



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102245666 B

(45) 授权公告日 2014. 07. 30

(21) 申请号 200980149291. 8

(22) 申请日 2009. 09. 01

(30) 优先权数据

2008-311983 2008. 12. 08 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 06. 08

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2009/004279 2009. 09. 01

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/067489 JA 2010. 06. 17

(73) 专利权人 三井化学株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 龙昭宪 小林诚一

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 杨宏军

(51) Int. Cl.

C08G 18/38 (2006. 01)

C08K 5/51 (2006. 01)

C08L 75/04 (2006. 01)

G02B 1/04 (2006. 01)

(56) 对比文件

JP 2007246690 A, 2007. 09. 27,

CN 1703433 A, 2005. 11. 30,

CN 1531561 A, 2004. 09. 22,

CN 1946769 A, 2007. 04. 11,

JP 2006235587 A, 2006. 09. 07,

WO 2006001341 A1, 2006. 01. 05,

JP 10081726 A, 1998. 03. 31,

审查员 刘晓波

权利要求书1页 说明书23页

(54) 发明名称

光学材料用聚合性组合物、光学材料及光学
材料的制造方法

(57) 摘要

本发明的光学材料用聚合性组合物含有 (a) 芳香族异氰酸酯、(b) 含巯基化合物、和 (c) 下述通式 (1) 表示的含磷化合物。(式中, n 表示 0 或 1 的整数。X 表示取代或无取代的碳原子数 1 ~ 6 的直链或支链烷基等。X 为被取代的基团时的取代基为卤原子等。)($O =)_n P - X_3$ (1)。

1. 一种光学材料用聚合性组合物,其特征在于,含有
 - (a) 芳香族异氰酸酯,为甲苯二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、或苯二异氰酸酯,
 - (b) 含巯基化合物,和
 - (c) 1×10^2 ppm 以上的选自三苯基膦、三(1,3-二氯丙烷-2-基)磷酸酯、亚磷酸三苯酯或磷酸三苯酯中的1种以上的含磷化合物。
2. 如权利要求1所述的光学材料用聚合性组合物,其特征在于,含巯基化合物(b)为多硫醇化合物(b1)及/或(多)羟基(多)巯基化合物(b2)。
3. 如权利要求2所述的光学材料用聚合性组合物,其特征在于,多硫醇化合物(b1)为选自4-巯基甲基-1,8-二巯基-3,6-二硫杂辛烷、4,8或4,7或5,7-二巯基甲基-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(巯基甲基)-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、1,1,2,2-四(巯基甲硫基)乙烷及3-巯基甲基-1,5-二巯基-2,4-二硫杂戊烷中的1种以上。
4. 如权利要求2所述的光学材料用聚合性组合物,其特征在于,(多)羟基(多)巯基化合物(b2)为选自2-巯基乙醇、3-巯基-1,2-丙二硫醇、1,3-二巯基-2-丙醇、2,3-二巯基-1-丙醇、1,2-二巯基-1,3-丁二醇、季戊四醇单(3-巯基丙酸酯)、季戊四醇双(3-巯基丙酸酯)、季戊四醇三(3-巯基丙酸酯)、季戊四醇三(巯基乙酸酯)、丙三醇二(巯基乙酸酯)、4-巯基苯酚及2,4-二巯基苯酚中的1种以上。
5. 如权利要求1所述的光学材料用聚合性组合物,其中,以 1×10^2 ppm以上、 5×10^4 ppm以下的量含有三苯基膦。
6. 如权利要求1所述的光学材料用聚合性组合物,其中,以 3×10^2 ppm以上且 1×10^4 ppm以下的量含有选自三(1,3-二氯丙烷-2-基)磷酸酯、亚磷酸三苯酯及磷酸三苯酯中的1种以上。
7. 一种光学材料用树脂,是将权利要求1至6中任一项所述的光学材料用聚合性组合物聚合得到的。
8. 一种光学用透明构件,含有权利要求7所述的光学材料用树脂。
9. 一种光学材料,是由权利要求8所述的光学用透明构件形成的。
10. 一种光学材料的制造方法,是将权利要求1至6中任一项所述的光学材料用聚合性组合物固化。
11. 如权利要求10所述的光学材料的制造方法,其特征在于,通过浇铸聚合将所述光学材料用聚合性组合物成型。

光学材料用聚合性组合物、光学材料及光学材料的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种光学材料用聚合性组合物,特别是涉及含有芳香族异氰酸酯、特定的多硫醇化合物和特定的含磷化合物的光学材料用聚合性组合物。另外,本发明涉及由该光学材料用聚合性组合物得到的光学材料及该光学材料的制造方法。

背景技术

[0002] 一直以来,作为光学部件用途中的无机材料的替代材料使用塑料材料。所述塑料材料与目前一直使用的无机材料相比,轻质且不易破裂、可以染色,故优选使用。特别是,作为透镜等光学部件,期待具有高折射率的塑料材料,作为这种具有高折射率的塑料材料,提出了例如专利文献 1、2 中记载的含硫的氨基甲酸酯(硫代氨基甲酸酯)类树脂。

[0003] 专利文献 1:日本特开平 2-270859 号

[0004] 专利文献 2:中国专利申请公开 1405198 号说明书

发明内容

[0005] 但是,在现有技术中,由硫代氨基甲酸酯类树脂形成的成型体虽然具有高折射率但会发生着色,因此从色调的观点考虑难以进行实用化。近年来,通过上蓝剂等着色剂预先使成型体着色,使由硫代氨基甲酸酯类树脂引起的着色不明显。但是,不会抑制由硫代氨基甲酸酯类树脂形成的成型体的着色。

[0006] 本发明人等发现通过含有芳香族异氰酸酯、特定的多硫醇化合物和特定的含磷化合物的聚合性组合物,可以得到具有高折射率、着色被抑制的成型体,从而完成了本发明。

[0007] 即,本发明如下所述。

[0008] (1) 一种光学材料用聚合性组合物,其特征在于,含有

[0009] (a) 芳香族异氰酸酯、

[0010] (b) 含巯基化合物、和

[0011] (c) 下述通式(1)表示的含磷化合物。

[0012] $(O=)_nP-X_3$ (1)

[0013] (式中,n表示0或1的整数。

[0014] X表示取代或无取代的碳原子数1~6的直链或支链烷基、碳原子数1~6的直链或支链烷氧基、碳原子数1~6的直链或支链链烯基、碳原子数1~6的直链或支链炔基、碳原子数3~6的环烷基、苯基、联苯基、萘基、苯氧基、杂环基。

