



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104136492 B

(45) 授权公告日 2016.03.23

(21) 申请号 201380011322.X

代理人 刘新宇 李茂家

(22) 申请日 2013.02.27

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

C08G 75/08(2006.01)

2012-045598 2012.03.01 JP

G02B 1/04(2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014.08.27

(56) 对比文件

EP 0094343 A1, 1983.11.16,

JP 特开 2005-272785 A, 2005.10.06,

JP 特开 2007-197615 A, 2007.08.09,

US 4569997 A, 1986.02.11,

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2013/055089 2013.02.27

CN 101463133 A, 2009.06.24,

CN 101175792 A, 2008.05.07,

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/129460 JA 2013.09.06

US 4279720 A, 1981.07.21,

TW 201139606 A1, 2011.11.16,

(73) 专利权人 三菱瓦斯化学株式会社

地址 日本东京都

审查员 刘铭霞

(72) 发明人 奥石英二 冈崎仁 竹内基晴

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

权利要求书4页 说明书17页

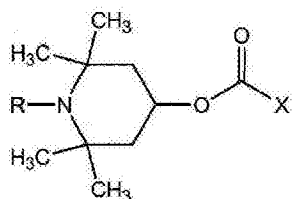
(54) 发明名称

光学材料用聚合性组合物

(57) 摘要

本发明的课题是提供适合于在环硫化合物中添加了硫醇化合物和异氰酸酯化合物的组合物的预反应用催化剂和预反应方法,以及提供可抑制含有在环硫化合物中添加了硫醇化合物和异氰酸酯化合物的组合物的光学材料黄变的光学材料用聚合性组合物。上述课题可以通过对含有环硫化合物、硫醇化合物和异氰酸酯化合物的组合物将下述式(2)所示的化合物用作预反应用催化剂使全部或一部分的硫醇化合物和异氰酸酯化合物预反应而获得的含有硫代氨基甲酸酯低聚物的光学材料用的聚合性组合物来解决。(R是碳原子数1~4的烷基,X是具有乙烯基、乙烯叉基或乙烯撑基中任一者的碳原子数2~11的有机基)。

CN 104136492 B



(2)

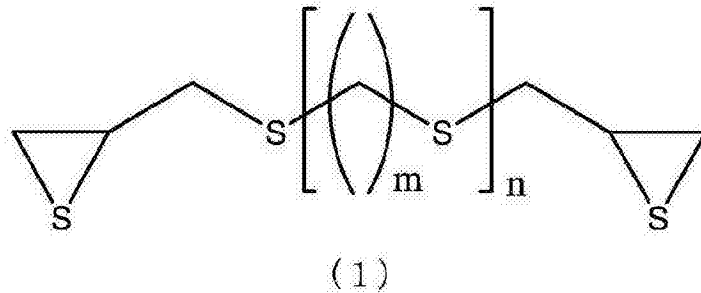
1. 一种光学材料用的聚合性组合物,其特征在于,含有:

下述化合物 (a); 以及

使用下述化合物 (d) 作为预反应催化剂、由下述化合物 (b) 和下述化合物 (c) 预反应而获得的含有硫代氨基甲酸酯低聚物的反应液,

相对于合计 100 质量份的化合物 (a) ~ (c), 化合物 (d) 的比率为 0.001 ~ 5 质量份, 所述预反应中的化合物 (b) 的异氰酸酯基的消耗量为 50% 以上,

化合物 (a), 其是下述式 (1) 所示的分子内具有 2 个环硫基的化合物,

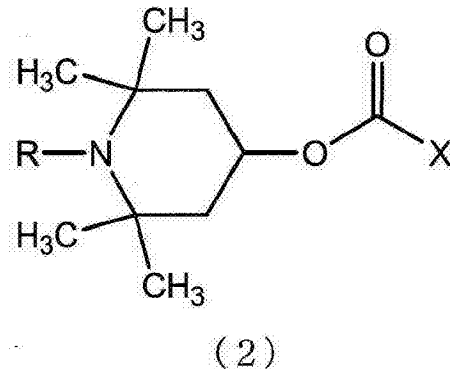


m 为 0 ~ 4 的整数, n 为 0 ~ 2 的整数;

化合物 (b), 其是 1 分子中具有 1 个以上的异氰酸酯基的化合物;

化合物 (c), 其是 1 分子中具有 2 个以上的硫醇基的化合物;

化合物 (d), 其是下述式 (2) 所示的化合物,



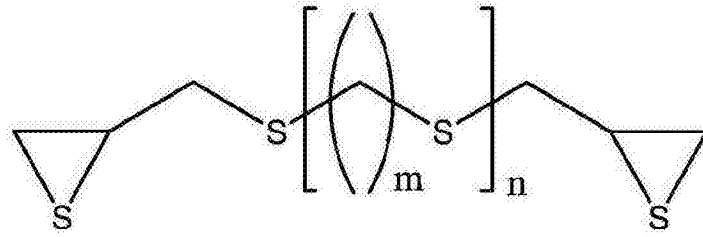
R 是碳原子数 1 ~ 4 的烷基,

X 是具有乙烯基、乙烯叉基或乙烯撑基中任一者的碳原子数 2 ~ 11 的有机基。

2. 一种光学材料用的聚合性组合物,其特征在于,其含有使用下述化合物 (d) 作为预反应催化剂、在下述化合物 (a) 的存在下由下述化合物 (b) 和下述化合物 (c) 预反应而获得的含有硫代氨基甲酸酯低聚物的反应液,

相对于合计 100 质量份的化合物 (a) ~ (c), 化合物 (d) 的比率为 0.001 ~ 5 质量份, 所述预反应中的化合物 (b) 的异氰酸酯基的消耗量为 50% 以上,

化合物 (a), 其是下述式 (1) 所示的分子内具有 2 个环硫基的化合物,



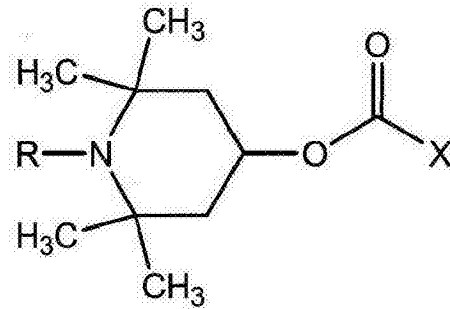
(1)

m 为 0 ~ 4 的整数, n 为 0 ~ 2 的整数;

化合物 (b), 其是 1 分子中具有 1 个以上的异氰酸酯基的化合物;

化合物 (c), 其是 1 分子中具有 2 个以上的硫醇基的化合物;

化合物 (d), 其是下述式 (2) 所示的化合物,



(2)

R 是碳原子数 1 ~ 4 的烷基,

X 是具有乙烯基、烯叉基或烯撑基中任一者的碳原子数 2 ~ 11 的有机基。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的光学材料用的聚合性组合物, 其中, 作为光学材料用的聚合性组合物的原料的比例, 相对于合计 100 质量份的化合物 (a) ~ (c), 化合物 (d) 为 0.005 ~ 5 质量份。

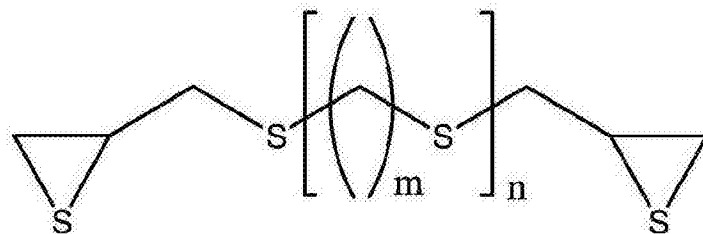
4. 一种光学材料用的聚合性组合物的制造方法, 其特征在于, 包括以下工序:

使用下述化合物 (d) 作为预反应催化剂, 由下述化合物 (b) 和下述化合物 (c) 预反应而获得含有硫代氨基甲酸酯低聚物的反应液的工序; 以及

将该反应液与下述化合物 (a) 混合的工序,

相对于合计 100 质量份的化合物 (a) ~ (c), 化合物 (d) 的比率为 0.001 ~ 5 质量份, 所述预反应中的化合物 (b) 的异氰酸酯基的消耗量为 50% 以上,

化合物 (a), 其是下述式 (1) 所示的分子内具有 2 个环硫基的化合物,

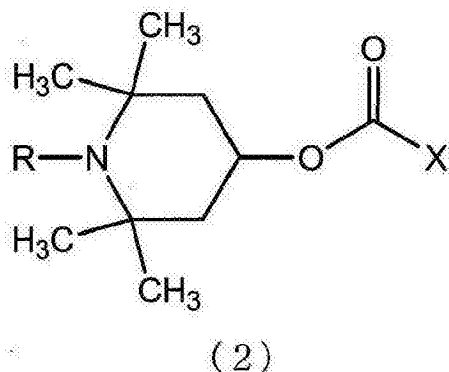


(1)

m 为 0 ~ 4 的整数, n 为 0 ~ 2 的整数;

化合物 (b), 其是 1 分子中具有 1 个以上的异氰酸酯基的化合物;

