



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95115109.6

[45]授权公告日 1998年4月8日

[11] 授权公告号 CN 1037971C

[22]申请日 89.2.15 [24]颁证日 97.6.14

[21]申请号 95115109.6

分案原申请号 89100865.9

[30]优先权

[32]88.2.16 [33]JP[31]31788/88

[32]88.2.22 [33]JP[31]37514/88

[73]专利权人 三井东压化学株式会社

地址 日本东京

[72]发明人 永田辉幸 冈崎光树 梶本延之

三浦彻 金村芳信 釜川胜好

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 谭明胜

[56]参考文献

US4094843 1978. 6.13 C08J3/00

US4342863 1982. 3. 3 C08G75/00

US4605712 1986. 8.12 C08F283/00

US4689387 1987. 8.25 C08G18/38

审查员 0000

权利要求书 1 页 说明书 17 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 以聚氨酯为基础的制透镜用树脂的制造方法

[57]摘要

披露了以聚氨酯为基础的制透镜用树脂，是由一种或多种含硫多异氰酸酯化合物与一种或多种含硫多元醇进行反应而制成，以及含有这些树脂的以聚氨酯为基础的透镜。还披露一种制备以聚氨酯为基础的透镜的制造方法，包括在浇铸聚合反应之前，将内脱模剂加至上述多异氰酸酯和多元醇的混合物中。

权 利 要 求 书

1. 一种以聚氨酯为基础的树脂的制备方法，包括将一种或多种含硫多异氰酸酯化合物与一种或多种含硫多元醇化合物进行反应而成，所述多异氰酸酯化合物对多元醇化合物的比率是每摩尔羟基 0.5—3.0 摩尔异氰酸酯官能团，该反应在室温至 150 °C 温度下反应 0.5 至 72 小时。

2. 权利要求1 的方法，其中的含硫多异氰酸酯化合物是选自：含硫脂族多异氰酸酯化合物，含有硫化物键接的芳族多异氰酸酯化合物，含有二硫化物键接的芳族多异氰酸酯化合物，含有砷键接的芳族多异氰酸酯化合物，含有磺酸酯键接的芳族多异氰酸酯化合物，含有氨基磺酰键接的芳族多异氰酸酯化合物以及含硫杂环化合物。

3. 权利要求1 的方法，其中的含硫多元醇化合物是选自：具有二苯基硫化物骨架的脂族多元醇化合物，含硫化物键接的脂族多元醇化合物，含有二硫化物键接的脂族多元醇化合物以及含有苯酚羟基和硫的多元醇化合物。

以聚氨酯为基础的制透镜用树脂的制造方法

本发明涉及一种以聚氨酯为基础的制透镜用树脂，以聚氨酯为基础的透镜和制造这种透镜的方法。近年来，塑料透镜已普遍应用于光学元件，如眼镜和照相机的透镜。塑料透镜与无机物透镜相比，它的重量轻，更不易碎，并且容易染色。

目前广泛应用于此种透镜的树脂之一例如二乙二醇双烯丙基碳酸酯的自由基聚合产物(后文简称为DAC)。这种树脂具极优抗冲击性，重量轻，具有优良染料亲和性以及机加工性能，包括切削及抛光性能。

然而，由此种树脂所制的透镜比无机物透镜的折射率低($n_D=1.50$)，后者的 $n_D=1.52$ 。为了得到与玻璃透镜等效的光学性质，就必须增大透镜的中心厚度、周边厚度和曲率，结果使得整个透镜太厚而不合要求。因此，急需提供具更高折射率的树脂。

其他能提供高折射率塑料透镜的树脂还有以聚氨酯为基础的树脂，这是通过异氰酸酯化合物与羟基化合物如二乙二醇反应而得(披露于 Japanese Patent Laid-Open 136601/1982, USP 4443588)，以及与含卤素的羟基化合物如四溴代双酚-A反应而得(Japanese Patent Laid-Open 164615/1983)，以及与含硫的羟基化合物反应而得(Japanese Patent Laid-Open 194401/1985 和 217229/1985, USP 4680369, 4780522)，还有与多硫醇化合物反应而得(Japanese Patent Laid-Open 199016/1985 和 267316/1987, USP 4689387)。