[0015] X为被取代的基团时的取代基为卤原子、碳原子数1~6的烷基、碳原子数1~6的烷氧基、碳原子数1~6的链烯基、碳原子数1~6的炔基、碳原子数3~6的环烷基、氨基、碳原子数1~6的烷基氨基、硝基、苯基、联苯基、萘基、苯氧基、杂环基。)

[0016] (2) 如(1)所述的光学材料用聚合性组合物,其中,芳香族异氰酸酯(a)为甲苯二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、或苯二异氰酸酯。

[0017] (3) 如 (1) 或 (2) 所述的光学材料用聚合性组合物, 其特征在于, 含巯基化合物 (b) 为多硫醇化合物 (b1) 及 / 或 (多) 羟基 (多) 巯基化合物 (b2)。

[0018] (4) 如 (3) 所述的光学材料用聚合性组合物, 其特征在于, 多硫醇化合物 (b1) 为选自 4- 巯基甲基 -1,8- 二巯基 -3,6- 二硫杂辛烷、4,8 或 4,7 或 5,7- 二巯基甲基 -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 (巯基甲基) -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、1,1,2,2- 四 (巯基甲硫基) 乙烷及 3- 巯基甲基 -1,5- 二巯基 -2,4- 二硫杂戊烷中的 1 种以上。

[0019] (5) 如 (3) 或 (4) 所述的光学材料用聚合性组合物, 其特征在于, (多) 羟基 (多) 巯基化合物 (b2) 为选自 2- 巯基乙醇、3- 巯基 -1,2- 丙二硫醇、1,3- 二巯基 -2- 丙醇、2,3- 二巯基 -1- 丙醇、1,2- 二巯基 -1,3- 丁二醇、季戊四醇单 (3- 巯基丙酸酯)、季戊四醇双 (3- 巯基丙酸酯)、季戊四醇三 (3- 巯基丙酸酯)、季戊四醇三 (巯基乙酸酯)、丙三醇二 (巯基乙酸酯)、4- 巯基苯酚及 2,4- 二巯基苯酚中的 1 种以上。

[0020] (6) 如 (1) 至 (5) 中任一项所述的光学材料用聚合性组合物, 其中, 通式 (1) 表示的含磷化合物 (c) 为选自三苯基膦、三 (1,3- 二氯丙烷 -2- 基) 磷酸酯、亚磷酸三苯酯或磷酸三苯酯中的 1 种以上的含磷化合物。

[0021] (7) 如 (1) 至 (6) 中任一项所述的光学材料用聚合性组合物, 其中, 以 $1 \times 10^2 \text{ ppm}$ 以上的量含有三苯基膦。

[0022] (8) 如 (6) 所述的光学材料用聚合性组合物, 其中, 以 $1 \times 10^2 \text{ ppm}$ 以上、 $5 \times 10^4 \text{ ppm}$ 以下的量含有三苯基膦。

[0023] (9) 如 (6) 所述的光学材料用聚合性组合物, 其中, 以 $1 \times 10^2 \text{ ppm}$ 以上的量含有选自三 (1,3- 二氯丙烷 -2- 基) 磷酸酯、亚磷酸三苯酯及磷酸三苯酯中的 1 种以上。

[0024] (10) 一种光学材料用树脂, 是将 (1) 至 (9) 中任一项所述的光学材料用聚合性组合物聚合得到的。

[0025] (11) 一种光学用透明构件, 含有 (10) 所述的光学材料用树脂。

[0026] (12) 一种光学材料, 是由 (11) 所述的光学用透明构件形成的。

[0027] (13) 一种光学材料的制造方法, 是将 (1) 至 (9) 中任一项所述的光学材料用聚合性组合物固化。

[0028] (14) 如 (13) 所述的光学材料的制造方法, 其特征在于, 通过浇铸聚合将上述光学材料用聚合性组合物成型。

[0029] 根据本发明, 可以提供能够得到具有高折射率、并且着色被抑制的光学材料的光学材料用聚合性组合物、及由该聚合性组合物得到的光学材料。

具体实施方式

[0030] 以下根据实施方式说明本发明的光学材料用聚合性组合物。

[0031] 本实施方式的光学材料用聚合性组合物含有

[0032] (a) 芳香族异氰酸酯、

[0033] (b) 含巯基化合物、和

[0034] (c) 下述通式 (1) 表示的含磷化合物。

[0035] $(O =)_n P - X_3$ (1)

[0036] (式中, n 表示 0 或 1 的整数。

[0037] X 表示取代或无取代的碳原子数 1~6 的直链或支链烷基、碳原子数 1~6 的直链或支链烷氧基、碳原子数 1~6 的直链或支链链烯基、碳原子数 1~6 的直链或支链炔基、碳原子数 3~6 的环烷基、苯基、联苯基、萘基、苯氧基、杂环基。

[0038] X 为被取代的基团时的取代基为卤原子、碳原子数 1~6 的烷基、碳原子数 1~6 的烷氧基、碳原子数 1~6 的链烯基、碳原子数 1~6 的炔基、碳原子数 3~6 的环烷基、氨基、碳原子数 1~6 的烷基氨基、硝基、苯基、联苯基、萘基、苯氧基、杂环基。)

[0039] 本发明的光学材料用聚合性组合物为含有作为着色抑制剂的含磷化合物(c)的上述组成,由此可以提供具有高折射率、并且由硫代氨基甲酸酯类树脂引起的着色被抑制的光学材料。

[0040] < 芳香族异氰酸酯(a)>

[0041] 作为本发明中使用的芳香族异氰酸酯(a),可以使用甲苯二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯或苯二异氰酸酯。

[0042] 另外,除上述芳香族异氰酸酯(a)之外,还可以使用以下其他异氰酸酯化合物。

[0043] 作为其他异氰酸酯化合物,例如可以举出下述物质,但并不限于这些列举的化合物:

[0044] 1,6-己二异氰酸酯、2,2,4-三甲基-1,6-己二异氰酸酯、2,4,4-三甲基-1,6-己二异氰酸酯、赖氨酸甲酯二异氰酸酯(lysine diisocyanate methyl ester)、赖氨酸三异氰酸酯、间苯二甲撑二异氰酸酯、 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -四甲基苯二甲撑二异氰酸酯、双(异氰酸甲酯基)萘、均三甲苯三异氰酸酯(mesitylene triisocyanate)、双(异氰酸甲酯基)硫醚、双(异氰酸乙酯基)硫醚、双(异氰酸甲酯基)二硫醚、双(异氰酸乙酯基)二硫醚、双(异氰酸甲酯基硫基)甲烷、双(异氰酸乙酯基硫基)甲烷、双(异氰酸乙酯基硫基)乙烷、双(异氰酸甲酯基硫基)乙烷等脂肪族多异氰酸酯化合物;