化合物 (c), 其是 1 分子中具有 2 个以上的硫醇基的化合物;
 化合物 (d), 其是下述式 (2) 所示的化合物,

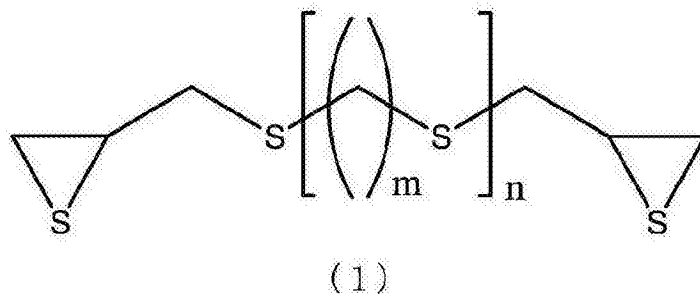


R 是碳原子数 1 ~ 4 的烷基,
 X 是具有乙烯基、乙烯叉基或乙烯撑基中任一者的碳原子数 2 ~ 11 的有机基。

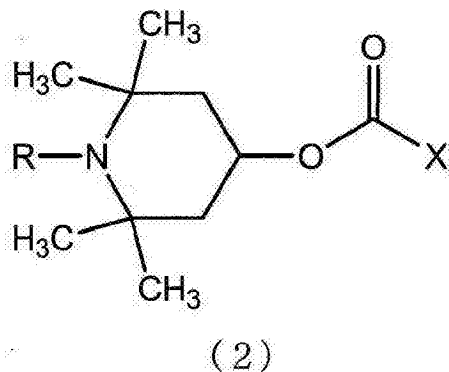
5. 一种光学材料用的聚合性组合物的制造方法, 其特征在于, 包括如下的工序: 使用下述化合物 (d) 作为预反应催化剂, 在下述化合物 (a) 的存在下, 由下述化合物 (b) 和下述化合物 (c) 预反应而形成硫代氨基甲酸酯低聚物,

相对于合计 100 质量份的化合物 (a) ~ (c), 化合物 (d) 的比率为 0.001 ~ 5 质量份, 所述预反应中的化合物 (b) 的异氰酸酯基的消耗量为 50% 以上,

化合物 (a), 其是下述式 (1) 所示的分子内具有 2 个环硫基的化合物,



m 为 0 ~ 4 的整数, n 为 0 ~ 2 的整数;
 化合物 (b), 其是 1 分子中具有 1 个以上的异氰酸酯基的化合物;
 化合物 (c), 其是 1 分子中具有 2 个以上的硫醇基的化合物;
 化合物 (d), 其是下述式 (2) 所示的化合物,



R 是碳原子数 1 ~ 4 的烷基,
 X 是具有乙烯基、乙烯叉基或乙烯撑基中任一者的碳原子数 2 ~ 11 的有机基。

6. 一种光学材料的制造方法,其特征在于,将权利要求1~3中任一项所述的聚合性组合物聚合固化。

7. 一种固化物,由权利要求6所述的制造方法获得。

8. 一种光学材料,含有权利要求7所述的固化物。

9. 一种光学透镜,含有权利要求8所述的光学材料。

光学材料用聚合性组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及光学材料用的聚合性组合物,进一步涉及使用其的塑料透镜、棱镜、光纤、信息记录基板、滤光器等光学材料。其中,本发明适合作为塑料透镜使用。

背景技术

[0002] 塑料材料由于重量轻且富有韧性,另外易于染色,因此近年来多用于各种光学材料、尤其是眼镜片。光学材料、尤其是眼镜片特别需要的性能是低比重、高透明性和低泛黄度、作为光学性能的高折射率和高阿贝数、高耐热性、高强度等。高折射率可以实现透镜的薄壁化,高阿贝数减低了透镜的色像差。高强度使二次加工变容易,同时从安全性等观点来看也是重要的。作为同时实现光学性能的高折射率和高阿贝数、高耐热性的方法,可列举出使用环硫化合物,关于由该化合物形成的光学材料,高强度化成为课题。因此,进行了通过在环硫化合物中添加硫醇化合物和异氰酸酯化合物来提高拉伸强度、耐冲击性等各种强度的研究(参照专利文献1~4)。

[0003] [课题1]

[0004] 在环硫化合物中添加了硫醇化合物和异氰酸酯化合物的组合物的聚合反应中,由于环硫基的均聚反应、环硫基与硫醇基的反应、环硫基与异氰酸酯基的反应、硫醇基与异氰酸酯基的硫代氨基甲酸酯化反应等各种反应同时或逐次进行,因而在树脂中出现折射率不均一的部分等,致使固化物存在发生变形、白浊等问题。此外,这些光学材料通常是通过将添加了聚合催化剂的聚合性组合物浇铸到由金属制或玻璃制模具和树脂制垫片或粘合带制作的成型用模中、然后进行加热聚合而制造的。然而,树脂制垫片由于成本高,因此近年来在工业上主要采用使用廉价的粘带来替代树脂制垫片的方法(参照专利文献5)。然而,使用2个模具的外周部被粘合带卷绕而成的模进行加热固化时,取决于粘合剂成分而存在粘合剂成分溶出到组合物中得到的光学材料发生白浊的问题。因此,提出了如下的光学材料的制造方法:在存在或不存在环硫化合物的情况下,使硫醇化合物与异氰酸酯化合物预聚合之后,添加剩余的环硫化合物进行聚合(参照专利文献6)。然而,使用专利文献6的实施例中例示的预聚合催化剂四丁基溴化磷时,不仅是硫醇化合物与异氰酸酯化合物的反应,环硫化合物的聚合反应也同时进行,组合物的粘度增加至3000cP以上,发生了浇铸变得困难的问题,对于在工业上制造光学材料而言是不适当的。

[0005] [课题2]

[0006] 此外,由环硫化合物形成的光学材料,在光学材料的表面加工中的加热处理时、长期保存后、长期使用后具有容易黄变的趋向。尤其寻求在需要在100℃以上的温度下加热10小时以上的光学材料的表面加工条件下以及假定长期保存的加速试验条件下抑制黄变性的方法。因此,作为抑制由环硫化合物形成的光学材料黄变的方法,提出了添加硫醇化合物的方法(专利文献7)、添加具有NH₂基团的化合物和/或具有NH基团的化合物的方法(专利文献8)、添加酚类的方法(专利文献9、10)。然而,在环硫化合物中添加硫醇化合物和异氰酸酯化合物的组合物中,抑制黄变的效果不充分,耐热性显著降低,环硫化合物

的聚合反应及硫代氨基甲酸酯化反应快速且无秩序地进行,树脂中出现折射率不均一的部分等,多数情况下固化物发生变形、白浊等问题。另一方面,作为抑制由在环硫化合物中添加了硫醇化合物的组合物形成的光学材料黄变的方法,提出了添加不具有聚合性基团的 2, 2, 6, 6- 四甲基哌啶化合物的方法(专利文献 11)。然而,对于在环硫化合物中添加了硫醇化合物和异氰酸酯化合物的组合物来说虽然具有黄变性的抑制效果,但与由在环硫化合物中添加了硫醇化合物和异氰酸酯化合物的组合物形成的光学材料的相容性差,具有光学材料发生白浊、不具有聚合性基团的 2, 2, 6, 6, - 四甲基哌啶化合物在光学材料的表面渗出使外观显著变差等问题。作为改良在环硫化合物中添加了硫醇化合物和异氰酸酯化合物的组合物的耐候性的方法,提出了添加对甲苯磺酰胺的方法(专利文献 12)。然而,在加热条件下的黄变抑制效果不充分,具有光学材料有时发生白浊等问题。

[0007] 鉴于这些,对于在环硫化合物中添加了硫醇化合物和异氰酸酯化合物的组合物,期望开发可仅优先进行硫代氨基甲酸酯化反应而基本上不进行环硫化合物的聚合反应的预反应催化剂和预反应条件。此外,还期望开发抑制由在环硫化合物中添加了硫醇化合物和异氰酸酯化合物的组合物形成的光学材料黄变的方法。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献 1 :日本特开平 11-292950 号公报

[0011] 专利文献 2 :日本特开 2001-131257 号公报

[0012] 专利文献 3 :日本特开 2001-330701 号公报

[0013] 专利文献 4 :日本特开 2007-084629 号公报

[0014] 专利文献 5 :日本特开平 10-146849 号公报

[0015] 专利文献 6 :日本特开 2007-197615 号公报

[0016] 专利文献 7 :日本特许第 3465528 号公报

[0017] 专利文献 8 :日本特许第 3373800 号公报

[0018] 专利文献 9 :日本特许第 3589129 号公报

[0019] 专利文献 10 :日本特许第 3621600 号公报

[0020] 专利文献 11 :日本特开 2007-321072 号公报

[0021] 专利文献 12 :日本特许第 4291190 号公报

发明内容

[0022] 发明要解决的问题

[0023] 本发明在于提供适合于在环硫化合物中添加了硫醇化合物和异氰酸酯化合物的组合物的预反应应用催化剂和预反应方法,以及提供可抑制含有在环硫化合物中添加了硫醇化合物和异氰酸酯化合物的组合物的光学材料黄变的光学材料用聚合性组合物。