但是，由这些树脂所制的透镜的折射率虽然比用DAC所制的高一些，

但仍然不符理想。此外，由于在制备这些树脂时为提高折射率而使分子中含多个卤素原子或芳族环，使得这样制得的透镜的折射率色散系数较大，耐气候性不佳并且比重大。

在模制以聚氨酯为基础的透镜时，由于聚氨酯化合物与模具间有良好粘附性，通常使已聚合的透镜难于从模中脱出。为改进脱模性质，本发明者以前曾提出过使用外脱模剂的方法(Japanese Patent Laid-Open 267316/1987)，还有应用聚烯烃树脂模具的方法(Japanese Patent Laid-Open 236818/1987)。

但是，以上的方法对于改进以聚氨酯为基础的透镜在浇铸聚合中的脱模性质仍然未合要求。

当使用外脱模剂时，用于处理模具内表面的药剂有一部分渗移至已聚合透镜的表面和内部，产生透镜表面不均匀和浑浊等问题。当模具多次重复使用时，每一个模制周期都需要用脱模剂处理。这样处理使透镜生产的生产率下降，在工业生产中是极不经济的。

当使用聚烯烃模具时，该树脂模在高温会变形，造成模制透镜的外形严重不规则。所以已发现树脂模具不能应用于要求模制表面具很高精确度的场合。

应用内脱模剂以改进模制物件脱模性质的一个实例，就是在DAC 中加入磷酸丁酯。但这种内脱模剂对于模制件的外观有不良影响〔S.Mima, "Polymer Digest ,3,39(1984)" 〕，因此尚未有效使用。

本发明借助于提供一种比先有技术具改进性质的以聚氨酯为基础的树脂，并提供生产该树脂的方法，从而克服了先有技术中的问题和缺点，并且提供具有优于先有技术透镜的性质并含有该树脂的一种透镜，并提供生产该透镜的一种方法。

本发明的目的是提供一种无色透明的以聚氨酯为基础的树脂，该树脂具有高折射率和低的折射率色散系数，并适用于生产重量轻、优等耐

气候性和抗冲击性的透镜。

本发明的目的还包括提供一种以聚氨酯为基础的透镜，该透镜具有高度精确的表面外形和极优光学性质，以及提供生产该透镜的方法，该方法中不包括对制透镜所用的模具内表面进行专门的脱模处理。

本发明的其他目的和优点将部分地在后述说明中提出，部分可从本说明书中了解到，或从本发明的实施中了解到。本发明的目的和优点将通过这些方式和组合，特别是通过所附权利要求书的内容而实现和达到。

为达到这些目的并如本文详细描述和实施的本发明的目的，本发明包括一种用于制造透镜的以聚氨酯为基础的树脂的生产方法，该方法包括将一种或多种含硫多异氰酸酯化合物与一种或多种含硫多元醇化合物进行反应，以及含有该种树脂的透镜。

本发明还提供一种以聚氨酯为基础的透镜的生产方法，该法包括将一种内脱模剂加入到一种或多种含硫多异氰酸酯化合物与一种或多种含硫多元醇化合物的混合物中，然后将此混合物进行浇铸聚合以制成一种透镜，并提供一种由此方法生产的透镜。

本发明的以聚氨酯为基础的树脂是无色透明，具有高折射率和低的折射率色散系数，特别适用于生产透镜。

本发明的以聚氨酯为基础的透镜具优等耐气候性，重量轻并具有优等抗冲击性。这种透镜具优等光学性质，表面外形非常精确。

下面详述本发明的优选实施方案。

在本发明的方法中用作为含硫多异氰酸酯的化合物例如有：含硫脂族多异氰酸酯，如二异氰酸硫代二乙酯，二异氰酸硫代二丙酯，二异氰酸硫代二己酯，二甲砜二异氰酸酯，二异氰酸二硫代二甲酯，二异氰酸二硫代二乙酯，二异氰酸二硫代二丙酯；含硫化物键接的芳族多异氰酸酯，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