[0045] 异佛尔酮二异氰酸酯、双(异氰酸甲酯基)环己烷、二环己基甲烷二异氰酸酯、环己烷二异氰酸酯、甲基环己烷二异氰酸酯、二环己基二甲基甲烷异氰酸酯、2,5-双(异氰酸甲酯基)双环-[2.2.1]-庚烷、2,6-双(异氰酸甲酯基)双环-[2.2.1]-庚烷、3,8-双(异氰酸甲酯基)三环癸烷、3,9-双(异氰酸甲酯基)三环癸烷、4,8-双(异氰酸甲酯基)三环癸烷、4,9-双(异氰酸甲酯基)三环癸烷等脂环族多异氰酸酯化合物;

[0046] 二苯基硫醚-4,4'-二异氰酸酯等芳香族多异氰酸酯化合物;

[0047] 2,5-二异氰酸酯基噻吩、2,5-双(异氰酸甲酯基)噻吩、2,5-二异氰酸酯基四氢噻吩、2,5-双(异氰酸甲酯基)四氢噻吩、3,4-双(异氰酸甲酯基)四氢噻吩、2,5-二异氰酸酯基-1,4-二噻烷、2,5-双(异氰酸甲酯基)-1,4-二噻烷、4,5-二异氰酸酯基-1,3-二硫戊环、4,5-双(异氰酸甲酯基)-1,3-二硫戊环等杂环多异氰酸酯化合物等。

[0048] 进而,可以举出将上述列举的异氰酸酯化合物的异氰酸酯基的一部分改为异硫氰酸酯基所得的化合物,但并不限于此。

[0049] 作为上述异硫氰酸酯化合物,例如可以举出下述物质,但并不限于这些列举的化合物:

[0050] 1,6-己二异硫氰酸酯、赖氨酸甲酯二异硫氰酸酯、赖氨酸三异硫氰酸酯、间苯二甲

撑二异硫氰酸酯、双(异硫氰酸甲酯基)硫醚、双(异硫氰酸乙酯基)硫醚、双(异硫氰酸乙酯基)二硫醚等脂肪族多异硫氰酸酯化合物；

[0051] 异佛尔酮二异硫氰酸酯、双(异硫氰酸甲酯基)环己烷、二环己基甲烷二异硫氰酸酯、环己烷二异硫氰酸酯、甲基环己烷二异硫氰酸酯、2,5-双(异硫氰酸甲酯基)双环-[2.2.1]-庚烷、2,6-双(异硫氰酸甲酯基)双环-[2.2.1]-庚烷、3,8-双(异硫氰酸甲酯基)三环癸烷、3,9-双(异硫氰酸甲酯基)三环癸烷、4,8-双(异硫氰酸甲酯基)三环癸烷、4,9-双(异硫氰酸甲酯基)三环癸烷等脂环族多异硫氰酸酯化合物；

[0052] 甲苯二异硫氰酸酯、4,4-二苯甲烷二异硫氰酸酯、二苯基二硫醚-4,4-二异硫氰酸酯等芳香族多异硫氰酸酯化合物；

[0053] 2,5-二异硫氰酸酯基噻吩、2,5-双(异硫氰酸甲酯基)噻吩、2,5-异硫氰酸酯基四氢噻吩、2,5-双(异硫氰酸甲酯基)四氢噻吩、3,4-双(异硫氰酸甲酯基)四氢噻吩、2,5-二异硫氰酸酯基-1,4-二噻烷、2,5-二(异硫氰酸甲酯基)-1,4-二噻烷、4,5-二异硫氰酸酯基-1,3-二硫戊环、4,5-二(异硫氰酸甲酯基)-1,3-二硫戊环等含硫杂环多异硫氰酸酯化合物等。

[0054] 进而,也可以使用上述异氰酸酯化合物的氯取代物、溴取代物等卤素取代物,烷基取代物,烷氧基取代物,硝基取代物,或与多元醇的预聚物型改性体、碳二亚胺改性体、脲改性体、缩二脲改性体或者二聚化反应产物等作为其他异氰酸酯化合物。上述异氰酸酯化合物可以单独使用,也可以混合两种以上进行使用。

[0055] <含巯基化合物(b)>

[0056] 作为本实施方式中使用的含巯基化合物(b),可以举出具有2个以上巯基的“多硫醇化合物(b1)”、具有1个以上羟基且具有1个以上巯基的“(多)羟基(多)巯基化合物(b2)”,可以使用1种或组合2种以上进行使用。

[0057] (多硫醇化合物(b1))

[0058] 本实施方式中使用的多硫醇化合物(b1),可以举出4-巯基甲基-1,8-二巯基-3,6-二硫杂辛烷、4,8或4,7或5,7-二巯基甲基-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(巯基甲基)-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、1,1,2,2-四(巯基甲硫基)乙烷、3-巯基甲基-1,5-二巯基-2,4-二硫杂戊烷,可以使用1种或组合2种以上进行使用。

[0059] 另外,还可以使用以下其他多硫醇化合物,例如可以举出下述物质,但并不限于这些列举的化合物：

[0060] 甲二硫醇、1,2-乙二硫醇、1,2,3-丙三硫醇、1,2-环己二硫醇、双(2-巯基乙基)醚、四(巯基甲基)甲烷、二甘醇双(2-巯基乙酸酯)、二甘醇双(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)、双(巯基甲基)硫醚、双(巯基甲基)二硫醚、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

巯基)丙烷、四(巯基甲巯基甲基)甲烷、四(2-巯基乙巯基甲基)甲烷、四(3-巯基丙巯基甲基)甲烷、双(2,3-二巯基丙基)硫醚、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、及它们的巯基乙酸酯及巯基丙酸酯、羟基甲基硫醚双(2-巯基乙酸酯)、羟基甲基硫醚双(3-巯基丙酸酯)、羟基乙基硫醚双(2-巯基乙酸酯)、羟基乙基硫醚双(3-巯基丙酸酯)、羟基甲基二硫醚双(2-巯基乙酸酯)、羟基甲基二硫醚双(3-巯基丙酸酯)、羟基乙基二硫醚双(2-巯基乙酸酯)、羟基乙基二硫醚双(3-巯基丙酸酯)、2-巯基乙基醚双(2-巯基乙酸酯)、2-巯基乙基醚双(3-巯基丙酸酯)、硫撑二乙酸双(2-巯基乙基酯)、硫撑二丙酸双(2-巯基乙基酯)、二硫撑二乙酸双(2-巯基乙基酯)、二硫撑二丙酸双(2-巯基乙基酯)、1,1,3,3-四(巯基甲巯基)丙烷、1,1,2,2-四(巯基甲巯基)乙烷、4,6-双(巯基甲巯基)-1,3-二硫杂环己烷、三(巯基甲巯基)甲烷、三(巯基乙巯基)甲烷等脂肪族多硫醇化合物；