[0024] 用于解决问题的方案

[0025] 本发明人等为了解决上述问题进行了深入研究,结果发现,使用对于含有环硫化合物、硫醇化合物和异氰酸酯化合物的组合物将下述式(2)所示的化合物用作预反应应用催化剂优先进行硫代氨基甲酸酯化反应而基本上不进行环硫化合物的聚合反应的、含有硫代氨基甲酸酯低聚物的光学材料用聚合性组合物,进行聚合固化,由此不仅可以抑制粘合剂

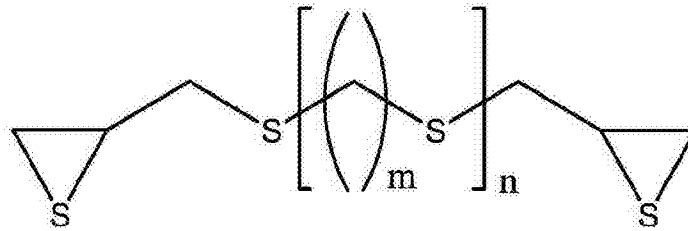
从胶带溶出,而且可以显著抑制所得光学材料的变形、白浊以及黄变性,从而完成了本发明。

[0026] 即,本发明如下所述。

[0027] <1> 一种光学材料用的聚合性组合物,其特征在于,含有:下述化合物(a);以及使用下述化合物(d)作为预反应催化剂、由下述化合物(b)和下述化合物(c)预反应而获得的含有硫代氨基甲酸酯低聚物的反应液,

[0028] 化合物(a),其是下述式(1)所示的分子内具有2个环硫基的化合物,

[0029]



(1)

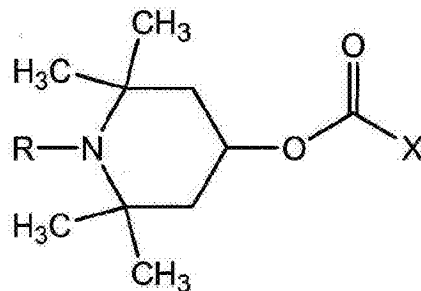
[0030] m为0~4的整数,n为0~2的整数;

[0031] 化合物(b),其是1分子中具有1个以上的异氰酸酯基的化合物;

[0032] 化合物(c),其是1分子中具有2个以上的硫醇基的化合物;

[0033] 化合物(d),其是下述式(2)所示的化合物。

[0034]



(2)

[0035] (R是碳原子数1~4的烷基,

[0036] X是具有乙烯基、乙烯叉基或乙烯撑基的任何碳原子数2~11的有机基)

[0037] <2> 一种光学材料用的聚合性组合物,其特征在于,其含有使用下述化合物(d)作为预反应催化剂、在下述化合物(a)的存在下由下述化合物(b)和下述化合物(c)预反应而获得的含有硫代氨基甲酸酯低聚物的反应液,

[0038] 化合物(a),其是上述式(1)所示的分子内具有2个环硫基的化合物;

[0039] 化合物(b),其是1分子中具有1个以上的异氰酸酯基的化合物;

[0040] 化合物(c),其是1分子中具有2个以上的硫醇基的化合物;

[0041] 化合物(d),其是上述式(2)所示的化合物。

[0042] <3> 根据上述<1>或<2>所述的光学材料用的聚合性组合物,其中,作为光学材料用的聚合性组合物的原料的比例,相对于合计100质量份的化合物(a)~(c),化合物(d)为0.005~5质量份。

[0043] <4> 一种光学材料用的聚合性组合物的制造方法,其特征在於,包括以下工序:使用下述化合物(d)作为预反应催化剂,由下述化合物(b)和下述化合物(c)预反应而获得含有硫代氨基甲酸酯低聚物的反应液的工序;以及将该反应液与下述化合物(a)混合的工序,

[0044] 化合物(a),其是上述式(1)所示的分子内具有2个环硫基的化合物;

[0045] 化合物(b),其是1分子中具有1个以上的异氰酸酯基的化合物;

[0046] 化合物(c),其是1分子中具有2个以上的硫醇基的化合物;

[0047] 化合物(d),其是上述式(2)所示的化合物。

[0048] <5> 一种光学材料用的聚合性组合物的制造方法,其特征在於,包括如下的工序:使用下述化合物(d)作为预反应催化剂,在下述化合物(a)的存在下,由下述化合物(b)和下述化合物(c)预反应而形成硫代氨基甲酸酯低聚物,

[0049] 化合物(a),其是上述式(1)所示的分子内具有2个环硫基的化合物;

[0050] 化合物(b),其是1分子中具有1个以上的异氰酸酯基的化合物;

[0051] 化合物(c),其是1分子中具有2个以上的硫醇基的化合物;

[0052] 化合物(d),其是上述式(2)所示的化合物。

[0053] <6> 一种光学材料的制造方法,其特征在於,将上述<1>~<3>中任一项所述的聚合性组合物聚合固化。

[0054] <7> 一种固化物,由上述<6>所述的制造方法获得。

[0055] <8> 一种光学材料,含有上述<7>所述的固化物。

[0056] <9> 一种光学透镜,含有上述<8>所述的光学材料。

[0057] 发明的效果

[0058] 本发明的聚合性组合物和光学材料的制造方法可以显著抑制变形、白浊以及黄变性,此外可以抑制粘合剂从胶带溶出,在工业上可以容易地制造光学材料,有助于该领域的发展。

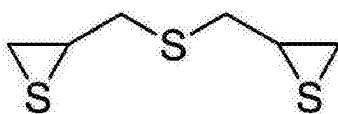
具体实施方式

[0059] 以下详细说明本发明。

[0060] 本发明中使用的化合物(a)是下述式(1)所示的分子内具有2个环硫基的化合物,具体而言,可列举出选自由双(β -环硫丙基)硫醚、双(β -环硫丙基)二硫醚、双(β -环硫丙基)三硫醚、双(β -环硫丙基)甲烷、1,2-双(β -环硫丙基)乙烷、1,3-双(β -环硫丙基)丙烷、1,2-双(β -环硫丙基)丙烷、1,4-双(β -环硫丙基)丁烷和双(β -环硫丙基乙基)硫醚组成的组中的一种以上的环硫化合物等。

[0061] 其中优选的具体例子是双(β -环硫丙基)硫醚(式(3))和/或双(β -环硫丙基)二硫醚(式(4)),最优选的具体例子是双(β -环硫丙基)硫醚。

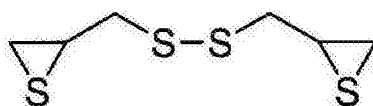
[0062]



(3)

[0063] 双(β-环硫丙基)硫醚

[0064]



(4)

[0065] 双(β-环硫丙基)二硫醚

[0066] 本发明中使用的化合物 (b) 包括所有每 1 分子具有 1 个以上的异氰酸酯基的化合物, 作为其具体例子, 可列举出异氰酸甲酯、异氰酸乙酯、异氰酸丙酯、异氰酸环己酯、异氰酸苯酯、异氰酸甲苯酯、二亚甲基二异氰酸酯、四亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、三甲基六亚甲基二异氰酸酯、环己烷二异氰酸酯、1,3-双(异氰酸根合甲基)环己烷、1,4-双(异氰酸根合甲基)环己烷、异佛尔酮二异氰酸酯、降冰片烯二异氰酸酯、2,6-双(异氰酸根合甲基)十氢萘、2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、邻联甲苯二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、二苯醚二异氰酸酯、1,3-苯二异氰酸酯、1,4-苯二异氰酸酯、4,4'-二异氰酸根合联苯、间苯二甲基二异氰酸酯、对苯二甲基二异氰酸酯等。另外, 在以上当中, 关于多异氰酸酯类, 可列举出缩二脲型反应获得的二聚体、环化三聚体以及醇或硫醇的加成物等异氰酸酯类。

[0067] 关于构成本发明的对象的化合物 (b), 不限于这些, 另外它们可以单独使用, 也可以将两种以上混合使用。在以上记载的成分 (b) 当中, 优选 1 分子中具有 2 个异氰酸酯基的化合物, 为了获得高折射率的光学材料, 进一步优选具有芳环, 且为了提高耐候性, 进一步优选是脂肪族异氰酸酯化合物。具体而言, 可列举出间苯二甲基二异氰酸酯、对苯二甲基二异氰酸酯、四甲基间苯二甲基二异氰酸酯、四甲基对苯二甲基二异氰酸酯。