甲基苯基) 硫化物, 3,3'-二异氰酸-4,4'-甲氧基苯基硫代乙二醇酯; 含二硫化物键接的芳族多异氰酸酯, 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, 4,4'-二甲氧基二苯基二硫化物-3,3'-二异氰酸酯; 含砷键接的芳族多异氰酸酯, 如二苯砷-4,4'-二异氰酸酯, 二苯砷-3,3'-二异氰酸酯, 联苯胺砷-4,4'-二异氰酸酯, 二苯基甲砷-4,4'-二异氰酸酯, 4-甲基二苯砷-2,4'-二异氰酸酯, 4,4'-二甲氧基二苯砷-3,3'-二异氰酸酯, 3,3'-二甲氧基-4,4'-二异氰酸根合二苯基砷, 4,4'-二甲基二苯基砷-3,3'-二异氰酸酯, 4,4'-二叔丁基二苯砷-3,3'-二异氰酸酯, 4,4'-甲氧基苯基-1,2-亚乙基二砷-3,3'-二异氰酸酯, 4,4'-二氯代二苯砷-3,3'-二异氰酸酯; 含有磺酸酯键接的芳族多异氰酸酯, 如4-甲基-3-异氰酸根合苯基磺酰-4'-异氰酸根合苯酚酯, 4-甲氧基-3-异氰酸根合苯基磺酰-4'-异氰酸根合苯酚酯; 含有氮磺酰键接的芳族多异氰酸酯, 如4-甲基-3-异氰酸根合苯基-N-磺酰苯胺-3'-甲基-4'-异氰酸酯, 二苯磺酰-1,2-亚乙基二胺-4,4'-二异氰酸酯, 4,4'-甲氧基苯磺酰-1,2-亚乙基二胺-3,3'-二异氰酸酯, 4-甲基-3-异氰酸根合苯基-N-磺酰苯胺-4-甲基-3'-异氰酸酯; 含硫杂环化合物, 如2,5-二异氰酸噻吩酯, 2,5-二异氰酸-1,4-二噻烷酯。

适用于本发明的上述异氰酸酯的衍生物例如包括: 卤化的化合物如氯化异氰酸酯和溴化异氰酸酯, 缩二脲反应产物, 与三羟甲基丙烷的加成产物, 二聚产物和三聚产物。

优选的多异氰酸酯化合物应为液体, 并且在室温的蒸汽压很低。含硫的脂族多异氰酸酯的优点是它们受热和光作用不易变黄。这些多异氰酸酯化合物可以单独使用, 或者组合使用。

适用于本发明方法的多元醇化合物例如包括具有二苯基硫化物骨架的脂族多元醇，例如双〔4-(羟乙氧基)苯基〕硫化物，双〔4-(2-羟丙氧基)苯基〕硫化物，双〔4-(2,3-二羟丙氧基)苯基〕硫化物，双〔4-(4-羟基环己氧基)苯基〕硫化物，双〔2-甲基-4-(羟乙氧基)-6-丁基苯基〕硫化物，上述多元醇的环氧乙烷和/或环氧丙烷加合物，加合量以每摩尔该多元醇的羟基计平均不超过3摩尔，含有硫化物键接的脂族多元醇，例如双(2-羟乙基)硫化物，1,2-双〔2-羟乙基巯基〕乙烷，1,4-二噻烷-2,5-二醇，双(2,3-二羟丙基)硫化物，四(4-羟基-2-硫杂丁基)甲烷，1,3-双(2-羟乙基硫代乙基)环己烷；含有二硫化物键接的脂族多元醇，如双(2-羟乙基)二硫化物和双(2,3-二羟丙基)二硫化物；含有酚羟基和硫的多元醇，例如双(4-羟苯基)砜(商标名为双酚S)，四溴代双酚S，四甲基双酚S，4,4'-硫代双(6-叔丁基-3-甲基苯酚)。

适用于本发明的卤化衍生物例如包括氯化的含硫多元醇和溴化的含硫多元醇，这些也可使用。这些含硫多元醇可以单独使用，或组合成混合物使用。

含硫多异氰酸酯化合物及含硫多元醇化合物的使用量为每摩尔羟基使用约0.5-3.0摩尔异氰酸酯官能团，最好是每摩尔羟基使用约0.5-1.5摩尔异氰酸酯官能团。

本发明的塑料透镜含有本发明的聚氨酯树脂，而这种树脂中含有由异氰酸酯基和羟基衍生的氨酯键接。在这种树脂和透镜中除含有该氨酯键接之外，当然可以含有脲基甲酸酯，尿素，缩二脲和其他键接，具体取决于所要求的性质。

