



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107533242 A

(43)申请公布日 2018.01.02

(21)申请号 201580079380.5

(22)申请日 2015.10.21

(30)优先权数据

2015-093685 2015.04.30 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.10.30

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2015/079745 2015.10.21

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/174788 JA 2016.11.03

(71)申请人 东海光学株式会社

地址 日本爱知县

申请人 三吉油脂株式会社

(72)发明人 狮野裕一 小野信吾 河合功治

金子恒太郎 金子信裕

(74)专利代理机构 隆天知识产权代理有限公司

72003

代理人 李英艳 张永康

(51)Int.Cl.

G02C 7/10(2006.01)

C08K 5/36(2006.01)

G02B 1/04(2006.01)

G02B 5/22(2006.01)

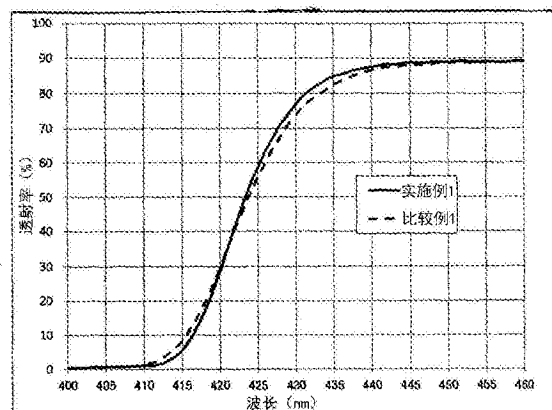
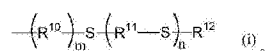
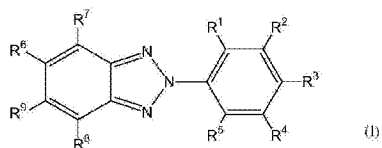
权利要求书2页 说明书29页 附图15页

(54)发明名称

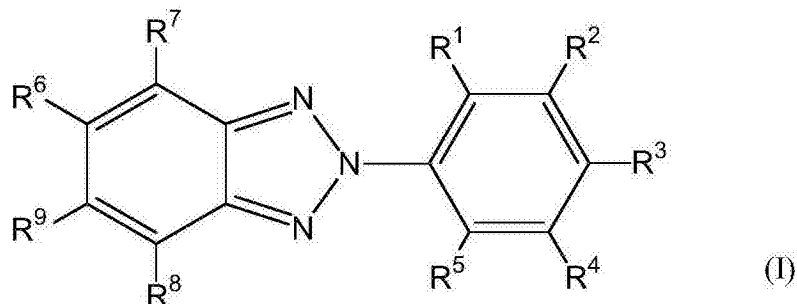
塑料透镜

(57)摘要

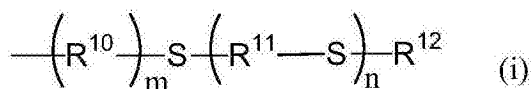
本发明的课题是提供充分高效地吸收400~420nm的波长并且抑制420nm附近以上的波长光的吸收、有害光的影响少、抑制黄色化从而外观优异、抑制透镜随时间变黄的耐热性以及耐光性进一步地光学性能特别是阿贝数优异的塑料透镜。本发明的解决方案是,其特征在于,其包括由下述式(I)表示的紫外线吸收剂和树脂材料,式(I)中, $R^1 \sim R^8$ 分别独立地表示氢原子等一价基团, R^9 表示由下述式(i)表示的一价含硫基,式(i)中, R^{10} 表示碳数为1~20的二价烃基等, R^{11} 表示碳数为1~20的二价烃基等, R^{12} 表示碳数为1~20的一价烃基等, R^{10} 以及n个 R^{11} 和 R^{12} 的总碳数为30以下,m表示0或1的整数,n表示0~3的整数。



1. 一种塑料透镜, 其中, 其包括由下述式 (I) 表示的紫外线吸收剂和树脂材料,



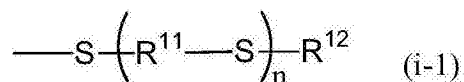
式 (I) 中, $R^1 \sim R^8$ 分别独立地表示从氢原子、碳数为 1~10 的烃基、芳香族基、不饱和基、含硫基、含氧基、含磷基、脂环式基和卤素原子中选出一价基团, R^9 表示由下述式 (i) 表示的一价含硫基,



式 (i) 中, R^{10} 表示氢原子被或不被从芳香族基、不饱和基、含硫基、含氧基、含磷基、脂环式基和卤素原子中选出一价或二价基团取代的碳数为 1~20 的二价烃基、或者两端中至少一端被或不被从芳香族基、不饱和基、含硫基、含氧基、含磷基、脂环式基和卤素原子中选出一价或二价基团中断的碳数为 1~20 的二价烃基、或者碳-碳键被或不被从芳香族基、不饱和基、含硫基、含氧基、含磷基、脂环式基和卤素原子中选出一价或二价基团中断的碳数为 1~20 的二价烃基; R^{11} 表示, 当 n 为 2 以上时分别独立地表示氢原子被或不被从芳香族基、不饱和基、含硫基、含氧基、含磷基、脂环式基和卤素原子中选出一价或二价基团取代的碳数为 1~20 的二价烃基、或者两端中至少一端被或不被从芳香族基、不饱和基、含硫基、含氧基、含磷基、脂环式基和卤素原子中选出一价或二价基团中断的碳数为 1~20 的二价烃基、或者碳-碳键被或不被从芳香族基、不饱和基、含硫基、含氧基、含磷基、脂环式基和卤素原子中选出一价或二价基团中断的碳数为 1~20 的二价烃基; R^{12} 表示氢原子、或者由 $-(R^{13})_p-R^{14}$ 表示的基团; R^{10} 以及 n 个 R^{11} 和 R^{12} 的总碳数为 30 以下, m 表示 0 或 1 的整数, n 表示 0~3 的整数, R^{13} 表示氢原子被或不被从芳香族基、不饱和基、含硫基、含氧基、含磷基、脂环式基和卤素原子中选出一价或二价基团取代的碳数为 1~20 的二价烃基、或者基端被或不被从芳香族基、不饱和基、含硫基、含氧基、含磷基、脂环式基和卤素原子中选出一价或二价基团中断的碳数为 1~20 的二价烃基、或者碳-碳键被或不被从芳香族基、不饱和基、含硫基、含氧基、含磷基、脂环式基和卤素原子中选出一价或二价基团中断的碳数为 1~20 的二价烃基, R^{14} 表示氢原子、或者包含从苯并三唑、二苯甲酮、苯甲酸酯和三嗪中选出的任意一个骨架的取代基, p 表示 0 或 1 的整数。

2. 如权利要求 1 所述的塑料透镜, 其中,

$m=0$ 时, 由式 (i) 表示的一价含硫基由下述式 (i-1) 表示,



式 (i-1) 中, R^{11} 、 R^{12} 和 n 的定义同上文。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的塑料透镜, 其中, 树脂材料是热固化性树脂。

4. 如权利要求 3 所述的塑料透镜, 其中, 作为树脂材料, 含有环硫树脂。

5. 如权利要求3所述的塑料透镜,其中,作为树脂材料,含有硫代聚氨酯树脂。
6. 如权利要求1或2所述的塑料透镜,其中,树脂材料是热塑性树脂。

塑料透镜

技术领域

[0001] 本发明涉及保护眼睛免受紫外线影响的紫外线吸收性的塑料透镜。

背景技术

[0002] 从塑料透镜比玻璃透镜轻量且难以破裂、能够染色、容易精密成型等方面出发,近年来,塑料透镜在眼镜透镜、接触透镜、摄像机透镜等光学用透镜制品中正急速普及。

[0003] 对于塑料透镜,由于长时间的热过程、暴露在紫外线中导致其性质恶化,例如不可避免地变黄,因此,为了不阻碍长期使用,要求改良耐热变黄性和耐光变黄性。

[0004] 近年来,不仅以改良树脂本身对基于太阳光等的紫外线的耐光性为目的,而且以保护眼睛为目的赋予这些塑料透镜吸收紫外线能力的研究也正在进行。以往指出了眼睛暴露在紫外线中导致的不良影响,存在自然光、来自办公设备的液晶显示器、智能手机或移动电话等便捷式设备的显示器等的发光中包含的蓝光造成眼睛感到疲劳、疼痛等影响眼睛的担忧。例如,指出了蓝光长时间照射眼睛导致眼睛疲劳或遭受活性氧特别是过量的单线态氧的产生引起的氧化应激。可知该单线态氧由紫外线、可见光中能量强的短波长的蓝光促进产生。另外,认为由于在视网膜中随着年龄增长在视网膜色素上皮内被称为脂褐素的废物蓄积,因此该脂褐素作为光敏物质发挥作用,使单线态氧产生。该脂褐素具有在可见光~紫外线范围内波长越短吸收越高的特性。另一方面,作为抑制单线态氧引起的氧化应激的物质,已知叶黄素。叶黄素在视网膜中存在,但是在紫外~蓝光中恶化。

[0005] 因此,为了抑制脂褐素引起的单线态氧的产生以及抑制氧化应激的叶黄素的恶化,在视网膜之前截止叶黄素和脂褐素的光吸收特性重叠的波长范围为400~420nm的波长是非常有效的。进一步地,在近年来的研究中,当视网膜组织暴露在411nm的短波长光中时,神经视网膜细胞遭受比暴露在470nm波长光时更强的氧化应激,显示出观察到细胞死亡的迹象、视网膜组织的结构发生变形,认为其是年龄相关性黄斑变性进行的主要原因之一。另外,由于400~420nm的波长光的照射导致表现出作为皮质性白内障的原因的活性氧生成、DNA损伤以及晶状体上皮细胞的细胞死亡开始,因此,为了使眼睛维持健康,阻挡可能成为眼组织障碍的诱因的400~420nm的短波长的光是非常重要的。

[0006] 另外,400~420nm的光是可见光中灵敏度低的波长,其是对暗处视功能降低、昼夜节律影响也小的波长。

[0007] 因此,提出了使用赋予塑料透镜吸收400~420nm波长光的性能的紫外线吸收剂(专利文献1、2)。在专利文献1中,提出了使用2-(2-羟基-3-叔丁基-5-甲基苯基)-氯苯并三唑作为紫外线吸收剂并与环硫树脂等树脂材料结合的技术。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:日本特许第5620033号公报;

[0011] 专利文献2:日本特许第4334633号公报。

发明内容

[0012] 发明所要解决的课题

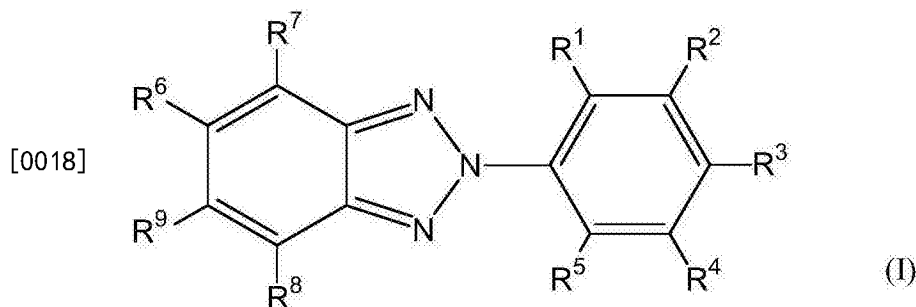
[0013] 然而,当在树脂中添加作为紫外线吸收剂的2-(2-羟基-3-叔丁基-5-甲基苯基)-氯苯并三唑而使得充分吸收400~420nm附近的波长光时,存在以下问题:该波长区域的吸收效率低,需要大量的添加量,同时,根据其光学特性,也吸收大量比420nm附近长波长的光,透镜产生黄色化。

[0014] 本发明是鉴于如上所述的情况完成的,其课题是提供充分高效地吸收400~420nm的波长并且抑制420nm附近以上的波长光的吸收、有害光的影响少、抑制黄色化从而外观优异、抑制透镜随时间变黄的耐热性以及耐光性进一步地光学性能特别是阿贝数优异的塑料透镜。

[0015] 解决课题的技术手段

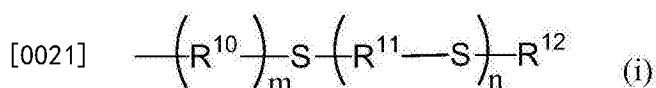
[0016] 为了解决上述课题,本发明的塑料透镜,其特征在于,其包括由下述式(I)表示的紫外线吸收剂和树脂材料,

[0017] 化学式1



[0019] 式(I)中, $R^1 \sim R^8$ 分别独立地表示从氢原子、碳数为1~10的烃基、芳香族基、不饱和基、含硫基、含氧基、含磷基、脂环式基和卤素原子中选出的一价基团, R^9 表示由下述式(i)表示的一价含硫基,

[0020] 化学式2



[0022] 式(i)中, R^{10} 表示氢原子被或不被从芳香族基、不饱和基、含硫基、含氧基、含磷基、脂环式基和卤素原子中选出的一价或二价基团取代的碳数为1~20的二价烃基、或者两端中至少一端被或不被从芳香族基、不饱和基、含硫基、含氧基、含磷基、脂环式基和卤素原子中选出的一价或二价基团中断的碳数为1~20的二价烃基、或者碳-碳键被或不被从芳香族基、不饱和基、含硫基、含氧基、含磷基、脂环式基和卤素原子中选出的一价或二价基团中断的碳数为1~20的二价烃基; R^{11} 表示,当n为2以上时分别独立地表示氢原子被或不被从芳香族基、不饱和基、含硫基、含氧基、含磷基、脂环式基和卤素原子中选出的一价或二价基团取代的碳数为1~20的二价烃基、或者两端中至少一端被或不被从芳香族基、不饱和基、含硫基、含氧基、含磷基、脂环式基和卤素原子中选出的一价或二价基团中断的碳数为1~20的二价烃基、或者碳-碳键被或不被从芳香族基、不饱和基、含硫基、含氧基、含磷基、脂环式基和卤素原子中选出的一价或二价基团中断的碳数为1~20的二价烃基; R^{12} 表示氢原子、或者

由 $-(R^{13})_p-R^{14}$ 表示的基团; R^{10} 以及 n 个 R^{11} 和 R^{12} 的总碳数为30以下, m 表示0或1的整数, n 表示0~3的整数, R^{13} 表示氢原子被或不被从芳香族基、不饱和基、含硫基、含氧基、含磷基、脂环式基和卤素原子中选出的一价或二价基团取代的碳数为1~20的二价烃基、或者基端被或不被从芳香族基、不饱和基、含硫基、含氧基、含磷基、脂环式基和卤素原子中选出的一价或二价基团中断的碳数为1~20的二价烃基、或者碳-碳键被或不被从芳香族基、不饱和基、含硫基、含氧基、含磷基、脂环式基和卤素原子中选出的一价或二价基团中断的碳数为1~20的二价烃基, R^{14} 表示氢原子、或者包含从苯并三唑、二苯甲酮、苯甲酸酯和三嗪中选出的任意一个骨架的取代基, p 表示0或1的整数。

[0023] 发明的效果

[0024] 根据本发明,与使用以往的紫外线吸收剂的情况相比,对于比420nm更短的波长的透射率而言,得到以往以上的吸收效果,并且,420nm附近以上的波长光的透射率良好,能够抑制紫外线吸收剂的影响导致的塑料透镜的黄色化。另外,由于紫外线吸收效果(摩尔吸光系数)好,因此,添加少量也能够充分吸收有害光400~420nm的波长,能够抑制对眼睛的不良影响,进一步地由式(I)表示的紫外线吸收剂对于作为塑料透镜的树脂原料的单体、树脂的相溶性高,加工成塑料透镜也能够抑制析出到表面。另外,抑制透镜随时间变黄的耐热性和耐光性优异,进一步地能够提高塑料透镜的光学特性,特别是阿贝数。

附图说明

[0025] 图1是化合物1(氯仿溶液)的吸收波谱。

[0026] 图2是化合物2(氯仿溶液)的吸收波谱。

[0027] 图3是化合物3(氯仿溶液)的吸收波谱。

[0028] 图4是化合物4(氯仿溶液)的吸收波谱。

[0029] 图5是化合物5(氯仿溶液)的吸收波谱。

[0030] 图6是化合物6(氯仿溶液)的吸收波谱。

[0031] 图7是化合物7(氯仿溶液)的吸收波谱。

[0032] 图8是化合物8(氯仿溶液)的吸收波谱。

[0033] 图9是化合物9(氯仿溶液)的吸收波谱。

[0034] 图10是化合物10(氯仿溶液)的吸收波谱。

[0035] 图11是化合物11(氯仿溶液)的吸收波谱。

[0036] 图12是化合物12(氯仿溶液)的吸收波谱。

[0037] 图13是化合物13(氯仿溶液)的吸收波谱。

[0038] 图14是化合物14(氯仿溶液)的吸收波谱。

[0039] 图15是2-(2-羟基-3-叔丁基-5-甲基苯基)-氯苯并三唑(氯仿溶液)的吸收波谱。

[0040] 图16是实施例1和比较例1的塑料透镜的透射波谱。

[0041] 图17是实施例2和比较例2的塑料透镜的透射波谱。

[0042] 图18是实施例3和比较例3的塑料透镜的透射波谱。

[0043] 图19是实施例4和比较例4的塑料透镜的透射波谱。

[0044] 图20是实施例5和比较例5的塑料透镜的透射波谱。

[0045] 图21是实施例6和比较例1的塑料透镜的透射波谱。

[0046] 图22是实施例7和比较例1的塑料透镜的透射波谱。

[0047] 图23是化合物5的吸收峰的长波长侧的斜率的绝对值和紫外线吸收剂的浓度的图表。

具体实施方式

[0048] 下面,对本发明进行详细的说明。

[0049] [取代基等]

[0050] 在本发明中,“从芳香族基、不饱和基、含硫基、含氧基、含磷基、脂环式基和卤素原子中选出的一价或二价基团”包括以下基团。

[0051] (芳香族基)

[0052] 芳香族基包括苯环、萘环、蒽环等芳香环,碳数优选为6~18,更优选为6~14。作为一价或二价芳香族基,可举例苯基、2-甲基苯基、3-甲基苯基、4-甲基苯基、2,4-二甲基苯基、2,5-二甲基苯基、3,4-二甲基苯基、3,5-二甲基苯基、2,4,5-三甲基苯基、2,4,6-三甲基苯基、4-联苯基、1-萘基、2-甲氧基苯基、3-甲氧基苯基、4-甲氧基苯基、2-乙氧基苯基、3-乙氧基苯基、4-乙氧基苯基、2-氯苯基、2-氟苯基、4-氟苯基、2-三氟甲基苯基、4-三氟甲基苯基、1-萘基、2-萘基等。

[0053] (不饱和基)

[0054] 不饱和基包括碳-碳双键、碳-碳三键、碳-氧双键(羰基、醛基、羧基等)、碳-氮双键(异氰酸酯基等)、碳-氮三键(氰基、氰酰基等)等碳-碳或碳-杂原子不饱和键,碳数优选为1~10,更优选为1~8。作为一价或二价不饱和基,可举例丙烯酰基、甲基丙烯酰基、马来酸单酯基、苯乙烯基、烯丙基、乙烯基、酰胺基、氨基甲酰基、氰基、异氰酸酯基等。

[0055] (含硫基)

[0056] 含硫基包括硫醇基、硫醚基、二硫基、磺酰基、磺酸基、硫羰基或硫脒基,碳数优选为0~10。作为一价或二价的含硫基,可举例硫代甲氧基、硫代乙氧基、硫代正丙氧基、硫代异丙氧基、硫代正丁氧基、硫代叔丁氧基、硫代苯氧基、对甲硫基苯氧基、对甲氧基硫代苯氧基、噻吩基、噻唑基、硫醇基、磺酸基、硫醚基、二硫基、磺酰基、硫羰基、硫脒基、硫代氨基甲酸酯基、二硫代氨基甲酸酯基等。

[0057] (含氧基)

[0058] 对于含氧基,在包括芳香环基或脂环式基的情况下,碳数优选为6~12;在不包括芳香环基或脂环式基的情况下,碳数优选为0~6。作为一价或二价含氧基,可举例羟基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、苯氧基、甲基苯氧基、二甲基苯氧基、萘氧基、苯甲氧基、苯乙氧基、乙酰氧基、乙酰基、醛基、羧基、脒基、醚基、羰基、酯基、噁唑基、吗啉基、氨基甲酸酯基等。

[0059] (含磷基)

[0060] 含磷基包括膦基、亚磷酸酯基、膦酸基、次膦酸基、磷酸基或磷酸酯基,在包括芳香环基或脂环式基的情况下,碳数优选为6~22;在不包括芳香环基或脂环式基的情况下,碳数优选为0~6。作为一价或二价的含磷基,可举例三甲基膦基、三丁基膦基、三环己基膦基、三苯基膦基、三甲苯基膦基、甲基亚磷酸酯基、乙基亚磷酸酯基、苯基亚磷酸酯基、膦酸基、次膦酸基、磷酸基、磷酸酯基等。

[0061] (脂环式基)

[0062] 对于脂环式基,碳数优选为3~10,更优选为3~8。作为一价或二价的脂环式基,可举例环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基等。

[0063] (卤素原子)

