有结构(g)至(o) 中的任意的连接基团：





此外，通式(9)中 R_9 和 R_{10} 每个都是缩水甘油氧基或带有由通式(10)表示的结构基团



其中 R_{11} 和 R_{12} 每个都是氢原子，甲基，乙基，氯甲基或溴甲基； X 是0至5的整数；且 Y 和 Z 每个都是0或1。

(C) 异氰脲酸衍生物：

能够用于本发明的异氰脲酸衍生物是：在一个分子中至少带

有丙烯酰基，异丁烯酰基，烯丙氧基，烯丙基，碳酸烯丙酯基和环氧基中的至少两种的异氰脲酸衍生物。能够用于本发明的异氰脲酸衍生物实例包括由下面(i)到(iii)表示的多元醇的缩水甘油酯化合物，通过这些多元醇与丙烯酸，异丁烯酸，氯甲酸烯丙酯，烯丙醇，卤代烯丙醇(halogenated allyls)。丙烯酸缩水甘油酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯，以及异氰脲酸的缩水甘油酯化产物反应而获得的异氰脲酸衍生物。

(i)一种通过将一种诸如环氧乙烷或氧化丙烯这样的烯化氧加入到异氰脲酸中而获得的多元醇。

(ii)一种通过将表氯醇加入到异氰脲酸中，接着经脱去氯化氢而获得的多元醇。

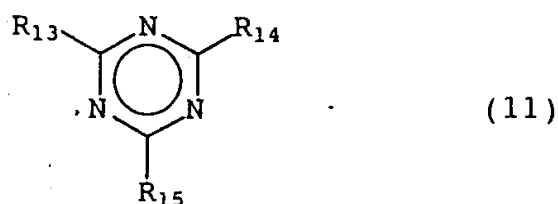
(iii)一种通过将羟甲基引入异氰脲酸与丙烯酰胺的反应产物中而获得的多元醇。

这些异氰脲酸衍生物的典型实例包括：三(2-丙烯酰基乙氧基)异氰脲酸酯，三(2-异丁烯酰基乙氧基)异氰脲酸酯，二(2-丙烯酰基乙氧基)-2-羟乙基异氰脲酸酯，二(2-异丁烯酰基乙氧基)-2-羟乙基异氰脲酸酯，二(2-丙烯酰基乙氧基)-2-乙酰基乙基异氰脲酸酯，二(2-异丁烯酰基乙氧基)-2-乙酰基乙基异氰脲酸酯，二(2-丙烯酰基乙氧基)烯丙基异氰脲酸酯，二(2-异丁烯酰基乙氧基)烯丙基异氰脲酸酯和三烯丙基异氰脲酸酯。

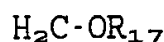
(D)三嗪化合物：

能够用于本发明的三嗪化合物是：在一个分子中带有丙烯酰基，异丁烯酰基，烯丙氧基，烯丙基，碳酸烯丙酯基和缩水甘油基中的至少两种的三嗪化合物，这些化合物由通式(11)表示，且

这些化合物经福尔马林，一种多元醇或环氧乙烷将其低聚而获得：



其中 R_{13} ， R_{14} 和 R_{15} 每个都是氢，烷基，烯丙基，(甲基)丙烯改性的烷氧基，缩水甘油基缩水甘油炔氧基或 $-\text{N}-\text{CH}_2-\text{OR}_{16}$



其中 R_{16} 和 R_{17} 每个都是氢，诸如甲基，乙基或丙基这样的烷基，芳香烷基，如苄基，缩水甘油基或由上述通式(10)表示的基团。

这些三嗪化合物的典型实例包括：

(i) N, N' -双[(甲)丙烯酰基甲基]- $\text{N}, \text{N}', \text{N}'', \text{N}'''$ -四(甲氧基甲基)蜜胺和 $\text{N}, \text{N}', \text{N}'', \text{N}'''$ -四[(甲)丙烯酰基甲基]- N, N' -双(乙氧基甲基)蜜胺，

(ii) $\text{N}, \text{N}, \text{N}', \text{N}', \text{N}'', \text{N}'''$ -六[2-(甲)丙烯酰基乙氧基甲基]蜜胺，

(iii) 2, 4-双[[N, N' -双[(2-(甲)丙烯酰基乙氧基)-乙氧基甲基]]氨基]-6-乙氧基-1, 3, 5-三嗪，

(iv) 2, 4-双[[P-(2-(甲)丙烯酰基乙氧基)苯氧基]-6-[[N, N' -双[[2-(甲)丙烯酰基乙氧基]乙氧基甲基]]-氨基]-6-乙氧基-1,

3, 5-三嗪,

(v) 2, 2-双[4-[N, N', N''-三(甲氧基甲基)-N, N''-(2-(甲)丙烯酰基乙氧基)甲基]密胺氧基]苯基]-丙烷, 和

(vi) 三烯丙基氰尿酸酯。

此外, 用于低聚的多元醇实例包括: 1, 2-亚乙基二醇, 二甘醇, 丙二醇, 1, 3-丁二醇, 1, 6-己二醇, 氢化双酚A, 三羟甲基丙烷, 季戊四醇, 和苯二甲酸, 间苯二酸或对苯二酸的环氧乙烷加成物。

(E) 其它多元醇或多元硫醇衍生物;

除了上述的以外, 能够用于本发明的多元醇衍生物实例包括: 将多元醇与丙烯酸, 异丁烯酸, 氯甲酸烯丙酯, 烯丙醇, 卤代烯丙醇、丙烯酸缩水甘油酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯反应而获得的产物以及缩水甘油酯化的产物。多元醇的实例包括以下(i)和(ii)的化合物。

(i) 脂族多元醇, 诸如: 1, 2-乙亚基二醇, 三羟甲基丙烷, 季戊四醇, 丙二醇, 丙三醇, 山梨(糖)醇, 新戊二醇, 二氯新戊二醇和二季戊四醇。

(ii) 含硫多元醇, 诸如: [4-(羟基乙氧基)苯基]硫化物, [4-(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-羟基乙氧基)-6-丁基苯基]硫化物, 二(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, 1,4-二噻烷-2, 5-二醇, 双(2, 3-二羟基丙基)硫化物, 四(4-羟基-2-硫代丁基)甲烷, 4, 4-硫代双(4-叔-丁基-3-甲基苯酚)和1, 3-双(2-羟乙基硫乙基)环己烷, 以及通过将烯化氧加入到上述多

元醇中而获得的多元醇，所述烯化氧有环氧乙烷和氧化丙烯。

能够用于本发明的多元硫醇衍生物实例包括：通过将多元硫醇与丙烯酸，异丁烯酸，氯甲酸烯丙酯，烯丙醇，卤代烯丙醇，丙烯酸缩水甘油酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯反应而获得的产物，以及通过多元硫醇的缩水甘油基硫化作用而获得的产物。这里，多元硫醇的实例包括聚硫醇和除了巯基之外，每个还带有至少一个硫原子的化合物，例如，脂族聚硫醇诸如：甲烷二硫醇，1，2-乙烷二硫醇，1，1-丙烷二硫醇，1，3-丙烷二硫醇，2，2-丙烷二硫醇，1，6-己烷二硫醇，1，2，3-丙烷三硫醇，1，1-环己烷二硫醇，1，2-环己烷二硫醇，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，3，6-二-癸辛烷-1，8-二硫醇，2-甲基环己烷-2，3-二硫醇，二环[2.2.1]-7-外向-顺式-2，3-二硫醇，1，1-双(巯基甲基)环己烷，硫羟苹果酸双(2-巯基乙基酯)，2，3-二巯基丁二酸(2-巯基乙酯)，2，3-二巯基-1-丙醇(2-巯基乙酸酯)，2，3-二缩硫醇-丙醇-(3-巯基丙酸酯)，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-丙二硫醇，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)，三羟甲基丙烷三(3-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'-巯基甲硫基)-2，3-二巯基丙烷，1-(2'-巯基乙硫基)-2，3-二巯基丙烷，1-(3'-巯基丙硫基)-2，3-二巯基丙烷，1-(4'-巯基丁硫基)-2，3-二巯基丙烷，1-(5'-巯基戊硫基)-2，3-二巯基丙烷，1-[6'-巯基己硫基]-2，3-二巯基丙烷，1，2-

双(1'-巯基甲硫基)-3-巯基丙烷, 1, 2-双(2'-巯基乙硫基)-3-巯基丙烷, 1, 2-双(3'-巯基丙硫基)-3-巯基丙烷, 1, 2-双(4'-巯基丁硫基)-3-巯基丙烷, 1, 2-双(5'-巯基戊硫基)-3-巯基丙烷, 1, 2-双(6'-巯基己硫基)-3-巯基丙烷, 1, 2, 3-三(1'-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, 3-三(4'-巯基丁硫基)丙烷, 1, 2, 3-三(5'-巯基戊硫基)丙烷和1, 2, 3-三(6'-巯基己硫基)丙烷; 芳香聚硫醇, 诸如: 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-双(巯基甲氧基)苯, 1, 3-双(巯基甲氧基)苯, 1, 4-双(巯基甲氧基)苯, 1, 2-双(巯基乙氧基)苯, 1, 3-双(巯基乙氧基)苯, 1, 4-双(巯基乙氧基)苯, 1, 2, 3-三巯基苯, 1, 2, 4-三巯基苯, 1, 3, 5-三巯基苯, 1, 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, 1, 2, 3-三(巯基亚甲基氧基)苯, 1, 2, 4-三(巯基亚甲基氧基)苯, 1, 3, 5-三(巯基亚甲基氧基)苯, 1, 2, 3-三(巯基乙烯氧基)苯, 1, 2, 4-三(巯基乙烯氧基)苯, 1, 3, 5-三(巯基乙烯氧基)苯, 1, 2, 3, 4-四巯基苯, 1, 2, 3, 5-四巯基苯, 1, 2, 4, 5-四巯基苯, 1, 2, 3, 4-四(巯基甲基)苯, 1, 2, 3, 5-四(巯基甲基)苯, 1, 2, 4, 5-四(巯基甲基)苯, 1, 2, 3, 4-四(巯基乙基)苯, 1, 2, 3, 5-四(巯基乙基)苯, 1, 2, 4, 5-四(巯基乙基)苯, 1, 2, 3, 4-四(巯基亚甲氧基)苯, 1, 2, 3, 5-四(

巯基亚甲氧基)苯, 1, 2, 4, 5-四(巯基亚甲氧基)苯, 1, 2, 3, 4-四(巯基乙烯氧基)苯, 1, 2, 3, 5-四(巯基乙烯氧基)苯, 1, 2, 4, 5-四(巯基乙烯氧基)苯, 2, 2'-二巯基联苯, 4, 4'-二巯基联苯, 4, 4'-二巯基联苄, 2, 5-甲苯二硫酚, 3, 4-甲苯二硫酚, 1, 4-萘二硫酚, 1, 5-萘二硫酚, 2, 6-萘二硫酚, 2, 7-萘二硫酚, 2, 4-二甲基苯-1, 3-二硫酚, 4, 5-二甲基苯-2, 2-二硫酚, 9, 10-蒽-二甲硫醇, 1, 3-二(对甲氧苯基)-丙烷-2, 2-二硫醇, 1, 3-二苯基丙烷-2, 2-二硫醇, 苯基甲烷-1, 1-二硫醇和 2, 4-二(对-巯基苯基)戊烷;

卤代芳香族聚硫醇包括氯化或溴化的聚硫醇, 诸如: 2, 5-二氯苯-1, 3-二硫酚, 1, 3-二(对-氯苯基)丙烷-2, 2-二硫醇, 3, 4, 5-三溴-1, 2-二巯基苯和 2, 3, 4, 6-四氯-1, 5-双(巯基甲基)苯;

杂环聚硫醇, 诸如: 2-甲氨基-4, 6-二硫醇-对称-三嗪, 2-乙氨基-4, 6-二硫醇-对称-三嗪, 2-氨基-4, 6-二硫醇-对称-三嗪, 2-吗啉代(morpholino)-4, 6-二硫醇-对称-三嗪, 2-环己氨基-4, 6-二硫醇-对称-三嗪, 2-甲氧基-4, 6-二硫醇-对称-三嗪, 2-苯氧基-4, 6-二硫醇-对称-三嗪, 2-硫苯氧基-4, 6-二硫醇-对称-三嗪和 2-硫丁氧基-4, 6-二硫醇-对称-三嗪; 以及卤素取代的杂环聚硫醇, 包括它们的氯取代或溴取代的衍生物。

带有2个或多个官能团(这些官能团除包括巯基外还包括至少一个硫原子)的聚硫醇包括:

芳香族聚硫醇, 诸如: 1, 2-双(巯基甲硫基)苯, 1, 3-双(巯基甲硫基)苯, 1, 4-双(巯基甲硫基)苯, 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, 1, 2, 3, 4-四(巯基甲硫基)苯, 1, 2, 3, 5-四(巯基甲硫基)苯, 1, 2, 4, 5-四(巯基甲硫基)苯, 1, 2, 3, 4-四(巯基乙硫基)苯, 1, 2, 3, 5-四(巯基乙硫基)苯, 1, 2, 4, 5-四(巯基乙硫基)苯和这些聚硫醇的芳环烷基化衍生物;