例如，当将其氨酯键接与异氰酸酯基进一步反应而增大交联密度时，通常可以得到有益的结果。在此种情况下，该反应是在过量多异氰酸酯组分存在下在高于100℃温度进行反应。另外的方式，借助于同时使用

少量胺化合物或类似物质，还可以引入尿素和/或缩二脲键接。除使用该多元醇之外还使用多异氰酸酯反应活性化合物时，必须考虑变色问题。

可以加入不同的添加剂，例如链增长剂，交联剂，耐光稳定剂，紫外线吸收剂，抗氧化剂，油性染料以及填充料，以达到所需的特定性质。

在需要时，还可以使用制备聚氨酯所用的已知催化剂，以便将反应速率调节至所要求的范围。

本发明的透镜树脂和透镜通常可以通过浇铸聚合法来制造。将含硫多异氰酸酯化合物与含硫的多元醇混合。如有需要，将所得的混合物脱气，然后倾注到一个模具中，并进行聚合。

由本发明的以聚氨酯为基础的树脂所制成的透镜经过物理或化学处理之后，例如表面抛光，抗静电处理，硬涂覆层，防反应涂覆层，染色以及减光处理之后，可具备以下的性质：防反光性，表面硬度，抗磨损性，耐化学品性，防雾性以及外形式样特性。

本发明人业已发现，在进行浇铸聚合之前，向多异氰酸酯和多元醇的混合物中加入内脱模剂，可使聚合后的透镜更容易脱模，脱模效果更好。

在本发明中，适用的内脱模剂例如有：含氟非离子表面活性剂，含硅非离子表面活性剂，烷基季铵盐，酸性磷酸酯，液体石蜡，蜡类，高级脂肪酸及其皂类，高级脂肪酸酯，高级脂族醇，双酰胺，聚硅氧烷以及脂族胺的环氧乙烷加合物。

适用的内脱模剂的选择是依据单体的组合，聚合反应条件，经济条件以及操作难易。这些脱模剂可以单独使用，或使用两种或多种的混合物。

适用于本发明的含氟非离子表面活性剂和含硅非离子表面活性剂例如包括分子中含有全氟烷基或聚二甲基硅氧烷基或磷酸酯基的化合物。适用的含氟非离子表面活性剂例如包括Unidain™ :DS-401和DS-403

(Daikin Kogyo Co., Ltd 产品);还有F-Top™ :EF-122A, EF-126和EF-301 (Shin-Akita Chemical Co., Ltd. 产品)。一种适用的含硅非离子表面活性剂实例是Dow Chemical Co.的试产品Q2-120A。

适用于本发明的烷基季铵盐例如包括阳离子表面活性剂,例如烷基季铵卤化物,磷酸酯和硫酸酯,如三甲基十六烷基氯化铵,三甲基十八烷基氯化铵,二甲基乙基十六烷基氯化铵,三乙基十二烷基氯化铵,三辛基甲基氯化铵,二乙基环己基十二烷基氯化铵。

适用于本发明的酸性磷酸酯例如包括异丙基酸性磷酸酯,二异丙基酸性磷酸酯,丁基酸性磷酸酯,二丁基酸性磷酸酯,辛基酸性磷酸酯,二辛基酸性磷酸酯,异癸基酸性磷酸酯,二异癸基酸性磷酸酯,十三烷醇酸性磷酸酯,双(十三烷醇酸性)磷酸酯。

适用于本发明的高级脂肪酸金属皂例如包括硬脂酸、油酸、辛酸、月桂酸、山萘酸和蓖麻酸的锌皂、钙皂、镁皂、镍皂和铜皂,例如硬脂酸锌,油酸锌,棕榈酸锌,月桂酸锌,硬脂酸钙,油酸钙,棕榈酸钙,月桂酸钙,硬脂酸镁,油酸镁,月桂酸镁,棕榈酸镁,硬脂酸镍,油酸镍,棕榈酸镍,月桂酸镍,硬脂酸铜,油酸铜,月桂酸铜,棕榈酸铜。