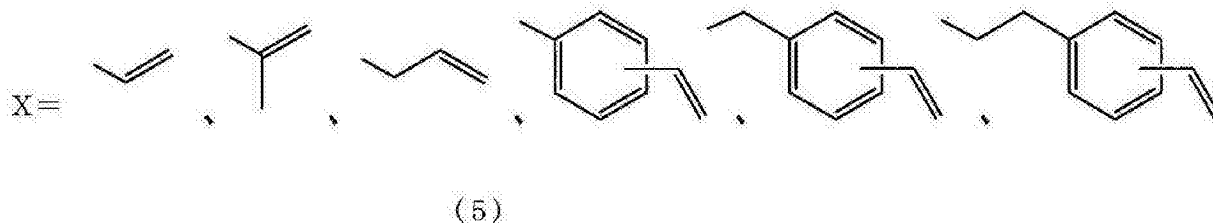
[0068] 本发明中使用的化合物 (c) 包括所有的 1 分子中具有 2 个以上的硫醇基的化合物, 作为其具体例子, 可列举出二巯基甲烷、1,2-二巯基乙烷、1,1-二巯基乙烷、1,3-二巯基丙烷、1,2-二巯基丙烷、1,1-二巯基丙烷、1,2,3-三巯基丙烷、1,3-二巯基-2-硫杂丙烷、1,4-二巯基丁烷、1,3-二巯基丁烷、1,2-二巯基丁烷、1,1-二巯基丁烷、1,4-二巯基-2-硫杂丁烷、1,3-二巯基-2-硫杂丁烷、1,2-二巯基-3-硫杂丁烷、1,1-二巯基-2-硫杂丁烷、1,1-二巯基-3-硫杂丁烷、三巯基丁烷、三巯基单硫杂丁烷、四巯基丁烷、双(2-巯基乙基)硫醚、双(2-巯基乙基)醚、双(2,3-二巯基丙基)硫醚、双(2,3-二巯基丙基)醚、1,2-双(2-巯基乙硫基)乙烷、1,2-双(2-巯基乙氧基)乙烷、1,8-二巯基-4-(巯甲基)-3,6-二硫杂辛烷、4,8-或4,7-或5,7-二巯甲基-1,11-二巯基-3,6,9-三硫杂十一烷、季戊四醇四巯基乙酸酯、季戊四醇四巯基丙酸酯、2,5-双(巯甲基)-1,4-二噻烷、双(巯基乙基)硫醚、1,1,3,3-四(巯基甲硫基)丙烷、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(dithietane)、1,1,2,2-四(巯基甲硫基)乙烷、3-巯甲基-1,5-二巯基-2,4-二硫杂戊烷、邻苯二甲基二硫醇、间苯二甲基二硫醇、对苯二甲基二硫醇等多元硫醇类和它们的二聚体~二十聚体之类的硫醚低聚物、二硫醚低聚物等硫醇类。

[0069] 关于构成本发明的对象的化合物 (c), 不限于这些, 另外它们可以单独使用, 也可以将两种以上混合使用。在以上记载的成分 (c) 中, 优选双(2-巯基乙基)硫醚、2,5-双(巯

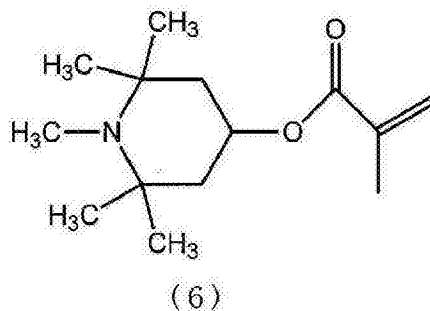
甲基)-1,4-二噻烷、邻苯二甲基二硫醇、间苯二甲基二硫醇、对苯二甲基二硫醇、1,8-二巯基-4-(巯甲基)-3,6-二硫杂辛烷。

[0070] 本发明中使用的化合物(d)包括所有上述式(2)所示的化合物,为了不降低与聚合性组合物的相容性、聚合性组合物聚合固化后获得的固化物的折射率,优选低分子量的化合物,具体而言是式(2)的X为下述结构式(5)的化合物。进一步优选列举出甲基丙烯酸五甲基哌啶基酯(下述结构式(6))、丙烯酸五甲基哌啶基酯(下述结构式(7))和/或4-乙烯基苯甲酸五甲基哌啶基酯(下述结构式(8)),最优选的具体例子是工业上容易获得的甲基丙烯酸五甲基哌啶基酯。

[0071]

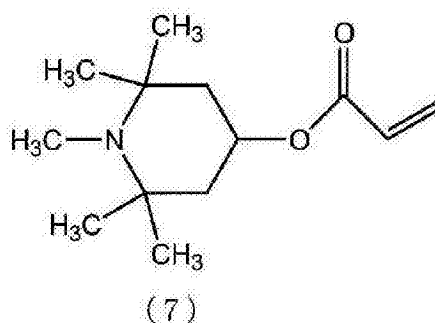


[0072]



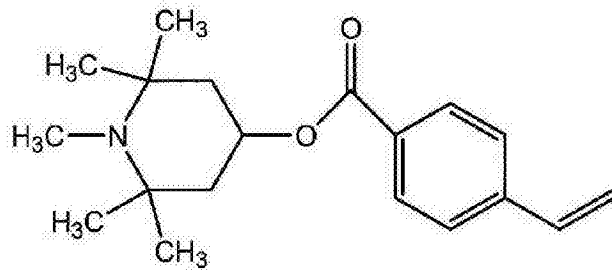
[0073] 甲基丙烯酸五甲基哌啶基酯

[0074]



[0075] 丙烯酸五甲基哌啶基酯

[0076]



(8)

[0077] 4- 乙烯基苯甲酸五甲基咪唑基酯

[0078] 本发明中使用的原料中化合物 (a)、(b) 和 (c) 的比例取决于由各化合物的种类获得的光学材料的光学特性、强度、耐热性等各种物性等,不能一概而论,通常相对于 50 ~ 90 质量份的化合物 (a),化合物 (b) 和化合物 (c) 总计为 50 ~ 10 质量份(其中,化合物 (a) ~ (c) 合计为 100 质量份,以下相同);优选相对于 60 ~ 85 质量份的化合物 (a),化合物 (b) 和化合物 (c) 总计为 40 ~ 15 质量份;进一步优选相对于 65 ~ 85 质量份的化合物 (a),化合物 (b) 和化合物 (c) 总计为 35 ~ 15 质量份。化合物 (a) 低于 50 质量份时,耐热性有可能降低,高于 90 质量份时,有时不能获得强度提高效果。

[0079] 此外,关于化合物 (b) 的 NCO 基团与化合物 (c) 的 SH 基团的比例,优选 SH 基团 / NCO 基团 = 1.0 ~ 2.5,更优选 SH 基团 / NCO 基团 = 1.25 ~ 2.25,进一步优选 SH 基团 / NCO 基团 = 1.5 ~ 2.0。该比例低于 1.0 时,固化物的泛黄度有可能变大,高于 2.5 时,耐热性有可能降低。

[0080] 本发明的预反应催化剂化合物 (d) 的比例取决于化合物 (d) 的种类、化合物 (a) ~ (c) 的种类、比例,不能一概而论,通常相对于合计 100 质量份的化合物 (a) ~ (c),化合物 (d) 为 0.001 ~ 5 质量份;优选的是,相对于合计 100 重量份的化合物 (a) ~ (c),化合物 (d) 为 0.005 ~ 3 质量份;进一步优选的是,相对于合计 100 质量份的化合物 (a) ~ (c),化合物 (d) 为 0.01 ~ 1 质量份。

[0081] 本发明的聚合性组合物的特征在于含有预先以化合物 (d) 作为预反应催化剂使化合物 (b) 和化合物 (c) 的全部或一部分预反应而获得的硫代氨基甲酸酯低聚物。在该预反应中,化合物 (b) 的硫醇基与化合物 (c) 的异氰酸酯基加成反应,生成硫代氨基甲酸酯键,获得了硫代氨基甲酸酯低聚物。硫代氨基甲酸酯低聚物的生成可以用核磁共振谱和红外吸收光谱的测定来确认。

[0082] 该预反应通过预反应物的液相色谱和 / 或粘度和 / 或比重和 / 或折射率和 / 或红外吸收光谱等可以测定预反应的进展率。通过控制预反应的进展率,抑制粘合剂从胶带溶出,获得了变形、白浊以及黄变性被显著抑制的光学材料用的聚合性组合物,因此是优选的。其中,使用红外吸收光谱的方法由于简便且精度高而优选。

[0083] 为了获得该预反应的效果,重要的是预反应的反应率。具体而言,重要的是化合物 (b) 的异氰酸酯基的消耗量,异氰酸酯基的消耗量低于 50% 时,由该聚合性组合物获得的光学材料有可能发生白浊,因此不优选。化合物 (b) 的异氰酸酯基优选消耗 50% 以上、更优选消耗 70% 以上以生成硫代氨基甲酸酯低聚物。

[0084] 该预反应过程中,可以实施添加全部或一部分的化合物 (a)。添加量取决于反应温度、反应时间,不能一概而论,相对于总量 40 ~ 15 质量份的化合物 (b) 和化合物 (c),通常

为 0 ~ 80 质量份、优选为 40 ~ 80 质量份。不添加化合物 (a) 时, 预反应液的粘度增高, 有可能变得难以操作。

[0085] 进行该预反应的温度和时间优选为 -10 ~ 120°C、0.1 ~ 120 小时, 更优选为 -5 ~ 100°C、0.1 ~ 60 小时, 特别优选为 0 ~ 80°C、0.1 ~ 30 小时。预反应在空气、氮气或氧气等气体的存在下、在基于常压或加减压的密闭下或者减压下等的任意气氛下进行。