脂族聚硫醇, 诸如: 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-巯基丙硫基)乙烷, 1, 3-双(巯基甲硫基)丙烷, 1, 3-双(巯基乙硫基)丙烷, 1, 3-双(3-巯基丙硫基)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, 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, 双(2, 3-二巯基丙基)硫化物, 2, 5-二巯基-1, 4-二噻烷, 双(巯基甲基)二硫化物, 双(巯基乙基)二硫化物和双(巯基丙基)二硫化物,

巯基乙酸和巯基丙酸与这些化合物的酯:

双(2-巯基乙酸)羟甲酯硫化物, 双(3-巯基丙酸)羟甲酯硫化物, 双(2-巯基乙酸)羟乙酯硫化物, 双(3-巯基丙酸)羟乙酯硫化物; 双(2-巯基乙酸)羟丙硫化物, 双(3-巯基丙酸)羟丙酯硫化物, 双(2-巯基乙酸)羟甲酯二硫化物, 双(3-巯基丙酸)羟甲酯二硫化物

物; 双(2-巯基乙酸)羟乙酯二硫化物, 双(3-巯基丙酸)羟乙酯二硫化物, 双(2-巯基乙酸)羟丙酯二硫化物, 双(3-巯基丙酸)羟丙酯二硫化物, 2-巯基乙基醚双(2-巯基乙酸酯), 2-巯基乙基醚双(3-巯基丙酸酯), 1, 4-二噻烷-2, 5-二醇双(2-巯基乙酸酯), 1, 4-二噻烷-2, 5-二醇双(3-巯基丙酸酯), 亚巯基二乙酸双(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), 亚二巯基二乙酸双(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), 亚巯基二乙酸双(2, 3-二巯基丙酯), 硫代二丙酸双(2, 3-二巯基丙酯), 亚二巯基二乙酸双(2, 3-二巯基丙酯)和二硫代二丙酸双(2, 3-二巯基丙酯); 它们的卤素取代化合物, 诸如: 氯取代的或溴取代的衍生物以及杂环化合物, 诸如: 3, 4-噻吩二硫醇, 2, 5-二巯基-1, 3, 4-噻二唑(thiadiazol), 2, 5-二巯基-1, 4-二噻烷和2, 5-二巯基甲基-1, 4-二噻烷。

此外, 含有羟基的巯基化合物包括, 例如: 2-巯基乙醇, 3-巯基-1, 2-丙二醇, 丙三醇二(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, 2-二巯基-2-丙醇, 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(硫代乙酸酯), 季戊四醇四(3-巯基丙酸酯), 羟甲基-三(巯基乙基硫代甲基)甲烷, 1-羟基乙硫基-3-巯基乙基硫代苯, 4-羟基-4'-巯基二苯砜, 2-(2-巯基乙硫基)乙醇, 单(3-巯基丙酸)二羟基乙酯硫化物, 二巯基乙烷单(水杨酸酯)和羟乙基硫代甲基三(巯基乙基硫

代甲基)甲烷和它们的卤素取代化合物, 诸如: 氯取代的或溴取代的衍生物。

带有羟基和除巯基外还有至少一个硫原子的化合物包括: 例如, 羟甲基三(巯基乙基硫代甲基)甲烷, 1-羟基乙巯基-3-巯基乙基硫代苯, 4-羟基-4'-巯基二苯砜, 2-(2-羟基乙巯基)乙醇, 单(3-巯基丙酸)二羟基乙酯二硫化物, 二巯基乙烷单水杨酸酯和羟乙基硫代甲基三(巯基乙基硫代甲基)甲烷; 包括它们卤代化合物的聚硫醇, 诸如: 氯取代的或溴取代的衍生物; 以及通过加入烯化氧(诸如环氧乙烷和氧化丙烯)而获得的多元醇。

(F) 其它化合物:

其它化合物的实例包括:

(i) 烯丙脂, 甲代烯丙酯和多元羧酸的缩水甘油酯, 诸如: 邻苯二甲酸二烯丙酯, 琥珀酸二烯丙酯, 硫代二乙酸, 硫代二丙酸, 二硫代二乙酸, 二硫代二丙酸和苹果酸,

(ii) 乙烯基化合物, 诸如: 二乙烯基苯和己二酸二烯酯,

(iii) 聚异氰酸酯与带有不饱和键的醇的反应产物, 所述的聚异氰酸酯诸如: 异佛尔酮二异氰酸酯, 亚二甲苯基二异氰酸酯, 双(异氰酸根合甲基)环己烷, 双(异氰酸根合甲基)-降冰片烯, 双(异氰酸根合环己基)甲烷, 甲代亚苯基二异氰酸酯, 间-异丙烯基- α , α' -二甲苄基异氰酸酯, 间-乙烯基- α , α' -二甲苄基异氰酸酯和4, 4'-亚甲基双(苯基异氰酸酯), 所述的醇诸如: 烯丙醇, 羟乙基(甲)丙烯酸酯和缩水甘油;

(iv) 聚烯化合物, 诸如: 二聚环戊二烯和聚二丁烯,

(v) 每个都带有不饱和键的羧酸(诸如: 丙烯酸和异丁烯酸)的

缩水甘油酯。

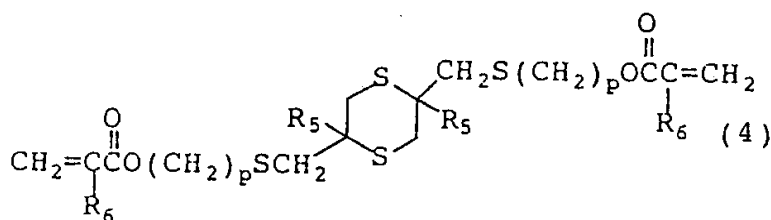
(vi) 带有不饱和键的醇的缩水甘油醚化产物, 这些醇诸如: 烯丙醇, 甲代烯丙基醇和高烯丙醇。

(vii) 聚烯的环氧化物, 诸如: 1, 2-环氧基-3-丁烯, 1, 2-环氧基-4-戊烯, 1, 2-环氧基-5-己烯, 1, 2-环氧基-6-庚烯, 1, 2-环氧基-7-辛烯, 1, 2-环氧基-8-壬烯和1, 2-环氧基-9-癸烯,

(viii) 脂环族的环氧化物, 诸如: 二缩水甘油基-1, 2-环己烷二羧酸酯, 3, 4-环氧基环己基甲基-3, 4-环氧基环己烷羧酸酯, 乙烯基环己烯二氧化物, 双(3, 4-环氧基环己基甲基)己二酸和2-(3, 4-环氧基环己基-5, 5-螺-3, 4-环氧基环己烷间二恶烷; 以及

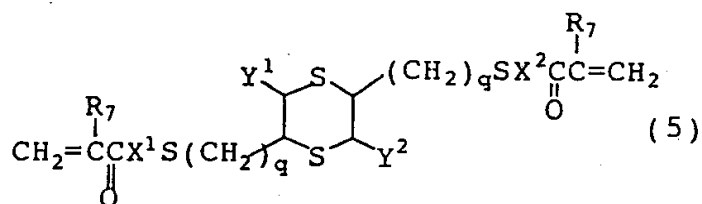
(ix) 其它特殊的化合物, 诸如: 在日本专利申请公开号1456 01/1991, 4211/1992, 161410/1992, 161411/1992和194486/1993中所述的化合物, 例如:

由通式(4)表示的不饱和化合物

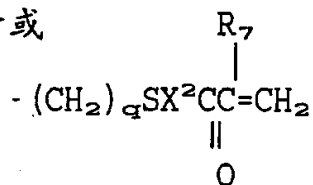


其中P是1至4的整数, R_5 是氢原子或甲基; 且 R_6 是氢原子或甲基,

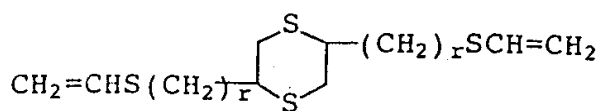
由通式(5)表示的不饱和化合物



其中 X^1 是 $-(\text{SCH}_2\text{CH}_2)_a-$ ； X^2 是 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_a-$ ； a 是0至2的整数；
且 Y^1 和 Y^2 每个都是独立的氢原子或



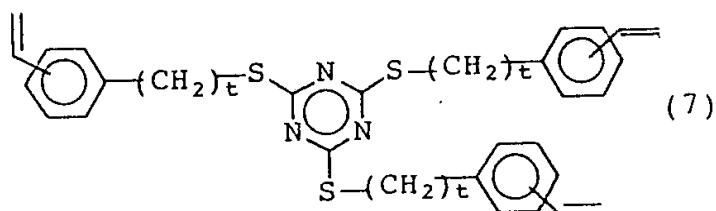
q 是0至5的整数；且 R_7 是氢原子或甲基，
由通式(6)表示的不饱和化合物



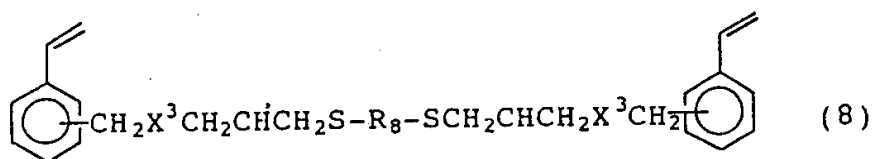
(6)

其中 r 是0至3的整数，

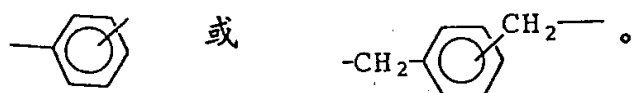
由通式(7)表示的不饱和化合物



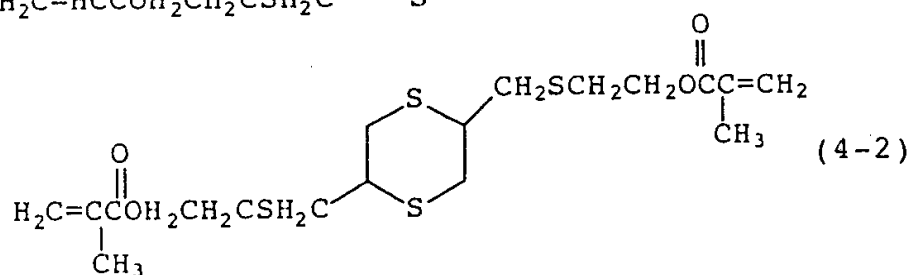
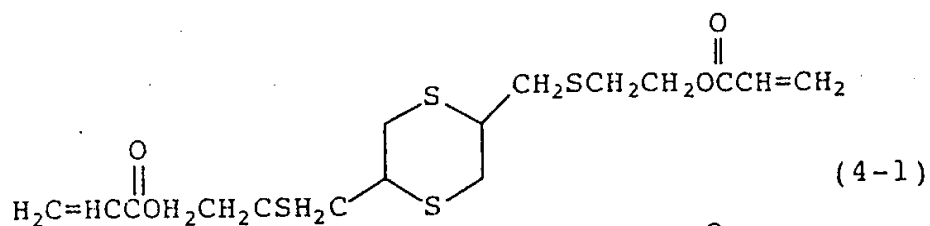
其中t是1至5的整数, 以及
由通式(8)表示的不饱和化合物

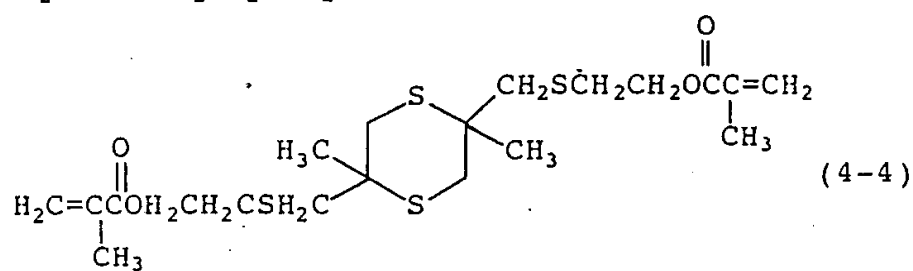
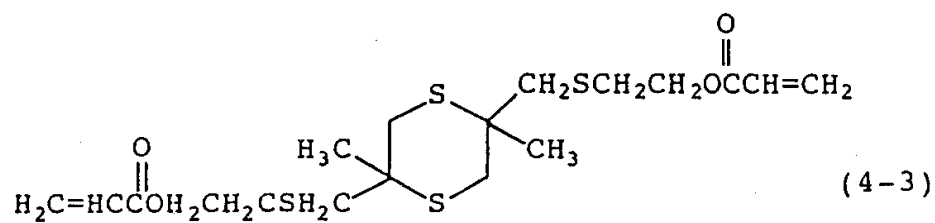


其中X³是氧原子或硫原子; 且R₈是C₁至C₆的烷基, -CH₂SCH₂-,
-CH₂CH₂SCH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂SCH₂CH₂CH₂-,