适用于本发明的高级脂肪酸酯例如包括由高级脂肪酸与醇反应所得的酯,其中的酸例如有硬脂酸,油酸,辛酸,月桂酸,蓖麻酸,其中的醇例如有乙二醇,丙二醇,丁二醇,新戊二醇,己二醇。

这些内脱模剂可以单独使用或组合使用。脱模剂的总用量按该多异氰酸酯和多元醇的总和计为约1-5000ppm。当用量少于0.1ppm时,脱模能力变差。当用量大于10000ppm时,所模制的透镜发生雾油。用量过多时,由于在聚合过程中,所模制透镜过早从模具表面脱开,造成透镜表面的外形精确性变差。

虽然聚合的温度和时间会因单体和添加剂如脱模剂的类型而各有不同,聚合反应通常是在约-20℃至约200℃温度范围进行约0.5-72小时,

较好是从室温至约150 °C，最好是从约50 °C-120 °C。

在需要时可将已聚合的透镜进行退火。

按本发明所得到的以聚氨酯为基础的透镜，其模制表面具有很高外形精确度并具有优等光学性质，并且重量轻，抗冲击性能极优，并且适用于制造眼镜和照相机的透镜。

实例

由以下实例和对比实例对本发明进行阐明，这些实例仅作为为本发明举例之用。关于所得透镜用树脂的性质测试，由以下方法测定其折射率、阿贝数、耐气候性、脱模性质以及外观。

折射率和阿贝数：

用Pulfrich折射计于20 °C测定。

耐气候性：

将制透镜用树脂置于配备有日光碳弧灯的气候试验仪中。200 小时后将透镜取出，将之与测试前的透镜用树脂比较色相。评价结果为无变化(○)，轻微变黄(△)，变黄(×)。

脱模性质：

在聚合反应完成后，将一个聚四氟乙烯楔打入透镜和玻璃模的界面。所得结果分为以下两类。

○——十分容易脱模。

×——有一部分或整个不能脱模。

外观：

用肉眼观察进行评价。

实例 1A

制备15.0克(0.04 摩尔)四(4-羟基-2-硫杂丁基)甲烷和13.8克(0.08 摩尔)二异氰酸硫代二乙酯的混合物，并倾入由一个玻璃模和一个垫片构成的模具中。然后用48小时将模具从室温慢速加热至120 °C，

完成聚合反应。所得透镜为无色透明，并具有优等耐气候性。该透镜的折射率 n_D^{20} 为1.59，阿贝数 ν^{20} 为45，密度 d^{20} 为1.36。

实例2A-13A及对比实例1A-3A

应用表1 中所示的组成，按实例1A所述相同步骤制备透镜。

表1 中汇总了物理测试结果。

实例1B

制备13.8克(0.08 摩尔) 二异氰酸硫代二乙酯,15.0 克(0.04 摩尔) 四(4- 羟基-2- 硫杂丁基) 甲烷和0.003 克Unidain™ DS-401(内脱模剂, Daikin Kogyo Co.,Ltd. 产品),并倾入由一个玻璃模和一个垫片构成的模具中,并用24小时将模具从室温渐加热至120 °C,完成聚合反应。在聚合完成后,透镜很容易从模具中脱出。所制得的透镜为无色透明,折射率 n_D^{20} 为1.59,阿贝数 ν^{20} 为45,密度 d^{20} 为1.36。

实例2B-17B

应用表2 所示的组成按实例1B所述的相同步骤制造透镜。物理性质测试结果汇总于表2 。

对比实例1B-8B

按实例1B所述之相同步骤来制备透镜,不同之处是所用模具按下述条件使用,并应用表3 所示的组成。所得结果汇总于表3 。

表3 中模具处理一栏还示出以下的条件。

(1) 未处理……使用玻璃模,未进行任何脱模剂处理。

(2) 外脱模剂处理……将外脱模剂YSR-6209™ (Toshiba Silicon Co. 产品) 施涂并背覆在玻璃模具内表面。

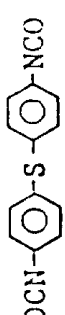
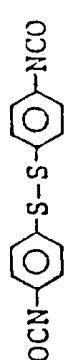
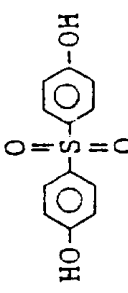
(3) 再循环使用……经过外脱模剂处理的玻璃模经一次聚合使用后,不经任何进一步处理而再次使用。