[0064] 作为卤素原子,可举例氟原子、氯原子、溴原子、碘原子。

[0065] 1.由式(I)表示的紫外线吸收剂

[0066] 对于由前述式(I)表示的紫外线吸收剂,在苯并三唑系骨架中包括由前述式(i)表示的一价含硫基。

[0067] 在式(i)中, R^{10} 表示氢原子被或不被从芳香族基、不饱和基、含硫基、含氧基、含磷基、脂环式基和卤素原子中选出的一价或二价基团取代的碳数为1~20的二价烃基、或者两端中至少一端被或不被从芳香族基、不饱和基、含硫基、含氧基、含磷基、脂环式基和卤素原子中选出的一价或二价基团中断的碳数为1~20的二价烃基、或者碳-碳键被或不被从芳香族基、不饱和基、含硫基、含氧基、含磷基、脂环式基和卤素原子中选出的一价或二价基团中断的碳数为1~20的二价烃基。

[0068] 作为 R^{10} 的二价烃基,可举例直链或有支链的亚烷基、直链或有支链的亚烯基、直链或有支链的亚炔基等。具体而言,例如,可举例亚甲基、乙烷-1,2-二基、丙烷-1,3-二基、1-甲基乙烷-1,2-二基、丁烷-1,4-二基、丁烷-1,3-二基、2-甲基丙烷-1,3-二基、戊烷-1,5-二基、戊烷-1,4-二基、己烷-1,6-二基、庚烷-1,7-二基、辛烷-1,8-二基、壬烷-1,9-二基、癸烷-1,10-二基、十一烷-1,11-二基、十二烷-1,12-二基、十三烷-1,13-二基、十四烷-1,14-二基、十五烷-1,15-二基、十六烷-1,16-二基、十七烷-1,17-二基、十八烷-1,18-二基、十九烷-1,19-二基、二十烷-1,20-二基等。其中,优选亚烷基,更优选直链的亚烷基。

[0069] 对于 R^{10} 的二价烃基,当氢原子被前述一价或二价的基团取代、或者两端中至少一端被前述一价或二价的基团中断、或者碳-碳键被前述一价或二价的基团中断时,前述一价或二价的个数优选为2个以下,更优选为1个以下。

[0070] 作为前述一价或二价基团的芳香族基、不饱和基、含硫基、含氧基、含磷基、脂环式基、卤素原子的具体例,可举例前述[取代基等]栏中举出的基团。

[0071] 在式(i)中, R^{11} 表示,当n为2以上时分别独立地表示氢原子被或不被从芳香族基、不饱和基、含硫基、含氧基、含磷基、脂环式基和卤素原子中选出的一价或二价基团取代的碳数为1~20的二价烃基、或者两端中至少一端被或不被从芳香族基、不饱和基、含硫基、含氧基、含磷基、脂环式基和卤素原子中选出的一价或二价基团中断的碳数为1~20的二价烃基、或者碳-碳键被或不被从芳香族基、不饱和基、含硫基、含氧基、含磷基、脂环式基和卤素原子中选出的一价或二价基团中断的碳数为1~20的二价烃基。

[0072] 作为 R^{11} 的二价烃基,可举例前述举出的 R^{10} 的二价烃基。其中,优选亚烷基,更优选直链的亚烷基。

[0073] 对于 R^{11} 的二价烃基,当氢原子被前述一价或二价基团取代、或者两端中至少一端被前述一价或二价基团中断、或者碳-碳键被前述一价或二价基团中断时,前述一价或二价基团的个数优选为2个以下,更优选为1个以下。

[0074] 作为前述一价或二价基团的芳香族基、不饱和基、含硫基、含氧基、含磷基、脂环式基、卤素原子的具体例,可举例前述[取代基等]栏中举出的基团。

[0075] 在式(i)中, R^{12} 表示氢原子、或者表示由 $-(R^{13})_p-R^{14}$ 表示的基团(R^{13} 表示氢原子被或不被从芳香族基、不饱和基、含硫基、含氧基、含磷基、脂环式基和卤素原子中选出的—价或二价基团取代的碳数为1~20的二价烃基、或者基端被或不被从芳香族基、不饱和基、含硫基、含氧基、含磷基、脂环式基和卤素原子中选出的—价或二价基团中断的碳数为1~20的二价烃基、或者碳-碳键被或不被从芳香族基、不饱和基、含硫基、含氧基、含磷基、脂环式基和卤素原子中选出的—价或二价基团中断的碳数为1~20的二价烃基, R^{14} 表示氢原子、或者表示包含选自苯并三唑、二苯甲酮、苯甲酸酯和三嗪的任意一个骨架的取代基。 p 表示0或1的整数。)

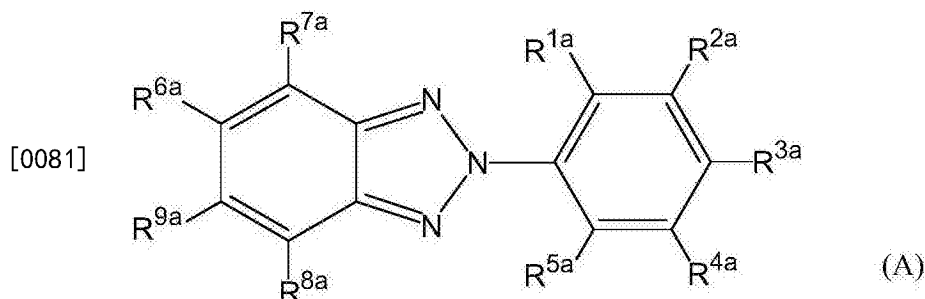
[0076] 作为 R^{13} 的二价烃基,可举例前述举出的 R^{10} 的二价烃基。其中,优选亚烷基,更优选直链的亚烷基。

[0077] 对于 R^{13} 的二价烃基,当氢原子被前述—价或二价基团取代、或者基端被前述—价或二价基团中断、或者碳-碳键被前述—价或二价基团中断时,前述—价或二价基团的个数优选为2个以下,更优选为1个以下。

[0078] 作为前述—价或二价基团的芳香族基、不饱和基、含硫基、含氧基、含磷基、脂环式基、卤素原子的具体例,可举例前述[取代基等]栏中举出的基团。

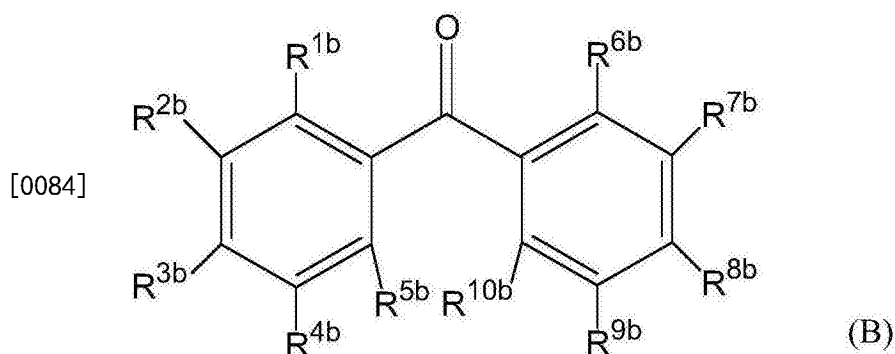
[0079] 当 R^{14} 是包括选自苯并三唑、二苯甲酮、苯甲酸酯和三嗪的任意一个骨架的取代基时,作为包括苯并三唑的取代基,例如,可举例由下述式(A)表示的基团,作为包括二苯甲酮的取代基,例如,可举例由下述式(B)表示的基团,作为包括苯甲酸酯的取代基,例如,可举例由下述式(C)表示的基团,作为包括三嗪的取代基,例如,可举例由下述式(D)表示的基团。

[0080] 化学式3



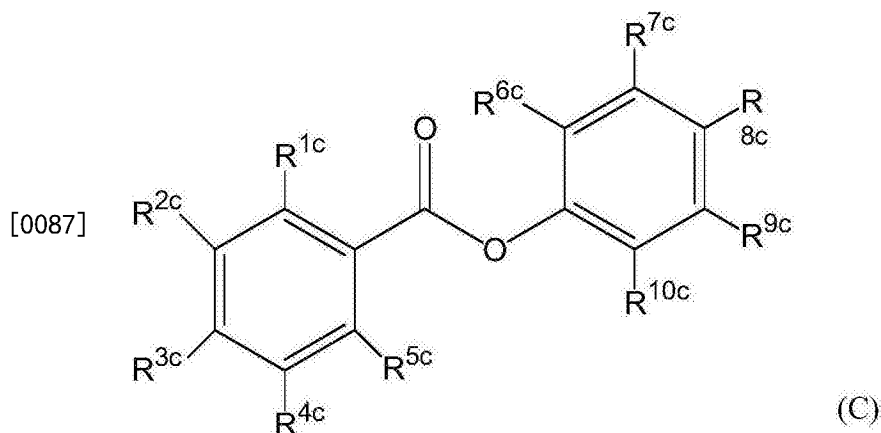
[0082] 在式(A)中, $R^{1a} \sim R^{9a}$ 中的任意一个表示与式(i)的 R^{13} 或末端硫原子结合的一价的结合部分,除此之外的 $R^{1a} \sim R^{9a}$ 分别独立地表示选自氢原子、碳数为1~10的烃基、芳香族基、不饱和基、含硫基、含氧基、含磷基、脂环式基和卤素原子的一价基团。

[0083] 化学式4



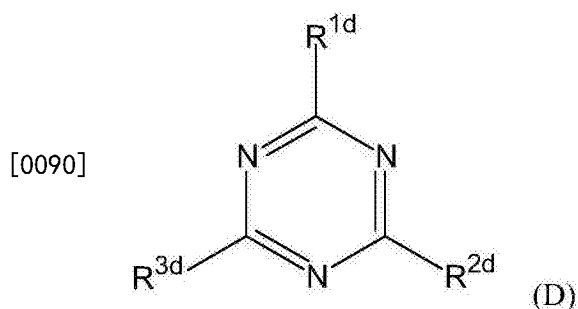
[0085] 在式(B)中, $R^{1b} \sim R^{10b}$ 中的任意一个表示与式(i)的 R^{13} 或末端硫原子结合的一价的结合部分,除此之外的 $R^{1b} \sim R^{10b}$ 分别独立地表示选自氢原子、碳数为1~10的烃基、芳香族基、不饱和基、含硫基、含氧基、含磷基、脂环式基和卤素原子的一价基团。

[0086] 化学式5



[0088] 在式(C)中, $R^{1c} \sim R^{10c}$ 中的任意一个表示与式(i)的 R^{13} 或末端硫原子结合的一价的结合部分,除此之外的 $R^{1c} \sim R^{10c}$ 分别独立地表示选自氢原子、碳数为1~10的烃基、芳香族基、不饱和基、含硫基、含氧基、含磷基、脂环式基和卤素原子的一价基团。

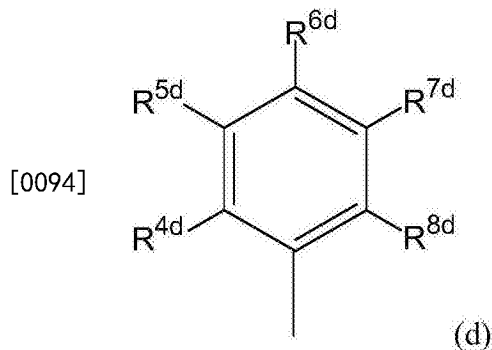
[0089] 化学式6



[0091] 在式(D)中, $R^{1d} \sim R^{3d}$ 表示下述[1]、[2]中的任意一个。

[0092] [1] $R^{1d} \sim R^{3d}$ 中的至少一个表示与式(i)的 R^{13} 或末端硫原子结合的一价的结合部分,除此之外的 $R^{1d} \sim R^{3d}$ 分别独立地表示选自氢原子、碳数为1~10的烃基、芳香族基、不饱和基、含硫基、含氧基、含磷基、脂环式基、卤素原子和由下述式(d)表示的基团的一价基团:

[0093] 化学式7

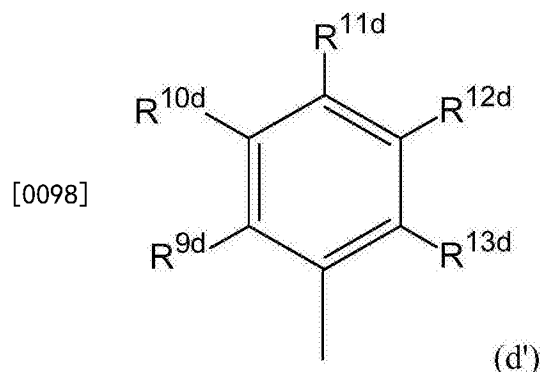


[0095] (式中, $R^{4d} \sim R^{8d}$ 分别独立地表示选自氢原子、碳数为1~10的烃基、芳香族基、不饱和基、含硫基、含氧基、含磷基、脂环式基和卤素原子的一价基团。)。即,由式(I)表示的基团

可以在三嗪环上结合1~3个。

[0096] [2] $R^{1d} \sim R^{3d}$ 中的至少一个表示由下述式(d')表示的基团,除此之外的 $R^{1d} \sim R^{3d}$ 分别独立地表示选自氢原子、碳数为1~10的烃基、芳香族基、不饱和基、含硫基、含氧基、含磷基、脂环式基和卤素原子的一价基团:

[0097] 化学式8



[0099] ($R^{9d} \sim R^{13d}$ 中的至少一个表示与式(i)的 R^{13} 或末端硫原子结合的一价的结合部分,除此之外的 $R^{9d} \sim R^{13d}$ 分别独立地表示选自氢原子、碳数为1~10的烃基、芳香族基、不饱和基、含硫基、含氧基、含磷基、脂环式基和卤素原子的一价基团。)。即,在由上述式(d')表示的苯环上可以结合1~5个由式(I)表示的基团。

[0100] 在式(A)~(D)和(d)中,当 $R^{1a} \sim R^{9a}$ 、 $R^{1b} \sim R^{10b}$ 、 $R^{1c} \sim R^{10c}$ 、 $R^{1d} \sim R^{13d}$ 是一价烃基时,作为该一价烃基,可举例直链或有支链的烷基、直链或有支链的烯基、直链或有支链的炔基等。具体而言,例如,可举例甲基、乙烷-1-基、丙烷-1-基、1-甲基乙烷-1-基、丁烷-1-基、丁烷-2-基、2-甲基丙烷-1-基、2-甲基丙烷-2-基、戊烷-1-基、戊烷-2-基、己烷-1-基、庚烷-1-基、辛烷-1-基、壬烷-1-基、癸烷-1-基等。

[0101] 当 $R^{1a} \sim R^{9a}$ 、 $R^{1b} \sim R^{10b}$ 、 $R^{1c} \sim R^{10c}$ 、 $R^{1d} \sim R^{13d}$ 是选自芳香族基、不饱和基、含硫基、含氧基、含磷基、脂环式基和卤素原子的一价基团时,作为其具体例,可举例前述[取代基等]栏中举出的基团。

[0102] 在式(i)中,m表示0或1的整数,n表示0~3优选0或1的整数。

[0103] 在式(i)中, R^{10} 以及n个 R^{11} 和 R^{12} 的总碳数为30以下。其中,考虑由式(I)表示的紫外线吸收剂对于塑料透镜单体的溶解度高且加工成塑料透镜也能够抑制由式(I)表示的紫外线吸收剂析出到表面的方面时,优选将 R^{10} 烃基以及n个 R^{11} 烃基和 R^{12} 烃基的总碳数设为18以下,更优选设为12以下,其中,优选将由式(I)表示的紫外线吸收剂的分子量设为550以下。

[0104] 在式(I)中, $R^1 \sim R^8$ 分别独立地表示选自氢原子、碳数为1~10的烃基、芳香族基、不饱和基、含硫基、含氧基、含磷基、脂环式基和卤素原子的一价基团。

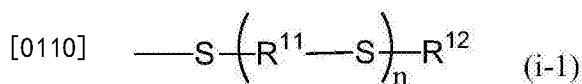
[0105] 当 $R^1 \sim R^8$ 是一价烃基时,作为该一价烃基,可举例直链或有支链的烷基、直链或有支链的烯基、直链或有支链的炔基等。具体而言,例如,可举例甲基、乙烷-1-基、丙烷-1-基、1-甲基乙烷-1-基、丁烷-1-基、丁烷-2-基、2-甲基丙烷-1-基、2-甲基丙烷-2-基、戊烷-1-基、戊烷-2-基、己烷-1-基、庚烷-1-基、辛烷-1-基、壬烷-1-基、癸烷-1-基等。其中,优选碳数为1~8的直链或有支链的烷基。

[0106] 当 $R^1 \sim R^8$ 是选自芳香族基、不饱和基、含硫基、含氧基、含磷基、脂环式基和卤素原子的一价基团时,作为其具体例,可举例前述[取代基等]栏中举出的基团。

[0107] 对于式(I)的紫外线吸收剂,为了吸收有害光为400~420nm的波长,抑制成为透镜黄色化的主要原因的420nm附近以上的波长光的吸收,并得到抑制黄色化从而外观优异的塑料透镜,优选100μM氯仿溶液中光的吸收峰位于350~390nm,更优选位于360~380nm,特别优选位于360~375nm。另外,位于上述波长区域的吸收峰优选为最大吸收波长($\lambda_{\max}$)。进一步地,对于该波长峰,为了抑制比420nm附近更长的波长的光的吸收,长波长侧的吸收波谱越尖锐(斜率的绝对值越大)越优选,吸收峰的长波长侧的斜率(连接吸收峰和长波长侧的吸收波谱的峰末端的直线的斜率的绝对值:参照图1、后述的实施例栏)优选为0.025以上,更优选为0.030以上。另外,为了以少量而高效地吸收,上述350~390nm的吸收峰的摩尔吸光系数(最大摩尔吸光系数: $\epsilon_{\lambda_{\max}}$)优选为17000L/(mol·cm)以上,更优选为18000L/(mol·cm)以上,特别优选为20000L/(mol·cm)以上。

[0108] 为了得到上述物理性质,具有 R^9 的上述式(i)的结构是必需的,特别优选 R^9 是在 $m=0$ 的苯并三唑骨架上直接引入硫原子的下述式(i-1)的结构。

[0109] 化学式9



[0111] (式中, R^{11} 、 R^{12} 和 n 的定义同上文。)

[0112] 当使用紫外线吸收剂截止直至波长为400~420nm为止的波长区域时,根据紫外线吸收剂的种类,存在树脂产生黄色化、未完全溶解在塑料透镜的树脂中而析出、树脂出现白色混浊的情况。例如,在专利文献2中,记载了当使用分子量大于360的紫外线吸收剂时,其在原料单体中的溶解度降低,5重量份以下的配合量也在塑料透镜表面析出,且在不析出的界限量条件下紫外线吸收能力不充分,难以得到能够充分吸收380~400nm的波长的紫外线的塑料透镜。

[0113] 然而,对于用于本发明的紫外线吸收剂,根据其结构特征,即使在分子量大于360的分子量的情况下对于塑料透镜单体的溶解度也高,加工成塑料透镜其也不会在表面析出,另外,根据其光学特性,能够充分吸收直至380~420nm为止的波长区域的光。而且,由于其紫外线吸收效果(摩尔吸光系数)好,添加少量就能够充分吸收上述波长的光,在氯仿溶液中350~390nm的吸收峰的斜率比以往的紫外线吸收剂更大,因此,能够抑制塑料透镜的黄色化。

[0114] 相对于树脂材料100质量份,本发明的塑料透镜中的由式(I)表示的紫外线吸收剂的添加量优选为0.01~2.0质量份,更优选为0.1~0.8质量份,更特别优选为0.2~0.6质量份。当紫外线吸收剂的添加量为该范围内时,能得到充分的紫外线吸收效果,而且,能够抑制透镜黄色化、折射率降低等光学特性发生变化、透镜的机械强度降低。特别是,在使用由式(I)表示的紫外线吸收剂的本发明的塑料透镜中,由于与以往的紫外线吸收剂相比,其能够在不降低折射率的情况下提高阿贝数,因此能够提供在透镜特别是眼镜透镜中色差少的方式。

[0115] 对用于本发明的塑料透镜的树脂材料没有特别限定,例如,可举例环硫树脂、硫代聚氨酯树脂、聚氨酯树脂、环氧树脂、烯丙基树脂、三聚氰胺树脂、硅酮树脂、苯酚树脂、尿素树脂、不饱和聚酯树脂等热固化性树脂;聚(甲基)丙烯酸甲酯、聚(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸甲酯-(甲基)丙烯酸丁酯共聚物等丙烯酸树脂;聚乙烯、聚丙烯、聚甲基戊烯、环

状烯烃系高分子等聚烯烃系树脂；聚碳酸酯树脂、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯等热塑性聚酯树脂；聚酰胺、聚酰亚胺、聚苯乙烯、丙烯腈-苯乙烯共聚物、聚醚砜、聚砜、三乙酰基纤维素等纤维素系树脂；聚乙酸乙烯酯、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚乙烯吡咯烷酮、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚醚醚酮、聚缩醛、尼龙、聚氨酯等热塑性树脂；丙烯酸、例如如多元醇的丙烯酸或甲基丙烯酸2-羟乙基酯、或甲基丙烯酸酯那样的单官能团或多官能团的(甲基)丙烯酸酯化合物，由二异氰酸酯、多元醇以及丙烯酸或甲基丙烯酸的羟基酯等合成的多官能团的聚氨酯(甲基)丙烯酸酯化合物、具有丙烯酸酯系官能团的聚醚、聚酯、环氧树脂、醇酸树脂、螺缩醛、聚丁二烯、聚硫醇多烯等紫外线固化树脂。另外，对于这些塑料透镜用树脂组合物，除了由式(I)表示的紫外线吸收剂以外，也可以并用一种以上其他紫外线吸收剂而添加。