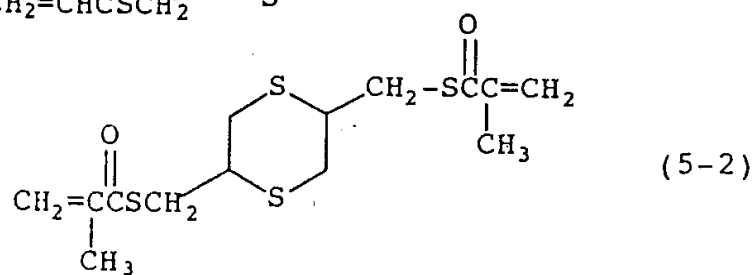
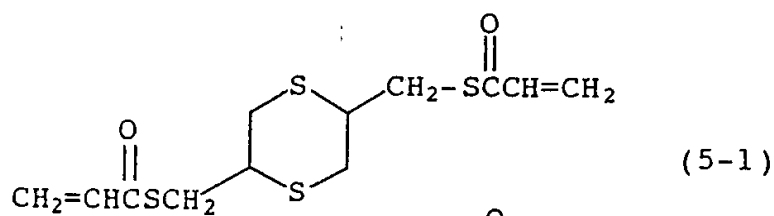
由通式(4)表示的不饱和化合物的典型实例包括:

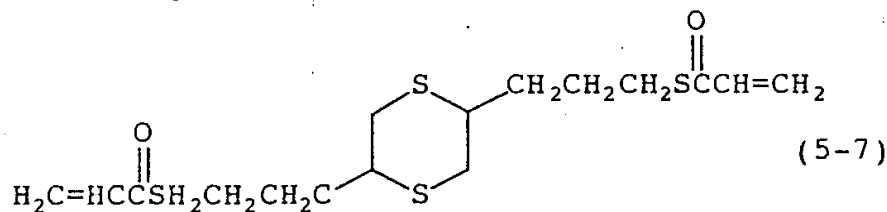
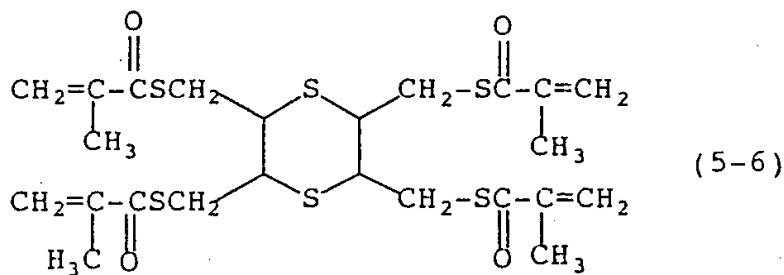
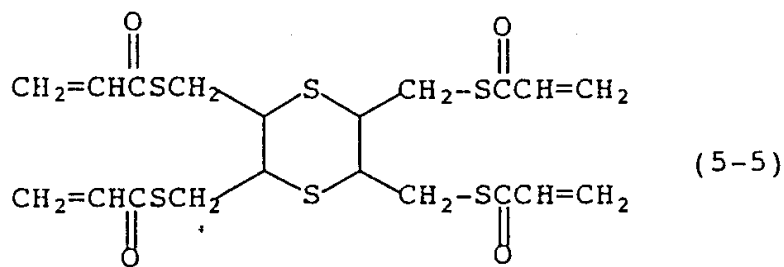
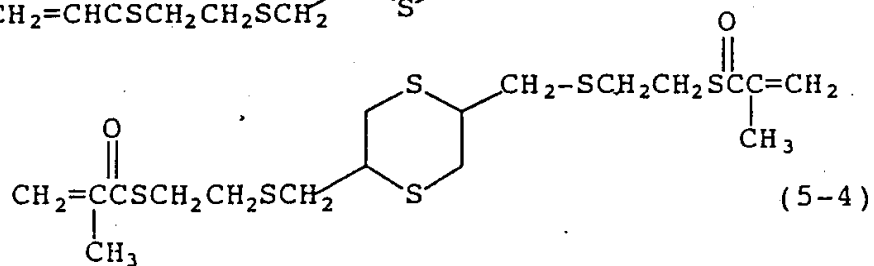
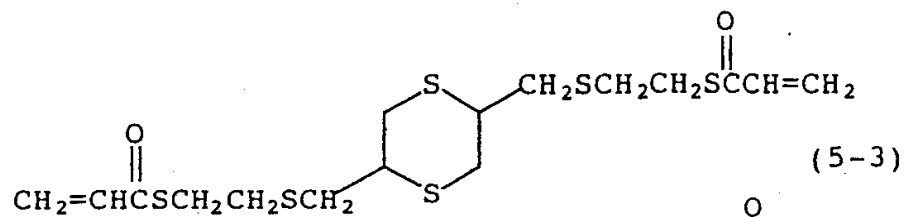




且并不局限于它们。

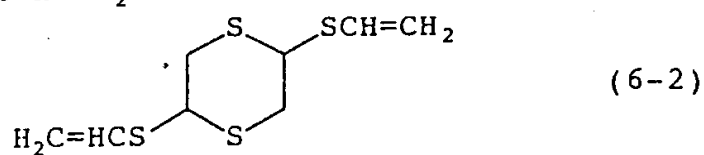
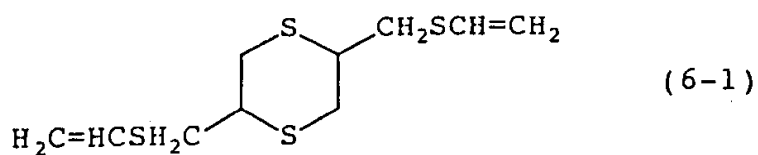
由通式(5)表示的不饱和化合物的典型实例包括：





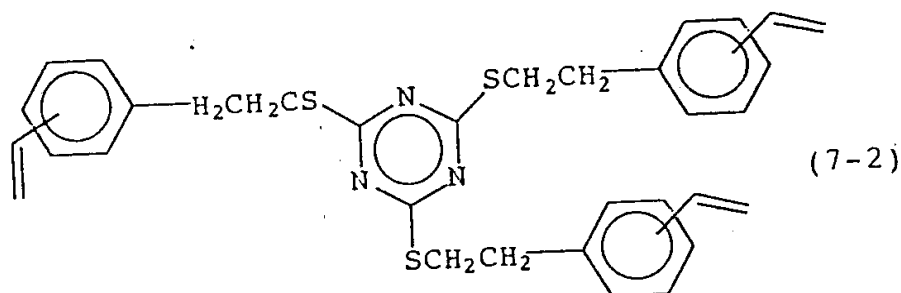
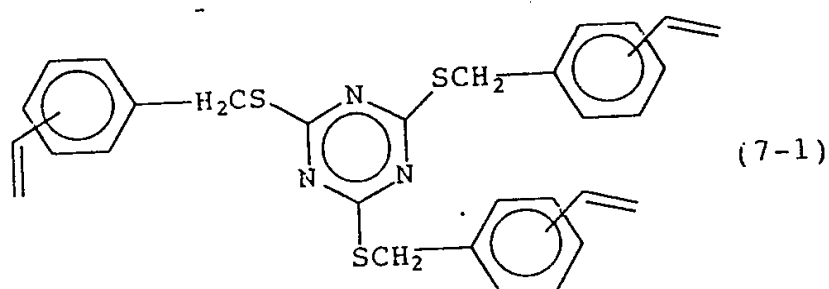
且并不局限于它们。

由通式(6)表示的不饱和化合物的典型实例包括：



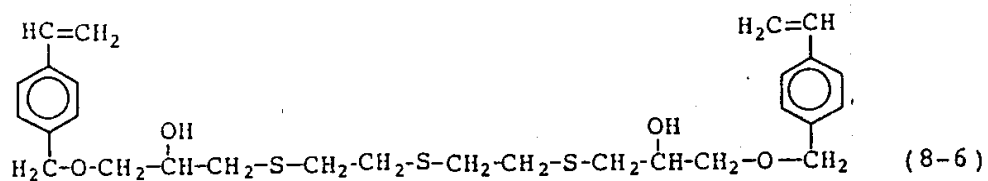
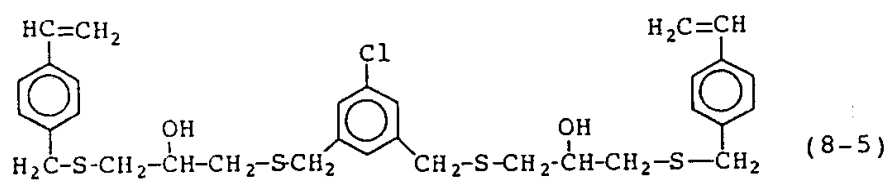
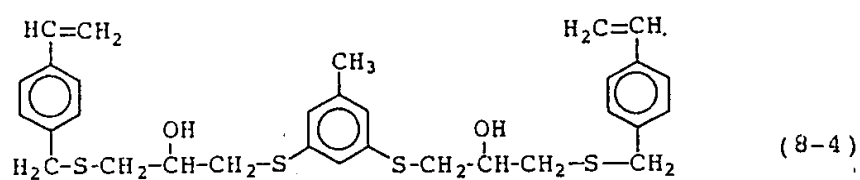
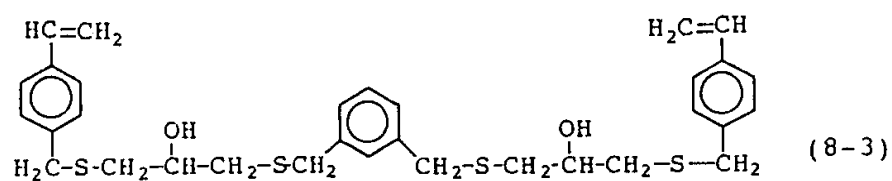
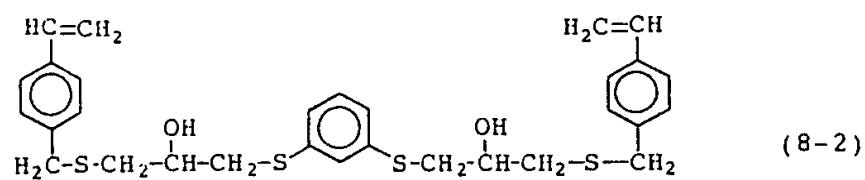
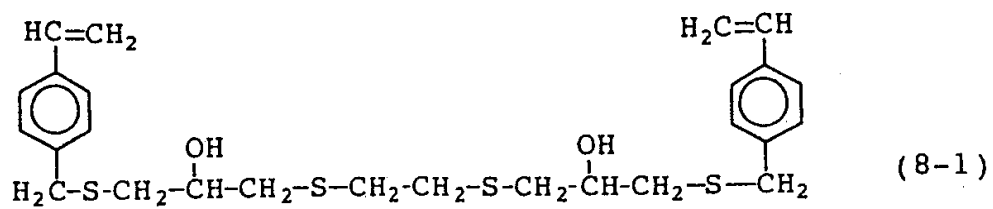
且并不局限于它们。

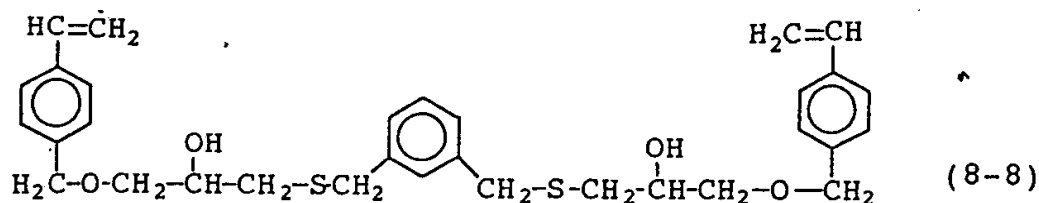
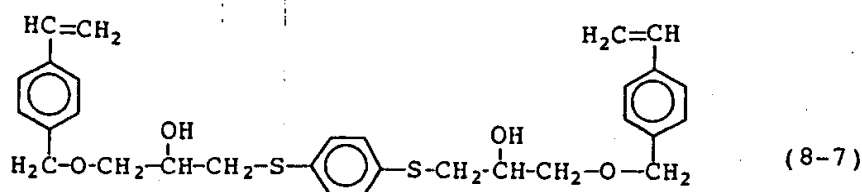
由通式(7)表示的不饱和化合物的典型实例包括：



且并不局限于它们。

由通式(8)表示的不饱和化合物的典型实例包括：





且并不局限于它们。

上述在一个分子中带有两个或多个活泼的不饱和键和/或环氧基的化合物，可以单独或以其两种或多种的组合物形式使用。

在本发明中，在一个分子中带有一个或多个活泼的不饱和键和一个或多个异(硫)氰酸根合基团的化合物可用作一种材料，且这样化合物的实例包括异丁烯酸酯，诸如：异丁烯酰基异氰酸酯和2-异氰酸根合乙基异丁烯酸酯，丙烯酸酯，诸如：丙烯酰基异氰酸酯和2-异氰酸根合乙基丙烯酸酯，以及苯乙烯，诸如：间-异丙基- α, α' -二甲基苄基异氰酸酯，间-乙烯基- α, α' -二甲苄基异氰酸酯，间-异丙基苄基异氰酸酯和间-乙烯基苄基异氰酸酯。