(4) 聚丙烯模具……用注塑法制造聚丙烯模具,用于替代玻璃模,并且未经任何表面处理。

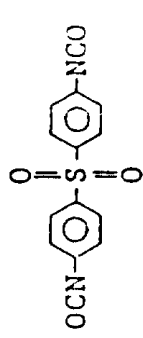
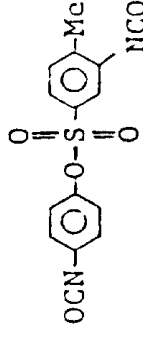
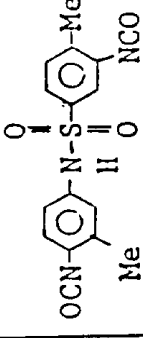
表 1

	多异氰酸酯 (用量)	多元醇 (用量)	折射率	阿贝 数	耐气 候性	外观
实例2A	$(SCH_2CH_2NCO)_2$ (0.08 mol)	$C(CH_2SCH_2CH_2OH)_4$ (0.04 mol)	1.61	42	○	无色透明
实例3A	$(SCH_2CH_2CH_2NCO)_2$ (0.08 mol)	同实例 2A	1.60	43	○	无色透明
实例4A	同实例 3A	$S(CH_2CHCH_2OH)_2$ OH (0.08 mol)	1.58	47	○	无色透明
实例5A	$S(CH_2CH_2NCO)_2$ (0.04 mol) $S(CH_2CH_2NCO)_2$ (0.04 mol)	$C(CH_2SCH_2CH_2OH)_4$ (0.04 mol)	1.60	43	○	无色透明
实例6A	$S(CH_2CH_2NCO)_2$ (0.08 mol)	$C(CH_2SCH_2CH_2OH)_4$ (0.02 mol) $S(CH_2CHCH_2OH)_2$ OH (0.02 mol)	1.59	46	○	无色透明

表 I (续)

	多异氰酸酯 (用量)	多元醇 (用量)	折射率	阿贝 数	耐气 候性	外观
实例 7A	$S(CH_2CH_2NCO)_2$ (0.04 mol) $\left\langle SCH_2CH_2NCO \right\rangle_2$ (0.04 mol)	$C(CH_2SCH_2CH_2OH)_4$ (0.02 mol) $S(CH_2CHCH_2OH)_2$ OH (0.02 mol)	1.60	44	○	无色透明
实例 8A	 (0.01 mol) $S(CH_2CH_2NCO)_2$ (0.03 mol)	$HOCH_2CH_2O-C_6H_4-C_6H_4-S$ (0.04 mol)	1.62	35	○	无色透明
实例 9A	 (0.01 mol) $S(CH_2CH_2NCO)_2$ (0.03 mol)	 (0.01 mol) $S(CH_2CH_2OH)_2$ (0.03 mol)	1.61	34	○	无色透明

表I(续)

实例	多异氰酸酯 (用量)	多元醇 (用量)	折射率	阿贝 数	耐气 候性	外观
实例10A	 $\text{OCN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}(=\text{O})_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NCO}$ (0.01 mol) $\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NCO})_2$ (0.07 mol)	$\text{C}(\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (0.04 mol)	1.62	37	○	无色透明
实例11A	 $\text{OCN}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Me})-\text{S}(=\text{O})_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NCO}$ (0.01 mol) $\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NCO})_2$ (0.07 mol)	$\text{C}(\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (0.04 mol)	1.62	36	○	无色透明
实例12A	 $\text{OCN}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Me})-\text{S}(=\text{O})_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NCO}$ (0.01 mol) $\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NCO})_2$ (0.07 mol)	$\text{C}(\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (0.02 mol) $\text{S}(\text{CH}_2\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{OH})_2$ (0.02 mol)	1.60	38	○	无色透明

表中Me·甲基

表1(续)