[0116] 在优选的方式中，本发明的塑料透镜含有作为树脂材料的环硫树脂。

[0117] 在作为环硫树脂的原料的聚合性组合物中添加环硫化合物。作为环硫化合物，例如，可举例双(2,3-环硫丙基)硫醚、双(2,3-环硫丙基)二硫醚、双(2,3-环硫丙基)甲烷、1,2-双(2,3-环硫丙基)乙烷、1,2-双(2,3-环硫丙基)丙烷、1,3-双(2,3-环硫丙基)丙烷、1,3-双(2,3-环硫丙基)-2-甲基丙烷、1,4-双(2,3-环硫丙基)丁烷、1,4-双(2,3-环硫丙基)-2-甲基丁烷、1,3-双(2,3-环硫丙基)丁烷、1,5-双(2,3-环硫丙基)戊烷、1,5-双(2,3-环硫丙基)-2-甲基戊烷、1,5-双(2,3-环硫丙基)-3-硫杂戊烷、1,6-双(2,3-环硫丙基)己烷、1,6-双(2,3-环硫丙基)-2-甲基己烷、3,8-双(2,3-环硫丙基)-3,6-二硫杂辛烷、1,2,3-三(2,3-环硫丙基)丙烷、2,2-双(2,3-环硫丙基)-1,3-双(2,3-环硫丙基硫甲基)丙烷、2,2-双(2,3-环硫丙基硫甲基)-1-(2,3-环硫丙基)丁烷、1,5-双(2,3-环硫丙基)-2-(2,3-环硫丙基硫甲基)-3-硫杂戊烷、1,5-双(2,3-环硫丙基)-2,4-双(2,3-环硫丙基硫甲基)-3-硫杂戊烷、1-(2,3-环硫丙基)-2,2-双(2,3-环硫丙基硫甲基)-4-硫杂己烷、1,5,6-三(2,3-环硫丙基)-4-(2,3-环硫丙基硫甲基)-3-硫杂己烷、1,8-双(2,3-环硫丙基)-4-(2,3-环硫丙基硫甲基)-3,6-二硫杂辛烷、1,8-双(2,3-环硫丙基)-4,5-双(2,3-环硫丙基硫甲基)-3,6-二硫杂辛烷、1,8-双(2,3-环硫丙基)-4,4-双(2,3-环硫丙基硫甲基)-3,6-二硫杂辛烷、1,8-双(2,3-环硫丙基)-2,5-双(2,3-环硫丙基硫甲基)-3,6-二硫杂辛烷、1,8-双(2,3-环硫丙基)-2,4,5-三(2,3-环硫丙基硫甲基)-3,6-二硫杂辛烷、1,1,1-三[2-(2,3-环硫丙基)乙基]硫甲基)-2-(2,3-环硫丙基)乙烷、1,1,2,2-四[2-(2,3-环硫丙基)乙基]硫甲基]乙烷、1,11-双(2,3-环硫丙基)-4,8-双(2,3-环硫丙基硫甲基)-3,6,9-三硫杂十一烷、1,11-双(2,3-环硫丙基)-4,7-双(2,3-环硫丙基硫甲基)-3,6,9-三硫杂十一烷、1,11-双(2,3-环硫丙基)-5,7-双(2,3-环硫丙基硫甲基)-3,6,9-三硫杂十一烷等链状脂肪族的2,3-环硫丙基硫杂化合物；1,3-双(2,3-环硫丙基)环己烷、1,4-双(2,3-环硫丙基)环己烷、1,3-双(2,3-环硫丙基硫甲基)环己烷、1,4-双(2,3-环硫丙基硫甲基)环己烷、2,5-双(2,3-环硫丙基硫甲基)-1,4-二噻烷、2,5-双[2-(2,3-环硫丙基)乙基]硫甲基]-1,4-二噻烷、2,5-双(2,3-环硫丙基硫甲基)-2,5-二甲基-1,4-二噻烷等环状脂肪族的2,3-环硫丙基硫杂化合物；以及1,2-双(2,3-环硫丙基)苯、1,3-双(2,3-环硫丙基)苯、1,4-双(2,3-环硫丙基)苯、1,2-双(2,3-环硫丙基硫甲基)苯、1,3-双(2,3-环硫丙基硫甲基)苯、1,4-双(2,3-环硫丙基硫甲基)苯、双{4-(2,3-环硫丙基)苯基}甲烷、2,2-双{4-(2,3-环硫丙基)苯基}丙烷、双{4-(2,3-

环硫丙硫基) 苯基} 硫醚、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-环硫丙基硫杂化合物等;进一步地,3-巯基丙烯硫醚、4-巯基丁烯硫醚等含巯基的环硫化合物等。这些化合物可以单独使用一种,也可以并用两种以上。

[0118] 在上述聚合性组合物中也可以包括上述环硫化合物的环硫基的一部分或全部被环氧基取代的化合物。以主要进行调整得到的树脂的折射率等光学物理性质、调整抗冲击性、比重等各物理性质、调整聚合性组合物的粘度、其他操作性等改良树脂为目的,能够在上述聚合性组合物中加入树脂改性剂。作为树脂改性剂,可举例环氧化合物类和胺化合物类、硫醇化合物、巯基有机酸类、有机酸类和酞类、氨基酸和巯基胺类、包括(甲基)丙烯酸酯类等的烯烃类等。

[0119] 在存在或不存在固化催化剂的条件下,将上述聚合性组合物加热或放置在常温,进行聚合反应,从而能够得到环硫树脂。作为固化催化剂,通常使用除树脂改性剂以外的胺类、膦类、路易斯酸类、自由基聚合催化剂类、阳离子聚合催化剂类等。在对树脂进行成型时,根据目的,与公知的成型法的情况同样地,可以添加扩链剂、交联剂、光稳定剂、抗氧化剂、着色抑制剂、染料、填充剂、脱模剂、粘性改善剂、染色增强剂等。进一步地,除了由式(I)表示的紫外线吸收剂以外,可以并用其他一种以上紫外线吸收剂而添加。

[0120] 在优选的另一方式中,本发明的塑料透镜含有作为树脂材料的硫代聚氨酯树脂。

[0121] 作为硫代聚氨酯树脂的原料单体,没有特别限制,例如,可举例以作为硫代聚氨酯系树脂的聚异氰酸酯化合物和聚硫醇化合物的混合物为主要成分的单体。

[0122] 作为聚异氰酸酯化合物,例如,可举例甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、聚合物型二苯基甲烷二异氰酸酯、联甲苯胺二异氰酸酯、萘二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、苯二甲基二异氰酸酯、氢化苯二甲基二异氰酸酯、氢化二苯基甲烷二异氰酸酯、四甲基苯二甲基二异氰酸酯、2,5-双(异氰酸酯甲基)双环[2.2.1]庚烷、2,6-双(异氰酸酯甲基)双环[2.2.1]庚烷、3,8-双(异氰酸酯甲基)三环[5.2.1.0^{2,6}]-癸烷、3,9-双(异氰酸酯甲基)三环[5.2.1.0^{2,6}]-癸烷、4,8-双(异氰酸酯甲基)三环[5.2.1.0^{2,6}]-癸烷、4,9-双(异氰酸酯甲基)三环[5.2.1.0^{2,6}]-癸烷等脂环族聚异氰酸酯化合物;六亚甲基二异氰酸酯、2,2,4-三甲基己烷二异氰酸酯、2,4,4-三甲基赖氨酸二异氰酸基甲基酯、 $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -四甲基苯二甲基二异氰酸酯、双(异氰酸基甲基)萘、均三甲苯三异氰酸酯、双(异氰酸基甲基)硫醚、双(异氰酸基乙基)硫醚、双(异氰酸基甲基)二硫醚、双(异氰酸基乙基)二硫醚、双(异氰酸基甲基硫代)甲烷、双(异氰酸基乙基硫代)甲烷、双(异氰酸基乙基硫代)乙烷、双(异氰酸基甲基硫代)乙烷等脂肪族聚异氰酸酯化合物;双(异氰酸基甲基)环己烷、二环己基甲烷-4,4'-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异氰酸酯、二苯硫醚-4,4'-二异氰酸酯等芳香族聚异氰酸酯化合物;2,5-二异氰酸基噻吩、2,5-双(异氰酸基甲基)噻吩、2,5-二异氰酸基四氢噻吩、2,5-双(异氰酸基甲基)四氢噻吩、3,4-双(异氰酸基甲基)四氢噻吩、2,5-二异氰酸基-1,4-二噻烷、2,5-双(异氰酸基甲基)-1,4-二噻烷、4,5-二异氰酸基-1,3-二噻茂烷、4,5-双(异氰酸基甲基)-1,3-二噻茂烷等杂环聚异氰酸酯化合物、二聚体二异氰酸酯等聚异氰酸酯化合物以及这些化合物的脲基甲酸酯改性体、缩二脲改性体、异氰脲酸酯改性体等。

[0123] 作为聚硫醇化合物,例如,可举例脂肪族硫醇化合物、脂环族硫醇化合物、芳香族硫醇化合物、含杂环的硫醇化合物等。更具体而言,可举例甲烷二硫醇、1,2-乙烷二硫醇、1,

2,3-丙烷三硫醇、1,2-环己烷二硫醇、双(2-巯基乙基)醚、四(巯基甲基)甲烷、(2-巯基乙基)硫醚、二乙二醇双(2-巯基乙酸酯)、二乙二醇双(3-巯基丙酸酯)、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(2-巯基乙酸酯)、三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)、三羟甲基乙烷三(2-巯基乙酸酯)、三羟甲基乙烷三(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)、双(巯基甲基)硫醚、双(巯基甲基)二硫醚、双(巯基乙基)硫醚、双(巯基乙基)二硫醚、双(巯基丙基)硫醚、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、1,2,3-三(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、4-巯基甲基-1,8-二巯基-3,6-二硫杂辛烷、5,7-二巯基甲基-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、4,8-二巯基甲基-1,11-二巯基-3,6,9-三硫杂十一烷、四(巯基甲基硫甲基)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)硫醚、2,5-二巯基甲基-1,4-二噻烷、2,5-二巯基-1,4-二噻烷、2,5-二巯基甲基-2,5-二甲基-1,4-二噻烷以及这些化合物的硫代乙醇酸和巯基丙酸的酯、羟甲基硫醚双(2-巯基乙酸酯)、羟甲基硫醚双(3-巯基丙酸酯)、羟乙基硫醚双(2-巯基乙酸酯)、羟乙基硫醚双(3-巯基丙酸酯)、羟甲基二硫醚双(2-巯基乙酸酯)、羟甲基二硫醚双(3-巯基丙酸酯)、羟乙基二硫醚双(2-巯基乙酸酯)、羟乙基二硫醚双(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)、硫二乙酸双(2-巯基乙酯)、硫代二丙酸双(2-巯基乙酯)、二硫二乙酸双(2-巯基乙酯)、二硫代二丙酸双(2-巯基乙酯)、1,1,3,3-四(巯基甲硫基)丙烷、1,1,2,2-四(巯基甲硫基)乙烷、4,6-双(巯基甲硫基)-1,3-二噻烷、三(巯基甲硫基)甲烷、1,2-双[(2-巯基乙基)硫基]-3-巯基丙烷、三(巯基乙硫基)甲烷等脂肪族聚硫醇化合物;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、1,3,5-三巯基苯、1,3,5-三(巯基甲基)苯、1,3,5-三(巯基亚甲氧基)苯、1,3,5-三(巯基亚乙氧基)苯、2,5-甲苯二硫醇、3,4-甲苯二硫醇、1,5-萘二硫醇、2,6-萘二硫醇等芳香族聚硫醇化合物;2-甲氨基-4,6-二硫醇-均三嗪、3,4-噻吩二硫醇、铋硫醇、4,6-双(巯基甲硫基)-1,3-二噻烷、2-(2,2-双(巯基甲硫基)乙基)-1,3-二硫杂环丁烷(2-(2,2-bis(mercaptomethylthio)ethyl)-

[0124] 1,3-dithiethane) 等杂环聚硫醇化合物等。

[0125] 硫代聚氨酯树脂的原料单体,以上述聚异氰酸酯化合物和聚硫醇化合物为主要成分,对于包括这些原料单体的聚合性组合物,除了由式(I)表示的紫外线吸收剂以外,也可以并用其他一种以上紫外线吸收剂,进一步地,作为其他成分,除了由式(I)表示的紫外线吸收剂以外,能够添加例如内部脱模剂、红外线吸收剂、扩链剂、交联剂、光稳定剂、抗氧化剂、分散染料、油性染料、颜料等着色剂、反应催化剂等。另外,上述聚合性组合物可以是混合有环硫化合物和硫代聚氨酯化合物等复数种树脂的树脂材料,也可以使用与各树脂对应的复数种原料单体。作为紫外线固化型的树脂,能够使用丙烯酸系材料。作为丙烯酸系材料,能够使用多元醇的丙烯酸或甲基丙烯酸酯那样的单官能团或多官能团的(甲基)丙烯酸酯化合物、由二异氰酸酯以及多元醇和丙烯酸或甲基丙烯酸的羟基酯等合成的多官能团的聚氨酯(甲基)丙烯酸酯化合物。另外,除此之外,也能够使用具有丙烯酸酯系官能团的聚醚

树脂、聚酯树脂、环氧树脂、醇酸树脂、螺缩醛树脂、聚丁二烯树脂、聚硫醇多烯树脂等。

[0126] 当使用紫外线固化型树脂时,在单体溶液中添加光聚合引发剂。作为光聚合引发剂,只要在紫外线照射时产生自由基即可。例如,能够使用苯乙酮类、安息香类、二苯甲酮类、磷氧化物类、缩酮类、蒽醌类、噻吨酮类等。

[0127] 根据需要也可以在单体溶液中加入用于稀释的溶剂。作为溶剂,可举例甲苯、二甲苯、环己烷、环己基苯等芳香族烃类;正己烷等烃类;二丁醚、二甲氧基甲烷、二甲氧基乙烷、二乙氧基乙烷、环氧丙烷、二噁烷、二氧戊环、三噁烷、四氢呋喃、苯甲醚、苯乙醚等醚类;甲基异丁基酮、甲基丁基酮、丙酮、甲基乙基酮、二乙基酮、二丙基酮、二异丁基酮、环戊酮、环己酮、甲基环己酮等酮类;甲酸乙酯、甲酸丙酯、甲酸正戊酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、乙酸正戊酯、 γ -丁内酯等酯类;甲基溶纤剂、溶纤剂、丁基溶纤剂、乙酸溶纤剂等溶纤剂类;甲醇、乙醇、异丙醇等醇类;水等。

[0128] 对得到本发明的塑料透镜时的成型方法没有特别限定,可举例将含有本发明的添加剂以及树脂或原料单体的涂布液涂布在基材上,通过加热、紫外线照射、干燥而进行成膜的方法;将本发明的添加剂混炼揉入树脂或原料单体中,使用挤出机等进行成型的方法;将本发明的添加剂溶解在原料单体中,注塑到模具、玻璃模具中,通过加热、紫外线照射、干燥等发挥作用的注塑聚合的方法。

[0129] 特别是,作为注塑聚合,例如,将混合有由式(I)表示的紫外线吸收剂的聚合性组合物注入到通过垫圈或胶带等保持的玻璃、金属、塑料等成型模具之间。然后,在烘箱中、水中等可加热装置内加热,进行固化,能够取出树脂。另外,对于取出的树脂成型体而言,根据需要可以进行退火等处理。

[0130] 对于本发明的塑料透镜,优选以厚度2mm测定的光透射率满足下述[1]~[3]的一个以上的特性。

[0131] [1] (425nm的透射率%) - (415nm的透射率%) 为50以上、或者415nm的透射率为5%以下。

[0132] [2] (425nm的透射率%) - (420nm的透射率%) 为27以上。

[0133] [3] [(425nm的透射率%) - (415nm的透射率%)] $\times$ (树脂的折射率-0.6) 为50以上。

[0134] 由此,与使用以往的紫外线吸收剂的情况相比,对于比420nm更短的波长的透射率而言,能够得到以往以上的吸收效果,并且,能够在不降低视觉透射率的情况下抑制紫外线吸收剂的影响导致的透镜黄色化。

[0135] 另外,对于本发明的塑料透镜,由于耐热性和耐光性也优异,因此能够抑制长时间的热过程、暴露在紫外线中导致的透镜变黄。进一步地,本发明的塑料透镜能够提高塑料透镜的光学特性,特别是阿贝数。

[0136] 对于耐热性而言,紫外线吸收剂的热分解温度(例如,5wt%重量减少温度)是在非常高的温度条件下进行树脂加工时重要的物理性质,对于本发明的塑料透镜,不仅紫外线吸收剂的耐热性优异,而且在添加有紫外线吸收剂的透镜(树脂)的使用条件下的耐热变黄性也优异。

[0137] 对于耐光性而言,不仅紫外线吸收剂的耐光性优异,而且在添加有紫外线吸收剂的透镜(树脂)的使用条件下的耐光变黄性也优异。

[0138] 本发明的塑料透镜能够用于以眼镜塑料透镜、眼镜玻璃透镜为代表的眼镜透镜、

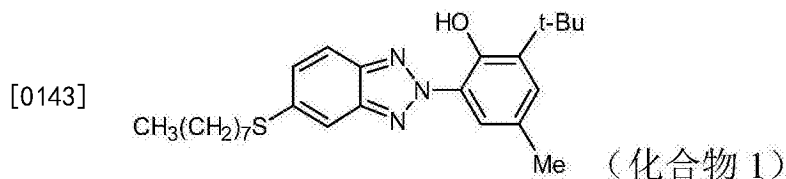
接触透镜、摄像机透镜、投影仪透镜、双目镜透镜、望远镜透镜。特别是,由于其保护晶状体、视网膜免受有害的紫外线影响,因此安全性优异且能够抑制透镜的黄色化,适用于眼镜透镜,除了用于眼镜透镜的基材以外,也能够用于膜层、涂布层。另外,能够用于上述用途相关的带阻滤光器、带通滤光器、UV截止滤光器、IR截止滤光器等光学滤光器。

[0139] 实施例

[0140] 下面,通过实施例进一步详细地说明本发明,但本发明不受这些实施例的任何限定。

[0141] <合成例1>化合物1的合成

[0142] 化学式10



[0144] 在150℃的条件下,将2-(2-羟基-3-叔丁基-5-甲基)-5-氯苯并三唑(5.00g, 15.8mmol)、辛硫醇(7.63g, 52.1mmol)、碳酸钾(7.20g, 52.1mmol)和碘化钾(0.18g, 1.1mmol)在N,N-二甲基甲酰胺(DMF)50mL中反应20小时。反应结束后,加入甲苯,水洗,蒸馏除去溶剂,进行柱纯化,从而得到化合物1。

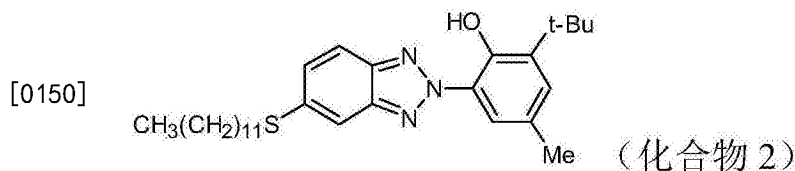
[0145] FT-IR (KBr): 3125cm⁻¹: O-H伸缩振动, 1438、1391cm⁻¹: 三唑环伸缩振动, 661cm⁻¹: C-S伸缩振动。

[0146] ¹H-NMR (CDCl₃ 400MHz): δ 0.88 (t, 3H, CH₃(CH₂)₇-S), 1.27 (m, 8H, CH₃(CH₂)₄(CH₂)₃-S), 1.49 (m, 11H, -Ph-OH-CH₃-C(CH₃)₃, CH₃(CH₂)₄CH₂(CH₂)₂-S), 1.75 (五重峰, 2H, CH₃(CH₂)₅CH₂CH₂-S), 2.38 (s, 3H, -Ph-OH-CH₃-C(CH₃)₃), 3.03 (t, 2H, CH₃(CH₂)₅CH₂CH₂-S), 7.16 (s, 1H), 7.37 (d, 1H), 7.70 (s, 1H), 7.81 (d, 1H), 8.05 (s, 1H), (5个芳族 (insg. 5arom.) CH), 11.61 (s, 1H, -Ph-OH-CH₃-C(CH₃)₃)。

[0147] ¹³C-NMR (CDCl₃ 400MHz): δ 14.0 (CH₃(CH₂)₇-S), 20.0 (-Ph-OH-CH₃-C(CH₃)₃), 22.6 (-Ph-OH-CH₃-C(CH₃)₃), 28.7 (CH₃(CH₂)₅CH₂CH₂-S), 31.9 (-Ph-OH-CH₃-C(CH₃)₃), 33.2 (CH₃(CH₂)₅CH₂CH₂-S), 35.4 (CH₃(CH₂)₅CH₂CH₂-S), 113.6, 117.5, 119.3, 128.7, 129.3 (CH_{芳族}), 141.2, 143.4 (C_{芳族}), 125.4 (C_{芳族}-N), 128.3 (C_{芳族}-CH₃), 138.0 (C_{芳族}-S), 139.1 (C_{芳族}-C(CH₃)₃), 146.7 (C_{芳族}-OH)。