这些带有活泼的不饱和基团的化合物可以单独或以其两种或多种的组合物形式使用。

此外，在一个分子中带有一个或多个环氧基和一个或多个异

(硫) 氰酸根合基团化合物的实例包括环氧化合物, 诸如: 间-2-(1, 2-环氧基丙基)- α , α' -二甲基苄基异氰酸酯, 间-1, 2-环氧基- α , α' -二甲基苄基异氰酸酯, 间2, 3-环氧基丙基- α , α' -二甲基苄基异氰酸酯, 间2-(1, 2-环氧基丙基)苄基异氰酸酯, 间-1, 2-环氧基苄基异氰酸酯和间-2, 3-环氧基丙基苄基异氰酸酯。

这些环氧化合物可以单独或以其两种或多种的组合物形式使用。

在某些情况下, 当使用时, 该环氧化合物可以与上述带有活泼的不饱和基团的化合物进行混合。

选自通式(1), (2)和(3)的巯基化合物与在一个分子中带有a个活泼的不饱和键和/或b个环氧基和/或c个异(硫) 氰酸根合基团的化合物的使用比例是: (活泼的不饱和键+环氧基+异(硫) 氰酸根合基团)/(巯基)的官能团摩尔比通常在0.5至20.0的范围内。

在一个分子中带有a个活泼的不饱和键和/或b个环氧基和/或c个异(硫) 氰酸根合基团的化合物是一种在一个分子中总计带有两个或多个活泼的不饱和键和/或环氧基的化合物, 在这种情况下, 使用比是(活泼的不饱和键+环氧基)/(巯基)的官能团摩尔比通常在0.5至10.0的范围内。

此外, 为了达到进一步改善冲击强度的目的, 聚异(硫) 氰酸酯化合物可加入到巯基化合物中, 该巯基化合物选自关于本发明的通式(1), (2)和(3), 还选自在一个分子中带有a个活泼的不饱和键和/或b个环氧基和/或c个异(硫) 氰酸根合基团的化合物。在一个分子中带有a个活泼的不饱和键和/或b个环氧基和/或c个异(硫) 氰酸根合基团的化合物是一种在一个分子中总计带有两个或多个活泼的不饱和键的化合物, 在这种情况下, 上述聚异(硫) 氰酸

酯化合物的加入显得尤其有效，且能够用在这种情况下的聚异(硫)氰酸酯化合物包括以下化合物。

聚异氰酸酯化合物包括：例如，脂族的聚异氰酸酯，诸如：
亚乙基二异氰酸酯，亚丙基二异氰酸酯，四亚甲基二异氰酸酯，1, 6-己二异氰酸酯，1, 8-亚辛基二异氰酸酯，1, 9-亚壬基二异氰酸酯，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，癸二异氰酸酯，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-1, 6-亚己基二异氰酸酯，1, 6, 11-十一烷三异氰酸酯，1, 3, 6-亚己基三异氰酸酯，1, 8-二异氰酸根合-4-(异氰酸根合甲基)辛烷，2, 5, 7-三甲基-1, 8-二异氰酸根合-5-(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，1, 4-丁二醇-二丙基-醚- ω , ω' -二异氰酸酯，赖氨酸二异氰酸甲基酯，赖氨酸三异氰酸酯，2-异氰酸根合乙基-2, 6-二异氰酸基己酸酯，2-异氰酸根合丙基-2, 6-二异氰酸根合己酸酯，亚二甲苯基二异氰酸酯，双(异氰酸根合乙基)苯，双(异氰酸根合丙基)基， α , α , α' , α' -四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯，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)二苯醚，双(异氰酸根合乙基)邻苯二甲酸酯，三甲基苯三异氰酸酯和2, 6-二(异氰酸根合甲基)呋喃；脂环的聚异氰酸酯，诸如：异佛尔酮二异氰酸酯，双(异氰酸根合甲基)环己烷，双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，双(4-异氰酸根合-正-亚丁基)季戊四醇，二聚酸二异氰酸酯，2-异氰酸根合甲基-3-(3-异氰酸根合丙基)-

5-异氰酸根合甲基-双环[2. 2. 1]-庚烷, 2-异氰酸根合甲基-3-(3-异氰酸根合丙基)-6-异氰酸根合甲基-双环[2. 2. 1]-庚烷, 2-异氰酸根合甲基-2-(3-异氰酸根合丙基)-5-(异氰酸根合甲基-双环[2. 2. 1]-庚烷, 2-异氰酸根合甲基-2-(3-异氰酸根合丙基)-6-异氰酸根合甲基-双环[2. 2. 1]-庚烷, 2-异氰酸根合甲基-3-(3-异氰酸根合丙基)-6-(2-异氰酸根合乙基)-双环[2. 2. 1]-庚烷, 2-异氰酸根合甲基-3-(3-异氰酸根合丙基)-6-(2-异氰酸根合乙基)-双环[2. 2. 1]-庚烷, 2-异氰酸根合甲基-2-(3-异氰酸根合丙基)-5-(2-异氰酸根合乙基)-双环[2. 2. 1]-庚烷, 和2-异氰酸根合甲基-2-(3-异氰酸根合丙基)-6-(2-异氰酸根合乙基)-双环[2. 2. 1]-庚烷; 芳香族的聚异氰酸酯, 诸如: 亚苯基二异氰酸酯, 甲代亚苯基二异氰酸酯, 乙基亚苯基二异氰酸酯, 异丙基亚苯基二异氰酸酯, 二甲基亚苯基二异氰酸酯, 二乙基亚苯基二异氰酸酯, 二异丙基亚苯基二异氰酸酯, 三甲基苯三异氰酸酯, 苯三异氰酸酯, 萘二异氰酸酯, 甲基萘二异氰酸酯, 联苯基二异氰酸酯, 联甲苯胺二异氰酸酯, 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'-二甲氧基联苯基-4, 4'-二异氰酸酯, 三苯甲烷三异氰酸酯, 聚合物MDI, 萘三异氰酸酯, 二苯基甲烷-2, 4, 4'-三异氰酸酯, 3-甲基二苯基甲烷-4, 6, 4'-三异氰酸酯, 4-甲基-二苯基甲烷-3, 5, 2', 4', 6'-五异氰酸酯, 苯基异氰酸根合甲基异氰酸酯, 苯基异氰酸根合乙基异氰酸酯, 四氢化亚萘二异氰酸酯, 六氢化苯二异氰酸酯, 六氢化二苯甲烷-4, 4'-二异氰酸酯, 二苯醚二异氰酸酯, 1, 2-亚乙基二醇二苯

醚二异氰酸酯, 1, 3-丙二醇二苯醚二异氰酸酯, 二苯酮二异氰酸酯, 二甘醇二苯醚二异氰酸酯, 氧芴二异氰酸酯, 呋唑二异氰酸酯, 乙基呋唑二异氰酸酯和二氯呋唑二异氰酸酯; 含硫的脂族聚异氰酸酯, 诸如: 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, 二甲砜二异氰酸酯, 二硫代二甲基二异氰酸酯, 二硫代二乙基二异氰酸酯, 二硫代二丙基二异氰酸酯和二环己基硫代物-4, 4'-二异氰酸酯; 芳香族的硫化物型聚异氰酸酯, 诸如: 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)-硫化物和4, 4'-甲氧基苯-硫代亚乙基二醇-3, 3'-二异氰酸酯; 芳香族的二硫化物型聚异氰酸酯, 诸如: 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'-二异氰酸酯和4, 4'-二甲氧基二苯基二硫化物-3, 3'-二异氰酸酯; 芳香族的砜型聚异氰酸酯, 诸如: 二苯砜-4, 4'-二异氰酸酯, 二苯砜-3, 3'-二异氰酸酯, 联苯胺砜-4, 4'-二异氰酸酯, 二苯甲烷砜-4, 4'-二异氰酸酯, 4-甲基二苯基甲砜-2, 4'-二异氰酸酯, 4, 4'-二甲氧基二苯砜-3, 3'-二异氰酸酯, 3, 3'-二甲氧基-4, 4'-二异氰酸根合二苄砜, 4, 4'-二甲基二苯基砜-3, 3'-二异氰酸酯; 4, 4'-二叔丁基二苯砜-3, 3'-二异氰酸酯, 4, 4'-甲氧基苯亚乙基二砜-3, 3'-二异氰酸酯和4, 4'-二氯二苯砜-3, 3'-二异氰酸酯; 磺酸酯类聚异氰

酸酯，诸如：4-甲基-3-异氰酸根合苯磺酰基-4'-异氰酸根合苯酚酯和4-甲氧基-3-异氰酸根合苯磺酰基-4'-异氰酸根合苯酚酯；磺酰胺型的聚异氰酸酯，如，4-甲基-3-异氰酸根合苯磺酰苯胺-3'-甲基-4'-异氰酸酯，二苯磺酰基乙二胺-4, 4'-二异氰酸酯，4, 4'-甲氧基苯磺酰乙二胺-3, 3'-二异氰酸酯和4-甲基-3-异氰酸根合苯磺酰苯胺-4-甲基-3'-异氰酸酯；以及含硫的杂环化合物，诸如：噻吩-2, 5-二异氰酸酯，噻吩-2, 5-二异氰酸根合甲基，1, 4-二噻烷-2, 5-二异氰酸酯，4, 5-双(异氰酸根合甲基)-1, 3-dithiorane，双(异氰酸根合甲基)四氢化噻吩和2, 5-双(异氰酸根合甲基)-1, 4-二噻烷(dithian)。

本发明还可以使用卤代衍生物(诸如：氯代的或溴代的衍生物)，烷基化衍生物，烷氧基化衍生物，硝化衍生物，预聚合物类与以下化合物的加成产物，这些化合物是：多元醇，改性的碳化二亚胺衍生物，改性的脲衍生物，改性的缩二脲衍生物和这些聚异氰酸酯化合物的二聚或三聚产物。

在本发明中用作一种原材料的聚异硫氰酸酯化合物在一个分子中带有两个或多个-NCS基团，并且也可以含有硫原子或除异硫氰酸酯基外的原子。

聚异硫氰酸酯化合物包括：例如，脂族的聚异硫氰酸酯，诸如：1, 2-二异硫氰酸根合乙烷，1, 3-二异硫氰酸根合丙烷，1, 4-二异硫氰酸根合丁烷，1, 6-二异硫氰酸根合己烷和对亚苯基二异丙基二异硫氰酸酯；脂环的异聚异硫氰酸酯，诸如，环己烷二异硫氰酸酯；芳香族的聚异硫氰酸酯，诸如：1, 2-二异硫氰酸根合苯，1, 3-二异硫氰酸根合苯，1, 4-二异硫氰酸根合苯，2,

4-二异硫氰酸根合甲苯, 2, 5-二异硫氰酸根合间二甲苯, 4, 4'-二异硫氰酸根合-1, 1'-联苯, 1, 1'-亚甲基双(4-异硫氰酸根合苯), 1, 1'-亚甲基双(4-异硫氰酸根合-2-甲苯), 1, 1'-亚甲基双(4-异硫氰酸根合-3-甲苯), 1, 1-(1, 2-联二甲基)双(4-异硫氰酸根合苯), 4, 4'-二异硫氰酸根合二苯酮, 4, 4'-二异硫氰酸根合-3, 3'-二甲基二苯酮, 苯甲酰苯胺基(benzanilido)-3, 4'-二异硫氰酸酯, 二苯醚-4, 4'-二异硫氰酸酯和二苯胺-4, 4'-二异硫氰酸酯; 杂环的聚异硫氰酸酯, 诸如: 2, 4, 6-三异硫氰酸根合-1, 3, 5-三嗪; 以及羰基聚异硫氰酸酯, 诸如: 己二酰二异硫氰酸酯, 壬二酰二异硫氰酸酯, 碳酸二异硫氰酸酯, 1, 3-苯二羰基二异硫氰酸酯, 1, 4-苯二羰基二异硫氰酸酯和(2, 2'-联吡啶)-4, 4'-二羰基二异硫氰酸酯。

聚异硫氰酸酯除带有异硫氰酸酯基之外, 还带有一个或多个硫原子和两个或多个官能团, 该化合物在本发明中用作一种原材料, 该化合物包括: 例如, 含硫的脂族聚异硫氰酸酯, 诸如: 硫代双(3-异硫氰酸根合丙烷), 硫代双(2-异硫氰酸根合乙烷)和二硫代双(2-异硫氰酸根合乙烷); 含硫的芳香族聚异硫氰酸酯, 诸如: 1-异硫氰酸根合-4-[(2-异硫氰酸根合)磺酰基]苯, 硫代双(4-异硫氰酸根合苯)磺酰基双(4-异硫氰酸根合苯), 亚磺酰基双(4-异硫氰酸根合苯), 二硫代双(4-异硫氰酸根合苯), 4-异硫氰酸根合-1-[(4-异硫氰酸根合苯基)磺酰基]-2-甲氧基苯, 4-甲基-3-异硫氰酸根合苯磺酰基-4'-异硫氰酸苯酯和4-甲基-3-异硫氰酸根合苯磺酰基苯胺-3'-甲基-4'-异硫氰酸酯; 以及含硫的杂环化合物, 诸如: 苯硫酮-2, 5-二异硫氰酸酯和1, 4-二噻烷-2, 5

-二异硫氰酸酯。

此外，卤代衍生物(诸如：氯代的或溴代的衍生物)，烷基化衍生物，烷氧基化衍生物，硝化衍生物，预聚合物类与以下化合物的加成产物也可以用在本发明中，这些化合物是，多元醇，改性的碳化二亚胺衍生物，改性的脲衍生物，改性的缩二脲衍生物和这些聚异硫氰酸酯化合物的二聚和三聚产物。