[0086] 该预反应过程中, 为了达到适用期的延长、反应放热的分散化等, 可以根据需要添加反应调整剂。反应调整剂可以在预反应的任意阶段添加。使用反应调整剂时, 只要能够控制上述预反应催化效果, 则种类任选。优选是可以在预反应后的聚合固化中作为聚合调节剂的化合物。具体而言, 可以列举出长元素周期表中的第 13 ~ 16 族的卤化物。这些当中优选的是硅、锗、锡、铟的卤化物, 更优选的是具有烷基的锗、锡、铟的氯化物。具体地, 进一步优选二丁基二氯化锡、丁基三氯化锡、二辛基二氯化锡、辛基三氯化锡、二丁基二氯化锗、丁基三氯化锗、二苯基二氯化锗、苯基三氯化锗、三苯基二氯化铟, 最优选的具体例子是二丁基二氯化锡。反应调整剂可以单独使用, 也可以将两种以上混合使用。使用反应调整剂时的质量根据反应温度、反应时间、化合物 (b) 与化合物 (c) 的比例而适量变化, 不能一概而论, 通常相对于总量 40 ~ 15 质量份的化合物 (b) 和化合物 (c), 为 0.00001 质量份 ~ 5.0 质量份、优选为 0.0001 质量份 ~ 2.0 质量份。

[0087] 预反应过程中, 除了上述反应调整剂以外, 作为性能改良剂, 可以添加与所使用的一部分或全部的组成成分反应的化合物、紫外线吸收剂、上蓝剂、抗氧化剂、除臭剂、内部脱模性改善剂、内部密合性改善剂等一部分或全部的各种添加剂。

[0088] 在特征在于含有预先以化合物 (d) 作为预反应催化剂使化合物 (b) 和化合物 (c) 的全部或部分预反应而获得的硫代氨基甲酸酯低聚物的本发明的光学材料用的聚合性组合物中, 为了聚合固化, 可以根据需要添加聚合催化剂。作为聚合催化剂, 可列举出胺类、膦类、季铵盐类、季膦盐类、醛与胺系化合物的缩合物、羧酸与氨的盐、氨基甲酸酯类、硫代氨基甲酸酯类、胍类、硫脲类、噻唑类、次磺酰胺类、秋兰姆类、二硫代氨基甲酸盐类、黄原酸盐、叔铵盐类、仲碘鎓盐类、无机酸类、路易斯酸类、有机酸类、硅酸类、四氟硼酸类、过氧化物、偶氮系化合物、酸式磷酸酯类。

[0089] 聚合催化剂只要能体现聚合固化就没有特别限制。另外, 这些聚合催化剂可以单独使用, 也可以将两种以上混合使用。在这些当中, 优选的具体例子可列举出四正丁基溴化铵、三乙基苄基氯化铵、鲸蜡基二甲基苄基氯化铵、1-正十二烷基氯化吡啶鎓等季铵盐, 四正丁基溴化磷、四苯基溴化磷等季膦盐。在这些当中, 进一步优选的具体例子是三乙基苄基氯化铵和 / 或四正丁基溴化磷。

[0090] 相对于合计 100 质量份的化合物 (a)、(b) 和 (c), 聚合催化剂的添加量为 0.001 ~ 5 质量份、优选为 0.002 ~ 5 质量份、更优选为 0.005 ~ 3 质量份。

[0091] 在本发明的光学材料用聚合性组合物中, 聚合固化时, 为了适用期的延长、聚合放热的分散化等, 可以根据需要添加聚合调节剂。聚合调节剂可以列举出长元素周期表中的第 13 ~ 16 族元素的卤化物。

[0092] 这些聚合调节剂可以单独使用, 也可以将两种以上混合使用。在这些当中, 优选的是硅、锗、锡、铟的卤化物。更优选是硅、锗、锡、铟的氯化物, 进一步优选是具有烷基的锗、锡、铟的氯化物。最优选的具体例子是二丁基二氯化锡、丁基三氯化锡、二辛基二氯化锡、辛

基三氯化锡、二丁基二氯化锆、丁基三氯化锆、二苯基二氯化锆、苯基三氯化锆、三苯基二氯化锑。

[0093] 相对于合计 100 质量份的化合物 (a)、(b) 和 (c)，聚合调节剂的添加量为 0.001 ~ 5 质量份，优选为 0.002 ~ 5 质量份，更优选为 0.005 ~ 3 质量份。

[0094] 在本发明的光学材料用聚合性组合物中，作为任意成分，根据需要添加公知的抗氧化剂、上蓝剂、紫外线吸收剂、除臭剂等各种添加剂，不用说可以进一步提高所得材料的实用性。另外，本发明的光学材料在聚合中容易从模上剥落的情况下，将公知的外部和 / 或内部密合性改善剂涂布在聚合固化所用的玻璃或金属制模上、或者添加到光学材料用聚合性组合物中，而不容易从模上剥落的情况下，将公知的外部 and / 或内部脱模性改善剂涂布在聚合固化所用的玻璃或金属制模上、或者添加到光学材料用聚合性组合物中，对于提高所得光学材料与模的密合性或脱模性是有效的。

[0095] 本发明的光学材料用聚合性组合物可以如下地制备：将上述预先在全部或一部分的化合物 (a) 的存在下、以化合物 (d) 作为预反应催化剂使化合物 (b) 和化合物 (c) 的全部或一部分预反应而获得的含有硫代氨基甲酸酯低聚物的组合物，与预反应中未使用的剩余的化合物 (a)、(b) 和 (c)，以及可与一部分或全部的组成成分反应的化合物、聚合催化剂、聚合调节剂、密合性改善剂或脱模性改善剂、抗氧化剂、上蓝剂、紫外线吸收剂、除臭剂等各种添加剂等全部在同一容器内在搅拌下同时混合；也可以将各原料分阶段混合；也可以将多种成分分别混合后，进一步在同一容器内再混合等。各原料和添加剂等可以按任意顺序混合。

[0096] 混合时，设定温度、混合所需的时间等基本上是将各成分充分混合的条件即可，过度的温度和时间由于容易引起各原料、添加剂间的不优选的反应，此外有可能导致粘度上升使浇铸操作变得困难等的原因而不适宜。

[0097] 混合温度施行在 -50°C ~ 100°C 左右的范围，优选的温度范围是 -30°C ~ 70°C ，进一步优选为 -5°C ~ 50°C 。混合时间为 1 分钟 ~ 12 小时，优选为 5 分钟 ~ 10 小时，最优选为 5 分钟 ~ 6 小时左右。根据需要，可以照射或遮断活性能量射线来混合。另外，此后可以用以下的方法进行脱气处理。

[0098] 在本发明的光学材料用聚合性组合物的制造方法中，通过上述混合制备聚合性组合物后，有时进行脱气处理。在聚合固化前预先将光学材料用聚合性组合物脱气处理从实现聚合固化后获得的光学材料的高度透明性的方面来看是优选的。脱气处理优选在混合时或混合后在减压下进行。

[0099] 在脱气处理条件为 0.1 ~ 15000Pa 的减压下、1 分钟 ~ 24 小时、 0°C ~ 100°C 下进行。减压度优选是 1 ~ 10000Pa，更优选是 1 ~ 5000Pa，可以让减压度在这些范围内变化。脱气时间优选是 5 分钟 ~ 18 小时，更优选为 10 分钟 ~ 12 小时。脱气时的温度优选为 5°C ~ 80°C ，更优选为 10°C ~ 60°C ，可以让温度在这些范围内变化。

[0100] 脱气处理时，通过搅拌、气体的吹入、超声波等产生的振动等来更新光学材料用聚合性组合物的界面从提高脱气效果的方面来看是优选的操作。通过脱气处理所除去的成分主要是硫化氢等的溶解气体、低分子量的硫醇等的低沸点物质等，只要能体现脱气处理的效果就没有特别限制。

[0101] 这样获得的光学材料用聚合性组合物可以在即将聚合固化之前用过滤器等过滤

掉杂质等来提纯。使光学材料用聚合性组合物通过过滤器而将杂质等过滤来提纯从进一步提高本发明的光学材料的品质方面来看是理想的。此处使用的过滤器的孔径是 $0.05 \sim 10 \mu\text{m}$ 左右, 一般使用 $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 的孔径。作为过滤器的材质, 适宜使用 PTFE、PET、PP 等。

[0102] 本发明的光学材料是将上述光学材料用聚合性组合物聚合固化而获得的。聚合固化通常如下进行: 将光学材料用聚合性组合物注入到玻璃或金属制模中, 然后使用电炉加热、或者使用活性能量射线产生装置等照射紫外线等活性能量射线。