[0148] <合成例2>化合物2的合成

[0149] 化学式11



[0151] 使用十二烷硫醇(10.5g, 52.1mmol)通过与化合物1同样的合成方法合成化合物2。物理性质值如下所示。

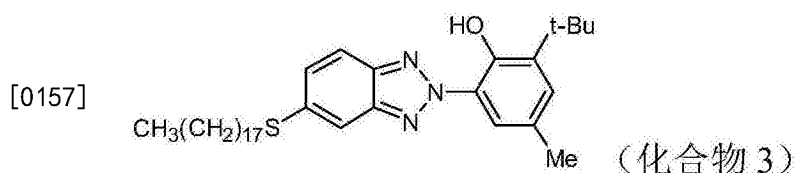
[0152] FT-IR (KBr): 3009cm⁻¹: O-H伸缩振动, 1441、1390cm⁻¹: 三唑环伸缩振动, 662cm⁻¹: C-S伸缩振动。

[0153] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 400MHz): δ 0.88 (t, 3H, CH_3 (CH_2)₁₁-S), 1.25 (m, 16H, CH_3 (CH_2)₈ (CH_2)₃-S), 1.49 (m, 11H, -Ph-OH- CH_3 -C (CH_3)₃), CH_3 (CH_2)₈ CH_2 (CH_2)₂-S), 1.74 (五重峰, 2H, CH_3 (CH_2)₉ CH_2CH_2 -S), 2.38 (s, 3H, -Ph-OH- CH_3 -C (CH_3)₃), 3.03 (t, 2H, CH_3 (CH_2)₁₀ CH_2 -S), 7.16 (s, 1H), 7.37 (d, 1H), 7.70 (s, 1H), 7.81 (d, 1H), 8.05 (s, 1H) (5个芳族 (insg. 5arom.) CH), 11.61 (s, 1H, -Ph-OH- CH_3 -C (CH_3)₃)。

[0154] $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 400MHz): δ 14.0 (CH_3 (CH_2)₁₁-S), 20.9 (-Ph-OH- CH_3 -C (CH_3)₃), 22.7 (-Ph-OH- CH_3 -C (CH_3)₃), 28.7~29.7 (CH_3 (CH_2)₉ CH_2CH_2 -S), 31.9 (-Ph-OH- CH_3 -C (CH_3)₃), 33.2 (CH_3 (CH_2)₉ CH_2CH_2 -S), 35.4 (CH_3 (CH_2)₉ CH_2CH_2 -S), 113.5, 117.5, 119.3, 128.6, 129.3 ($\text{CH}_{\text{芳族}}$), 141.2, 143.4 ($\text{C}_{\text{芳族}}$), 125.4 ($\text{C}_{\text{芳族-N}}$), 128.3 ($\text{C}_{\text{芳族-CH}_3}$), 138.0 ($\text{C}_{\text{芳族-S}}$), 139.1 ($\text{C}_{\text{芳族-C (CH}_3)_3}$), 146.7 ($\text{C}_{\text{芳族-OH}}$)。

[0155] <合成例3>化合物3的合成

[0156] 化学式12



[0158] 使用十八烷硫醇 (14.9g, 52.1mmol) 通过与化合物1同样的合成方法合成化合物3。物理性质值如下所示。

[0159] FT-IR (KBr): 3059 cm^{-1} : O-H伸缩振动, 1445、1391 cm^{-1} : 三唑环伸缩振动, 664 cm^{-1} : C-S伸缩振动。

[0160] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 400MHz): δ 0.88 (t, 3H, CH_3 (CH_2)₁₇-S), 1.25 (m, 30H, CH_3 (CH_2)₁₅ (CH_2)₂-S), 1.49 (s, 9H, -Ph-OH- CH_3 -C (CH_3)₃), 1.74 (五重峰, 2H, CH_3 (CH_2)₁₅ CH_2CH_2 -S), 2.38 (s, 3H, -Ph-OH- CH_3 -C (CH_3)₃), 3.03 (t, 2H, CH_3 (CH_2)₁₅ CH_2CH_2 -S), 7.16 (s, 1H), 7.37 (d, 1H), 7.70 (s, 1H), 7.81 (d, 1H), 8.05 (s, 1H) (5个芳族 (insg. 5arom.) CH), 11.61 (s, 1H, -Ph-OH- CH_3 -C (CH_3)₃)。

[0161] $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 400MHz): δ 13.1 (CH_3 (CH_2)₁₇-S), 19.9 (-Ph-OH- CH_3 -C (CH_3)₃), 21.6 (-Ph-OH- CH_3 -C (CH_3)₃), 28.5 (CH_3 (CH_2)₁₆ CH_2 -S), 30.6 ($\text{C}_{\text{芳族}}$ (-Ph-OH- CH_3 -C (CH_3)₃), 34.4 (CH_3 (CH_2)₁₆ CH_2 -S), 115.5, 117.6, 118.2, 127.2, 128.0 ($\text{CH}_{\text{芳族}}$), 141.9, 142.9 ($\text{C}_{\text{芳族}}$), 124.2 ($\text{C}_{\text{芳族-N}}$), 128.1 ($\text{C}_{\text{芳族-CH}_3}$), 132.3 ($\text{C}_{\text{芳族-S}}$), 140.0 ($\text{C}_{\text{芳族-C (CH}_3)_3}$), 145.6 ($\text{C}_{\text{芳族-OH}}$)。

[0162] <合成例4>化合物4的合成

[0163] 中间体1的合成

[0164] 化学式13

[0165] $\text{Br (CH}_2)_3\text{S (CH}_2)_7\text{CH}_3$ (中间体1)

[0166] 在冰冷却的条件下, 将辛硫醇 (29.3g, 200mmol) 和55%氢化钠 (13.1g, 300mmol) 在四氢呋喃 (THF) 150ml中搅拌2小时, 接着在冰冷却的条件下, 将得到的混悬溶液滴入二溴丙烷 (121.1g, 600mmol) 的四氢呋喃 (THF) 溶液100mL中, 反应2小时。加入甲苯, 水洗后, 减压蒸馏, 从而得到中间体1。

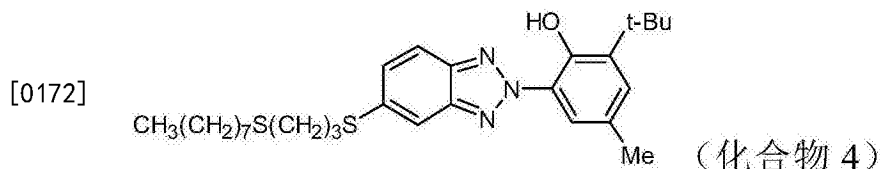
[0167] 中间体2的合成

[0168] 化学式14

[0169] HS(CH₂)₃S(CH₂)₇CH₃ (中间体2)

[0170] 将中间体1 (7.5g, 28.2mmol) 和硫代乙酸S-钾 (3.4g, 29.6mmol) 在乙腈100mL中加热回流6小时。反应结束后, 过滤分离出生成的固体, 从滤液中蒸馏除去溶剂, 从而得到液状的化合物。将得到的化合物和氢氧化钠 (2.2g, 55.6mmol) 的乙醇 (100mL) 溶液加热回流6小时后, 冷却至室温, 使用盐酸调节为酸性。在上述反应液中加入甲苯, 水洗, 蒸馏除去溶剂, 进行柱纯化, 从而得到中间体2的液体。

[0171] 化学式15



[0173] 使用中间体2 (11.5g, 52.1mmol) 通过与化合物1同样的合成方法合成化合物4。物理性质值如下所示。

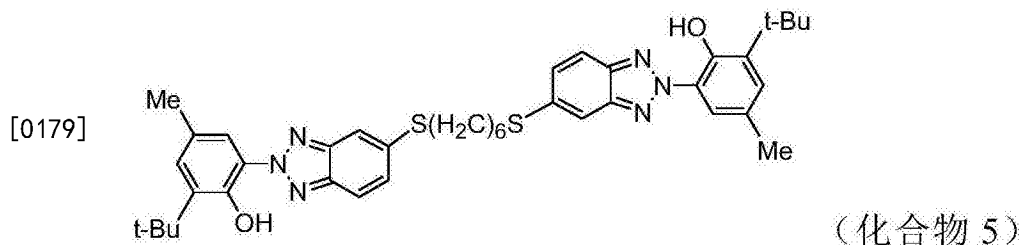
[0174] FT-IR (KBr): 3057cm⁻¹: O-H伸缩振动, 1437、1391cm⁻¹: 三唑环伸缩振动, 664cm⁻¹: C-S伸缩振动。

[0175] ¹H-NMR (CDCl₃ 400MHz): δ 0.81 (t, 3H, CH₃(CH₂)₇-S), 1.20 (m, 8H, CH₃(CH₂)₄(CH₂)₃-S), 1.30 (m, 2H, CH₃(CH₂)₄CH₂(CH₂)₂-S), 1.49 (s, 9H, -Ph-OH-CH₃-C(CH₃)₃), 1.54 (五重峰, 2H, CH₃(CH₂)₄CH₂CH₂CH₂-S), 1.91 (五重峰, 2H, S-CH₂CH₂CH₂-S-Ph), 2.38 (s, 3H, -Ph-OH-CH₃-C(CH₃)₃), 2.48 (t, 2H, CH₃(CH₂)₄CH₂CH₂CH₂-S), 2.68 (t, 2H, S-CH₂CH₂CH₂-S-Ph), 3.17 (t, 2H, S-CH₂CH₂CH₂-S-Ph), 7.16 (s, 1H), 7.37 (d, 1H), 7.70 (s, 1H), 7.81 (d, 1H), 8.05 (d, 1H), (5个芳族 (insg. 5arom.) CH), 11.61 (s, 1H, -Ph-OH-CH₃-C(CH₃)₃)。

[0176] ¹³C-NMR (CDCl₃ 400MHz): δ 14.0 (CH₃(CH₂)₇-S), 20.1 (-Ph-OH-CH₃-C(CH₃)₃), 22.6 (-Ph-OH-CH₃-C(CH₃)₃), 28.4 (CH₃CH₂(CH₂)₆-S), 28.9 (CH₃(CH₂)₅CH₂CH₂-S), 29.2 (CH₃(CH₂)₃CH₂CH₂(CH₂)₂-S), 29.6 (CH₃(CH₂)₆CH₂-S), 30.9 (S-CH₂CH₂CH₂-S), 31.8 (CH₃CH₂CH₂(CH₂)₅-S), 31.9 (-Ph-OH-CH₃-C(CH₃)₃), 32.2 (S-CH₂CH₂CH₂-S), 35.4 (S-CH₂CH₂CH₂-S), 114.4, 117.6, 119.3, 128.7, 129.4 (CH_{芳族}), 141.3, 143.3 (C_{芳族}), 125.4 (C_{芳族}-N), 128.3 (C_{芳族}-CH₃), 137.1 (C_{芳族}-S), 139.1 (C_{芳族}-C(CH₃)₃), 146.7 (C_{芳族}-OH)。

[0177] <合成例5> 化合物5的合成

[0178] 化学式16



[0180] 在130℃的条件下, 将2-(2-羟基-3-叔丁基-5-甲基苯基)-5-氯苯并三唑 (10.0g, 31.7mmol)、己烷二硫醇 (4.76g, 31.7mmol)、碳酸钾 (8.75g, 63.3mmol) 和碘化钾 (0.37g, 2.2mmol) 在N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 50mL中反应12小时。反应结束后, 加入甲苯, 水洗, 蒸馏除去溶剂, 再结晶, 从而得到化合物5。

[0181] FT-IR (KBr): 3009cm⁻¹: O-H伸缩振动, 1431、1391cm⁻¹: 三唑环伸缩振动, 656cm⁻¹: C-

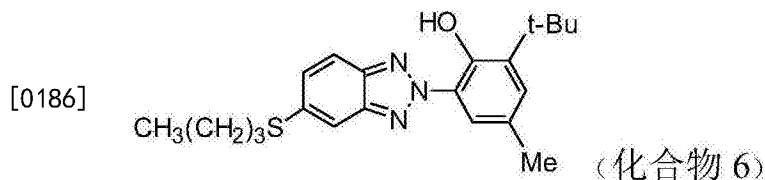
S伸缩振动。

[0182] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 400MHz): δ 1.49 (s, 18H, $(-\text{Ph}-\text{OH}-\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$), 1.55 (m, 4H, $-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}-$), 1.77 (m, 4H, $-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}-$), 2.38 (s, 6H, $(-\text{Ph}-\text{OH}-\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$), 3.04 (t, 4H, $-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}-$), 7.16 (s, 2H), 7.37 (d, 2H), 7.70 (s, 2H), 7.81 (d, 2H), 8.05 (s, 2H) (10个芳族 (insg.10arom.) CH), 11.60 (s, 2H, $(-\text{Ph}-\text{OH}-\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$)。

[0183] $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 400MHz): δ 20.9 ($-\text{Ph}-\text{OH}-\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 28.4 ($-\text{Ph}-\text{OH}-\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 28.6 ($-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}-$), 29.5 ($-\text{Ph}-\text{OH}-\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 33.1 ($-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}-$), 35.4 ($-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}-$), 113.7, 117.6, 119.3, 128.3, 129.3 ($\text{C}_{\text{芳族}}$), 141.2, 143.4 ($\text{C}_{\text{芳族}}$), 125.4 ($\text{C}_{\text{芳族}}-\text{N}$), 128.3 ($\text{C}_{\text{芳族}}-\text{CH}_3$), 137.7 ($\text{C}_{\text{芳族}}-\text{S}$), 139.1 ($\text{C}_{\text{芳族}}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 146.7 ($\text{C}_{\text{芳族}}-\text{OH}$)

[0184] <合成例6>化合物6的合成

[0185] 化学式17



[0187] 在125℃的条件下,将2-(2-羟基-3-叔丁基-5-甲苯基)-5-氯苯并三唑(60.0g, 0.190mol)、丁硫醇(34.3g, 0.380mol)、碳酸钾(57.8g, 0.418mol)和碘化钾(2.21g, 0.013mol)在N,N-二甲基甲酰胺(DMF)150g中反应12小时。反应结束后,调整pH,接着,进行过滤、甲醇洗涤、水洗,再结晶,从而得到化合物6。

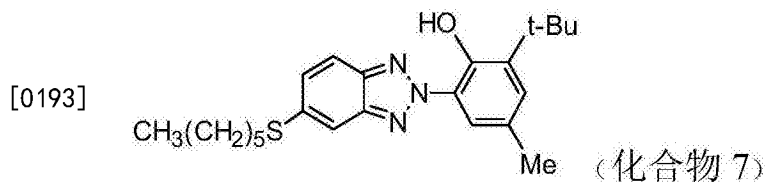
[0188] FT-IR (KBr): 3000cm^{-1} : O-H伸缩振动, 1445 、 1392cm^{-1} : 三唑环伸缩振动, 661cm^{-1} : C-S伸缩振动。

[0189] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 400MHz): δ 0.96 (t, 3H, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3-\text{S}$), 1.49 (m, 11H, $-\text{Ph}-\text{OH}-\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}$), 1.75 (五重峰, 2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}$), 2.38 (s, 3H, $-\text{Ph}-\text{OH}-\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.03 (t, 2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}$), 7.16 (s, 1H), 7.37 (d, 1H), 7.70 (s, 1H), 7.81 (d, 1H), 8.05 (d, 1H), (5个芳族 (insg.5arom.) CH), 11.61 (s, 1H, $-\text{Ph}-\text{OH}-\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)_3$)。

[0190] $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 400MHz): δ 13.7 ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3-\text{S}$), 20.9 ($-\text{Ph}-\text{OH}-\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 22.1 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}$), 29.5 ($-\text{Ph}-\text{OH}-\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 30.8 ($-\text{Ph}-\text{OH}-\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 32.8 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}$), 35.4 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}$), 113.6, 117.5, 119.3, 128.7, 129.3 ($\text{C}_{\text{芳族}}$), 125.4, 141.2, 143.4 ($\text{C}_{\text{芳族}}$), 128.3 ($\text{C}_{\text{芳族}}-\text{CH}_3$), 138.0 ($\text{C}_{\text{芳族}}-\text{S}$), 139.1 ($\text{C}_{\text{芳族}}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 146.7 ($\text{C}_{\text{芳族}}-\text{OH}$)。

[0191] <合成例7>化合物7的合成

[0192] 化学式18



[0194] 在125℃的条件下,将2-(2-羟基-3-叔丁基-5-甲苯基)-5-氯苯并三唑(50.0g, 0.158mol)、己硫醇(37.4g, 0.316mol)、碳酸钾(48.1g, 0.348mol)和碘化钾(1.8g,

0.011mol) 在N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 125g中反应12小时。反应结束后,调整pH,接着,进行过滤、甲醇洗涤、水洗,再结晶,从而得到化合物7。

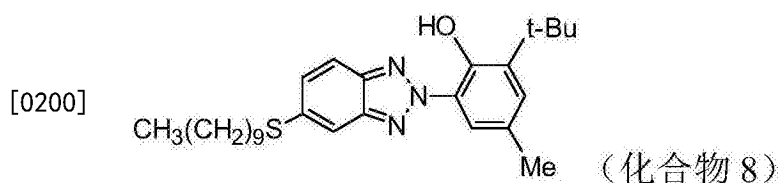
[0195] FT-IR (KBr): 2956 cm^{-1} : O-H伸缩振动, 1445、1392 cm^{-1} : 三唑环伸缩振动, 662 cm^{-1} : C-S伸缩振动。

[0196] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 400MHz): δ 0.89 (t, 3H, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{-S}$), 1.33 (m, 4H, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_3\text{-S}$), 1.49 (m, 11H, $-\text{Ph-OH-CH}_3\text{-C}(\text{CH}_3)_3$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{-S}$), 1.73 (五重峰, 2H, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-S}$), 2.38 (s, 3H, $-\text{Ph-OH-CH}_3\text{-C}(\text{CH}_3)_3$), 3.02 (t, 2H, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-S}$), 7.16 (s, 1H), 7.36 (d, 1H), 7.69 (s, 1H), 7.78 (d, 1H), 8.04 (s, 1H), (5个芳族 (insg. 5. arom.) CH), 11.62 (s, 1H, $-\text{Ph-OH-CH}_3\text{-C}(\text{CH}_3)_3$)。

[0197] $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 400MHz): δ 14.0 ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{-S}$), 20.9 ($-\text{Ph-OH-CH}_3\text{-C}(\text{CH}_3)_3$), 22.6 ($\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{-S}$), 28.7 ($\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-S}$), 29.5 ($-\text{Ph-OH-CH}_3\text{-C}(\text{CH}_3)_3$), 31.8 ($-\text{Ph-OH-CH}_3\text{-C}(\text{CH}_3)_3$), 33.8 ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-S}$), 35.4 ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-S}$), 113.6, 117.5, 119.3, 128.7, 129.2 (CH_{芳族}), 125.4, 141.2, 143.4 (C_{芳族}), 128.3 (C_{芳族}-CH₃), 138.0 (C_{芳族}-S), 139.1 (C_{芳族}-C(CH₃)₃), 146.7 (C_{芳族}-OH)。

[0198] <合成例8> 化合物8的合成

[0199] 化学式19



[0201] 在125℃的条件下,将2-(2-羟基-3-叔丁基-5-甲基苯基)-5-氯苯并三唑(50.0g, 0.158mol)、癸醇(55.2g, 0.317mol)、碳酸钾(48.1g, 0.348mol)和碘化钾(1.8g, 0.011mol)在N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 125g中反应12小时。反应结束后,调整pH,接着,进行过滤、甲醇洗涤、水洗,再结晶,从而得到化合物8。

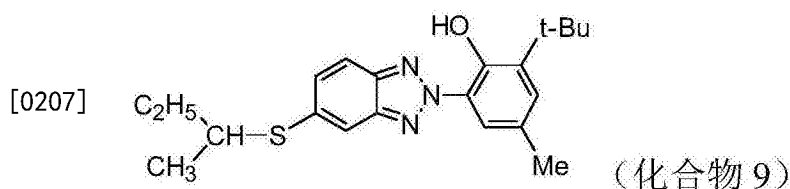
[0202] FT-IR (KBr): 2958 cm^{-1} : O-H伸缩振动, 1448、1392 cm^{-1} : 三唑环伸缩振动, 641 cm^{-1} : C-S伸缩振动。

[0203] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 400MHz): δ 0.89 (t, 3H, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{-S}$), 1.26 (m, 12H, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6(\text{CH}_2)_3\text{-S}$), 1.49 (m, 11H, $-\text{Ph-OH-CH}_3\text{-C}(\text{CH}_3)_3$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{-S}$), 1.74 (五重峰, 2H, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-S}$), 2.38 (s, 3H, $-\text{Ph-OH-CH}_3\text{-C}(\text{CH}_3)_3$), 3.03 (t, 2H, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-S}$), 7.16 (s, 1H), 7.36 (d, 1H), 7.69 (s, 1H), 7.78 (d, 1H), 8.05 (s, 1H), (5个芳族 (insg. 5. arom.) CH), 11.62 (s, 1H, $-\text{Ph-OH-CH}_3\text{-C}(\text{CH}_3)_3$)。