含有异氰酸基的聚异硫氰酸酯化合物作为一种原材料用在本发明中，该化合物包括，例如，脂族和脂环的化合物，诸如：1-异硫氰酸根合-3-异氰酸基丙烷，1-异硫氰酸根合-5-异氰酸根合戊烷，1-异硫氰酸根合-6-异氰酸根合己烷，异硫氰酸根合羰基异氰酸酯和1-异硫氰酸根合-4-异氰酸根合环己烷；芳香族化合物，诸如：1-异硫氰酸根合-4-异氰酸根合苯和4-甲基-3-异硫氰酸根合-1-异氰酸根合苯；杂环化合物，诸如：2-异氰酸根合-4, 5-二异硫氰酸根合-1, 3, 5-三嗪；以及除带有异硫氰酸酯基外还带有硫原子的化合物，诸如：4-异氰酸根合-4'-异硫氰酸根合二苯基硫化物和2-异氰酸根合-2'-异硫氰酸根合二乙基二硫化物。

此外，卤代衍生物(诸如氯代或溴代的衍生物)，烷基化衍生物，烷氧基化衍生物，硝化衍生物，预聚合物类与以下化合物的加成产物也可以用在本发明中，这些化合物是：多元醇，改性的碳化二亚胺衍生物，改性的脲衍生物，改性的缩二脲衍生物和这些化合物的二聚或三聚产物。

这些异氰酸酯可以单独使用，或作为它们中的两种或多种的混合物使用。

在这些化合物中，从成本和便利的实用性的观点出发，从中

优选的是用甲代亚苯基二异氰酸酯, 4, 4'-二苯甲烷二异氰酸酯, 亚二甲苯基二异氰酸酯, 萘二异氰酸酯, $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯, 1, 6-己二异氰酸酯, 双环己基甲烷二异氰酸酯, 异佛尔酮二异氰酸酯和双(异氰酸根合甲基)环己烷。当使用亚二甲苯基二异氰酸酯或 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -四甲基亚代甲苯基二异氰酸酯时, 尤其能够优选到一种具有高折射率和低变黄性质的透镜。

此外, 鉴于其使用目的, 为了改善树脂的柔顺性, 带有活泼氢(诸如另一种巯羟基或羟基)的化合物可以与巯基化合物一起使用, 所述的巯基化合物选自本发明通式(1), (2)和(3)。在一个分子中带有a个活泼的不饱和键和/或b个环氧基和/或c个异(硫)氰根合基团的化合物是一种带有两个或多个活泼的不饱和基团的化合物情况下, 活泼氢的使用显得尤其有效。带有活泼氢(诸如巯羟基或羟基)的化合物能够与巯基化合物一起使用, 巯基化合物选自于本发明的通式(1), (2)和(3), 它们的实例包括以下化合物:

脂族聚硫醇, 诸如: 甲烷二硫醇, 1, 2-乙烷硫醇, 1, 1-丙烷二硫醇, 1, 2-丙烷二硫醇, 1, 3-丙烷二硫醇, 2, 2-丙烷二硫醇, 1, 6-己烷二硫醇, 1, 2, 3-丙烷三硫醇, 四(巯基甲基)甲烷, 1, 1-环己烷二硫醇, 1, 2-环己烷二硫醇, 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, 3, 6-二恶辛烷-1, 8-二硫醇, 2-甲基环己烷-2, 3-二硫醇, 二环[2. 2. 1]七外向顺式-2, 3-二硫醇, 1, 1-双(巯基甲基)环己烷, 硫代马来酸双(2-巯基乙基酯), 2, 3-二巯基琥珀酸双(2-巯基乙基酯), 2, 3-二巯基-1-丙醇(3-巯基乙酸酯), 二甘醇双(2-巯基乙酸酯), 二甘醇

双(3-巯基丙酸酯), 1, 2-二巯基丙基甲基醚, 2, 3-二巯基丙基
 甲基醚, 2, 2-双(巯基甲基)-1, 3-丙烷二硫醇, 双(2-巯基乙基)
 醚, 二甘醇双(2-巯基乙酸酯), 二甘醇双(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'-
 巯基乙硫基)-2, 3-二巯基丙烷, 1-(2'-巯基丙硫基), 2, 3-二巯
 基丙烷, 1-(3'-巯基丙硫基)-2, 3-二巯基丙烷, 1-(4'-巯基丁硫
 基)-2, 3-二巯基丙烷, 1-(5'-巯基戊硫基)-2, 3-二巯基丙烷,
 1-(6'-巯基己硫基)-2, 3-二巯基丙烷, 1, 2-双(1'-巯基甲硫基
)-3-巯基丙烷, 1, 2-双(2'-巯基乙硫基)-3-巯基丙烷, 1, 2-双(
 3'-巯基丙硫基)-3-巯基丙烷, 1, 2-双(4'-巯基丁硫基)-3-巯基
 丙烷, 1, 2-双(5'-巯基戊硫基)-3-巯基丙烷, 1, 2-双(6'-巯基
 己硫基)-3-巯基丙烷, 1, 2, 3-三(1'-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, 3-三(4'-巯基丁硫基)丙烷, 1, 2, 3-三(5'-巯基戊硫基)丙
 烷和1, 2, 3-三(6'-巯基己硫基)丙烷;

芳香族聚硫醇, 诸如: 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-双(巯基甲氧基)苯, 1, 3-双(巯
 基甲氧基)苯, 1, 4-双(巯基甲氧基)苯, 1, 2-双(巯基乙氧基)苯,
 1, 3-双(巯基乙氧基)苯, 1, 4-双(巯基乙氧基)苯, 1, 2, 3-三
 巯基苯, 1, 2, 4-三巯基苯, 1, 2, 5-三巯基苯, 1, 2, 3-三(巯
 基甲基)苯, 1, 2, 4-三(巯基甲基)苯, 1, 2, 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, 2, 5-三(巯基乙基)苯, 1, 2, 3-三(巯基甲氧基)苯, 1, 2, 4-三(巯基甲氧基)苯, 1, 2, 5-三(巯基甲氧基)苯, 1, 2, 3-三(巯基乙氧基)苯, 1, 2, 4-三(巯基乙氧基)苯, 1, 2, 5-三(巯基乙氧基)苯, 1, 2, 3, 4-四巯基苯, 1, 2, 3, 5-四巯基苯, 1, 2, 4, 5-四巯基苯, 1, 2, 3, 4-四(巯基甲基)苯, 1, 2, 3, 5-四(巯基甲基)苯, 1, 2, 4, 5-四(巯基甲基)苯, 1, 2, 3, 4-四(巯基乙基)苯, 1, 2, 3, 5-四(巯基乙基)苯, 1, 2, 4, 5-四(巯基乙基)苯, 1, 2, 3, 4-四(巯基甲氧基)苯, 1, 2, 3, 5-四(巯基甲氧基)苯, 1, 2, 4, 5-四(巯基甲氧基)苯, 1, 2, 3, 4-四(巯基乙氧基)苯, 1, 2, 3, 5-四(巯基乙氧基)苯, 1, 2, 4, 5-四(巯基乙氧基)苯, 2, 2'-二巯基联苯, 4, 4'-二巯基联苯, 4, 4'-二巯基二苄基, 2, 5-甲苯二硫酚, 3, 4-甲苯二硫酚, 1, 4-萘二硫酚, 1, 5-萘二硫酚, 2, 6-萘二硫酚, 2, 7-萘二硫酚, 2, 4-二甲苯-1, 3-二硫酚, 4, 5-二甲苯-1, 3-二硫酚, 9, 10-蒽二甲烷硫醇, 1, 3-二(4'-甲氧基苯基)丙烷-2, 2-二硫醇, 1, 3-二苯基丙烷-2, 2-二硫醇, 甲苯-1, 1-二硫酚和2, 4-二(4'-巯基苯基)戊烷;

卤素取代的芳香族聚硫醇包括氯取代的或溴取代的衍生物, 诸如: 2, 5-二氯苯-1, 3-二硫酚, 1, 3-二(4'-氯苯)丙烷-2, 2-二硫醇, 3, 4, 5-三溴-1, 2-二巯基苯, 和2, 3, 4, 6-四氯-1, 5-双(巯基甲基)苯;

含有杂环的聚硫醇, 诸如: 2-甲氨基-4, 6-二硫醇-对称三嗪, 2-乙氨基-4, 6-二硫醇-对称三嗪, 2-氨基-4, 6-二硫醇-对称三嗪, 2-吗啉代-4, 6-二硫醇-对称三嗪, 2-环己氨基-4, 6-二

硫醇-对称-三嗪, 2-甲氧基-4, 6-二硫醇-对称-三嗪, 2-苯氧基-4, 6-二硫醇-对称-三嗪, 2-硫代苯氧基-4, 6-二硫醇-对称-三嗪和2-硫代丁氧基-4, 6-二硫醇-对称-三嗪;

芳香族聚硫醇除带有巯基外还带有硫原子, 例如, 1, 2-双(巯基甲硫基)苯, 1, 3-双(巯基甲硫基)苯, 1, 4-双(巯基甲硫基)苯, 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, 1, 2, 3, 4-四(巯基甲硫基)苯, 1, 2, 3, 5-四(巯基甲硫基)苯, 1, 2, 4, 5-四(巯基甲硫基)苯, 1, 2, 3, 4-四(巯基乙硫基)苯, 1, 2, 3, 5-四(巯基乙硫基)苯, 1, 2, 4, 5-四(巯基乙硫基)苯和这些聚硫醇的芳环烷基化衍生物;

除带有巯基外还带有硫原子的脂族聚硫醇, 诸如: 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-巯基丙硫基)乙烷, 1, 3-双(巯基甲硫基)丙烷, 1, 3-双(2-巯基乙硫基)丙烷, 1, 3-双(3-巯基丙硫基)丙烷, 1, 2-双(2-巯基乙硫基)-3-巯基丙烷, 2-巯基乙硫基-1, 3-丙烷二硫醇, 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, 四(巯基甲基硫代甲基)甲烷, 四(2-巯基乙基硫甲基)甲烷, 四(3-巯基丙基硫甲基)甲烷, 双(2, 3-二巯基丙基)硫化物, 2, 5-二巯基-1, 4-二噻烷, 双(巯基甲基)二硫

化物, 双(巯基乙基)二硫化物和双(巯基丙基)二硫化物, 巯基乙酸和巯基丙酸与这些化合物的酯, 即: 双(2-巯基乙酸)羟甲酯硫化物, 双(3-巯基丙酸)羟甲酯硫化物, 双(2-巯基乙酸)羟乙酯硫化物, 双(3-巯基丙酸)羟乙酯硫化物, 双(2-巯基乙酸)羟丙酯硫化物, 双(3-巯基丙酸)羟丙酯硫化物, 双(2-巯基乙酸)羟甲酯二硫化物, 双(3-巯基丙酸)羟甲酯二硫化物, 双(2-巯基乙酸)羟乙酯二硫化物, 双(3-巯基丙酸)羟乙酯二硫化物, 双(2-巯基乙酸)羟丙酯二硫化物, 双(3-巯基丙酸)羟丙酯二硫化物, 2-巯基乙酰双(3-巯基丙酸酯), 1, 4-二噻烷-2, 5-二醇双(3-巯基丙酸酯), 1, 4-二噻烷-2, 5-二醇双(3-巯基丙酸酯), 巯基乙酸双(2-巯基乙酯), 硫二丙酸双(2-巯基乙酯), 4, 4-硫二丁酸双(2-巯基乙酯), 二巯基二乙酸双(2-巯基乙酯), 二巯基二丙酸双(2-巯基乙酯), 4, 4-二巯基二丁酸双(2-巯基乙酯), 亚巯基二乙酸双(2, 3-二巯基丙酯), 亚巯基二丙酸双(2, 3-二巯基丙酯), 二巯基二乙酸双(2, 3-二巯基丙酯)和二巯基二丙酸双(2, 3-二巯基丙酯);

以除带有巯基外还带有硫原子的杂环化合物, 诸如: 3, 4-噻吩二硫醇, 2, 5-双(巯基甲基)四氢噻吩, 双(巯基甲基)-1, 3-二硫戊环, 2, 5-二巯基-1, 3, 4-噻二唑, 2, 5-二巯基-1, 4-二噻烷和2, 5-二巯基甲基-1, 4-二噻烷。

含有羟基的聚硫醇化合物包括: 巯基二醇, 诸如: 硫甘油, 2, 3-二羟基-1-巯基丁烷, 2, 3-二羟基-1-巯基戊烷, 3, 4-二羟基-1-巯基丁烷, 3, 4-二羟基-1-巯基戊烷和3, 4-二羟基-1-巯基己烷; 和二巯基醇, 诸如: 2-羟基-1, 3-二巯基丙烷, 1-羟基-2, 3-二巯基丙烷, 2-羟基-1, 3-二巯基丁烷, 2-羟基-1, 3-二巯基