[0103] 用于注入光学材料用聚合性组合物的玻璃或金属制模通常使用在相向的 2 个模的外周部卷绕涂布了粘合材料的粘合带而成的模、或者装备了树脂制垫片的模。作为胶带的粘合材料, 有聚硅氧烷系、丙烯酸系、环氧系、橡胶系等, 根据粘合材料的材质, 存在发生气泡的混入、液体漏出、粘合材料的残留、光学树脂的白浊以及脱模性变差等的问题, 丙烯酸系和聚硅氧烷系粘合材料是优选的, 聚硅氧烷系粘合材料是更优选的。

[0104] 通过使用电炉加热或使用活性能量射线产生装置等照射紫外线等活性能量射线等进行的聚合的时间是 $0.1 \sim 100$ 小时, 通常为 $1 \sim 48$ 小时; 聚合温度是 $-10^\circ\text{C} \sim 160^\circ\text{C}$, 通常为 $-10^\circ\text{C} \sim 140^\circ\text{C}$ 。聚合可以采用在规定的聚合温度下保持规定时间、 $0.1^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C} / \text{h}$ 的升温、 $0.1^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C} / \text{h}$ 的降温以及它们的组合来进行。

[0105] 另外, 聚合结束后, 将材料在 $50^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ 的温度下进行 5 分钟 \sim 5 小时左右退火处理是用于除去光学材料的变形的优选处理。此外, 可以根据需要进行赋予染色、硬涂层、防反射、防雾性、防污性、耐冲击性等的表面处理。

[0106] 实施例

[0107] 以下通过实施例来具体地说明本发明, 但本发明不限于这些实施例。其中, 聚合获得的光学材料的分析用以下方法进行。

[0108] [化合物 (b) 的异氰酸酯的消耗量]

[0109] 使用 FT-IR (日本分光株式会社制, FT/IR-4200), 测定预反应液的光谱 ($\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动的吸光度) / (CH_2 伸缩振动的吸光度) 的强度比, 以预反应开始时的 ($\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动的吸光度) / (CH_2 伸缩振动的吸光度) 的强度比为基准, 按照 ((预反应开始时的光谱强度比) - (预反应液的光谱强度比)) / (预反应开始时的光谱强度比) $\times 100\%$ 来算出异氰酸酯基的余量。

[0110] [预反应液的粘度]

[0111] 使用 B 型粘度计, 测定预反应液在 20°C 下的粘度。

[0112] [光学材料的耐热性测定]

[0113] 将样品切成厚度 3mm , 用 $0.5\text{mm} \phi$ 的针施加 10g 的负载, 自 30°C 起以 $10^\circ\text{C} / \text{分钟}$ 升温, 进行 TMA 测定 (Seiko Instruments Inc. 制, TMA/SS6100), 测定软化点并作为耐热性的指标。

[0114] [光学材料的色调 (YI)]

[0115] 使用分光色度计 JS555 (COLOR TECHNO SYSTEM CORPORATION 制), 测定塑料透镜的 YI。制作厚度 2.5mm 、 $\phi 60\text{mm}$ 的塑料透镜的圆形平板之后进行测定。

[0116] [光学材料的白浊发生率]

[0117] 在暗室中高压汞灯下, 目视观察 100 块厚度 10.0mm 、 $\phi 83\text{mm}$ 的塑料透镜的圆形平

板,确认有浑浊的透镜判定为有白浊,算出白浊发生率。

[0118] [光学材料的热稳定性]

[0119] 热稳定性的评价通过测定初始、加热后的白浊率(%)、色调(YI)和耐热性(TMA测定得到的软化点)来进行。加热方法设定为150℃下10小时。

[0120] [光学材料的折射率、阿贝数]

[0121] 光学材料的折射率、阿贝数使用数字精密折射率仪(株式会社岛津制作所制,KPR-200),测定25℃下的e射线的折射率、d射线的阿贝数。

[0122] [实施例1]

[0123] 将75.0质量份作为化合物(a)的双(β-环硫丙基)硫醚、11.3质量份作为化合物(b)的四甲基间苯二甲基二异氰酸酯、13.7质量份作为化合物(c)的间苯二甲基二硫醇、0.025质量份作为化合物(d)的甲基丙烯酸五甲基哌啶基酯混合,在20℃下进行16小时硫代氨基甲酸酯化预反应,通过FT-IR确认化合物(b)的异氰酸酯基的消耗量为80%。另外,通过FT-IR确认环硫基的消耗量低于1%。另外,预反应液在20℃下的粘度为50cP。在该预反应液中混合0.025质量份作为聚合催化剂的四丁基溴化磷、0.01质量份作为聚合调节剂的二丁基二氯化锡、1.0质量份作为紫外线吸收剂的2-(2-羟基-5-叔辛基苯基)苯并三唑,制成均一的聚合性组合物。对所得聚合性组合物进行脱气处理,用0.5μm的PTFE制膜滤器过滤。接着,将该组合物注入到使用相向的2个83mmφ的玻璃模具、外周部被涂布了聚硅氧烷系粘合材料的粘合带卷绕而成的模中,使用烘箱在30℃下10小时、花费10小时从30℃升温至100℃、最后在100℃下1小时,使组合物聚合固化。固化物放冷至室温,从模具脱模之后,在110℃下退火1小时。所得树脂的YI为1.8、耐热性为80℃、白浊发生率为0%。进而在150℃下进行10小时加热,实施热稳定性评价,结果加热后的YI为3.9、耐热性为80℃、白浊发生率为1%。评价结果示于表1。

[0124] 所得固化物不仅具有优异的光学特性、物理物性,而且表面状态和色调是良好的,耐热性、光学畸变、透明性也是良好的。

[0125] [实施例2]

[0126] 将80.0质量份作为化合物(a)的双(β-环硫丙基)硫醚、8.4质量份作为化合物(b)的四甲基间苯二甲基二异氰酸酯、11.6质量份作为化合物(c)的间苯二甲基二硫醇、0.025质量份作为化合物(d)的甲基丙烯酸五甲基哌啶基酯、1.0质量份作为紫外线吸收剂的2-(2-羟基-5-叔辛基苯基)苯并三唑混合,在25℃下进行10小时硫代氨基甲酸酯化预反应,通过FT-IR确认化合物(b)的异氰酸酯基的消耗量为76%。另外,通过FT-IR确认环硫基的消耗量低于1%。另外,预反应液在20℃下的粘度为45cP。在该预反应液中混合0.020质量份作为聚合催化剂的四丁基溴化磷,制成均一的聚合性组合物。对所得聚合性组合物进行脱气处理,用0.5μm的PTFE制膜滤器过滤。接着,将该组合物注入到使用相向的2个83mmφ的玻璃模具、用树脂制垫片组建而成的模中,使用烘箱在30℃下10小时、花费10小时从30℃升温至100℃、最后在100℃下1小时,使组合物聚合固化。固化物放冷至室温,从模具脱模之后,在110℃下退火1小时。所得树脂的YI为2.0、耐热性为83℃、白浊发生率为0%。进而在150℃下进行10小时加热,实施热稳定性评价,结果加热后的YI为4.2、耐热性为82℃、白浊发生率为2%。评价结果示于表1。

[0127] 所得固化物不仅具有优异的光学特性、物理物性,而且表面状态和色调是良好的,

耐热性、光学畸变、透明性也是良好的。

[0128] [实施例 3]

[0129] 将 50.0 质量份作为化合物 (a) 的双 (β-环硫丙基) 硫醚、28.3 质量份作为化合物 (b) 的四甲基间苯二甲基二异氰酸酯、21.7 质量份作为化合物 (c) 的间苯二甲基二硫醇、0.050 质量份作为化合物 (d) 的甲基丙烯酸五甲基哌啶基酯、1.0 质量份作为紫外线吸收剂的 2-(2-羟基-5-叔辛基苯基) 苯并三唑混合, 在 30℃ 下进行 6 小时硫代氨基甲酸酯化预反应, 通过 FT-IR 确认化合物 (b) 的异氰酸酯基的消耗量为 70%。另外, 通过 FT-IR 确认环硫基的消耗量低于 1%。另外, 预反应液在 20℃ 下的粘度为 80cP。在该预反应液中混合 0.025 质量份作为聚合催化剂的四丁基溴化磷、0.02 质量份作为聚合调节剂的二丁基二氯化锡, 制成均一的聚合性组合物。对所得聚合性组合物进行脱气处理, 用 1.0 μm 的 PTFE 制膜滤器过滤。接着, 将该组合物注入到使用相向的 2 个 83mm φ 的玻璃模具、外周部被涂布了聚硅氧烷系粘合材料的粘合带卷绕而成的模中, 使用烘箱在 30℃ 下 10 小时、花费 10 小时从 30℃ 升温至 100℃、最后在 100℃ 下 1 小时, 使组合物聚合固化。固化物放冷至室温, 从模具脱模之后, 在 110℃ 下退火 1 小时。所得树脂的 YI 为 3.6、耐热性为 67℃、白浊发生率为 1%。进而在 150℃ 下进行 10 小时加热, 实施热稳定性评价, 结果加热后的 YI 为 5.9、耐热性为 67℃、白浊发生率为 3%。评价结果示于表 1。

[0130] 所得固化物不仅具有优异的光学特性、物理物性, 而且表面状态和色调是良好的, 耐热性、光学畸变、透明性也是良好的。

[0131] [实施例 4]