[0204] $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 400MHz): δ 14.0 ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{-S}$), 20.9 ($-\text{Ph-OH-CH}_3\text{-C}(\text{CH}_3)_3$), 22.7 ($\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{-S}$), 28.7~29.5 ($\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-S}$), 29.6 ($-\text{Ph-OH-CH}_3\text{-C}(\text{CH}_3)_3$), 31.9 ($-\text{Ph-OH-CH}_3\text{-C}(\text{CH}_3)_3$), 33.1 ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-S}$), 35.4 ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-S}$), 113.6, 117.5, 119.3, 128.7, 129.3 (CH_{芳族}), 125.4, 141.2, 143.4 (C_{芳族}), 128.3 (C_{芳族}-CH₃), 138.0 (C_{芳族}-S), 139.1 (C_{芳族}-C(CH₃)₃), 146.7 (C_{芳族}-OH)。

[0205] <合成例9> 化合物9的合成

[0206] 化学式20



[0208] 在125℃的条件下,将2-(2-羟基-3-叔丁基-5-甲基)-5-氯苯并三唑(36.3g, 0.115mol)、仲丁硫醇(20.8g, 0.231mol)、碳酸钾(35.0g, 0.253mol)和碘化钾(1.3g, 0.008mol)在N,N-二甲基甲酰胺(DMF) 100g中反应12小时。反应结束后,调整pH,进行过滤、甲醇洗涤、水洗,再结晶,从而得到化合物9。

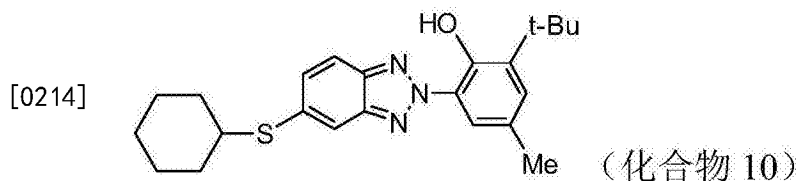
[0209] FT-IR (KBr): 2961cm⁻¹: O-H伸缩振动, 1448、1391cm⁻¹: 三唑环伸缩振动, 665cm⁻¹: C-S伸缩振动。

[0210] ¹H-NMR (CDCl₃ 400MHz): δ 1.06 (t, 3H, CH₃CH₂CH(CH₃)-S), 1.37 (d, 3H, CH₃CH₂CH(CH₃)-S), 1.49 (s, 9H, -Ph-OH-CH₃-C(CH₃)₃), 1.61 (m, 2H, CH₃CH₂CH(CH₃)-S), 2.38 (s, 3H, -Ph-OH-CH₃-C(CH₃)₃), 3.32 (m, 1H, CH₃CH₂CH(CH₃)-S), 7.17 (s, 1H), 7.42 (d, 1H), 7.80 (s, 1H), 7.84 (d, 1H), 8.06 (d, 1H), (5个芳族 (insg. 5arom.) CH), 11.62 (s, 1H, -Ph-OH-CH₃-C(CH₃)₃)。

[0211] ¹³C-NMR (CDCl₃ 400MHz): δ 11.5 (CH₃CH₂CH(CH₃)-S), 20.3 (CH₃CH₂CH(CH₃)-S), 20.9 (-Ph-OH-CH₃-C(CH₃)₃), 29.4 (CH₃CH₂CH(CH₃)-S), 29.5 (-Ph-OH-CH₃-C(CH₃)₃), 35.4 (-Ph-OH-CH₃-C(CH₃)₃), 44.6 (CH₃CH₂CH(CH₃)-S), 117.3, 117.5, 119.3, 128.3, 128.8 (CH_{芳族}), 141.5, 143.2 (C_{芳族}), 125.4 (C_{芳族}-N), 131.2 (C_{芳族}-CH₃), 136.4 (C_{芳族}-S), 139.1 (C_{芳族}-C(CH₃)₃), 146.7 (C_{芳族}-OH)。

[0212] <合成例10> 化合物10的合成

[0213] 化学式21



[0215] 在125℃的条件下,将2-(2-羟基-3-叔丁基-5-甲基)-5-氯苯并三唑(32.3g, 0.102mol)、环己硫醇(23.8g, 0.205mol)、碳酸钾(31.1g, 0.225mol)和碘化钾(1.2g, 0.007mol)在N,N-二甲基甲酰胺(DMF) 100g中反应12小时。反应结束后,调整pH,进行过滤、甲醇洗涤、水洗,再结晶,从而得到化合物10。

[0216] FT-IR (KBr): 2930cm⁻¹: O-H伸缩振动, 1450、1391cm⁻¹: 三唑环伸缩振动, 667cm⁻¹: C-S伸缩振动。

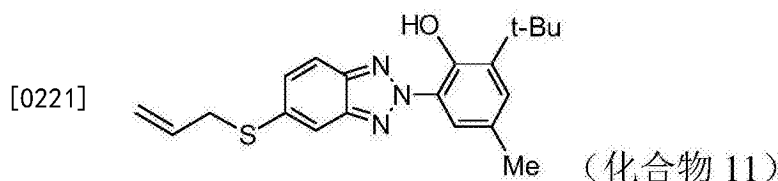
[0217] ¹H-NMR (CDCl₃ 400MHz): δ 1.40 (m, 4H, CH₂(CH₂)₂(CH₂)₂CH-S), 1.49 (s, 9H, -Ph-OH-CH₃-C(CH₃)₃), 1.54 (m, 2H, CH₂(CH₂)₂(CH₂)₂CH-S), 1.83 (m, 2H, CH₂(CH₂)₂CH₂CH₂CH-S), 2.06 (m, 2H, CH₂(CH₂)₂CH₂CH₂CH-S), 2.38 (s, 3H, -Ph-OH-CH₃-C(CH₃)₃), 3.29 (m, 1H, CH₂CH₂CH₂CH-S), 7.17 (s, 1H), 7.43 (d, 1H), 7.80 (s, 1H), 7.84 (d, 1H), 8.06 (d, 1H), (5个芳族 (insg. 5arom.) CH), 11.62 (s, 1H, -Ph-OH-CH₃-C(CH₃)₃)。

[0218] ¹³C-NMR (CDCl₃ 400MHz): δ 20.9 (-Ph-OH-CH₃-C(CH₃)₃), 25.7 (CH₂(CH₂)₂(CH₂)₂CH-S), 26.0 (CH₂(CH₂)₂(CH₂)₂CH-S), 29.5 (-Ph-OH-CH₃-C(CH₃)₃), 33.1 (CH₂(CH₂)₂(CH₂)₂CH-S), 35.4 (-Ph-OH-CH₃-C(CH₃)₃), 46.3 (CH₂(CH₂)₂(CH₂)₂CH-S), 117.2, 117.5, 119.3, 128.3, 128.8

(CH_{芳族}), 141.5, 143.2 (C_{芳族}), 125.4 (C_{芳族}-N), 131.2 (C_{芳族}-CH₃), 136.1 (C_{芳族}-S), 139.1 (C_{芳族}-C(CH₃)₃), 146.7 (C_{芳族}-OH)。

[0219] <合成例11>化合物11的合成

[0220] 化学式22



[0222] 在125℃的条件下,将2-(2-羟基-3-叔丁基-5-甲基)-5-氯苯并三唑(50.0g, 0.158mol)、烯丙硫醇(23.5g, 0.317mol)、碳酸钾(48.1g, 0.348mol)和碘化钾(1.8g, 0.011mol)在N,N-二甲基甲酰胺(DMF)125g中反应12小时。反应结束后,调整pH,进行过滤、甲醇洗涤、水洗,再结晶,从而得到化合物11。

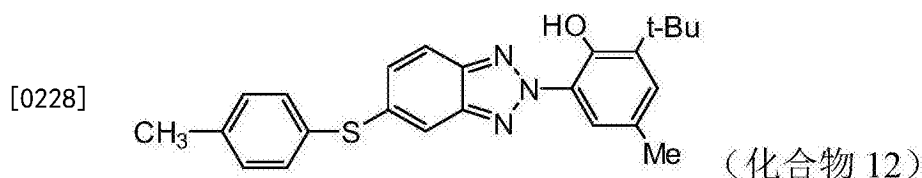
[0223] FT-IR (KBr): 3092cm⁻¹: O-H伸缩振动, 2999cm⁻¹: =C-H伸缩振动, 1449、1390cm⁻¹: 三唑环伸缩振动, 664cm⁻¹: C-S伸缩振动。

[0224] ¹H-NMR (CDCl₃ 400MHz): δ1.49 (s, 9H, -Ph-OH-CH₃-C(CH₃)₃), 1.55 (m, 2H, CH₂=CHCH₂-S), 2.38 (s, 3H, -Ph-OH-CH₃-C(CH₃)₃), 3.38 (m, 1H, CH₂=CHCH₂-S), 3.78 (m, 1H, CH₂=CHCH₂-S), 4.23 (m, 1H, CH₂=CHCH₂-S), 7.16 (s, 1H), 7.31 (d, 1H), 7.71 (s, 1H), 7.73 (d, 1H), 8.05 (d, 1H), (5个芳族 (insg.5arom.) CH), 11.66 (s, 1H, -Ph-OH-CH₃-C(CH₃)₃)。

[0225] ¹³C-NMR (CDCl₃ 400MHz): δ21.0 (-Ph-OH-CH₃-C(CH₃)₃), 22.5 (CH₂=CHCH₂-S), 29.6 (-Ph-OH-CH₃-C(CH₃)₃), 35.4 (-Ph-OH-CH₃-C(CH₃)₃), 41.8 (CH₂=CHCH₂-S), 46.3 (CH₂=CHCH₂-S), 116.7, 119.3, 123.3, 128.2, 128.6 (CH_{芳族}), 140.8, 141.7 (C_{芳族}), 125.4 (C_{芳族}-N), 124.1 (C_{芳族}-CH₃), 140.7 (C_{芳族}-S), 139.0 (C_{芳族}-C(CH₃)₃), 146.6 (C_{芳族}-OH)。

[0226] <合成例12>化合物12的合成

[0227] 化学式23



[0229] 在125℃的条件下,将2-(2-羟基-3-叔丁基-5-甲基)-5-氯苯并三唑(25.0g, 79.2mmol)、对甲苯硫醇(19.7g, 158.3mmol)、碳酸钾(24.1g, 174.2mmol)和碘化钾(0.92g, 5.54mmol)在N,N-二甲基甲酰胺(DMF)62.5g中反应12小时。反应结束后,调整pH,接着,进行过滤、甲醇洗涤、水洗,再结晶,从而得到化合物12。

[0230] FT-IR (KBr): 3000cm⁻¹: O-H伸缩振动, 1444、1389cm⁻¹: 三唑环伸缩振动, 667cm⁻¹: C-S伸缩振动。

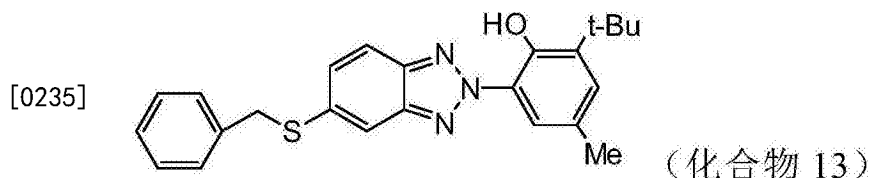
[0231] ¹H-NMR (CDCl₃ 400MHz): δ1.48 (s, 9H, -Ph-OH-CH₃-C(CH₃)₃), 2.37 (s, 3H, -Ph-OH-CH₃-C(CH₃)₃), 2.40 (s, 3H, CH₃-Ph-S-), 7.16 (s, 1H), 7.23 (s, 2H), 7.32 (d, 1H), 7.43 (s, 2H), 7.56 (s, 1H), 7.81 (d, 1H), 8.02 (d, 1H), (9个芳族 (insg.9arom.) CH), 11.56 (s, 1H, -Ph-OH-CH₃-C(CH₃)₃)。

[0232] ¹³C-NMR (CDCl₃ 400MHz): δ20.9 (-Ph-OH-CH₃-C(CH₃)₃), 21.2 (CH₃-Ph-S-), 29.5 (-

Ph-OH-CH₃-C(CH₃)₃, 35.4 (-Ph-OH-CH₃-C(CH₃)₃), 115.3, 117.8, 119.3, 128.7, 129.3, 130.5, 133.7 (CH_{芳族}), 125.4, 141.2, 143.4 (C_{芳族}), 128.3 (C_{芳族}-CH₃), 138.9 (C_{芳族}-S), 138.7 (S-C_{芳族}), 139.1 (C_{芳族}-C(CH₃)₃), 146.7 (C_{芳族}-OH)。

[0233] <合成例13>化合物13的合成

[0234] 化学式24



[0236] 在125℃的条件下,将2-(2-羟基-3-叔丁基-5-甲基苯基)-5-氯苯并三唑(20.0g, 63.3mmol)、苄硫醇(15.7g, 126.6mmol)、碳酸钾(19.3g, 139.4mmol)和碘化钾(0.74g, 4.5mmol)在N,N-二甲基甲酰胺(DMF)50.0g中反应9小时。反应结束后,调整pH,接着,进行过滤、甲醇洗涤、水洗,再结晶,从而得到化合物13。

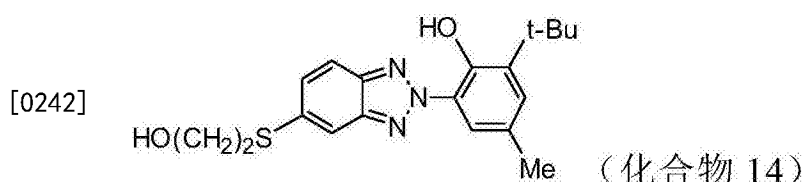
[0237] FT-IR (KBr): 2960cm⁻¹: O-H伸缩振动, 1441、1392cm⁻¹: 三唑环伸缩振动, 664cm⁻¹: C-S伸缩振动。

[0238] ¹H-NMR (CDCl₃ 400MHz): δ 1.49 (s, 9H, -Ph-OH-CH₃-C(CH₃)₃), 2.38 (s, 3H, -Ph-OH-CH₃-C(CH₃)₃), 4.24 (s, 2H, Ph-CH₂-S-), 7.16 (s, 1H), 7.26~7.38 (m, 6H), 7.72 (s, 1H), 7.80 (d, 1H), 8.04 (d, 1H), (10个芳族 (insg. 10arom.) CH), 11.58 (s, 1H, -Ph-OH-CH₃-C(CH₃)₃)。

[0239] ¹³C-NMR (CDCl₃ 400MHz): δ 20.9 (-Ph-OH-CH₃-C(CH₃)₃), 29.5 (-Ph-OH-CH₃-C(CH₃)₃), 35.4 (-Ph-OH-CH₃-C(CH₃)₃), 38.6 (Ph-CH₂-S-), 115.4, 117.6, 119.3, 128.7, 128.8, 128.8, 129.7, 137.0 (CH_{芳族}), 125.4, 141.4, 143.4 (C_{芳族}), 128.3 (C_{芳族}-CH₃), 136.5 (C_{芳族}-CH₂-S-), 138.7 (S-C_{芳族}), 139.1 (C_{芳族}-C(CH₃)₃), 146.7 (C_{芳族}-OH)。

[0240] <合成例14>化合物14的合成

[0241] 化学式25



[0243] 在125℃的条件下,将2-(2-羟基-3-叔丁基-5-甲基苯基)-5-氯苯并三唑(50.5g, 0.160mol)、2-巯基乙醇(25.0g, 0.320mol)、碳酸钾(48.6g, 0.352mol)和碘化钾(1.9g, 0.011mol)在N,N-二甲基甲酰胺(DMF)125g中反应12小时。反应结束后,调整pH,进行过滤、甲醇洗涤、水洗,再结晶,从而得到化合物14。

[0244] FT-IR (KBr): 3350cm⁻¹: O-H伸缩振动, 1437、1392cm⁻¹: 三唑环伸缩振动, 666cm⁻¹: C-S伸缩振动。

[0245] ¹H-NMR (CDCl₃ 400MHz): δ 1.49 (s, 9H, -Ph-OH-CH₃-C(CH₃)₃), 2.38 (s, 3H, -Ph-OH-CH₃-C(CH₃)₃), 2.79 (t, 2H, HOCH₂CH₂-S), 3.25 (t, 2H, HOCH₂CH₂-S), 7.17 (s, 1H), 7.41 (d, 1H), 7.83 (s, 1H), 7.84 (d, 1H), 8.05 (d, 1H), (5个芳族 (insg. 5arom.) CH), 11.56 (s, 1H, -Ph-OH-CH₃-C(CH₃)₃)。

[0246] ¹³C-NMR (CDCl₃ 400MHz): δ 20.9 (-Ph-OH-CH₃-C(CH₃)₃), 29.5 (-Ph-OH-CH₃-C(CH₃)₃), 35.4 (-Ph-OH-CH₃-C(CH₃)₃), 38.6 (Ph-CH₂-S-), 115.4, 117.6, 119.3, 128.7, 128.8, 128.8, 129.7, 137.0 (CH_{芳族}), 125.4, 141.4, 143.4 (C_{芳族}), 128.3 (C_{芳族}-CH₃), 136.5 (C_{芳族}-CH₂-S-), 138.7 (S-C_{芳族}), 139.1 (C_{芳族}-C(CH₃)₃), 146.7 (C_{芳族}-OH)。

(CH₃)₃), 35.4 (-Ph-OH-CH₃-C(CH₃)₃), 36.8 (HOCH₂CH₂-S), 60.3 (HOCH₂CH₂-S), 115.8, 118.0, 119.3, 128.4, 129.7 (CH_{芳族}), 141.5, 143.2 (C_{芳族}), 125.3 (C_{芳族}-N), 128.9 (C_{芳族}-CH₃), 135.7 (C_{芳族}-S), 139.2 (C_{芳族}-C(CH₃)₃), 146.7 (C_{芳族}-OH)。

[0247] 紫外吸收

[0248] 用氯仿将化合物1~4、6~14溶解为100μM,并置于10mm石英比色杯中,使用紫外可见分光光度计(日本分光社制,V-550)测定200~700nm的吸收波谱。对于化合物5而言,由于其摩尔吸光系数大,以100μM测定时吸光度超出测定范围,因此,以50μM的浓度测定。作为比较,对将2-(2-羟基-3-叔丁基-5-甲基苯基)-氯苯并三唑同样地溶解在氯仿中而成的样品,也测定吸收波谱(图1~15)。从上述波谱读取350~390nm的波长区域的吸收峰(最大吸收波长:λ_{max})、吸光度,根据下述式求出该峰的摩尔吸光系数(最大摩尔吸光系数:ε_{max})(表1)。

[0249] 摩尔吸光系数:ε_{max}(L/(mol·cm))=A:吸光度/[c:摩尔浓度(mol/L)×l:比色杯的光路长度(cm)]

[0250] 另外,根据得到的吸收波谱,以位于350~390nm的吸收峰的长波长侧的吸收波谱与基线(430~500nm的吸收波谱的斜率为0的线)的交点为峰末端(图1),根据下述式求出位于350~390nm的波长区域的吸收峰的长波长侧的斜率的绝对值(表2)。

[0251] |位于350~390nm的波长区域的吸收峰的长波长侧的斜率|=|(峰末端的吸光度-位于350~390nm的波长区域的吸收峰的吸光度)/(峰末端的吸收波长-位于350~390nm的波长区域的吸收峰的波长)|

[0252] 另外,对于化合物5而言,由于其摩尔吸光系数大,以100μM测定时吸光度超出测定范围,因此,以10、25、50μM的浓度测定吸收峰,对位于350~390nm的波长区域的吸收峰的长波长侧的斜率的绝对值和紫外线吸收剂的浓度作图,结果如图23那样,二者呈一次线性关系,根据该图的式(Y=0.0006X-0.0024),算出化合物5的100μM的斜率的绝对值。

[0253] 表1

[0254]

	分子量 g/mol	位于 350~390nm 的波长 区域的吸收峰的波长 (最 大吸收波长: $\lambda_{\max}$) nm	左侧峰的摩尔吸光系数 (最 大摩尔吸光系数: $\epsilon_{\max}$) L/ (mol·cm)
化合物 1	426	367.5	21400
化合物 2	482	367.5	20900
化合物 3	566	367.0	20800
化合物 4	500	366.0	20400
化合物 5	709	367.0	43100
化合物 6	370	367.0	22200
化合物 7	398	367.0	22200
化合物 8	454	367.5	22300
化合物 9	369	367.0	21100
化合物 10	396	367.5	21100
化合物 11	353	375.0	18000
化合物 12	404	369.0	21500
化合物 13	404	366.0	20100
化合物 14	357	365.0	20000
2-(2-羟基-3-叔丁 基-5-甲基苯基)-氯 苯并三唑	316	353.5	15300

[0255] 表2

[0256]

	位于 350～390nm 的波长区域的吸收峰的吸光度	峰末端的吸光度	峰末端的吸收波长 nm	位于 350～390nm 的波长区域的吸收峰的长波长侧的斜率的绝对值 nm
化合物 1	2.13704	0.00147	426.0	0.0365
化合物 2	2.09328	0.00089	426.0	0.0358
化合物 3	2.08832	0.00909	424.0	0.0365
化合物 4	2.05024	0.00023	425.5	0.0345
化合物 5	-	-	-	0.0576
化合物 6	2.21603	0.00386	427.0	0.0369
化合物 7	2.22070	0.00672	428.0	0.0363
化合物 8	2.23486	0.01192	428.0	0.0367
化合物 9	2.10722	0.02561	425.0	0.0359
化合物 10	2.10625	0.00768	426.0	0.0359
化合物 11	1.80483	0.00722	430.0	0.0327
化合物 12	2.14986	0.00429	426.5	0.0373
化合物 13	2.00816	0.00089	425.0	0.0340
化合物 14	1.99878	0.00364	425.0	0.0333
2-(2-羟基-3-叔丁基-5-甲基苯基)-氯苯并三唑	1.52567	0.00517	423.0	0.0219