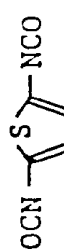
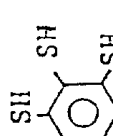
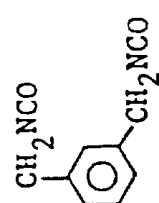
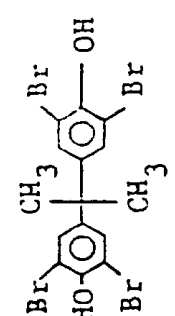
实例	多异氰酸酯 (用量)	多元醇 (用量)	折射率	阿贝 数	耐气 候性	外观
实例13A	 (0.06 mol)	$C(CH_2SCH_2CH_2OH)_4$ (0.02 mol) $S(CH_2CH_2OH)_2$ (0.02 mol)	1.61	36	○	无色透明
对比实例 1A	$(CH_2CH_2CH_2NCO)_2$ (0.07 mol)	$HOCH_2CH_2CH_2CH_2OH$ (0.07 mol)	1.50	55	○	无色透明
对比实例 2A	同对比实例1A (0.05 mol)	 (0.033 mol)	1.66	27	○	无色透明
对比实例 3A	 (0.05 mol)	 (0.05 mol)	1.61	27	△	轻度变色 透明

表2

实例	多异氰酸酯 (用量)	多元醇 (用重)	内脱模剂 (用量)	脱模	外观	折射率	阿贝 数
实例2B	S(CH ₂ CH ₂ NCO) ₂ (0.08 mol)	C(CH ₂ SCH ₂ CH ₂ OH) ₄ (0.04 mol)	Q2-120A (Dow Chem.) (150 ppm)	○	表面精 度高 无色透明	1.59	45
实例3B	同实例2B	同实例2B	三甲基十六 烷基氯化铵 (500 ppm)	○	表面精 度高 无色透明	1.59	45
实例4B	同实例2B	同实例2B	二异丙基酸性磷 酸酯 (500 ppm)	○	表面精 度高 无色透明	1.59	45
实例5B	(SCH ₂ CH ₂ NCO) ₂ (0.08 mol)	同实例2B	Unidain DS-403 (Daikin Kogyo) (100 ppm)	○	表面精 度高 无色透明	1.61	42
实例6B	同实例5B	同实例2B	Unidain DS-401 (Daikin Kogyo) (100 ppm) Q2-120A (Dow Chem.) (100 ppm)	○	表面精 度高 无色透明	1.61	42
实例7B	(SCH ₂ CH ₂ CH ₂ NCO) ₂ (0.08 mol)	同实例2B	二丁基酸性磷 酸酯 (500 ppm)	○	表面精 度高 无色透明	1.60	43
实例8B	同实例7B	(SCH ₂ CH(CH ₂ OH) ₂) ₂ (0.04 mol)	三甲基辛 基氯化铵 (500 ppm)	○	表面精 度高 无色透明	1.58	47
实例9B	S(CH ₂ CH ₂ NCO) ₂ (0.04 mol) (SCH ₂ CH ₂ NCO) ₂ (0.04 mol)	C(CH ₂ SCH ₂ CH ₂ OH) ₄ (0.04 mol)	二异丙基酸 性磷酸酯 (500 ppm)	○	表面精 度高 无色透明	1.60	43

表2(续)

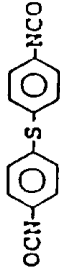

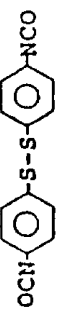
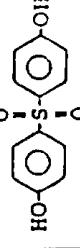
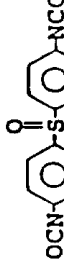
实例	多异氰酸酯 (用量)	多元醇 (用量)	内脱模剂 (用量)	脱模	外观	折射率	阿贝 数
实例10B	S(CH ₂ CH ₂ NCO) ₂ (0.08 mol)	C(CH ₂ SC(H)CH ₂ CH ₂ OH) ₄ (0.02 mol) fSCH ₂ CH ₂ CH ₂ OH) ₂ OH (0.02 mol)	二异丙基酸 性磷酸酯 (500 ppm)	○	表面精 确度 高 无色透 明	1.59	46
实例11B	S(CH ₂ CH ₂ NCO) ₂ (0.04 mol) (SCH ₂ CH ₂ NCO) ₂ (0.04 mol)	C(CH ₂ SC(H)CH ₂ CH ₂ OH) ₄ (0.02 mol) fSCH ₂ CH ₂ CH ₂ OH) ₂ OH (0.02 mol)	同实例 10B	○	表面精 确度 高 无色透 明	1.60	44
实例12B	OCN-  -NCO (0.01 mol) S(CH ₂ CH ₂ NCO) ₂ (0.03 mol)	HOCH ₂ CH ₂ O-  -S (0.04 mol)	同实例 10B	○	表面精 确度 高 无色透 明	1.62	35
实例13B	OCN-  -NCO (0.01 mol) S(CH ₂ CH ₂ NCO) ₂ (0.03 mol)	HO-  -OH (0.01 mol) S(CH ₂ CH ₂ OH) ₂ (0.03 mol)	同实例 10B	○	表面精 确度 高 无色透 明	1.61	34
实例14B	OCN-  -NCO (0.01 mol) S(CH ₂ CH ₂ NCO) ₂ (0.07 mol)	C(CH ₂ SC(H)CH ₂ CH ₂ OH) ₄ (0.04 mol)	同实例 10B	○	表面精 确度 高 无色透 明	1.62	37