戊烷, 2-羟基-1, 3-二巯基己烷, 3-羟基-1, 4-二巯基丁烷, 3-羟基-1, 4-二巯基戊烷和3-羟基-1, 4-二巯基己烷。

带有活泼氢(诸如: 其它硫醇基或羟基)的化合物与聚异(硫)氰酸酯化合物和巯基化合物(选自关于本发明的通式(1), (2)和(3))一起使用, 在这种情况下, 带有活泼氢的该化合物使用比率可以通过这些化合物的组合而改变, 该化合物的使用比率可根据树脂的所需物理性质和化学性质进行适当选择并决定。在一个分子中带有a个活泼的不饱和键和/或b个环氧基和/或c个异(硫)氰酸根合的化合物是一种带有两个或多个活泼的不饱和基团的化合物, 在这种情况下, 带有两个或多个活泼的不饱和基团的化合物用量以总重量为基础, 按重量计在10-70%的范围内, 优选10-50%, 也就是说, 以(异(硫)氰酸根合基+活泼的不饱和键)/(巯基+羟基)的官能团的摩尔比表示, 带有两个或多个不饱和基团的化合物比率在0.5至20.0的范围内, 优选0.5-10.0, 更优选1.0至3.0。

本发明的树脂能够通过向一种单体混合物施加热量, 可见光或紫外线而获得, 而要在一段短时间内完成聚合来获得具有极好的耐擦伤性的树脂透镜, 可以将紫外线用于聚合。在这种情况下, 可以使用一种热聚合引发剂或一种光聚合引发剂。

在进行热聚合的情况下, 可以用一种常用的游离基聚合引发剂作为聚合引发剂, 可用的聚合引发剂实例包括: 过氧化苯甲酰, 二异丙基过氧化碳酸氢盐, 偶氮二异丁腈, 偶氮双环己烷腈, 叔丁基过氧化-2-乙基己酸酯, 偶氮二甲戊腈和其混合物。

在由紫外线固化而完成聚合的情况下, 一种常用的已知光敏剂能够用作聚合引发剂, 且可用的光敏剂实例包括: 苯甲酰, 苯

甲酰基甲基醚，苯甲酰基丙基醚，苯甲酰基异丁基醚，2-羟基-2-苯甲酰基丙烷和二苯基二硫化物。

此外，可以使用一种胺，通常用它来作为一种环氧熟化剂。而且，可以适当加入一种已知的反应催化剂，该催化剂用于在异(硫)氰酸根合基团和巯基之间形成一种聚氨酯键。作为一种以单体混合物为基础的上限，这种聚合引发剂按重量计通常使用的总量约在10%。

关于本发明聚硫化物树脂通常能够通过铸型聚合而获得。

具体地说，混合的化合物有选自通式(1)，(2)和(3)的巯基化合物，在一个分子中带有a个活泼的不饱和键和/或b个环氧基和/或c个异(硫)氰酸根合基团，然而， $\underline{a} + \underline{b} + \underline{c} \geq 2$ ，且a和b不能同时为0的化合物，而且如果必要，可加入一种反应催化剂，UV-吸收剂和释放剂。接下来，根据需要，所得的混合溶液以一种适当的方法进行脱气，注入一种模具中，然后进行聚合，此时通常从大约0至5°C的低温到约100至180°C的高温进行缓慢加热。或者，通过紫外线或可见光进行聚合。在作为一种普通的光聚合材料的情况下，这种光聚合能够通过来自光源的光线来完成，所述的光源有：高压汞弧灯，卤灯，氙灯，钨灯，荧光灯或日光。此时，根据需要使用聚合引发剂，而对这种聚合引发剂的种类没有特殊的限制，且当用光线照射时，能够使用一种已知的游离基发生器或一种能产生游离基的光敏剂。这种聚合能够通过光聚合和热聚合中的一种或其结果来完成。

在这种情况下，为了在聚合后便于脱膜，可以将一种已知的脱膜处理剂用于模具。

此外，由关于本发明的聚硫化物树脂制成的透镜根据需要须经一种物理的或一种化学的处理，诸如：表面磨光，抗静电处理，硬涂层处理，反射涂层处理，染色处理或变暗处理，从而改善了反射的预防性能，并赋予其高硬度，耐磨性，耐化学性，耐雾性，并赋予新的样式，以及诸如此类。

接下来，本发明将参照实施例和对比例进行具体介绍。在这方面，在所得透镜的性能中，折射率，阿贝数，耐热性和可染性根据以下的试验方法来评价。

折射率和阿贝数：每一个折射率和阿贝数都在20°C下使用普耳弗里奇折射计来测定。

耐热性：样品透镜在烘箱内于100°C下加热1小时，然后将负载用于透镜的两端。此时，如果几乎不变形，样品则评为“A”，如果轻微地变形，样品则评为“B”，如果大部分变形，样品则评为“C”。

可染性：具有1.0mm厚的样品透镜在90°C下浸入染色溶液中5分钟，该染色溶液包括每种都是5g/升水溶液的ML-黄，ML-红和ML-蓝，它们都是由Mitsui Toatsu Dye Co. Ltd. 制造的用于塑料透镜的分散染料，且每个透镜的可染性可以明显地观察到。

染色的耐热性：具有1.0mm厚的样品透镜在90°C下浸入染色溶液中5分钟，然后可以明显地观察到透镜是否变形。

冲击强度：具有1mm中心厚度的透镜根据FDA标准进行试验。此时，如果不破裂，透镜则评为“A”，如果裂缝但没有穿透，透镜则评为“B”，如果穿透而形成孔，透镜则评为“C”。

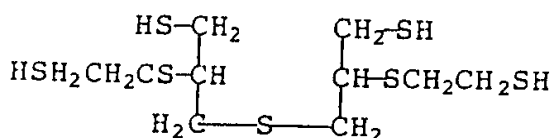
耐擦伤性：作为一种实际性耐擦伤性试验，透镜的表面用一

种#000的钢丝棉进行磨擦。此时，就DAC透镜来说，如果几乎没有被擦伤，则透镜评为“A”，就Spectralight™来说，如果几乎没有被擦伤，则透镜评为“B”，如果比Spectralight™的情况更容易被擦伤，则透镜评为“C”。

在下面的实施例和对比例中，术语“份”或“份数”指的是“按重量计的份”或“按重量计的份数”，且“%”指的是“重量百分数”。

实施例1

混合物由一种单体混合物，1.5% (以该单体混合物的总重量为基础) 的三亚乙基二胺 (下文缩写为“TEDA”)，和2.0% (以该单体混合物的总重量为基础) 的Zelec UN™ (由DuPont制造) 组成，其中单体混合物为20.1份的2-(3, 4-环氧基环己基-5, 5-螺-3, 4-环氧基) 环己烷甲基二恶烷 (下文称之为“SEP”) 和13.8份的4, 8-双(巯基甲基)-3, 6, 9-三噻-1, 11-十-烷二硫醇 (由下述的通式表示，下文称之为“FSH”)。上述1.5% 的三亚乙基二胺作为一种熟化促进剂，2.0%的ZelecUN™作为一种内模隔离剂，将上述混合物在室温和减压条件下搅拌，并脱气1小时。然后将该混合物注入塑模，在那里通过于70-120°C下加热20小时对该混合物进行固化。



实施例2

21.3份的缩水甘油基异丁烯酸酯(下文称之为“GMA”)与17.8份的FSH混合。向该混合物中加入1.0%(以该混合物的总重量为基础)的2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮(下文称之为“EMPO”)作为一种催化剂,并加入0.2%(以该混合物的总重量为基础)的TEDA,将所得混合物在室温和减压条件下搅拌并脱气。然后将该混合物主入塑模中,在那里用UV光照射1小时后,通过于120°C下加热1小时对该混合物进行固化。

实施例3:

向由18.8份的FSH和41.2份的二乙烯基苯(下文称之为“DVB”)组成的一种混合物中,加入0.1%(以该单体混合物的总重量为基础)的二苯基(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦(下文称之为“PBPO”)作为一种催化剂,将所得混合物在室温和减压条件下搅拌并脱气。然后将该混合物注入模具中,在那里通过用来自荧光灯的光线照射2小时并用UV光照射1小时而对该混合物进行固化。

实施例4

向由19.7份的FSH和40.3份的DVB组成的混合物中,加入0.1%(以该单体混合物的总重量为基础)的PBPO作为一种催化剂,将所得混合物在室温和减压条件下搅拌并脱气。然后将所得混合物注入模具中,在那里通过用来自荧光灯的光线照射2小时并用UV光照射1小时而对该混合物进行固化。

实施例5

一种混合物由38.9份的2, 2-双[4-(丙烯酰氧基二乙氧基)苯基]丙烷(下文称之为“BPEA”), 9.9份的DVB和11.1份的FSH组成, 向该混合物中加入1.0%(以该单体混合物的总重量为基础)的2-苯甲酰基-2-丙醇和2.0%的叔-丁基-过氧化(2-乙基己酸酯)作为催化剂。将所得混合物在室温和减压下搅拌并脱气。然后将该混合物注入塑模中, 在那里用UV光照射10分钟后, 通过120°C下加热1小时而对该混合物进行固化。

对照实施例1:

一种单体混合物由20.1份的SEP和13.8份的1, 2-双(2-羟基乙硫基)-3-巯基丙烷(下文称之为“GST”)组成, 向其中加入1.5%(以该单体混合物的总重量为基础)的TEDA作为一种熟化催化剂, 并加入1.0%(以该单体混合物的总重量计)的Zelec UN™(由DuPont制造)作为一种内模隔离剂。将所得混合物在室温和减压条件下搅拌并脱气1小时。然后将该混合物注入模具中, 在那里通过于70-120°C下加热20小时而对该混合物进行固化。

对照实施例2:

一种单体混合物由24.0份的季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)(下文称之为“PEMP”)和36.0份的DVB组成, 向其中加入0.1%(以该单体混合物的总重量为基础)的PBPO作为一种催化剂, 将所得混合物在室温和减压条件搅拌并脱气。然后将该混合物注入模具中, 在那里通过用来自荧光灯的光线照射2小时并用UV光照射1小时而对该

混合物进行固化。

对照实施例3:

一种单体混合物由18.0份的GST和42.0份的DVB组成，向其中加入0.1% (以该单体混合物的总重量为基础) 的PBPO 作为一种催化剂。将所得混合物在室温和减压条件下搅拌并脱气。然后将该混合物注入模具中，在那里通过用来自荧光灯的光线照射2小时并用UV光照射1小时而对该混合物进行固化。

对照实施例4:

使用表1中所述的单体组合物，按照与对照实施例3 的相同方法来铸塑透镜。

所得透镜的性质见表1。

表1

	单体组合物 (按重量计的份)	折射率 (n_d)	阿贝数 (V_d)	耐热性	冲击强度	耐擦伤性
实施例1	SEP(40.2)/FSH(27.6)	1.594	46	A	A	A
实施例2	GMA(21.3)/FSH(17.8)	1.600	43	A	A	A
实施例3	DVB(41.2)/FSH(18.8)	1.642	32	A	A	A
实施例4	DVB(40.3)/FSH(19.7)	1.643	32	A	A	A
实施例5	BPEA(38.9)/DVB(9.9)/FSH(11.1)	1.590	38	A	A	A
对照实施例1	SEP(36.8)/GST(24.0)	1.595	46	B	B	B
对照实施例2	DVB(36.0)/PEMP(24.0)	1.604	32	C	B	B
对照实施例3	DVB(42.0)/GST(18.0)	1.638	32	B	B	B
对照实施例4	DVB(13.0)/GST(18.0)	1.670	32	B	B	B

实施例6:

将47.7份的FSH, 52.3份的间-异丙基- α , α' -二甲苄基异氰酸酯, 0.05份的三亚乙基二胺, 0.1份的二丁锡二氯化物和1份的Perbutyl OTM(NIPPON OIL & FATS CO., LTD. 的产品)混合成一种均匀的溶液, 随即进行充分的脱气。将该溶液注入一种由玻璃模具和垫料组成的模具中, 并进行脱膜处理。将该模具从30°C至120°C进行逐步加热, 在此温度下将该溶液进行24小时的加热和固化。聚合完全后, 将该模具冷却并从模具中取出成品透镜。

这种得到的透镜是无色透明的。实际上没有观察到光学应变物或条纹。该透镜的折射率(n_d)是1.620, 阿贝数(V_d)是37。

当这种透镜于90°C下在一种染色溶液中染色时, 可染性很好并且没有观察到变形。冲击强度的评价是“A”, 且耐擦伤性的评价也是“A”。

实施例7:

将62.3份的FSH, 37.7份的异丁烯酰基异氰酸酯, 0.1份的二丁锡二氯化物和1份的PerbutyloTM(NIPPON OIL & FATS CO., LTD. 的产品)混合成一种均匀溶液, 随即进行充分脱气。将该溶液注入一种由玻璃模具和垫料组成的模具中并进行脱膜处理。然后将该模具从30°C至120°C进行逐步加热, 在此温度下将该溶液进行24小时的加热和固化。聚合完全后, 将该模具进行冷却并从模具中取出得到的透镜。

这样得到的透镜是无色透明的。实际上没有观察到光学应变物或条纹。该透镜的折射率(n_d)是1.640, 阿贝数(V_d)是36。

当这种透镜于90°C下在一种染色浴液中染色时，可染性很好且没有观察到变形。冲击强度的评价是“A”，且耐擦伤性的评价也是“A”。

实施例8:

将45.8份的FSH，54.2份的间-2-(1,2-环氧丙基)- α , α' -二甲基苄基异氰酸酯，0.05份的三亚乙基二胺，0.1份的二丁锡二硫化物和1份的Perbutyl 0™ (NIPPON OIL & FATS Co. LTD. 的产品)混合成一种均匀的溶液，随即进行充分脱气。将该溶液注入一种由玻璃模具和垫料组成的模具中并进行脱膜处理。然后将该模具从30°C至120°C进行逐步加热，在此温度下将该溶液进行24小时的加热和固化。聚合完全后，将该模具进行冷却并从模具中取出成品透镜。

这样得到的透镜是无色透明的。实际上没有观察到光学应疲物或条纹。该透镜的折射率(n_d)是1.622，阿贝数(V_d)是36。

当这种透镜于90°C下在一种染色浴中染色时，可染性很好且没有观察到变形。冲击强度的评价是“A”且耐擦伤性的评价也是“A”。

实施例9:

将47.7份的FSH，52.3份的间-异丙基- α , α' -二甲基苄基异氰酸酯，0.05份的三亚乙基二胺，0.1份的二丁锡二氯化物和1份的EMPO混合成一种均匀的溶液，随即进行充分脱气。将该溶液注入一种由玻璃模具和垫料组成的模具中，并进行脱膜剂处理。通

过用来自高压汞弧灯的光线照射15分钟并在一种烘箱内于120°C下加热2小时而对该溶液进行固化。聚合完全后, 将该模具进行冷却并从模具中取出成品透镜。

这样得到的透镜是无色透明的。实际上没有观察到光学应变物或条纹。该透镜的折射率(n_d)是1.620, 阿贝数是37。

当这种透镜于90°C下在一种染色溶液中染色时, 可染性很好且没有观察到变形。冲击强度的评价是“A”且耐擦伤性的评价也是“A”。

对照实施例5:

将25份的三烯丙基异氰脲酸脂, 25份的1, 2-双(2-巯基乙硫基)-3-巯基丙烷和0.5份的偶氮二异丁腈混合成一种均匀溶液, 随即充分脱气。将该溶液注入一种由玻璃模具和垫料组成的模具中, 并经过脱膜剂处理。然后将该模具从30°C至120°进行逐步加热, 在此温度下将该溶液进行加热并固化24小时。聚合完全后, 将该模具冷却并从模具中取出成品透镜。

这样得到的透镜是无色透明的。实际上没有观察到光学应变物或条纹。该透镜的折射率(n_d)是1.630, 阿贝数(v_d)是40。

当这种透镜90°C下在一种染色溶液中染色时, 可染性很好, 但是观察到了变形。冲击强度的评价是“B”且耐擦伤性的评价也是“B”。

实施例10:

100g 2, 5-双(丙烯酰基乙氧基硫代甲基)-1, 4-二噻烷(表2

中称作“4-1”)与44.9g FSH混合,然后在减压条件下脱气1小时。将得的混合物注入一种模具中,在那里将该混合物用紫外(uv)光照射10分钟后于120°C下加热进行固化。对这样得到的透镜的评价结果见表2。

实施例11-34

除了使用表2中的单体组合物外,按照与实施例10相同的方法铸塑透镜。这些结果和实施例10的结果见表2。

对照实施例6:

41.7g GST 与45.2g亚二甲苯基二异氰酸酯(下文称之为“XDi”)混合,且该混合物在减压条件下脱气1小时。所得混合物注入一种模具中,然后在20-120°C下加热12小时进行固化。这样得到的透镜的折射率(n_d)是1.66,且阿贝数(ν_d)是32。即:该透镜在折射率和阿贝数间保持平衡方面较差。而且该透镜耐热性不够。冲击强度的评价是“A”,但是耐擦伤性的评价是“C”。

对照实施例7:

实施例10中使用的不饱和化合物(4-1)可以单独聚合。这样得到的透镜的折射率(n_d)是1.62,阿贝数(ν_d)是40,且该透镜在光学性质方面比实施例1的差。而且,具有1mm中心厚度的透镜在根据FDA标准的一种试验中没有成功,且冲击强度的评价是“C”。

对照实施例8:

100g实施例10中使用的不饱和化合物(4-1), 42.6gGST和0.5g偶氮二异丁腈混合, 并且在减压条件下脱气1小时。将所得混合物注入一种模具中, 然后通过用UV光照射10分钟和在120°C下加热 1 小时而将该混合物进行固化。

所得透镜的折射率(n_d)是1.66, 阿贝数(ν_d)是40。该透镜的耐热性不足。冲击强度和耐擦伤性的评价都是“B”。

表2

实施 例	聚硫醇(g)	不饱和化 合物(g)	改性剂 (g)	n_d	ν_d	1)	2)	3)
10	FSH(45)	4-1(100)		1.66	40	A	A	A
11	FSH(42)	4-2(100)		1.65	41	A	A	A
12	FSH(42)	4-3(100)		1.65	42	A	A	A
13	FSH(39)	4-4(100)		1.64	43	A	A	A
14	FSH(57)	5-1(100)		1.68	39	A	A	A
15	FSH(53)	5-2(100)		1.67	39	A	A	A

1) 耐热性

2) 冲击强度

3) 耐擦伤性

表2(接上面表的资料)

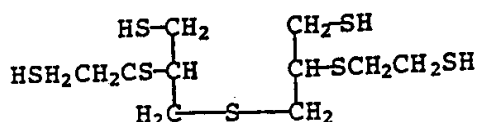
实 施 例	聚硫醇(g)	不饱和化合物 (g)	改性剂 (g)	n_d	ν_d	1)	2)	3)
16	FSH(39)	5-4(100)		1.67	40	A	A	A
17	FSH(64)	5-6(100)		1.70	38	A	A	A
18	FSH(49)	5-7(100)		1.64	42	A	A	A
19	FSH(69)	6-1(100)		1.70	37	A	A	A
20	FSH(52)	7-1(100)		1.70	35	A	A	A
21	FSH(48)	7-2(100)		1.67	36	A	A	A
22	FSH(36)	8-1(100)		1.63	38	A	A	A
23	FSH(31)	8-3(100)		1.68	33	A	A	A
24	FSH(32)	8-4(100)		1.68	33	A	A	A
25	FSH(30)	8-5(100)		1.69	32	A	A	A
26	FSH(35)	8-7(100)		1.67	33	A	A	A
27	FSH(33)	8-8(100)		1.66	35	A	A	A
28	FSH(45)	4-1(100)		1.63	40	A	A	A
29	FSH(57)	5-1(50)	XDi (29)	1.67	36	A	A	A
30	FSH(40)	5-1(100)	BMEDT (20)	1.67	39	A	A	A
31	FSH(51)	4-1(50) 5-1(50)		1.67	40	A	A	A
32	FSH(40)	5-1(100)	GST (16)	1.67	39	A	A	A
33	FSH(57)	5-1(100)	EGDMA (20)	1.66	41	A	A	A
34	FSH(84)	5-1(100)	GECH (20)	1.67	40	A	A	A

1) 耐热性

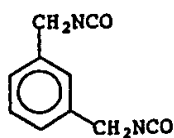
2) 冲击强度

3) 耐擦伤性

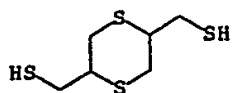
(FSH)



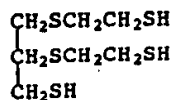
(XDi)



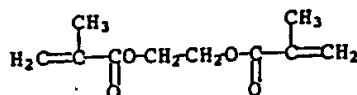
(BMEDT)



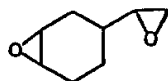
(GST)



(EGDMA)



(GECH)



实施例35:

把31.3份异佛尔酮二异氰酸酯(下文简称为“IPDI”)、38.7份FSH、30.0份乙二醇二甲基丙烯酸酯(下文简称为“EGDMA”)和0.02重量份%(以该混合物总重量为准)的二丁锡化二氯混合成一种均匀的溶液,然后充分脱气。在暗室中,向其中加入0.5份Dalocure™1173(CIBA-GEIGI AG的一种产品),再搅拌溶液。将该溶液注入一种由玻璃模和垫料组成的模具中,并进行放气处理。然后用来自高压水银灯的光线照射该溶液15分钟,并在120°C的烘箱中加热2小时来将该溶液固化。聚合完成后,将模具冷却并从中取出所得到的透镜。

这样得到的透镜是无色透明的。实用时观察不到光学应变或条纹。该透镜的折射率(n_d)为1.580,阿贝数(v_d)为41。

把该透镜在90°C的染浴器中染色时,染色性良好并且没有观察到形变。用钢丝棉擦试该透镜时,透镜上没有划痕,因此把耐擦伤性评价为“A”。甚至在114g铁球下落试验中透镜也没有破裂,因此把冲击强度评价也为“A”。

实施例36:

采用与实施例35相同的步骤制备一种透镜, 不同之处是使用了34.2份二环己基甲烷-4, 4'-二异氰酸酯(下文简称为“HMDI”)、35.8份FSH、30.0份EGDMA、0.02重量份%的二丁锡化二氯和0.5份Dalocure™173。

这样得到的透镜是无色透明的。实用时观察不到光学应变或条纹。该透镜的折射率(n_d)为1.579, 阿贝数(ν_d)为41。

把该透镜在90°C的染浴器中染色时, 染色性良好并且没有观察到形变。用钢丝棉擦拭该透镜时, 透镜上没有划痕, 因此把耐擦伤性评价为“A”。甚至在114g铁球下落试验中透镜也没有破裂, 因此把冲击强度评价也为“A”。

实施例37:

采用与实施例35相同的步骤制备一种透镜, 不同之处是使用了29.0份1, 3-双(异氰酸根合甲基)环己烷(下文简称为“HXDI”)、41.0份FSH、30.0份EGDMA、0.02重量份%二丁锡化二氯和0.5份Dalocure™1173。

这样得到的透镜是无色透明的。实际上观察不到光学应变或条纹。该透镜的折射率(n_d)为1.582阿贝数(ν_d)为37。

把该透镜在90°C的染浴液中染色时, 染色性良好, 并且没有观察到形变。用钢丝棉擦试该透镜时, 透镜上没有划痕, 因此把耐擦伤性评价为“A”。甚至在114g铁球下落试验中透镜也没有破裂, 因此把冲击强度也评价为“A”。

实施例38:

采用与实施例35相同的步骤制备一种透镜, 不同之处是使用了28.4份间-二甲苯基二异氰酸酯(下文简称为“XDI”)、41.6份FSH、30.0份EGDMA、0.02重量份%二丁锡化二氯和0.5份Dalocure™1173。

这样得到的透镜是无色透明的。实际上观察不到光学应变或条纹。该透镜的折射率(n_d)为1.616, 阿贝数(ν_d)为35。

把该透镜在90°C的染色溶液中染色时, 染色性良好, 并且没有观察到形变。用钢丝棉擦拭该透镜时, 透镜上没有划痕, 因此把耐擦伤性评价为“A”。甚至在114g铁球下落试验中透镜也没有破裂, 因此把冲击强度也评价为“A”。

实施例39:

采用与实施例35相同的步骤制备一种透镜, 不同之处是使用了12.8份XDI、17.8份IPDI、39.9份FSH、30.0份三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(下文简称为“TMPTMA”)、0.02重量份%二丁锡化二氯和0.5份Dalocure™1173。

这样得到的透镜是无色透明的。实际上观察不到光学应变或条纹。该透镜的折射率(n_d)为1.594, 阿贝数(ν_d)为41。

把该透镜在90°C的染色溶液中染色时, 染色性良好, 并且没有观察到变形, 用钢丝棉擦拭该透镜时, 透镜上没有划痕, 因此把耐擦伤性评价为“A”。甚至在114g铁球下落试验中透镜也没有破裂, 因此把冲击强度也评价为“A”。

实施例40-54:

采用与实施例35相同的步骤制备各种透镜, 不同之处是使用了表3中的各个单体组合物。在光学性、染色性, 耐热性和冲击强度方面评价所得到的这些透镜。结果显示在表3中。

对照实施例9:

采用与实施例1相同的步骤制备一种透镜, 不同之处是使用了52.0份XDi、48.0份GST和0.02重量份%的丁锡化二氯。这种情况下需要在10小时内把温度从20°C提高到120°C来得到没有光学应变或条纹的透镜。

这样得到的透镜是无色透明的。实际上观察不到光学应变或条纹, 该透镜的折射率(n_d)为1.660, 阿贝数(ν_d)为33。

把该透镜在90°C的染色溶液中染色时, 染色性良好, 并且没有观察到形变。甚至在114g铁球下落试验中透镜也没有破裂, 因此把冲击强度也评价为“A”。用钢丝棉擦拭该透镜时, 透镜上有明显的划痕, 因此把耐擦伤性评价为“C”。

对照实施例10:

按照相同的方法, 把17.0份XDi、23.0份PEMP、23.0份UM (由2,6-甲苯二异氰酸酯和2-羟丙基甲基丙烯酸酯反应得到的聚氨酯二甲基丙烯酸酯)、20.0份苯甲基丙烯酸酯和0.05份三丁锡化二氯混合成一种均匀的溶液, 然后充分脱气。在暗室中, 向其中加入0.1份2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦和0.1份2-羟基二苯甲酮, 再搅拌溶液。将该溶液注入一种由玻璃模和垫料组成的模具