[0257] 对于化合物1～14的紫外线吸收剂,与2-(2-羟基-3-叔丁基-5-甲基苯基)-氯苯并三唑相比,最大吸收波长存在于360～375nm,化合物1～10、12～14的摩尔吸光系数为20000L/(mol·cm)以上,化合物11的摩尔吸光系数高达18000L/(mol·cm)(紫外线吸收效率高),另外,该吸收峰的长波长侧的斜率的绝对值高达0.030以上,尖锐。

[0258] 根据上述特性,确认了:在以下的实施例1～10中,通过将少量本申请的紫外线吸收剂添加在塑料透镜中,有效地吸收有害光为400～420nm附近的波长光,并且,抑制420nm附近以上的波长的吸收,具有抑制塑料透镜的黄色化的效果。

[0259] (塑料透镜的制造)

[0260] 制造添加有本申请的紫外线吸收剂和以往的紫外线吸收剂的树脂。需要说明的是,在以下的实施例和比较例中,对于同种材料的树脂而言,调整各紫外线吸收剂的添加量以使2mm厚平板透镜在420nm的透射率为尽可能接近的值。

[0261] <实施例1>

[0262] 在烧瓶中加入0.49g化合物1、0.1g美国斯态潘公司(ステファン)制的Zelec UN(商品名)、0.04g二氯化二丁基锡以及2,5-双(异氰酸基甲基)-双环[2,2,1]庚烷和2,6-双

(异氰酸基甲基)-双环[2,2,1]庚烷的混合物50.8g,在25℃条件下搅拌1小时,使其完全溶解。接着,在该混合液中添加季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)22.4g、1,2-双[(2-巯基乙基)巯基]-3-巯基丙烷26.8g,在25℃条件下混合30分钟。另外,在调和液中包含相对于聚合性化合物的总重量为0.49重量%的化合物1。

[0263] 在0.3mmHg以下将该调和液进行脱泡1小时,通过5 μ m聚四氟乙烯(PTFE)过滤器进行过滤,注入由中心厚度为2mm且直径为80mm的平板用玻璃模具和胶带构成的模具中。使该模具从25℃缓缓升温直至130℃,在130℃条件下保持2小时后,冷却至室温。从升温开始直至冷却为止是18小时。聚合结束后,使得到的成型体从模具脱模,在130℃条件下将该平板透镜进行退火2小时。

[0264] <实施例2>

[0265] 除了添加0.53g实施例1的化合物1(相对于聚合性化合物的总重量,为0.53重量%)以外,采用与实施例1同样的方法得到2mm厚的平板透镜。

[0266] <实施例3>

[0267] 在烧瓶中加入0.53g化合物1(相对于聚合性化合物的总重量,为0.53重量%)、0.1g美国斯态潘公司(ステファン)制的Zelec UN(商品名)、0.2g二氯化二丁基锡以及58.9g二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯,在25℃条件下搅拌1小时,使其完全溶解。接着,在该混合液中添加以5,7-二巯基甲基-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和4,8-二巯基甲基-1,11-二巯基-3,6,9-三硫杂十一烷为主要成分的混合物41.1g,在25℃条件下混合30分钟。

[0268] 除了配制调和液以外,通过与实施例1同样的方法得到2mm厚的平板透镜。

[0269] <实施例4>

[0270] 在烧瓶中加入0.27g化合物1(相对于聚合性化合物的总重量,为0.27重量%)、0.1g美国斯态潘公司(ステファン)制的Zelec UN(商品名)、0.006g二氯化二丁基锡以及m-苯二甲基二异氰酸酯50.6g,在25℃条件下搅拌1小时,使其完全溶解。接着,在该混合液中添加以5,7-二巯基甲基-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和4,8-二巯基甲基-1,11-二巯基-3,6,9-三硫杂十一烷为主要成分的混合物49.4g,在25℃条件下混合30分钟。

[0271] 除了配制调和液以外,通过与实施例1同样的方法得到2mm厚的平板透镜。

[0272] <实施例5>

[0273] 在烧瓶内加入0.23g化合物1(相对于聚合性化合物的总重量,为0.23重量%)、71g双(β -环硫丙基)硫醚、23g硫以及2.2g(2-巯基乙基)硫醚,在60℃条件下搅拌30分钟。然后,加入2-巯基-1-甲基咪唑0.14g,在0.3mmHg以下脱泡10分钟后,进一步地在60℃条件下搅拌120分钟,接着,在40分钟内冷却至30℃。在得到的溶液中滴入将三乙基苄基氯化铵0.012g和二氯化二丁基锡0.01g溶解在(2-巯基乙基)硫醚3.8g中而得到的溶液,在0.3mmHg以下进行脱泡20分钟。通过5 μ m聚四氟乙烯(PTFE)过滤器对该溶液进行过滤、注入由中心厚度为2mm且直径为80mm的平板用玻璃模具和胶带构成的模具中。使该模具从25℃缓缓升温直至110℃,在110℃条件下保持2小时后,冷却至室温。从升温开始直至冷却为止是18小时。聚合结束后,使得到的成型体从模具脱模,在110℃条件下将该平板透镜进行退火2小时。

[0274] <实施例6>

[0275] 除了将实施例1的化合物1变更为化合物2并添加0.56g (相对于聚合性化合物的总重量,为0.56重量%)以外,通过与实施例1同样的方法得到2mm厚的平板透镜。

[0276] <实施例7>

[0277] 除了将实施例1的化合物1变更为化合物4并添加0.58g (相对于聚合性化合物的总重量,为0.58重量%)以外,通过与实施例1同样的方法得到2mm厚的平板透镜。

[0278] <实施例8>

[0279] 除了将实施例1的化合物1变更为化合物6并添加0.43g以外,通过与实施例1同样的方法得到2mm厚的平板透镜。

[0280] <实施例9>

[0281] 除了将实施例1的化合物1变更为化合物7并添加0.47g以外,通过与实施例1同样的方法得到2mm厚的平板透镜。

[0282] <实施例10>

[0283] 除了将实施例1的化合物1变更为化合物8并添加0.53g以外,通过与实施例1同样的方法得到2mm厚的平板透镜。

[0284] <比较例1>

[0285] 除了将实施例1的化合物1变更为2-(2-羟基-3-叔丁基-5-甲基苯基)-氯苯并三唑并添加0.75g (相对于聚合性化合物的总重量,为0.75重量%)以外,通过与实施例1同样的方法得到2mm厚的平板透镜。

[0286] <比较例2>

[0287] 除了添加0.85g比较例1的化合物1 (相对于聚合性化合物的总重量,为0.85重量%)以外,通过与实施例1同样的方法得到2mm厚的平板透镜。

[0288] <比较例3>

[0289] 除了将实施例3的化合物1变更为2-(2-羟基-3-叔丁基-5-甲基苯基)-氯苯并三唑并添加0.75g (相对于聚合性化合物的总重量,为0.75重量%)以外,通过与实施例1同样的方法得到2mm厚的平板透镜。

[0290] <比较例4>

[0291] 除了将实施例4的化合物1变更为2-(2-羟基-3-叔丁基-5-甲基苯基)-氯苯并三唑并添加0.50g (相对于聚合性化合物的总重量,为0.50重量%)以外,通过与实施例1同样的方法得到2mm厚的平板透镜。

[0292] <比较例5>

[0293] 除了将实施例5的化合物1变更为2-(2-羟基-3-叔丁基-5-甲基苯基)-氯苯并三唑并添加0.30g (相对于聚合性化合物的总重量,为0.30重量%)以外,通过与实施例5同样的方法得到2mm厚的平板透镜。

[0294] (1) 透射率、黄色度(YI值)、视觉透射率

[0295] 对于实施例和比较例中制造的样品透镜而言,使用紫外可见分光光度计(日立高新技术公司(日立ハイテクノロジーズ社)制U-4100)测定350~800nm的分光透射率、黄色度(YI值)、视觉透射率。黄色度和视觉透射率是D65光源2度视角的值。

[0296] (2) 样品透镜的外观评价

[0297] 对于制造的样品透镜而言,对相同材料的树脂目视比较420nm附近的透射率接近

的实施例和比较例的样品透镜的黄色程度并确认。由于树脂自身原本具有的黄色程度因树脂种类而不同,因此,通过不同的树脂,不能准确比较添加紫外线吸收剂造成的黄色程度。详细地说,比较的透镜为,实施例1与比较例1、实施例2与比较例2、实施例3与比较例3、实施例4与比较例4、实施例5与比较例5、实施例6与比较例1、实施例7与比较例2、实施例8与比较例1、实施例9与比较例1、实施例10与比较例1。外观根据以下标准来评价。另外,目视确认紫外线吸收剂从树脂析出以及透明性。

[0298] 黄色程度○:更接近无色;×:黄色。

[0299] (3) 树脂的折射率、阿贝数

[0300] 使用阿贝折射计(日本爱宕公司(アタゴ)制,DR-M4)测定制造的样品透镜在546nm的折射率和阿贝数。

[0301] (4) 耐热性、耐光性

[0302] [耐热性评价1]

[0303] 对于除了将平板透镜设为5mm厚以外通过与上述实施例和比较例的描述同样的方法制造的样品透镜而言,在加热至60℃的烘箱中放置一周后,测定冷却至室温的透镜的YI值,以(加热后的YI) - (加热前的YI) = Δ YI确认透镜的恶化(变黄)程度(实施例1、3、4、5、比较例1、3、4、5)。

[0304] [耐热性评价2]

[0305] 对于除了将平板透镜设为5mm厚以外通过与上述实施例和比较例的描述同样的方法制造的样品透镜而言,在加热至150℃的烘箱中放置一小时后,测定冷却至室温的透镜的YI值,以(加热后的YI) - (加热前的YI) = Δ YI确认透镜的恶化(变黄)程度(实施例3、比较例3)。

[0306] [耐光性评价1]

[0307] 对于实施例1、3和比较例1、3中制造的2mm厚的样品透镜而言,测定用氙照射装置照射光100小时后的透镜的YI值,以(氙照射后的YI) - (氙照射前的YI) = Δ YI确认透镜的恶化(变黄)程度。

[0308] [耐光性评价2]

[0309] 对于实施例4、5和比较例4、5中制造的2mm厚的样品透镜而言,测定用氙照射装置照射光20小时后的透镜的YI值,以(氙照射后的YI) - (氙照射前的YI) = Δ YI确认透镜的恶化(变黄)程度。

[0310] 将透射率、透射率的差值、YI值、视觉透射率、外观评价、折射率、阿贝数、耐热性、耐光性的结果示于表3,将透射波谱的测定结果示于图16~图22。

[0311]

表 3

紫外吸收光谱的种类	实施例 1	比较例 1	实施例 2	比较例 2	实施例 3	比较例 3	实施例 4	比较例 4	实施例 5	比较例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10
	化合物 1	2-(2-羟基-3-叔丁基-5-甲基苯基)-氯苯并三唑	化合物 1	2-(2-羟基-3-叔丁基-5-甲基苯基)-氯苯并三唑	化合物 1	2-(2-羟基-3-叔丁基-5-甲基苯基)-氯苯并三唑	化合物 1	2-(2-羟基-3-叔丁基-5-甲基苯基)-氯苯并三唑	化合物 1	2-(2-羟基-3-叔丁基-5-甲基苯基)-氯苯并三唑	化合物 2	化合物 4	化合物 6	化合物 7	化合物 8
紫外吸收光谱的添加比例 (%)	0.49	0.75	0.59	0.85	0.59	0.75	0.27	0.50	0.23	0.30	0.56	0.58	0.43	0.47	0.53
树脂折射率	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60	1.67	1.67	1.76	1.76	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60
410nm 透射率 (%)	0.9	1.3	1.0	1.1	1.0	1.2	0.9	1.1	0.7	0.9	0.8	1.0	0.9	0.8	0.9
415nm 透射率 (%)	5.6	8.4	4.8	6.4	6.5	8.3	4.9	6.7	2.3	5.8	6.1	7.7	6.3	5.5	5.3
420nm 透射率 (%)	29.0	29.8	26.4	26.2	31.5	30.0	26.3	24.8	17.7	22.5	30.1	32.7	30.5	28.6	28.0
425nm 透射率 (%)	58.7	55.8	56.7	53.8	60.8	56.1	54.4	49.7	46.9	46.2	58.8	60.3	59.0	58.1	57.6
430nm 透射率 (%)	77.0	73.9	75.7	71.8	77.6	73.8	72.6	68.8	67.8	64.7	76.0	76.6	76.1	75.5	75.7
440nm 透射率 (%)	88.0	86.7	87.4	86.5	87.0	86.4	84.7	84.1	81.5	79.8	87.0	86.5	86.8	86.8	86.9
视觉透射率 (%)	89.8	89.4	90.2	90.0	89.4	89.4	88.3	88.2	85.9	85.8	89.5	89.4	89.8	89.8	89.8
(425nm 的透射率) - (420nm 的透射率)	29.7	26.0	30.3	26.6	29.2	26.1	28.0	24.9	29.2	23.7	28.7	27.6	28.5	29.5	29.6
(425nm 的透射率) - (415nm 的透射率)	53.1	47.4	51.9	46.4	54.2	47.8	49.4	43.0	44.6	40.4	52.7	52.6	53.7	52.6	52.3
$[(425nm \text{ 的透射率}) - (415nm \text{ 的透射率})] \times [(树脂折射率) - 0.6]$	53.1	47.4	51.9	46.4	54.2	47.8	52.9	46.0	51.7	46.9	52.7	52.6	52.7	52.6	52.3
着色 (黄色程度) 的比较	7.6	8.2	8.0	8.6	7.3	8.1	8.5	9.3	10.0	10.8	7.9	7.7	7.9	7.9	7.9
紫外线吸收剂从树脂析出	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无
耐光性 ΔVI (2mm 厚) 100 小时	0.1	0.2	-	-	0.4	0.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
耐光性 ΔVI (2mm 厚) 20 小时	-	-	-	-	-	-	0.0	0.0	13.0	13.0	-	-	-	-	-
耐热性 ΔVI (5mm 厚) 60°C 1 周	0.0	0.2	-	-	0.1	0.1	0.0	0.2	0.0	0.0	-	-	-	-	-
耐热性 ΔVI (5mm 厚) 150°C 1 小时	-	-	-	-	0.1	0.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
树脂折射率 (546nm)	-	-	-	-	1.6038	1.6038	-	-	-	-	-	-	-	-	-
树脂的阿贝数 (546nm)	-	-	-	-	41.1	39.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-

[0312] 尽管相对于2-(2-羟基-3-叔丁基-5-甲基苯基)-氯苯并三唑的分子量316,化合物

1~14的分子量大于360,但其与2-(2-羟基-3-叔丁基-5-甲基苯基)-氯苯并三唑同样地对单体良好地溶解,也不会得到的塑料透镜表面析出。确认了本申请的紫外线吸收剂的结构使其表现出对单体、塑料透镜的亲合性。

[0313] 另外,对于使用由式(I)表示的紫外线吸收剂的塑料透镜,与使用了2-(2-羟基-3-叔丁基-5-甲基苯基)-氯苯并三唑的透镜相比,以较少的添加量更有效地吸收400~420nm的波长光,抑制对眼的不良影响,而且,420nm附近以上的波长光的透射性良好,抑制塑料透镜的黄色化。

[0314] 进一步地,在不降低树脂的折射率的情况下,得到高阿贝数的外观和光学性能优异的透镜,并且得到耐热性、耐光性也优异的透镜。

[0315] 对于耐热性而言,紫外线吸收剂的热分解温度(例如,5wt%重量减少温度)是在非常高的温度条件下进行树脂加工时的重要物理性质,但在本实施例中,为了确认添加有紫外线吸收剂的透镜(树脂)在使用条件下的耐热性,以加速方式确认透镜在规定的温度条件下、规定时间内的耐热变黄性。

[0316] 添加有本实施例的化合物的透镜总体上得到了比添加有2-(2-羟基-3-叔丁基-5-甲基苯基)-氯苯并三唑的透镜更优异的结果,确认了本实施例的化合物、进而在添加有本实施例的化合物的树脂中耐热性(耐热变黄性)优异。

[0317] 对于耐光性而言,由于本实施例的化合物和比较例的化合物2-(2-羟基-3-叔丁基-5-甲基苯基)-氯苯并三唑的吸收峰不同,且透镜树脂也吸收光,因此,不仅照射紫外线吸收剂的光吸收波长,而且以加速方式照射波长范围比透镜使用时更宽的光,确认了透镜的耐光变黄性。

[0318] 添加有本实施例的化合物的透镜总体上得到了比添加有2-(2-羟基-3-叔丁基-5-甲基苯基)-氯苯并三唑更优异的结果,确认了本实施例的化合物、进而在添加有本实施例的化合物的树脂中耐光性优异。