[0132] 将 8.4 质量份作为化合物 (b) 的四甲基间苯二甲基二异氰酸酯、11.6 质量份作为化合物 (c) 的间苯二甲基二硫醇、0.025 质量份作为化合物 (d) 的甲基丙烯酸五甲基哌啶基酯混合, 在 30℃ 下进行 1 小时硫代氨基甲酸酯化预反应, 通过 FT-IR 确认化合物 (b) 的异氰酸酯基的消耗量为 70%。另外, 预反应液在 20℃ 下的粘度为 2800cP。在该预反应液中混合 80.0 质量份作为化合物 (a) 的双 (β-环硫丙基) 硫醚、0.025 质量份作为聚合催化剂的四丁基溴化磷、0.02 质量份作为聚合调节剂的二丁基二氯化锡、1.0 质量份作为紫外线吸收剂的 2-(2-羟基-5-叔辛基苯基) 苯并三唑, 制成均一的聚合性组合物。所得聚合性组合物在 20℃ 下的粘度为 50cP。对所得聚合性组合物进行脱气处理, 用 1.0 μm 的 PTFE 制膜滤器过滤。接着, 将该组合物注入到使用相向的 2 个 83mm φ 的玻璃模具、外周部被涂布了聚硅氧烷系粘合材料的粘合带卷绕而成的模中, 使用烘箱在 30℃ 下 10 小时、花费 10 小时从 30℃ 升温至 100℃、最后在 100℃ 下 1 小时, 使组合物聚合固化。固化物放冷至室温, 从模具脱模之后, 在 110℃ 下退火 1 小时。所得树脂的 YI 为 1.8、耐热性为 80℃、白浊发生率为 2%。进而在 150℃ 下进行 10 小时加热, 实施热稳定性评价, 结果加热后的 YI 为 3.8、耐热性为 80℃、白浊发生率为 3%。评价结果示于表 1。

[0133] 所得固化物不仅具有优异的光学特性、物理物性, 而且表面状态和色调是良好的, 耐热性、光学畸变、透明性也是良好的。

[0134] [实施例 5 ~ 22]

[0135] 按表 1 所示的组成进行与实施例 1 ~ 4 同样的操作。所得固化物不仅具有优异的光学特性、物理物性, 而且表面状态和色调是良好的, 耐热性、光学畸变、透明性也是良好的。结果示于表 1。

[0136] [比较例 1]

[0137] 将 75.0 质量份作为化合物 (a) 的双 (β -环硫丙基) 硫醚、11.3 质量份作为化合物 (b) 的四甲基间苯二甲基二异氰酸酯、13.7 质量份作为化合物 (c) 的间苯二甲基二硫醇在 20℃ 下混合, 不进行预反应。通过 FT-IR 确认化合物 (b) 的异氰酸酯基的消耗量、环硫基的消耗量均低于 1%。组成液在 20℃ 下的粘度为 10cP。在该组成液中混合 0.025 质量份作为聚合催化剂的四丁基溴化磷、0.01 质量份作为聚合调节剂的二丁基二氯化锡、1.0 质量份作为紫外线吸收剂的 2-(2-羟基-5-叔辛基苯基) 苯并三唑, 制成均一的聚合性组合物。对所得聚合性组合物进行脱气处理, 用 0.5 μm 的 PTFE 制膜滤器过滤。接着, 将该组合物注入到使用相向的 2 个 83mm ϕ 的玻璃模具、外周部被涂布了聚硅氧烷系粘合材料的粘合带卷绕而成的模中, 使用烘箱在 30℃ 下 10 小时、花费 10 小时从 30℃ 升温至 100℃、最后在 100℃ 下 1 小时, 使组合物聚合固化。固化物放冷至室温, 从模具脱模之后, 在 110℃ 下退火 1 小时。所得树脂的 YI 为 1.9、耐热性为 80℃、白浊发生率为 95%, 并且看到光学畸变。进而在 150℃ 下进行 10 小时加热, 实施热稳定性评价, 结果加热后的 YI 为 10.2、耐热性为 77℃、白浊发生率为 100%。评价结果示于表 1。

[0138] [比较例 2]

[0139] 将 75.0 质量份作为化合物 (a) 的双 (β -环硫丙基) 硫醚、11.3 质量份作为化合物 (b) 的四甲基间苯二甲基二异氰酸酯、13.7 质量份作为化合物 (c) 的间苯二甲基二硫醇、0.1 质量份作为预反应催化剂的二丁基二氯化锡混合, 在 50℃ 下进行 24 小时硫代氨基甲酸酯化预反应, 通过 FT-IR 确认化合物 (b) 的异氰酸酯基的消耗量为 52%。另外, 通过 FT-IR 确认环硫基的消耗量低于 1%。另外, 预反应液在 20℃ 下的粘度为 35cP。在该预反应液中混合 0.5 质量份作为聚合催化剂的四丁基溴化磷、1.0 质量份作为紫外线吸收剂的 2-(2-羟基-5-叔辛基苯基) 苯并三唑, 制成均一的聚合性组合物。对所得聚合性组合物进行脱气处理, 用 0.5 μm 的 PTFE 制膜滤器过滤。接着, 将该组合物注入到使用相向的 2 个 83mm ϕ 的玻璃模具、外周部被涂布了聚硅氧烷系粘合材料的粘合带卷绕而成的模中, 使用烘箱在 30℃ 下 10 小时、花费 10 小时从 30℃ 升温至 100℃、最后在 100℃ 下 1 小时, 使组合物聚合固化。固化物放冷至室温, 从模具脱模之后, 在 110℃ 下退火 1 小时。所得树脂的 YI 为 1.9、耐热性为 80℃、白浊发生率为 87%, 并且看到光学畸变。进而在 150℃ 下进行 10 小时加热, 实施热稳定性评价, 结果加热后的 YI 为 9.1、耐热性为 78℃、白浊发生率为 93%。评价结果示于表 1。

[0140] [比较例 3]

[0141] 将 75.0 质量份作为化合物 (a) 的双 (β -环硫丙基) 硫醚、11.3 质量份作为化合物 (b) 的四甲基间苯二甲基二异氰酸酯、13.7 质量份作为化合物 (c) 的间苯二甲基二硫醇、0.025 质量份作为预反应催化剂的四丁基溴化磷混合, 在 20℃ 下进行 3 小时硫代氨基甲酸酯化预反应, 通过 FT-IR 确认化合物 (b) 的异氰酸酯基的消耗量为 100%。另外, 通过 FT-IR 确认环硫基的消耗量为 25%。另外, 预反应液在 20℃ 下的粘度为 5200cP。在该预反应液中混合 0.01 质量份作为聚合调节剂的二丁基二氯化锡、1.0 质量份作为紫外线吸收剂的 2-(2-羟基-5-叔辛基苯基) 苯并三唑, 制成均一的聚合性组合物。对所得聚合性组合物进行脱气处理, 用 1.0 μm 的 PTFE 制膜滤器过滤。接着, 将该组合物注入到使用相向的 2 个 83mm ϕ 的玻璃模具、外周部被涂布了聚硅氧烷系粘合材料的粘合带卷绕而成的模中, 使

用烘箱在 30℃ 下 10 小时、花费 10 小时从 30℃ 升温至 100℃、最后在 100℃ 下 1 小时，使组合物聚合固化。固化物放冷至室温，从模具脱模之后，在 110℃ 下退火 1 小时。所得树脂的 YI 为 2.0、耐热性为 80℃、白浊发生率为 12%，并且看到光学畸变。进而在 150℃ 下进行 10 小时加热，实施热稳定性评价，结果加热后的 YI 为 10.2、耐热性为 78℃、白浊发生率为 19%。评价结果示于表 1。

[0142] [比较例 4]

[0143] 将 80.0 质量份作为化合物 (a) 的双 (β-环硫丙基) 硫醚、9.4 质量份作为化合物 (b) 的四甲基间苯二甲基二异氰酸酯、10.6 质量份作为化合物 (c) 的双 (2-巯基乙基) 硫醚、0.030 质量份作为预反应催化剂的 N,N-二甲基-2-氨基乙醇混合，在 20℃ 下进行 2 小时硫代氨基甲酸酯化预反应，通过 FT-IR 确认化合物 (b) 的异氰酸酯基的消耗量为 90%。另外，通过 FT-IR 确认环硫基的消耗量为 34%。另外，预反应液在 20℃ 下的粘度为 13500cP。虽然在该预反应液中混合 0.010 质量份作为聚合催化剂的四丁基溴化磷、0.05 质量份作为聚合调节剂的二丁基二氯化锡、1.0 质量份作为紫外线吸收剂的 2-(2-羟基-5-叔辛基苯基) 苯并三唑，但没有制成均一的聚合性组合物，难以过滤且无法注入模中。评价结果示于表 1。

[0144] [比较例 5]