中，并进行脱模处理。然后用来自高压水银灯的光线照射该溶液15分钟，并在120°C的烘箱中加热2小时将该溶液固化。聚合完成后，将模具冷却，并从中取出得到的透镜。

这样得到的透镜是无色透明的。实际上观察不到光学应变或条纹。该透镜的折射率(n_d)为1.587，阿贝数(ν_d)为40。把该透镜在90°C的染色浴液中染色时，染色性良好，并且没有观察到形变。用钢丝棉擦拭该透镜时，透镜上有轻微的划痕，因此把耐擦伤性评价为“B”。按照铁球下落试验在36g时透镜破裂，把冲击强度评价为“A”。

对照实施例11:

采用与对照实施例10相同的步骤制备一种透镜，不同之处是使用了20.0份XDi、30.0份PEMP、35.0份UM、15.0份苯甲基丙烯酸酯、0.1份2, 4, 6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦和0.1和2-羟基二苯甲酮。

这样得到的透镜是无色透明的。实际上观察不到光学应变或条纹。该透镜的折射率(n_d)为1.588，阿贝数(ν_d)为40。

把该透镜在90°C的染色浴液中染色时，染色性良好，并且没有观察到形变。用钢丝棉擦拭该透镜时，透镜上有轻微的划痕，因此把耐擦伤性评价为“B”。按照铁球下落试验中在36g时透镜破裂。把冲击强度评价为“A”。

表3

实施 例	聚异氰酸酯 (重量份)	多硫醇 (重量份)	反应的不饱 的化合物	折射率 (n_d)	阿贝数 (V_d)	染 色 性	耐 热 性	耐擦 伤性	冲击 强度
40	XDI 14.0 IPDI 24.9	FSH 41.1	TMPTMA 20.0	1.599	38	A	A	A	A
41	XDI 20.0 IPDI 4.6	FSH 35.2	TMPTMA 40.0	1.594	39	A	A	A	A
42	XDI 28.4	FSH 41.6	TMPTMA 30.0	1.617	37	A	A	A	A
43	XDI 12.3 IPDI 21.8	FSH 36.0	BisME4PP 30.0	1.599	38	A	A	A	A
44	XDI 28.4 IPDI 21.8	FSH 36.0	BisAE2PP 30.0	1.601	38	A	A	A	A
45	XDI 28.4	FSH 41.6	GDMA 30.0	1.621	36	A	A	A	A
46	XDI 28.4	FSH 41.6	DPHA 30.0	1.619	37	A	A	A	A
47	XDI 28.4	FSH 41.6	DEMAPA 30.0	1.617	38	A	A	A	A

表3 (续)

实施 例	聚异氰酸酯 (重量份)	多硫醇 (重量份)	反应的不饱 的化合物	折射率 (n_d)	阿贝数 (V_d)	染 色 性	耐 热 性	耐擦 伤性	冲击 强度
48	XDI 28.4	FSH 41.6	DCPDA 30.0	1.622	36	A	A	A	A
49	XDI 28.9	FSH 21.1 GST 20.0	TMPTMA 30.0	1.614	38	A	A	A	A
50	XDI 25.9	FSH 18.9 PEMP25.2	TMPTMA 30.0	1.592	40	A	A	A	A
51	XDI 28.4	FSH 41.6	TMPTMA 15.0 BisAE2PP15.0	1.627	36	A	A	A	A
52	XDI 36.9	FSH 43.1	EGDMA 20.0	1.630	36	A	A	A	A
53	TMXDI 28.4	FSH 41.6	TMPTMA 30.0	1.584	41	A	A	A	A
54	NBDI 28.4	FSH 41.6	TMPTMA 30.0	1.585	41	A	A	A	A

TEGDMA: 三甘醇二甲基丙烯酸酯

BisME4PP: 2, 2-双[4-(甲基丙烯酰氧基乙氧基乙氧基)-苯基] 丙烷

BisAE2PP: 2, 2-双[4-(丙烯酰氧基乙氧基乙氧基)]苯基]-丙烷

GDMA: 二甲基丙烯酸甘油酯

DPHA: 二季戊四醇六丙烯酸酯

DPMAPA: 二季戊四醇单烷基戊丙烯酸酯

DCPDA: 二环戊基二丙烯酸酯(Dicyclopentanyldiacrylate)

TMXDI: $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -四甲基二甲苯基二异氰酸酯

NBDI: 双(异氰酸根合甲基)降冰片烯

实施例55:

以0.15份EMPO和0.1份二甲基锡化二氯作催化剂和0.1份Zelec UNTM作脱模剂加入到40.0份FSH、28.7份XDi和60.0份三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)的混合物中。在室温下搅拌该混合物,然后脱气。把所得到的混合物装入一种模具中,并且紫外光照射3分钟。冷却后,脱模处理模具中的物质。在120°C把该物质加热2小时来固化该透镜。

这样得到的透镜的结果表示在表4中。

实施例56:

以0.15份EMPO和0.1份二甲基锡化二氯作催化剂和0.1份Zelec UNTM作脱模剂加入40.0份FSH、20.1份XDi和60.0份三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)的混合物中。在室温下搅拌该混合物,然后脱

气。把所得到的混合物装入一种模具中，并且紫外光照射3分钟。冷却后，脱模处理模具中的物质，在130°C把该物质加热2小时来固化该镜头。

这样得到的透镜的结果显示在表4中。

实施例57:

以0.15份EMPO和0.1份二甲基锡化二氯化作催化剂和0.1份Zelec UNTM作脱模剂加入40.0份FSH、28.7份XDi、60.0份季戊四醇三丙烯酸酯(PETTA)和20.0份的DVB的混合物中。在室温下搅拌该混合物，然后脱气。把所得到的混合物装入一种模具中，并且紫外光照射3分钟。冷却后，脱模处理模具中的物质，在130°C把该物质加热2小时来固化该透镜。

这样得到的透镜的结果显示在表4中。

实施例58:

以0.15份EMPO和0.1份二甲基锡化二氯化作剂和0.1份Zelec UNTM作脱模剂加入40.0份FSH、20.1份XDi、60.0份季戊四醇三丙烯酸酯(PETTA)和20份DVB混合物中。在室温下搅拌该混合物，然后脱气。把所得到的混合物装入一种模具中，并用紫外光照射3分钟。冷却后，脱模处理模具中的物质，在120°C把该物质加热2小时来固化该透镜。

这样得到的透镜的结果显示在表4中。

实施例59:

以0.15份EMPO 和0.1 份二甲基锡化二氯作催化剂和0.1 份 Zelec UNTM作脱模剂加入20.0份FSH、40.5份XDi和50.0 份GMA 和20.0份DVB的混合物中。在室温下搅拌该混合物, 然后脱气。把所得到的混合物装入一种模具中, 并用紫外光照射10分钟。冷却后, 脱模处理模具中的物质, 在130°C把该物质加热2 小时来固化该透镜。

这样得到的透镜的结果显示在表4中。

实施例60:

以0.15份EMPO 和0.1 份二甲基锡化二氯作催化剂和0.1 份 Zelec UNTM作脱模剂加入到40.0份FSH、40.5份XDi和61.2 份乙二醇二甲基丙烯酸酯 (EGDMA) 和40.0份DVB的混合物中。在室温下搅拌该混合物, 然后脱气。把所得到的混合物装入一种模具中, 并用紫外光照射3分钟。冷却后, 脱模处理模具中的物质, 在130°C把该物质加热2小时来固化该透镜。

这样得到的透镜的结果显示在表4中。

表4

实施 例	聚异氰酸酯 (重量份)	多硫醇 (重量份)	反应的不饱 的化合物	折射率 (n_d)	阿贝数 (V_d)	染 色 性	耐 热 性	耐擦 伤性	冲击 强度
55	XDI 28.7	FSH 40.0	TMPTA 60.0	1.5936	39.5	A	A	A	A
56	XDI 20.1	FSH 40.0	TMPTA 60.0	1.5944	38.5	A	A	A	A
57	XDI 28.7	FSH 40.0	PETTA 60.0 DVB 20.0	1.6078	37.6	A	A	A	A
58	XDI 20.1	FSH 40.0	PETTA 60.0 DVB 20.0	1.5959	40.1	A	A	A	A
59	XDI 40.5	FSH 20.0	GMA 50.0 DVB 20.0	1.5920	38.6	A	A	A	A
60	XDI 40.5	FSH 40.0	EGDMA 61.2 DVB 40.0	1.590	38.8	A A	A A	A A	A A

实施例61:

把42.6份FSH、57.4份季戊四醇四丙烯酸酯(PETA)和0.05份EMPO混合成一种均匀的溶液,然后充分脱气。将该溶液注入一种由玻璃模和垫料组成的模具中,并进行脱模处理。然后用来自高压水银灯的光线照射该溶液10秒钟来固化成一种透镜。冷却并脱模处理该透镜后,将该透镜在120°C的烘箱中加热2小时。

这样得到的塑料透镜是无色透明的。实际上察不到光学应变或条纹。该透镜的折射率(n_d)为1.593,阿贝数(ν_d)为44。

把该透镜在90°C的染色溶液中染色时,染色性良好,并且没有观察到形变。耐擦伤性评价为“A”,并且冲击强度也评价为“A”结果显示在表5中。

实施例62:

把48.1份FSH、51.9份三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)和0.05份EMPO混合成一种均匀的溶液,然后充分脱气。将该溶液注入一种由玻璃模和垫料组成的模具中,并进行脱模处理。然后用来自高压水银灯的光线照射该溶液10秒钟来固化成一种透镜。冷却并取出该镜头后,将该透镜在120°C的烘箱中加热2小时。

这样得到的塑料透镜是无色透明的。实际上观察不到光学应变或条纹。该透镜的折射率(n_d)为1.590,阿贝数(ν_d)为43。

把该透镜在90°C的染色溶液中染色时,染色性良好,并且冲击强度也评价为“A”。结果显示在表5中。

实施例63:

把42.5份FSH、28.8份季戊四醇四丙烯酸酯(PETA)、28.7份3,9-丁二烯螺二-间-二恶烷(DAPE)、0.05份EMPO和0.01份Perbutyl OTM混合成一种均匀的溶液,然后充分脱气。将该溶液注入一种由玻璃模和垫料组成的模具中,并进行脱模处理。然后用来自高压水银灯的光线照射该溶液180秒钟来固化成一种透镜。冷却并取出该镜头后,将该透镜在120°C的烘箱中加热2小时。

这样得到的塑料透镜是无色透明的。实际上观察不到光学应变或条纹。该透镜的折射率(n_d)为1.592,阿贝数(ν_d)为44。

把该透镜在90°C的染色溶液中染色时,染色性良好,并且没有观察到形变。耐擦伤性评价为“A”,并且冲击强度也评价为“A”。结果显示在表5中。

实施例64:

把42.5份FSH、28.8份季戊四醇四丙烯酸酯(PETA)、28.7份由XDi与烯丙醇(XDUA)反应得到的氨基甲酸乙酯二烯丙酸酯、0.05份EMPO和0.01份Perbutyl OTM混合成一种均匀的溶液,然后充分脱气。将该溶液注入一种由玻璃模和垫料组成的模具中,并进行脱模处理。然后用来自高压水银灯的光线照射该溶液180秒钟来固化成一种透镜。冷却并取出该镜头后,将该透镜在120°C的烘箱中加热2小时。

这样得到的塑料透镜是无色透明的。实际上观察不到光学应变或条纹。该透镜折射率(n_d)为1.613,阿贝数(ν_d)为40。

把该透镜在90°C的染色溶液中染色时,染色性良好,并且没

有观察到形变。耐擦伤性评价为“A”，并且冲击强度也评价为“A”。结果显示在表5中。

实施例65:

把35.0份FSH、65.0份由XDi与烯丙醇(XDUA)反应得到的氨基甲酸乙酯二烯丙酸酯、0.05份EMPO和0.01份Perbutyl OTM混合成一种均匀的溶液，然后充分脱气。将该溶液注入一种由玻璃模和垫料组成的模具中，并进行脱模处理。然后用来自高压水银灯的光线照射该溶液180秒钟来固化成一种透镜。冷却并取出该镜头，将该透镜在120°C的烘箱中加热2小时。

这样得到的塑料透镜是无色透明的。实际上观察不到光学应变或条纹。该透镜的折射率(n_d)为1.620，阿贝数(v_d)为36。

把该透镜在90°C的染色溶液中染色时，染色性良好，并且没有观察到形变。耐擦伤性评价为“A”，并且冲击强度也评价为“A”。结果显示在表5中。

表5

实施 例	聚硫醇 (重量份)	反应的不饱 和化合物 (重量份)	n_d	ν_d	1)	2)	3)	4)
61	FSH/42.6	PETA/57.4	1.593	44	A	A	A	A
62	FSH/48.1	TMPTA/51.9	1.590	43	A	A	A	A
63	FSH/42.5	PETA/28.8 DAPE/28.7	1.592	44	A	A	A	A
64	FSH/42.5	PETA/28.8 XDUA/28.7	1.613	40	A	A	A	A
65	FSH/35.0	XDUA/65.0	1.620	36	A	A	A	A

- 1) 染色性
- 2) 耐热性
- 3) 耐擦伤性
- 4) 冲击强度