[0061] 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(巯基亚甲基氧基)苯、1,3,5-三(巯基亚乙基氧基)苯、2,5-甲苯二硫醇、3,4-甲苯二硫醇、1,5-萘二硫醇、2,6-萘二硫醇等芳香族多硫醇化合物；

[0062] 2-甲基氨基-4,6-二硫醇-均三嗪、3,4-噻吩二硫醇、2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑(bismuthiol)、4,6-双(巯基甲巯基)-1,3-二噻烷、2-(2,2-双(巯基甲巯基)乙基)-1,3-二硫杂环丁烷等杂环多硫醇化合物等。

[0063] 进而,也可以将多硫醇化合物(b1)、其他多硫醇化合物的低聚物及氯取代物、溴取代物等卤素取代物作为其他多硫醇化合物使用。这些化合物可以单独使用,也可以混合2种以上进行使用。

[0064] ((多)羟基(多)巯基化合物(b2))

[0065] 作为(多)羟基(多)巯基化合物(b2),可以举出:

[0066] 2-巯基乙醇、3-巯基-1,2-丙二硫醇、1,3-二巯基-2-丙醇、2,3-二巯基-1-丙醇、1,2-二巯基-1,3-丁二醇等脂肪族化合物；

[0067] 季戊四醇单(3-巯基丙酸酯)、季戊四醇双(3-巯基丙酸酯)、季戊四醇三(3-巯基丙酸酯)、季戊四醇三(巯基乙酸酯)、丙三醇双(巯基乙酸酯)等具有酯基的(多)羟基(多)巯基化合物；

[0068] 4-巯基苯酚、2,4-二巯基苯酚等具有芳香环的(多)羟基(多)巯基化合物等,另外,也可以使用这些化合物的低聚物及氯取代物、溴取代物等卤素取代物。上述物质可以使用1种或组合2种以上进行使用。

[0069] 另外,本实施方式中使用的芳香族异氰酸酯(a)及根据需要使用的其他异氰酸酯化合物(以下统称为“异氰酸酯化合物类”),也可以是预先使多硫醇化合物(b1)、(多)羟基(多)巯基化合物(b2)及根据需要使用的其他多硫醇化合物(以下称作“硫醇类”)的一部分进行预反应而得到的。另外,本发明中使用的硫醇类,也可以是预先使异氰酸酯化合物类的一部分进行预反应而得到的。

[0070] <含磷化合物(c)>

[0071] 本实施方式中使用的含磷化合物(c)可以用下述通式(1)表示。

[0072] $(O =)_n P - X_3$ (1)

[0073] 式中, n 表示 0 或 1 的整数。

[0074] X 表示取代或无取代的碳原子数 1~6 的直链或支链烷基、碳原子数 1~6 的直链或支链烷氧基、碳原子数 1~6 的直链或支链链烯基、碳原子数 1~6 的直链或支链炔基、碳原子数 3~6 的环烷基、苯基、联苯基、萘基、苯氧基、杂环基。

[0075] X 为被取代的基团时的取代基为卤原子 (F、Cl、Br)、碳原子数 1~6 的烷基、碳原子数 1~6 的烷氧基、碳原子数 1~6 的链烯基、碳原子数 1~6 的炔基、碳原子数 3~6 的环烷基、氨基、碳原子数 1~6 的烷基氨基、硝基、苯基、联苯基、萘基、苯氧基、杂环基。

[0076] 作为杂环基, 可以举出吡啶基、嘧啶基、哒嗪基、吡嗪基、呋喃基、噻吩基、噁唑基、异噁唑基、噁二唑基、噻唑基、异噻唑基、咪唑基、三唑基、吡咯基、吡唑基、或四唑基。

[0077] 通过使用上述含磷化合物 (c), 可以抑制由硫代氨基甲酸酯类树脂引起的着色, 可以得到色调优异的光学材料。

[0078] 作为上述通式 (1) 表示的含磷化合物, 可以使用选自下述通式 (2)、(3)、(4) 表示的化合物中的 1 种或组合 2 种以上进行使用。

[0079] $(O =)_n P - Ar^1_3$ (2)

[0080] $O = P - (OR^1)_3$ (3)

[0081] $(O =)_n P - (OAr^2)_3$ (4)

[0082] 通式 (2) 及式 (4) 中, Ar^1 , Ar^2 表示取代或无取代的苯基、联苯基、萘基、杂环基。式中存在的多个 Ar^1 或 Ar^2 可以分别相同也可以不同。

[0083] Ar^1 , Ar^2 为被取代的基团时的取代基为卤原子 (F、Cl、Br)、碳原子数 1~6 的烷基、碳原子数 1~6 的烷氧基、碳原子数 1~6 的链烯基、碳原子数 1~6 的炔基、碳原子数 3~6 的环烷基、氨基、碳原子数 1~6 的烷基氨基、硝基、苯基、联苯基、萘基、苯氧基、杂环基。

[0084] 通式 (2) 及式 (4) 中, n 表示 0 或 1 的整数。

[0085] 通式 (3) 中, R^1 表示取代或无取代的碳原子数 1~6 的直链或支链烷基、碳原子数 1~6 的直链或支链链烯基、碳原子数 1~6 的直链或支链炔基、碳原子数 3~6 的环烷基。通式 (3) 中存在的多个 R^1 可以分别相同也可以不同。

[0086] R^1 为被取代的基团时的取代基为卤原子 (F、Cl、Br)、碳原子数 1~6 的烷基、碳原子数 1~6 的烷氧基、碳原子数 1~6 的链烯基、碳原子数 1~6 的炔基、碳原子数 3~6 的环烷基、氨基、碳原子数 1~6 的烷基氨基、硝基、苯基、联苯基、萘基、苯氧基、杂环基。

[0087] 作为通式 (2) 表示的含磷化合物 (c), 可以举出三苯基膦、二苯基膦基苯-3-磺酸钠、二甲基氨基苯基二苯基膦、二苯基膦基苯甲酸、三(甲氧基苯基)膦、三(甲基苯基)膦、三(二甲氧基苯基)膦、三(二甲基苯基)膦、三(三甲氧基苯基)膦、三(三甲基苯基)膦、三(五氟苯基)膦、氧化三苯基膦等, 优选三苯基膦。

[0088] 三苯基膦在光学材料用聚合性组合物中的含量为 1×10^2 ppm 以上, 优选为 1×10^2 ppm 以上、 5×10^4 ppm 以下, 较优选为 1×10^2 ppm 以上、 3×10^4 ppm 以下, 特别优选为 3×10^2 ppm 以上、 1×10^4 ppm 以下。