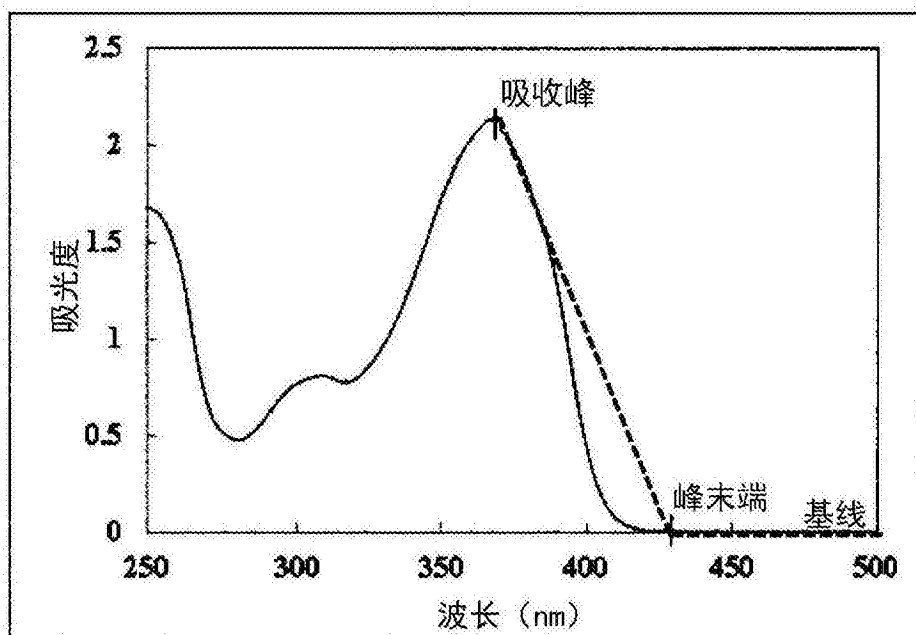


图1

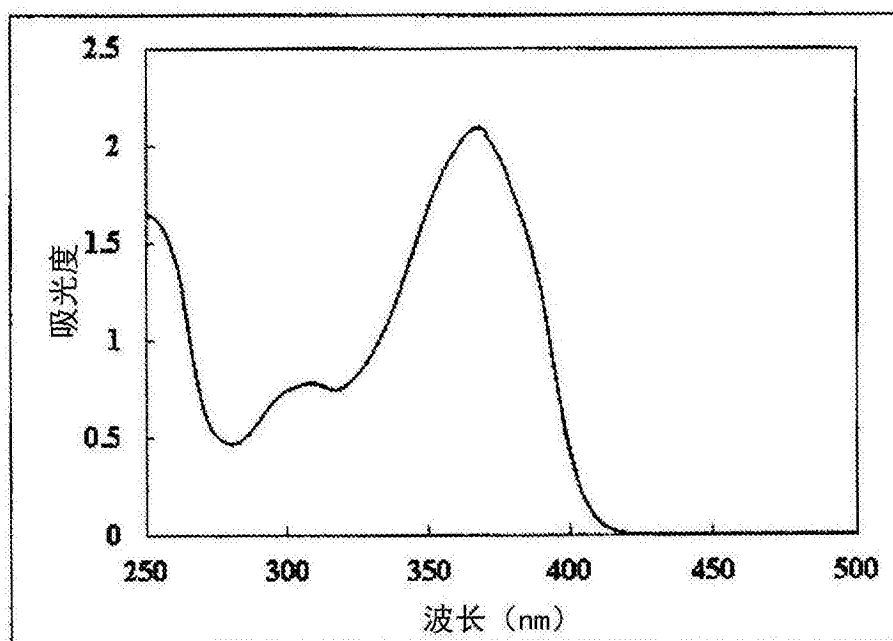


图2

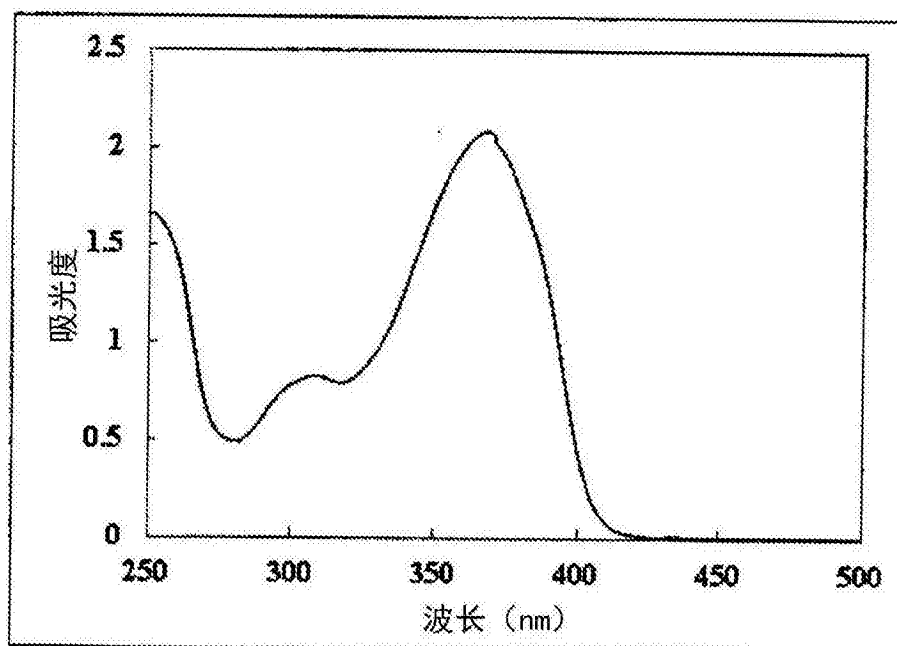


图3

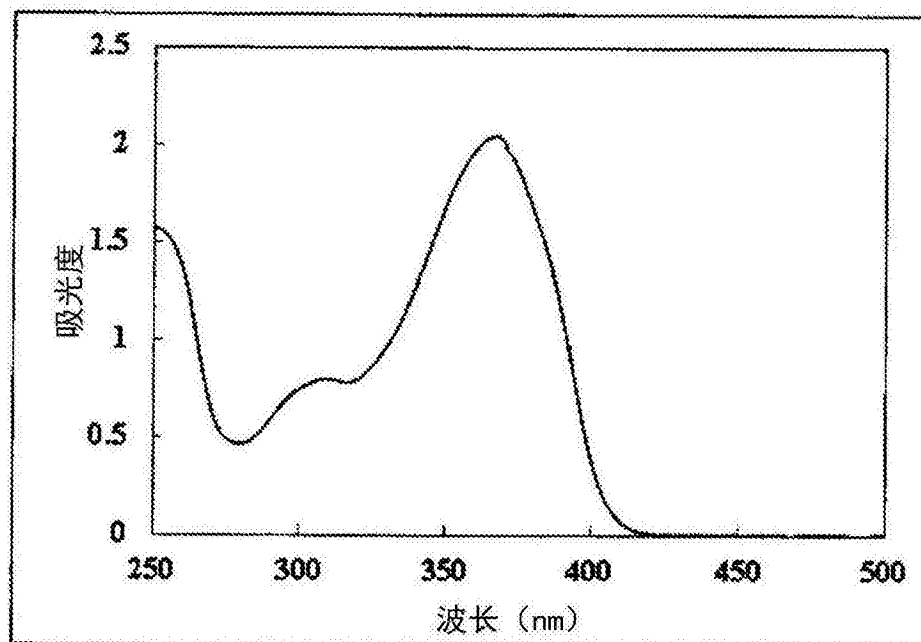


图4

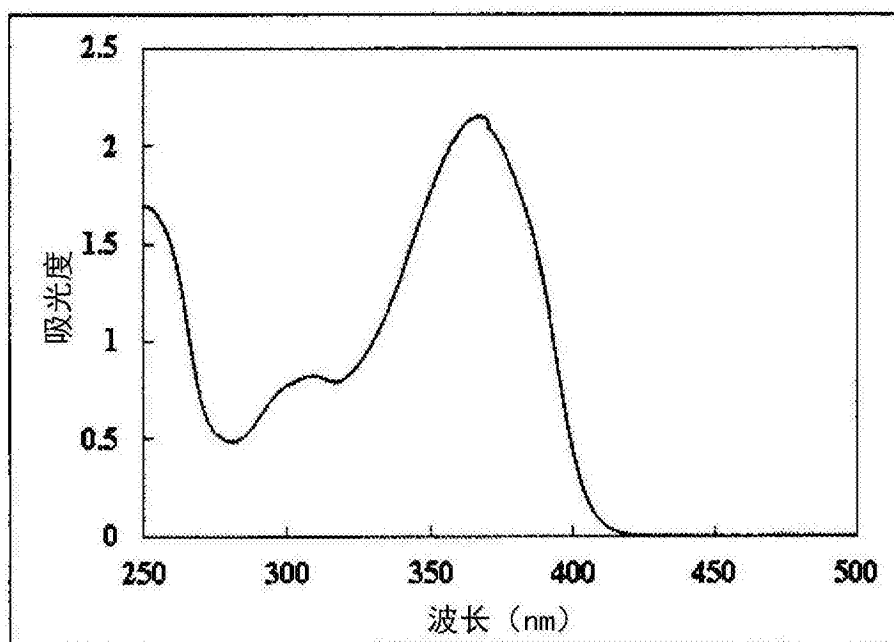


图5

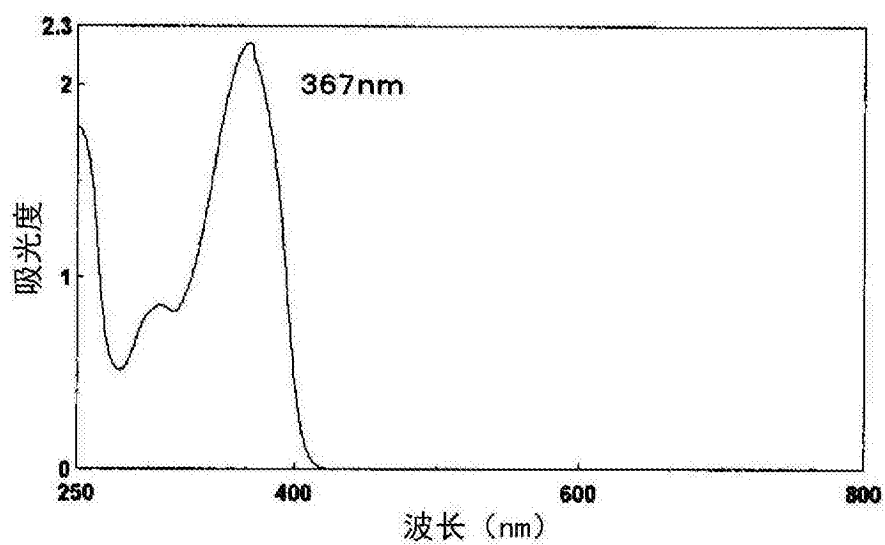


图6

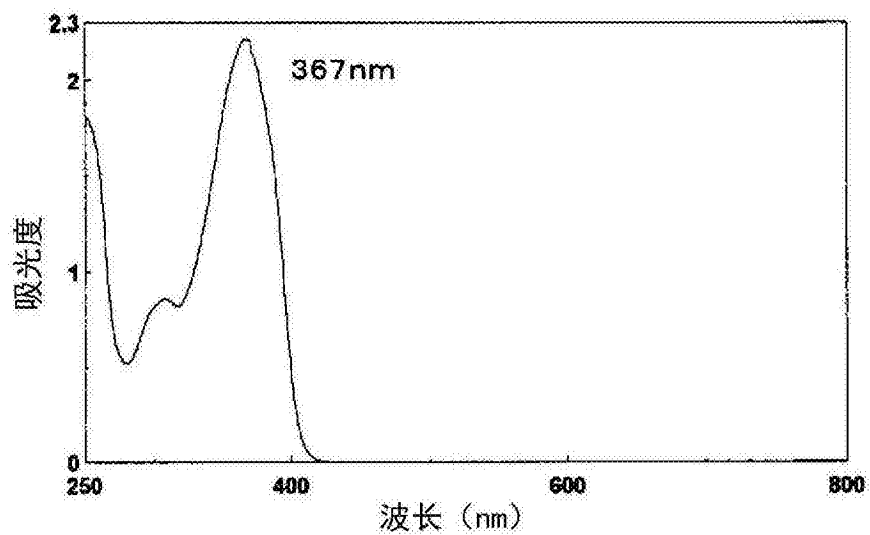


图7

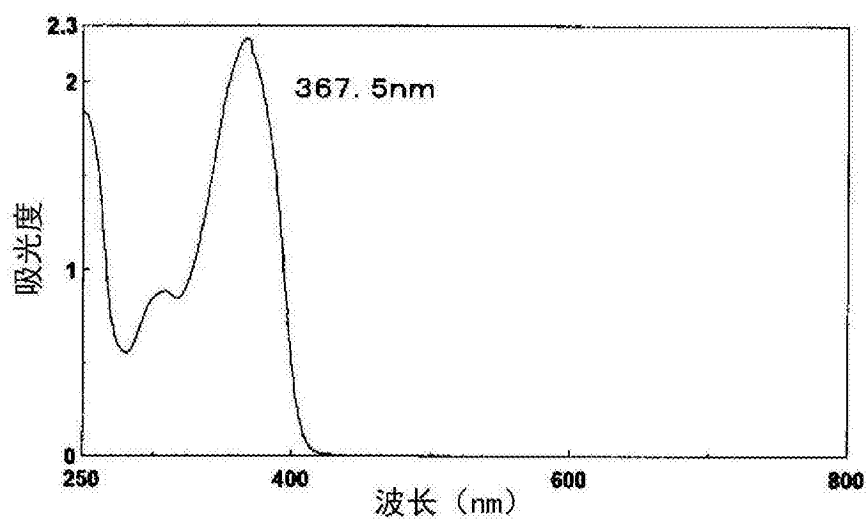


图8

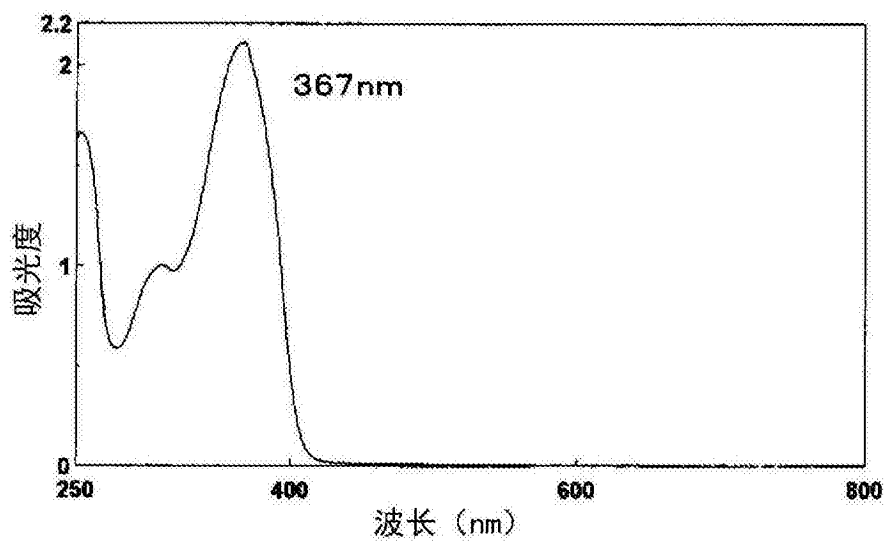


图9

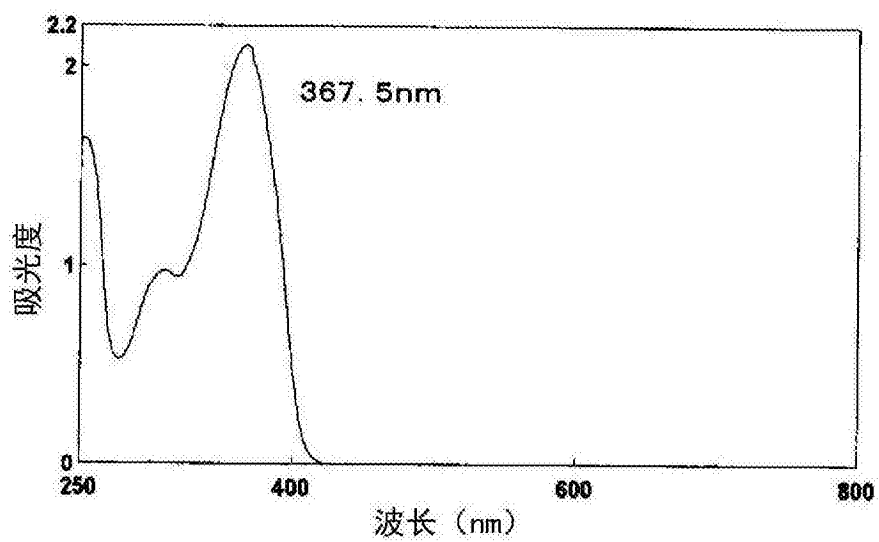


图10

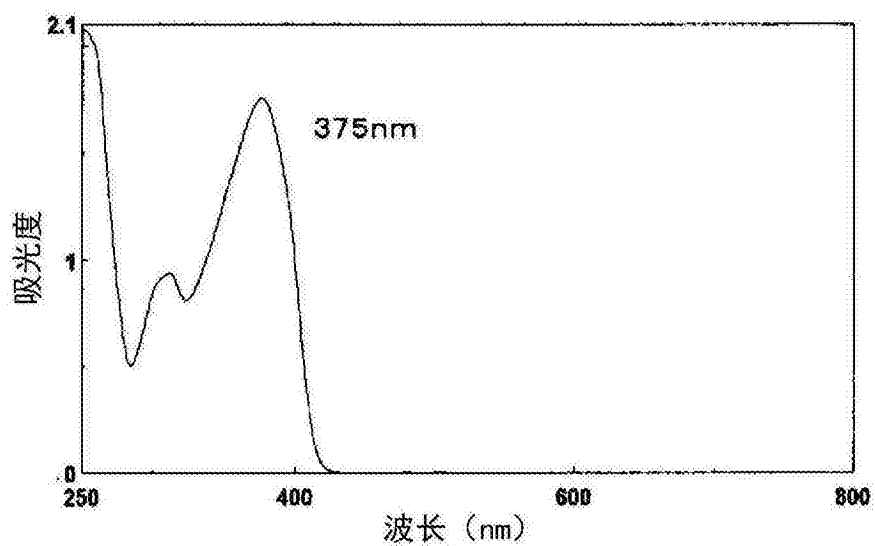


图11

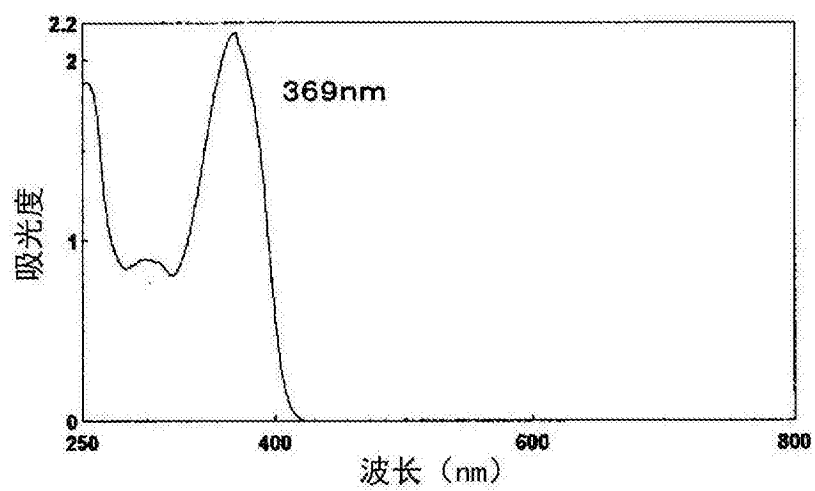


图12

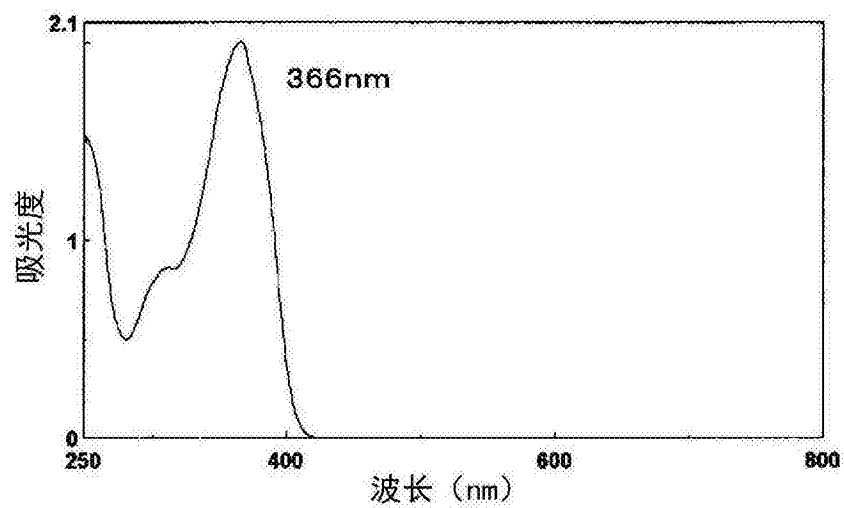


图13

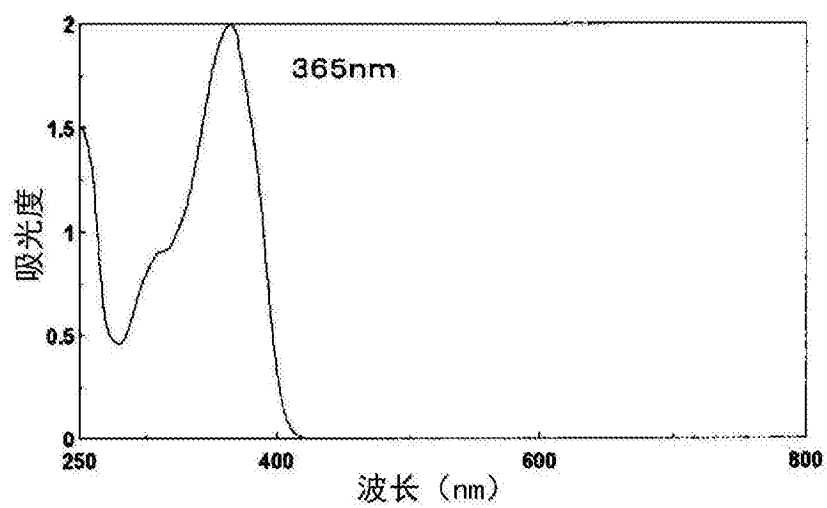


图14