[0145] 将 80.0 质量份作为化合物 (a) 的双 (β-环硫丙基) 硫醚、9.4 质量份作为化合物 (b) 的四甲基间苯二甲基二异氰酸酯、10.6 质量份作为化合物 (c) 的双 (2-巯基乙基) 硫醚、0.030 质量份作为预反应催化剂的 1,2,2,6,6-五甲基哌啶混合，在 20℃ 下进行 4 小时硫代氨基甲酸酯化预反应，通过 FT-IR 确认化合物 (b) 的异氰酸酯基的消耗量为 90%。另外，通过 FT-IR 确认环硫基的消耗量为 29%。另外，预反应液在 20℃ 下的粘度为 11500cP。虽然在该预反应液中混合 0.010 质量份作为聚合催化剂的四丁基溴化磷、0.05 质量份作为聚合调节剂的二丁基二氯化锡、1.0 质量份作为紫外线吸收剂的 2-(2-羟基-5-叔辛基苯基) 苯并三唑，但没有制成均一的聚合性组合物，难以过滤且无法注入模中。评价结果示于表 1。

[0146] [表 1]

[0147]

表1

实施例	预聚合组成 (质量份)			NCO 基团反应率 粘度(20°C) (%) cP	在预聚合后添加的化合物(质量份)		固化物		固化物加热后						
	化合物(a)	化合物(b)	化合物(c)		化合物(d)	化合物(e)	化合物(f)	白浊率 (%)	耐热性 (°C)	YI	白浊率 (%)	耐热性 (°C)	YI		
实施例1	a-1(75.0)	b-1(11.3)	c-1(13.7)	d-1(0.025)	80	50	TPPB-B(0.025) DBTDC(0.01)	0	80	1.8	1.69	33	1	80	3.9
实施例2	a-1(80.0)	b-1(8.4)	c-1(11.6)	d-1(0.025)	76	45	TPPB-B(0.020)	0	83	2.0	1.69	34	2	82	4.2
实施例3	a-1(50.0)	b-1(28.3)	c-1(21.7)	d-1(0.050)	70	80	TPPB-B(0.025) DBTDC(0.02)	1	67	3.6	1.66	32	3	67	5.9
实施例4	a-1(20.0)	b-1(11.3)	c-1(13.7)	d-1(0.025)	70	2800	TPPB-B(0.025) DBTDC(0.02)	2	80	1.8	1.69	33	3	80	3.8
实施例5	a-1(20.0)	b-1(11.3)	c-1(13.7)	d-1(0.025)	80	250	TPPB-B(0.025) DBTDC(0.01)	0	80	1.8	1.69	33	1	79	3.8
实施例6	a-1(75.0)	b-1(11.3)	c-1(13.7)	d-1(0.5)	80	50	TPPB-B(0.025) DBTDC(0.01)	0	80	1.8	1.69	33	1	80	3.2
实施例7	a-1(75.0)	b-1(11.3)	c-1(13.7)	d-2(0.025)	80	50	TPPB-B(0.025) DBTDC(0.01)	0	80	1.8	1.69	33	1	80	4.0
实施例8	a-1(75.0)	b-1(11.3)	c-1(13.7)	d-3(0.030)	80	50	TPPB-B(0.025) DBTDC(0.01)	0	80	1.8	1.69	33	0	80	3.7
实施例9	a-1(80.0)	b-1(8.4)	c-1(11.6)	d-1(0.025)	100	115	TPPB-B(0.020)	0	83	2.0	1.69	34	0	82	4.1
实施例10	a-1(70.0)	b-1(9.4)	c-2(10.6)	d-1(3.5)	70	45	TPPB-B(0.025) DBTDC(0.30)	4	79	2.2	1.69	35	5	78	3.3
实施例11	a-1(70.0)	b-1(4.0)	c-2(5.0)	d-1(0.025)	70	40	TPPB-B(0.025) DBTDC(0.30)	1	83	3.3	1.70	35	2	82	5.7
实施例12	a-1(60.0)	b-1(4.0)	c-2(5.0)	d-1(0.025)	100	40	TPPB-B(0.025)	0	83	3.3	1.70	35	1	83	5.6
实施例13	a-1(65.0)	b-1(18.0)	c-2(17.0)	d-1(0.025)	82	55	TPPB-B(0.035)	0	70	1.5	1.67	35	0	70	3.7
实施例14	a-1(50.0)	b-1(29.5)	c-2(20.5)	d-1(1.2)	92	250	TPPB-B(0.025) DBTDC(0.05)	3	65	3.5	1.66	34	4	64	4.9
实施例15	a-1(80.0)	b-2(9.0)	c-2(11.0)	d-1(0.025)	72	40	TPPB-B(0.025) DBTDC(0.01)	1	74	2.8	1.69	34	1	73	5.2
实施例16	a-1(80.0)	b-2(7.9)	c-1(12.1)	d-1(0.025)	80	55	TEBA-C(0.020) DBTDC(0.01)	0	76	2.3	1.70	33	2	76	4.4
实施例17	a-1(80.0)	b-2(7.1)	c-3(12.3)	d-1(0.025)	78	60	TPPB-B(0.025) DBTDC(0.01)	1	78	3.0	1.70	35	2	78	5.9
实施例18	a-1(80.0)	b-1(7.7)	c-4(12.3)	d-1(0.025)	55	220	TPPB-B(0.025) DBTDC(0.01)	6	76	1.7	1.69	35	6	76	3.8
实施例19	a-1(85.0)	b-3(7.1)	c-2(7.8)	d-1(0.025)	73	60	TPPB-B(0.025) DBTDC(0.01)	1	78	3.7	1.69	36	2	79	5.9
实施例20	a-1(85.0)	b-4(5.9)	c-1(9.1)	d-1(0.025)	74	60	TPPB-B(0.025) DBTDC(0.01)	1	78	3.1	1.70	34	1	78	5.4
实施例21	a-2(75.0)	b-1(11.3)	c-1(13.7)	d-1(0.030)	78	50	TPPB-B(0.025) DBTDC(0.01)	2	78	2.0	1.71	33	3	77	4.1
实施例22	a-2(80.0)	b-2(9.0)	c-2(11.0)	d-1(0.025)	70	40	TPPB-B(0.025) DBTDC(0.01)	2	71	3.0	1.71	34	3	70	5.3

[0148] [表 2]

[0149]

表1 (续)

比较例	预聚物组成 (质量份)		NCO基团反应率(20°C) (%)	cP	在预聚合后添加的化合物(质量份)		YI	耐热性 (°C)	折射率	阿贝数	固化物			
	化合物(a)	化合物(b)			化合物(c)	化合物(d)					化合物(e)	其他	白浊率 (%)	耐热性 (°C)
比较例1	a-1(75.0)	b-1(11.3)	c-1(13.7)	10		TBPB-B(0.025) DBTDC(0.01)	1.9	80	1.69	33	95	100	77	10.2
比较例2	a-1(75.0)	b-1(11.3)	c-1(13.7)	35	DBTDC(0.10)	TBPB-B(0.50)	1.9	80	1.69	33	87	93	78	9.1
比较例3	a-1(75.0)	b-1(11.3)	c-1(13.7)	5200	TBPB-B(0.025)	DBTDC(0.01)	2.0	80	1.69	33	12	19	78	10.2
比较例4	a-1(80.0)	b-1(9.4)	c-2(10.6)	13500	DMAE(0.03)	TBPB-B(0.01) DBTDC(0.05)	无法注入模中	无法注入模中			无法注入模中			
比较例5	a-1(80.0)	b-1(9.4)	c-2(10.6)	11500	PMP(0.03)	TBPB-B(0.01) DBTDC(0.05)	无法注入模中	无法注入模中			无法注入模中			

- a-1 = 双(β-环硫丙基)硫醚
- a-2 = 双(β-环硫丙基)二硫醚
- b-1 = 四甲基间苯二甲基二异氰酸酯
- b-2 = 间苯二甲基二异氰酸酯
- b-3 = 异佛尔酮二异氰酸酯
- b-4 = 1,3-双异氰酸根合甲基环己烷
- c-1 = 间苯二甲基二硫醇
- c-2 = 双(2-硫基乙基)硫醚
- c-3 = 2,5-双(硫基)-1,4-二噻烷
- c-4 = 1,8-二硫基-4-(硫基)-3,6-二硫杂辛烷
- d-1 = 甲基丙烯酸-1,2,2,6,6-五甲基哌啶基酯
- d-2 = 丙烯酸-1,2,2,6,6-五甲基哌啶基酯
- d-3 = 4-乙氧基苯甲酸-1,2,2,6,6-五甲基哌啶基酯

- TBPB-B = 四丁基溴化磷
- TEBA-C = 三乙基辛基氯化铵
- DBTDC = 二丁基二氯化锡
- DMAE = N,N'-二甲基-2-氨基乙醇
- PMP = 1,2,2,6,6-五甲基哌啶

[0150] 从以上结果可以看出,使用将化合物 (d) 用作预反应应用催化剂优先进行硫代氨基甲酸酯化反应而基本上不进行环硫化合物的聚合反应的、含有硫代氨基甲酸酯低聚物的光

学材料用聚合性组合物,进行聚合固化,从而不仅可以显著抑制所得光学材料的变形、白浊以及黄变性,而且可以抑制粘合剂从胶带溶出。