[0089] 通过以上述量含有三苯基膦的光学材料用聚合性组合物, 可以得到维持耐热性、同时有效地抑制由硫代氨基甲酸酯类树脂引起的着色、且色调特别优异的光学材料。

[0090] 作为通式 (3) 表示的含磷化合物 (c), 可以举出三 (1,3- 二氯丙烷 -2- 基) 磷酸酯、三 (2- 氯乙基) 磷酸酯、磷酸三 (1H, 1H, 5H- 八氟 - 正戊基) 酯等, 优选三 (1,3- 二氯丙烷 -2- 基) 磷酸酯。

[0091] 三 (1,3- 二氯丙烷 -2- 基) 磷酸酯在光学材料用聚合性组合物中的含量为 1×10^2 ppm 以上, 优选为 1×10^2 ppm 以上、 5×10^4 ppm 以下, 较优选为 1×10^2 ppm 以上、 3×10^4 ppm 以下, 特别优选为 3×10^2 ppm 以上、 1×10^4 ppm 以下。

[0092] 作为通式 (4) 表示的含磷化合物 (c), 可以举出亚磷酸三苯酯、磷酸三苯酯、三 (甲基苯基) 亚磷酸酯、三 (二叔丁基苯基) 亚磷酸酯、磷酸二苯基甲苯酯、磷酸三 (甲苯酯)、磷酸三 (4- 硝基苯基) 酯等, 优选亚磷酸三苯酯、磷酸三苯酯。

[0093] 亚磷酸三苯酯、磷酸三苯酯在光学材料用聚合性组合物中的含量为 1×10^2 ppm 以上, 优选为 1×10^2 ppm 以上、 5×10^4 ppm 以下, 较优选为 1×10^2 ppm 以上、 3×10^4 ppm 以下, 特别优选为 3×10^2 ppm 以上、 1×10^4 ppm 以下。

[0094] 通过以上述量含有选自三 (1,3- 二氯丙烷 -2- 基) 磷酸酯、亚磷酸三苯酯及磷酸三苯酯中的 1 种以上的化合物的光学材料用聚合性组合物, 可以抑制由硫代氨基甲酸酯类树脂引起的着色, 可以得到色调优异的光学材料。

[0095] < 多羟基化合物 >

[0096] 本实施方式的光学材料用聚合性组合物可以含有多羟基化合物作为树脂改性剂。本实施方式中使用多羟基化合物为具有 2 个以上羟基且不含巯基的化合物。多羟基化合物具有调节或提高硫代氨基甲酸酯类树脂的折射率、阿贝数、耐热性、比重等物性及耐冲击性等机械强度等的效果, 另外, 从降低制造成本的观点考虑, 为优选。

[0097] 作为多羟基化合物, 可以举出乙二醇、1,3- 丙二醇、1,4- 丁二醇、1,5- 戊二醇、1,6- 己二醇、二甘醇、丙二醇、双丙甘醇、三甘醇、丁二醇、丙三醇、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、季戊四醇、山梨糖醇、赤藓醇、木糖醇、甘露糖醇、聚己内酯二醇、聚乙二醇、双酚 A、双酚 F、双酚 A- 双 (2- 羟基乙醚)、四溴双酚 A、四溴苯酚 A- 双 (2- 羟基乙醚)、连苯三酚等, 可以使用上述化合物中的 1 种或组合 2 种以上进行使用。

[0098] 进而, 出于树脂改性的目的, 作为除多羟基化合物之外的树脂改性剂, 也可以加入环氧化合物、环硫化物、有机酸及其酸酐、含有 (甲基) 丙烯酸酯化合物等的烯烃化合物等。此处所谓树脂改性剂, 是指调节或提高硫代氨基甲酸酯类树脂的折射率、阿贝数、耐热性、比重等物性及耐冲击性等机械强度等的化合物。

[0099] 作为能够作为树脂改性剂添加的环氧化合物, 例如可以举出下述化合物, 但并不限于这些列举的化合物:

[0100] 通过双酚 A 缩水甘油醚等多元酚化合物和表卤代醇化合物的缩合反应得到的酚类环氧化合物;

[0101] 通过氢化双酚 A 缩水甘油醚等多元醇化合物和表卤代醇化合物的缩合得到的醇类环氧化合物;

[0102] 通过 3,4- 环氧基环己基甲基 -3',4'- 环氧基环己烷甲酸酯等多元有机酸化合物和表卤代醇化合物的缩合得到的缩水甘油基酯类环氧化合物;

[0103] 通过伯二胺及仲二胺化合物和表卤代醇化合物的缩合得到的胺类环氧化合物;

[0104] 乙烯基环己烯双环氧化合物等脂肪族多元环氧化合物等。

[0105] 作为能作为树脂改性剂添加的环硫化物,例如可以举出下述化合物,但并不限于这些列举的化合物:

[0106] 双(2,3-环硫丙硫基)硫醚、双(2,3-环硫丙硫基)二硫醚、双(2,3-环硫丙硫基)甲烷、1,2-双(2,3-环硫丙硫基)乙烷、1,5-双(2,3-环硫丙硫基)-3-硫杂戊烷等链状脂肪族2,3-环硫丙硫基化合物;

[0107] 1,3-双(2,3-环硫丙硫基)环己烷、2,5-双(2,3-环硫丙硫基甲基)-1,4-二噻烷等具有环状脂肪族基团或杂环的2,3-环硫丙硫基化合物;

[0108] 1,3-双(2,3-环硫丙硫基)苯、1,4-双(2,3-环硫丙硫基)苯等芳香族2,3-环硫丙硫基化合物等。

[0109] 作为能作为树脂改性剂添加的有机酸及其酸酐,例如可以举出下述化合物,但并不限于这些列举的化合物:

[0110] 硫撑二乙酸、硫撑二丙酸、二硫撑二丙酸、苯二甲酸酐、六氢苯二甲酸酐、甲基六氢苯二甲酸酐、甲基四氢苯二甲酸酐、马来酸酐、偏苯三酸酐、苯均四酸酐等。

[0111] 作为能作为树脂改性剂添加的烯烃化合物,例如可以举出下述化合物,但并不限于这些列举的化合物:

[0112] 丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸苄酯、丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸环己酯、丙烯酸2-羟基乙酯、甲基丙烯酸2-羟基甲酯、丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸苯氧基乙酯、甲基丙烯酸苯氧基乙酯、甲基丙烯酸苯酯、乙二醇二丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、二甘醇二丙烯酸酯、二甘醇二甲基丙烯酸酯、三甘醇二丙烯酸酯、三甘醇二甲基丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二甲基丙烯酸酯、乙二醇二缩水甘油基丙烯酸酯、乙二醇二缩水甘油基甲基丙烯酸酯、双酚A二丙烯酸酯、双酚A二甲基丙烯酸酯、双酚F二丙烯酸酯、双酚F二甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、丙三醇二丙烯酸酯、丙三醇二甲基丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、季戊四醇四甲基丙烯酸酯、苯二甲硫醇二丙烯酸酯、苯二甲硫醇二甲基丙烯酸酯、巯基乙基硫醚二丙烯酸酯、巯基乙基硫醚二甲基丙烯酸酯等(甲基)丙烯酸酯化合物;

[0113] 烯丙基缩水甘油基醚、邻苯二甲酸二烯丙酯、对苯二甲酸二烯丙酯、间苯二甲酸二烯丙酯、二甘醇二烯丙基碳酸酯等烯丙基化合物;

[0114] 苯乙烯、氯苯乙烯、甲基苯乙烯、溴苯乙烯、二溴苯乙烯、二乙烯基苯、3,9-二乙烯基螺二(间二氧杂环己烷)等乙烯基化合物等。

[0115] 所述树脂改性剂可以单独使用,也可以混合2种以上进行使用。

[0116] 本发明中使用的异氰酸酯化合物类、硫醇类、含磷化合物及多羟基化合物(以下称作“活性氢化合物类”)的使用比例,通常情况下,(NCO+NCS)/(SH+OH)的官能团摩尔比在0.8~1.5的范围内,优选在0.9~1.2的范围内。

[0117] 另外,本发明所述的聚合性组合物可以根据需要含有上蓝剂。上蓝剂在可见光区域中橙色到黄色的波长区域内具有吸收带,具有调节由树脂形成的光学材料的色调的功能。更具体而言,上蓝剂包含显示蓝色到紫色的物质。

[0118] 本发明的聚合性组合物中使用的上蓝剂,没有特别限定,具体而言,可以举出染料、荧光增白剂、荧光颜料、无机颜料等,可以相应于光学部件所要求的物性及树脂色调等,从能够用作上蓝剂的物质中适当地选择。上述上蓝剂可以分别单独使用也可以组合2种以

上进行使用。

[0119] 从对聚合性组合物的溶解性的观点及所得光学材料的透明性的观点考虑,上述上蓝剂中优选染料。染料中,优选为含有选自蓝色类染料及紫色类染料中的1种或2种以上染料的染料,根据情况也可以混合其他颜色的染料进行使用。例如,除蓝色类及紫色类之外,还可以使用灰色类、褐色类、红色类或橙色类染料。作为上述上蓝剂的组合的具体例,可以举出蓝色类染料和红色类染料的组合、及紫色类染料和红色类染料的组合等。

[0120] 从吸收波长的观点考虑,优选最大吸收波长为520nm以上600nm以下的染料,更优选举出最大吸收波长为540nm以上580nm以下的染料。

[0121] 另外,从化合物结构的观点考虑,优选蒽醌类染料。

[0122] 作为染料,具体而言,可以举出“PS Blue RR”、“PS Violet RC”、“PET Blue 2000”、“PS Brilliant Red HEY”、“MLP RED V-1”(分别为Dystar Japan株式会社的商品名)、“Plast Blue 8514”、“Plast Red 8380”(分别为有本化学工业株式会社的商品名)等。

[0123] 上蓝剂的使用量根据单体的种类、是否使用各种添加剂、使用的添加剂的种类及量、聚合方法、聚合条件的不同而不同,通常情况下,相对于单体的总使用量、即聚合组合物中所含的聚合性化合物的总重量,以0.001ppm以上500ppm以下的比例、优选以0.005ppm以上100ppm以下的比例、更优选以0.01ppm以上10ppm以下的比例进行使用。上蓝剂的添加量过多时,有时光学部件整体变得过蓝,不理想,另外,过少时,有时无法充分地发挥色调改善效果,不理想。

[0124] 对上蓝剂的添加方法没有特别限定,优选预先添加到单体体系中。作为其方法,可以采用下述各种方法:使上蓝剂预先溶解于单体中的方法;或者,预先配制含有高浓度上蓝剂的母料溶液,使用所用的单体及其他添加剂稀释该母料溶液并进行添加的方法等。

[0125] 含有如上所述的芳香族异氰酸酯(a)、含巯基化合物(b)及含磷化合物(c)作为必要成分的组合物,具有不妨碍操作性程度的粘度。此处的粘度可以利用例如B型粘度计测定20℃下单体混合物的粘度来进行评价,从组合物刚刚混合之后到经过减压下的脱泡处理或其他工序进而直到将全部单体注入完成之间的粘度是重要的,从操作性良好的观点考虑,例如作为标准,组合物刚配制后的粘度为100mPa·s以下、优选为50mPa·s以下、更优选为30mPa·s以下。另外,利用下述浇铸聚合将光学材料成型时,注入时的粘度以20℃下的测定值计,优选为200mPa·s以下,特别是为了制造中心厚度非常薄的透镜,较优选更低的粘度例如为100mPa·s以下。

[0126] 另外,本发明提供将上述光学材料用聚合性组合物固化得到的光学材料。

[0127] 上述光学材料的着色被抑制且色调优异。此处色调可以用黄色度(以下称作“YI”)的测定值进行评价。

[0128] 此处光学材料的折射率可以根据需要通过聚合性组合物中的异氰酸酯化合物类及活性氢化合物类的种类及组成比进行调节。特别是,要求本实施方式的光学材料为高折射率,从该观点考虑,优选可以得到下述树脂的异氰酸酯化合物类及活性氢化合物类的组合及其组成比,所述树脂例如以用e射线测定的折射率计通常具有1.55以上、优选1.59以上、更优选1.65以上的折射率。

[0129] 另外,从其他的观点考虑,本发明提供将聚合性组合物固化的光学材料的制造方法,例如通过使用透镜浇铸用铸模的浇铸聚合使上述聚合性组合物成型的光学材料的制造

方法。

[0130] 将作为上述光学材料用聚合性组合物的异氰酸酯化合物类及活性氢化合物类的混合物固化成型时,根据需要也可以与公知的成型方法中的手法同样地添加二丁基二氯化锡、二甲基二氯化锡等催化剂、酸式磷酸酯等内部脱模剂、光稳定剂、抗氧化剂、自由基反应引发剂等反应引发剂、扩链剂、交联剂、防着色剂、油溶染料、填充剂、紫外线吸收剂等物质。