表2(续)

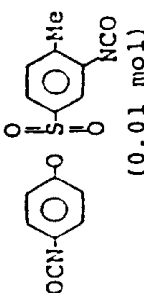
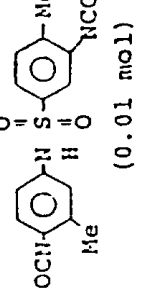
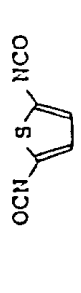
	多异氰酸酯 (用量)	多元醇 (用量)	内脱模剂 (用量)	脱模	外观	折射率	阿贝 数
实例15B	 $\text{OCN-C}_6\text{H}_3(\text{Me})\text{-O-C}_6\text{H}_3(\text{Me})\text{-NCO}$ (0.01 mol) $\text{S(CH}_2\text{CH}_2\text{NCO)}_2$ (0.07 mol)	$\text{C(CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH)}_4$ (0.04 mol)	二异丙基胺 性磷酸酯 (500 ppm)	○	表面精确度 高 无色透明	1.62	36
实例16B	 $\text{OCH}_2\text{-C}_6\text{H}_3(\text{Me})\text{-NH-C}_6\text{H}_3(\text{Me})\text{-NCO}$ (0.01 mol) $\text{S(CH}_2\text{CH}_2\text{NCO)}_2$ (0.07 mol)	$\text{C(CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH)}_4$ (0.02 mol) $\text{S(CH}_2\text{CHCH}_2\text{OH)}_2$ OH (0.02 mol)	同实例 15B	○	表面精确度高 无色透明	1.60	38
实例17B	 $\text{OCN-S-C}_4\text{H}_3\text{-NCO}$	$\text{C(CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH)}_4$ (0.02 mol) $\text{S(CH}_2\text{CH}_2\text{OH)}_2$ (0.02 mol)	同实例 15B	○	表面精确度高 无色透明	1.61	36

表3

对比实例	多异氰酸酯 (用量)	多元醇 (用量)	模处理	脱模	外观	折射率	阿贝 数
对比实例 1B	$8(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NCO})_2$ (0.08 mol)	$\text{C}(\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (0.04 mol)	未处理	x	-	-	-
对比实例 2B	同对比实例 1B	同对比实例 1B	外脱模 剂处理	○	表面不均匀 无色透明	1.59	45
对比实例 3B	同对比实例 1B	同对比实例 1B	再循环使用(得 自对比实例2B)	x	-	-	-
对比实例 4B	同对比实例 1B	同对比实例 1B	聚丙烯 模具	○	表面精确 度差 无色透明	1.59	45
对比实例 5B	$(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NCO})_2$ (0.08 mol)	同对比实例 1B	未处理	x	-	-	-
对比实例 6B	同对比实例 5B	同对比实例 1B	外脱模 剂处理	○	表面不均匀 无色透明	1.60	43
对比实例 7B	同对比实例 5B	同对比实例 1B	再循环使用(得 自对比实例6B)	x	-	-	-
对比实例 8B	同对比实例 5B	$(\text{SCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH})_2$ (0.04 mole)	聚丙烯 模具	○	表面精确 度差 无色透明	1.58	47