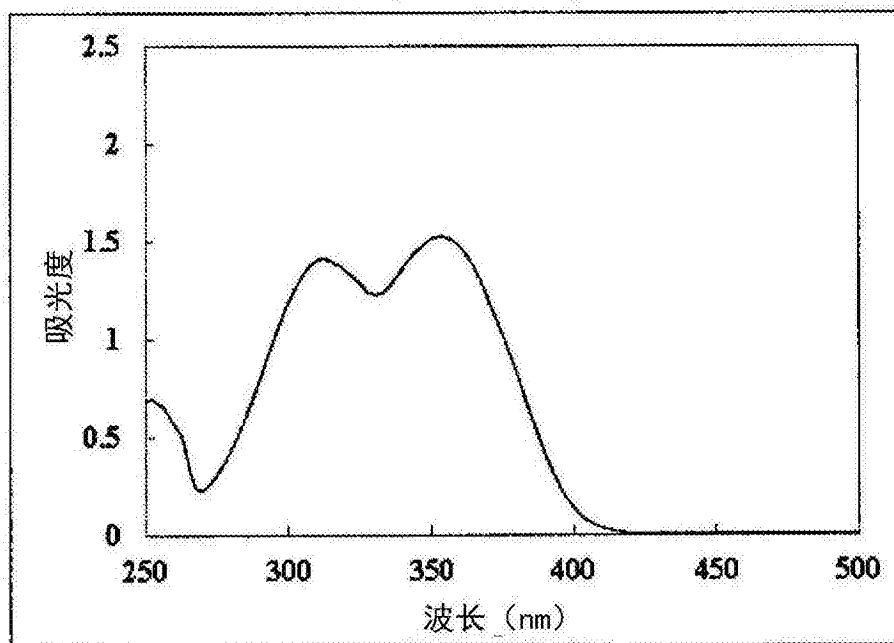


图15

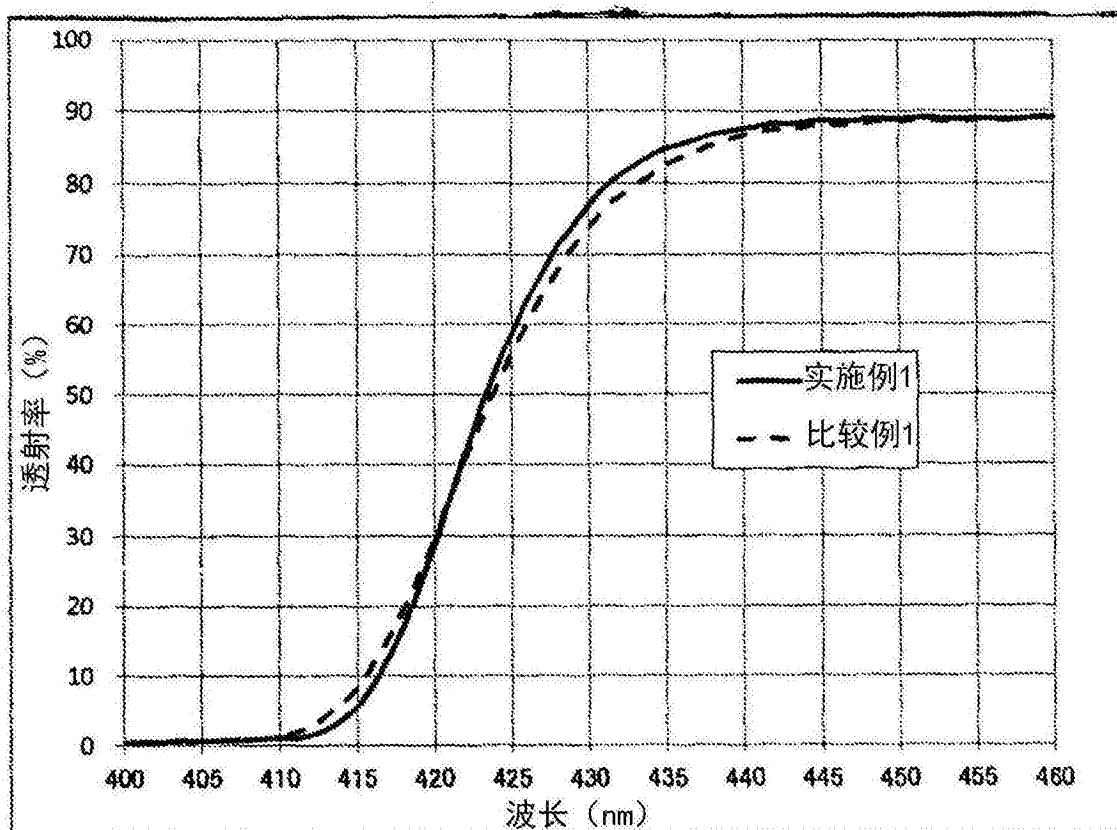


图16

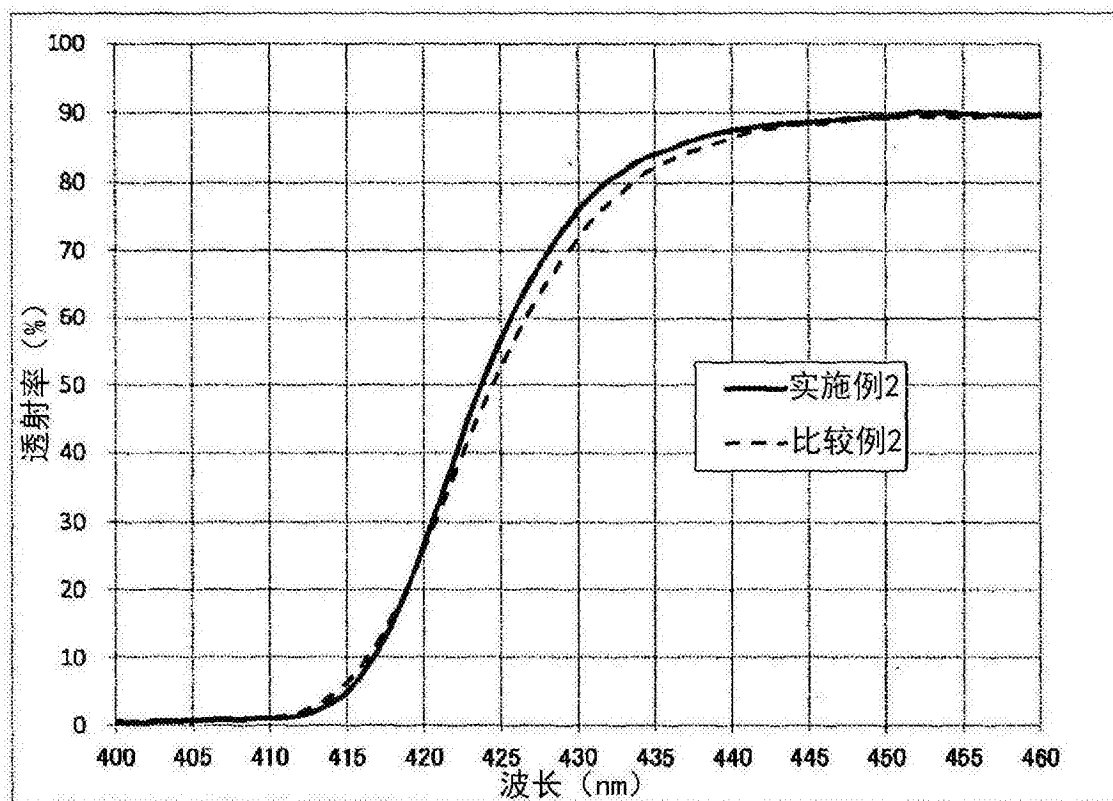


图17

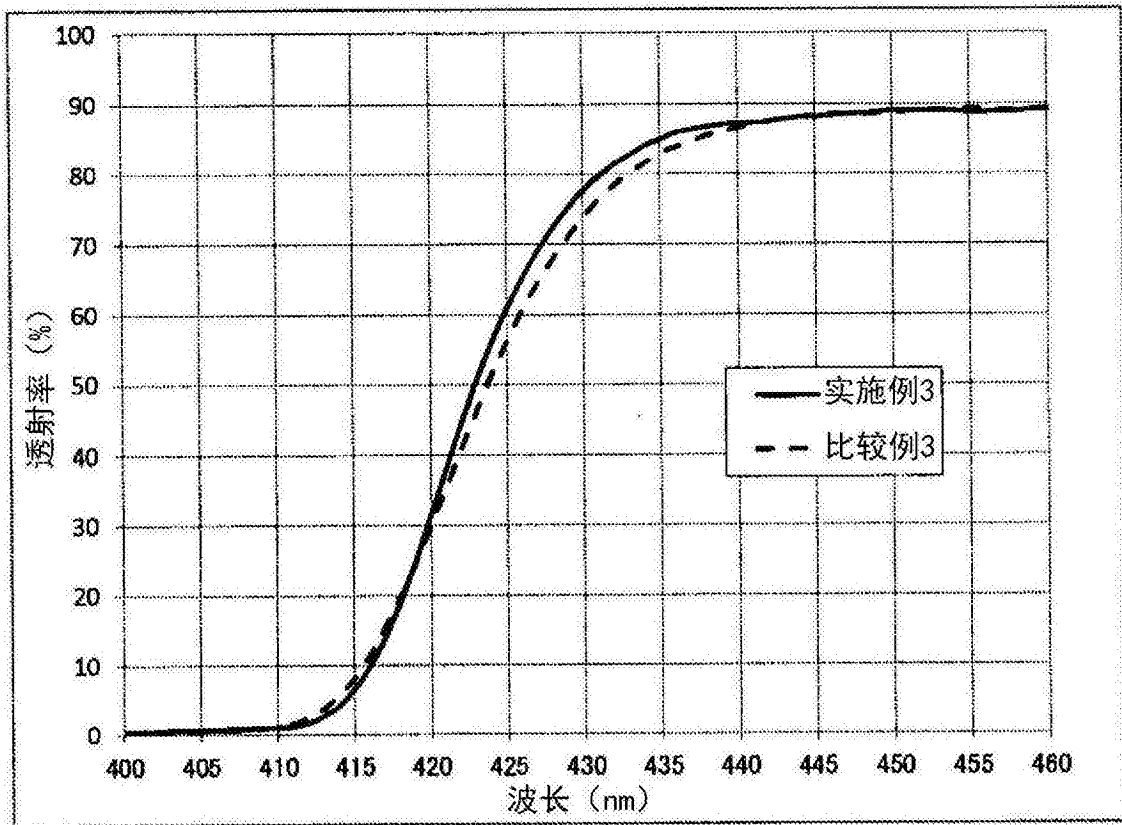


图18

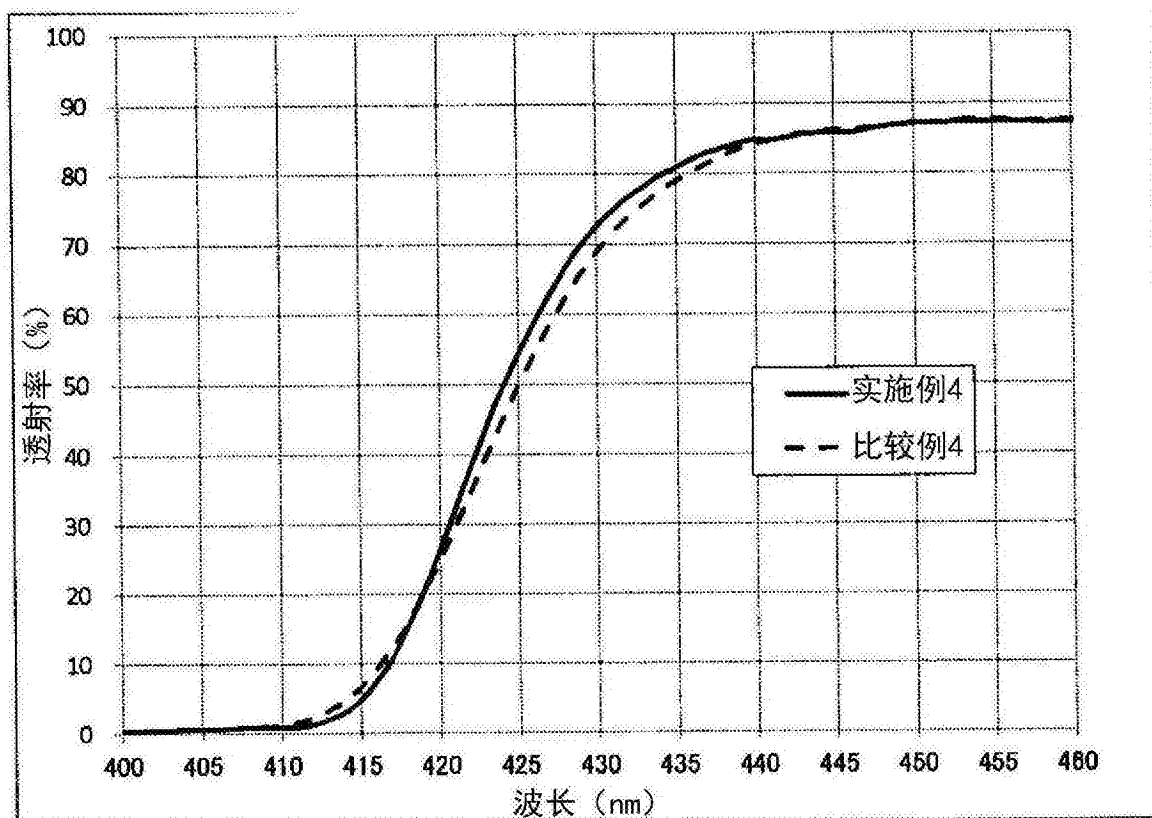


图19

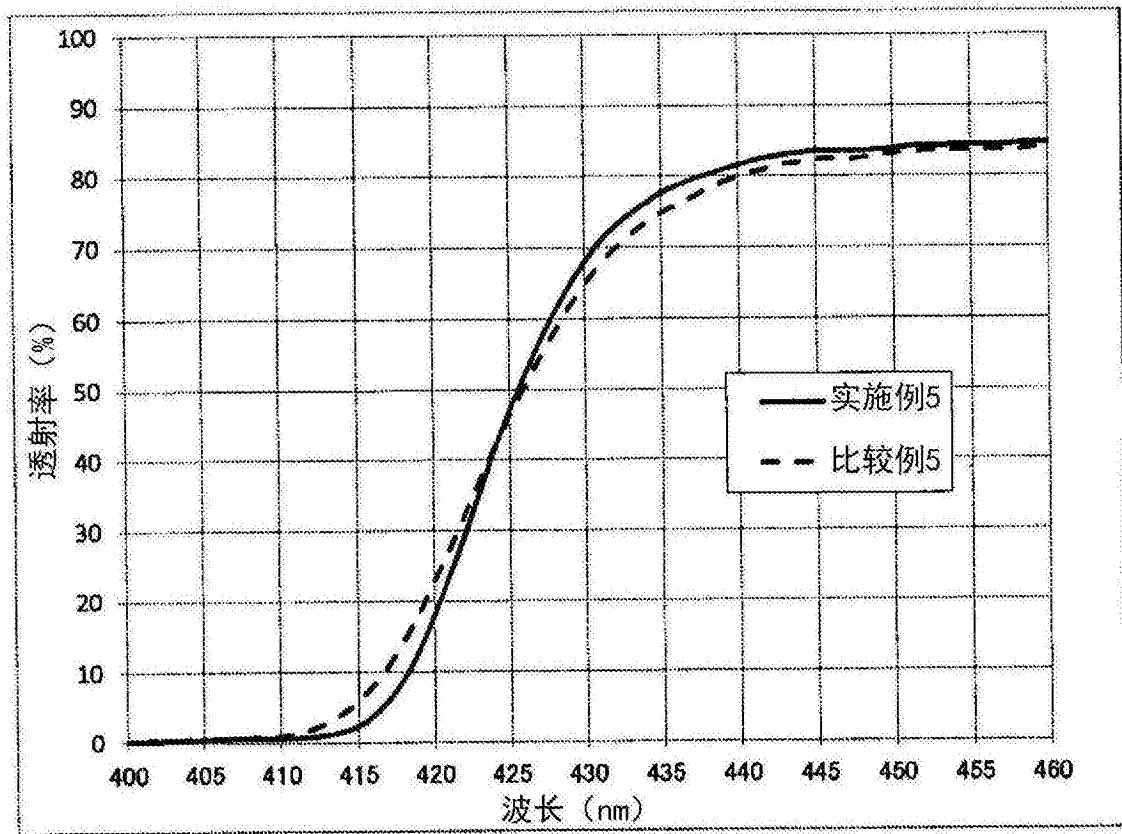


图20

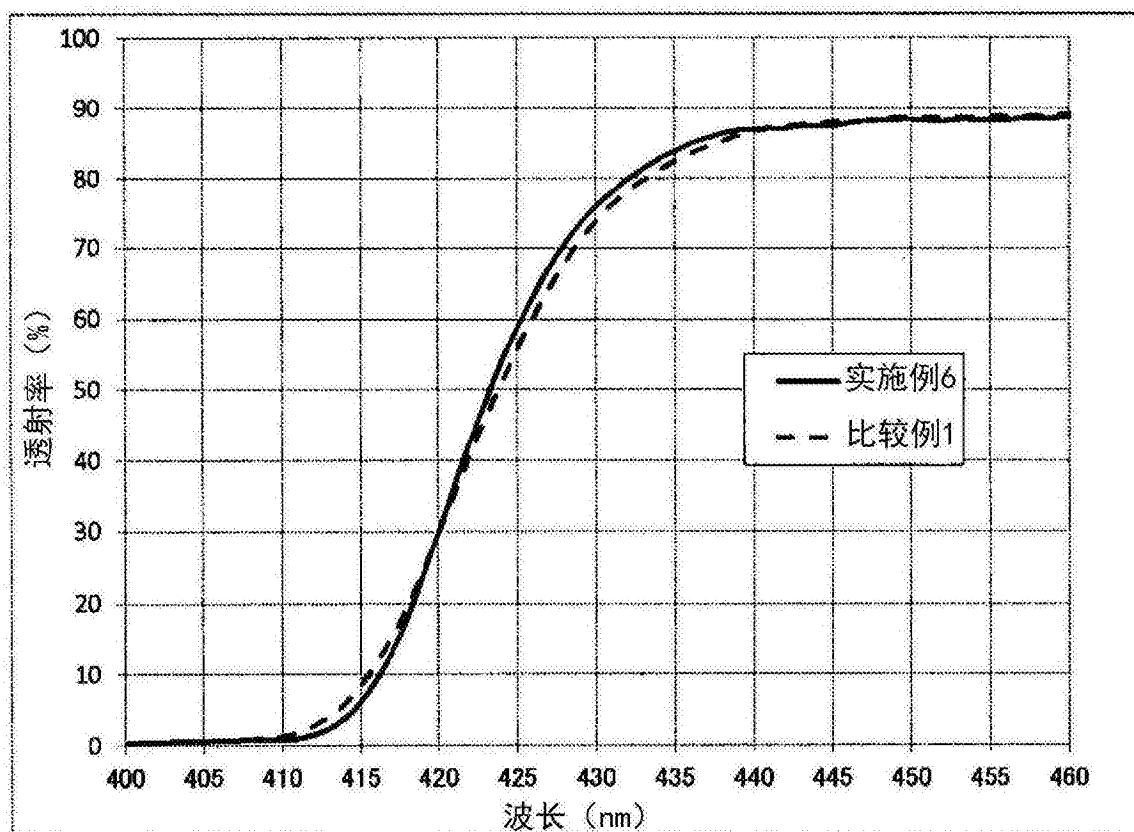


图21

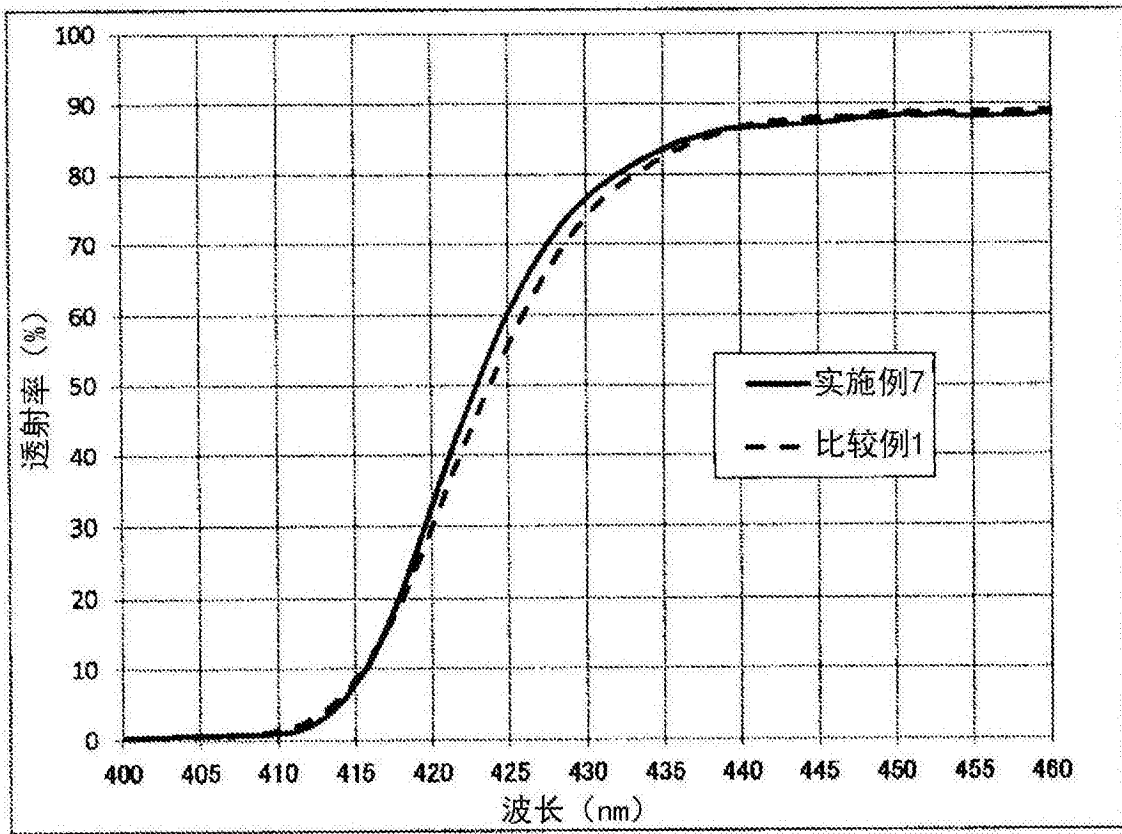


图22

浓度	位于350~390nm的波长区域的吸收峰的吸光度	峰末端的吸光度	峰末端的吸收波长nm	位于350~390nm的波长区域的吸收峰的波长(最大吸收波长: λ_{max})	位于350~390nm的波长区域的吸收峰的长波长侧的斜率的绝对值
10 μ M	0.21585	0.00013	427.5	367.0	0.00357
25 μ M	0.7874	0.00343	427.0	367.0	0.01307
50 μ M	1.69356	0.00541	427.0	367.0	0.02814

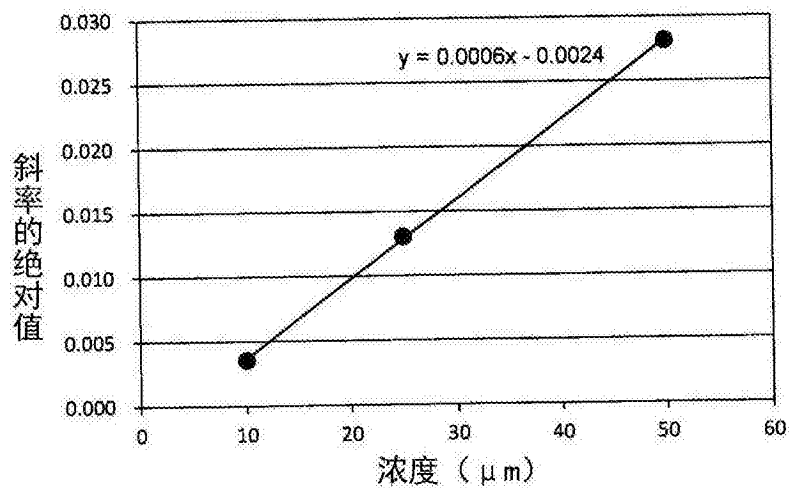


图23