[0131] 作为使用的紫外线吸收剂的种类,也可以使用苯并三唑类等,例如为选自2-[2-羟基-3-(二甲基苄基)-5-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基]-2H-苯并三唑、异辛基-3-(3-(2H-苯并三唑-2-基)-5-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯、2-(3,5-二-叔丁基-2-羟基苯基)苯并三唑、2-(3,5-二-叔戊基-2-羟基苯基)苯并三唑、2-[2-羟基-3,5-双(二甲基苄基)苯基]-2H-苯并三唑、2-(3,5-二-叔丁基-2-羟基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2-羟基-5-叔辛基苯基)苯并三唑、2-(4-辛氧基-2-羟基苯基)苯并三唑等中的至少1种。

[0132] 本发明中的紫外线吸收剂根据所期望的紫外线屏蔽率确定紫外线吸收剂的种类及添加量,通常相对于聚合性组合物,优选为0.03~1.5重量%,为0.05~0.5重量%时有时可以得到更优选的结果。

[0133] 在异氰酸酯化合物类及活性氢化合物类中混合反应催化剂或脱模剂、其他添加剂来调制注入液的情况下,催化剂或脱模剂其他添加剂的添加虽然也受到在异氰酸酯化合物类及活性氢化合物类中的溶解性的影响,但可以预先将其添加溶解在异氰酸酯化合物类中,或者将其添加溶解在活性氢化合物类中,或者将其添加溶解在异氰酸酯化合物类及活性氢化合物类的混合物中。或者也可以将其溶解在使用的异氰酸酯化合物类或活性氢化合物类的一部分中调制成母液后再添加。添加顺序不限于所列举的方法,可以基于操作性、安全性、简便性等,进行适当选择。

[0134] 混合通常在30℃以下的温度下进行。从混合物的适用期的观点考虑,有时优选在更低的温度下进行。另外,催化剂或脱模剂等添加剂相对于异氰酸酯化合物类及活性氢化合物类没有良好溶解性的情况下,有时也会通过预先加热使其溶解于异氰酸酯化合物类、活性氢化合物类或其混合物中。

[0135] 进而,根据所得塑料透镜所要求的物性,通常优选根据需要进行在减压下的脱泡处理或在加压、减压等下的过滤处理等。

[0136] 然后,将注入了异氰酸酯化合物类及活性氢化合物类的混合物、固定有偏光膜的透镜浇铸用铸模在烘箱中或水中等可加热装置内,以规定的温度程序(program)加热数小时至数十小时进行固化成型。

[0137] 聚合固化的温度根据混合物的组成、催化剂种类、模的形状等的不同而条件不同,所以不能限定,但大约在-50~200℃的温度下进行1~100小时。

[0138] 通常,在5℃至40℃范围的温度下开始,之后慢慢升温到80℃至130℃的范围,一般在该温度下加热1小时至4小时。

[0139] 固化成型结束后,从透镜浇铸用铸模中取出,由此可以得到塑料透镜。

[0140] 由本实施方式的光学材料得到的塑料透镜,为了缓和因聚合导致的变形,优选将脱模后的透镜加热进行退火处理。退火温度通常在80~150℃的范围内,优选在100~130℃的范围内,更优选在110~130℃的范围内。退火时间通常在0.5~5小时的范围内,

优选在 1 ~ 4 小时的范围内。

[0141] 由本实施方式的光学材料得到的塑料透镜根据需要在一面或两面设置涂层进行使用。作为涂层,可以举出底涂层、硬涂层、防反射膜层、防雾涂膜层、防污染层、防水层等。所述涂层可以分别单独使用,也可以将多种涂层层合成多层进行使用。在两面设置涂层时,在各面上可以设置相同的涂层,也可以设置不同的涂层。

[0142] 这些涂层可以分别同时使用以保护透镜和眼睛免受紫外线伤害为目的的、上述光学材料用聚合性组合物中使用的紫外线吸收剂、以保护眼睛免受红外线伤害为目的的红外线吸收剂、以提高透镜的耐气候性为目的的光稳定剂或抗氧化剂、以提高透镜的时尚性为目的的染料或颜料、以及光敏染料或光敏颜料、抗静电剂、其他以提高透镜性能为目的的公知添加剂。为了改善涂布性,也可以使用各种匀涂剂。

[0143] 为了提高硬涂层的密合性及塑料透镜的耐冲击性,通常在透镜基材(由本实施方式的聚合性组合物得到的光学材料)和硬涂层之间形成底涂层,底涂层的膜厚通常为 0.1 ~ 10 μm 左右。

[0144] 底涂层例如通过涂布法或干法形成。在涂布法中,使用旋涂法、浸涂法等公知的涂布方法涂布底涂层组合物后使其固化,由此形成底涂层。在干法中,使用 CVD 法或真空蒸镀法等公知的干法形成。形成底涂层时,为了提高密合性,也可以根据需要对透镜表面进行碱处理、等离子处理、紫外线处理等前处理。

[0145] 作为底涂层组合物,优选固化后的底涂层与透镜基材(由本实施方式的聚合性组合物得到的光学材料)的密合性高的原料,通常使用以聚氨酯类树脂、环氧类树脂、聚酯类树脂、三聚氰胺类树脂、聚乙烯醇缩乙醛作为主成分的底涂层组合物等。底涂层组合物也可以在无溶剂下使用,但为了调整组合物粘度等,也可以使用不影响透镜的适当的溶剂。

[0146] 硬涂层是用于赋予透镜表面耐擦伤性、耐磨性、耐湿性、耐热水性、耐热性、耐气候性等功能的涂层,其膜厚通常为 0.3 ~ 30 μm 左右。

[0147] 硬涂层通常是将硬涂层组合物用旋涂法、浸涂法等公知的涂布方法涂布后进行固化而形成的。作为固化方法,可以举出热固化、利用紫外线或可见光等能量线照射的固化方法等。形成硬涂层时,为了提高密合性,根据需要可以对被覆表面(透镜基材或底涂层)进行碱处理、等离子处理、紫外线处理等前处理。

[0148] 作为硬涂层组合物,一般多使用具有固化性的有机硅化合物和 Si、Al、Sn、Sb、Ta、Ce、La、Fe、Zn、W、Zr、In 及 Ti 等的氧化物微粒(包括复合氧化物微粒)的混合物。进而除所述物质之外还可以使用胺类、氨基酸类、金属乙酰丙酮配位化合物、有机酸金属盐、高氯酸类、高氯酸类的盐、酸类、金属氯化物及多官能性环氧化合物等。硬涂层组合物也可以在没有溶剂下使用,但也可以使用不对透镜产生影响的适当的溶剂。

[0149] 根据需要通常在硬涂层上形成防反射层。防反射层包括无机类和有机类,为无机类时,通常多使用 SiO_2 、 TiO_2 等无机氧化物,通过真空蒸镀法、溅射法、离子镀法、离子束辅助法、CVD 法等干法形成。为有机类时,一般多使用含有有机硅化合物和内部具有空腔的二氧化硅类微粒的组合物,通过湿法形成。

[0150] 防反射层可以为单层也可以为多层,以单层使用时,折射率优选比硬涂层的折射率至少低 0.1 以上。为了有效地呈现防反射功能,优选为多层膜防反射膜,此时,通常交替层合低折射率膜和高折射率膜。此时也优选低折射率膜和高折射率膜的折射率差为 0.1 以

上。作为高折射率膜,例如可以举出 ZnO 、 TiO_2 、 CeO_2 、 Sb_2O_5 、 SnO_2 、 ZrO_2 、 Ta_2O_5 等的膜,作为低折射率膜,可以举出 SiO_2 膜等。膜厚通常为 50 ~ 150nm 左右。

[0151] 进而,由本实施方式的光学材料得到的塑料透镜也可以根据需要进行背面研磨、防静电处理、染色处理、调光处理等。

[0152] 由于所述塑料透镜可以薄型化,所以作为眼镜用透镜特别是视力矫正用透镜有用。

[0153] 实施例

[0154] 以下根据实施例更详细地说明本发明,但本发明并不限于这些实施例。

[0155] 通过聚合得到的透镜进行性能试验并进行评价。性能试验以折射率·阿贝数、耐热性、强度为指标,通过以下试验方法进行评价。

[0156] • 色调:制作厚 9mm 的树脂平板,在色彩色差计 (Minolta 公司制 CR-200) 中测定黄色度 (YI)。

[0157] • 折射率 (ne) 阿贝数 (ve):使用岛津制作所制普耳弗里奇折射计 KPR-30,在 20℃ 下测定。

[0158] • 耐热性:使用岛津制作所制 TMA-60,采用 TMA 针入度法 (负荷 50g、针尖 $\phi 0.5\text{mm}$) 测定 T_g ,以该 T_g 为耐热性。

[0159] • 比重:在 20℃ 下通过阿基米德法进行测定。

[0160] [实施例 1]

[0161] 将 34.65g 甲苯二异氰酸酯和 14.34g 1,6-己二异氰酸酯混合溶解,添加 0.0075g 作为固化催化剂的二甲基二氯化锡、0.05g 作为紫外线吸收剂的 Viosorb 583、和 0.05g 作为内部脱模剂的 Zelec UN (酸式磷酸酯),在 20℃ 下混合溶解。进一步添加 0.01g 三苯基膦 (以下称作 TPPN),在 20℃ 下混合溶解。溶解后,加入 51.01g 4-巯基甲基-1,8-二巯基-3,6-二硫杂辛烷,使其混合溶解制成均匀溶液。将上述均匀溶液在 600Pa 下脱泡 1 小时后,使用 1 μm Teflon (注册商标) 过滤器进行过滤后,注入由玻璃模和胶带构成的注塑模中。将上述注塑模放入烘箱中,经大约 24 小时从 25℃ 缓慢升温至 120℃ 进行聚合。聚合结束后,从烘箱中取出注塑模,脱模得到树脂。将得到的树脂进一步在 120℃ 下进行退火 4 小时。所得树脂的 YI 值为 9.0、折射率 (ne) 为 1.669、阿贝数 (ve) 为 28、耐热性为 111℃、树脂比重为 1.35。

[0162] [实施例 2]

[0163] 将 30.68g 甲苯二异氰酸酯和 15.95g 1,6-己二异氰酸酯混合溶解,添加 0.005g 作为固化催化剂的二甲基二氯化锡、0.05g 作为紫外线吸收剂的 Viosorb 583、和 0.05g 作为内部脱模剂的 Zelec UN (酸式磷酸酯),在 20℃ 下混合溶解。进一步添加 0.01g TPPN,在 20℃ 下混合溶解。溶解后,加入 53.37g 4,8 或 4,7 或 5,7-二巯基甲基-1,11-二巯基-3,6,9-三硫杂十一烷,使其混合溶解制成均匀溶液。将上述均匀溶液在 600Pa 下脱泡 1 小时后,使用 1 μm Teflon (注册商标) 过滤器进行过滤后,注入由玻璃模和胶带构成的注塑模中。将上述注塑模放入烘箱中,经大约 24 小时从 25℃ 缓慢升温至 120℃ 进行聚合。聚合结束后,从烘箱中取出注塑模,脱模得到树脂。将得到的树脂进一步在 120℃ 下进行退火 4 小时。所得树脂的 YI 值为 8.7、折射率 (ne) 为 1.669、阿贝数 (ve) 为 28、耐热性为 121℃、树脂比重为 1.36。

[0164] [实施例 3]

[0165] 在 44.45g 甲苯二异氰酸酯中添加 0.005g 作为固化催化剂的二甲基二氯化锡、0.05g 作为紫外线吸收剂的 Viosorb 583、和 0.05g 作为内部脱模剂的 Zelec UN(酸式磷酸酯 ; 注册商标、Stepan 公司制), 在 20℃ 下混合溶解。进一步添加 0.50g TPPN, 在 20℃ 下混合溶解。溶解后, 加入 22.91g 季戊四醇四巯基丙酸酯、和 32.64g 4,8 或 4,7 或 5,7- 二巯基甲基 -1,11- 二巯基 -3,6,9- 三硫杂十一烷, 使其混合溶解制成均匀溶液。将上述均匀溶液在 600Pa 下脱泡 1 小时后, 使用 1 μ m Teflon(注册商标) 过滤器进行过滤后, 注入由玻璃模和胶带构成的注塑模中。将上述注塑模放入烘箱中, 经大约 24 小时从 25℃ 缓慢升温至 120℃ 进行聚合。聚合结束后, 从烘箱中取出注塑模, 脱模得到树脂。将所得树脂进一步在 120℃ 下进行退火 4 小时。所得树脂的 YI 值为 5.1、折射率 (ne) 为 1.660、阿贝数 (ve) 为 27、耐热性为 136℃、树脂比重为 1.38。

[0166] [实施例 4]

[0167] 将 40.56g 二苯基甲烷二异氰酸酯和 14.68g 1,6- 己二异氰酸酯混合溶解, 添加 0.0075g 作为固化催化剂的二甲基二氯化锡、0.05g 作为紫外线吸收剂的 Viosorb 583、和 0.05g 作为内部脱模剂的 Zelec UN(酸式磷酸酯), 在 20℃ 下混合溶解。进一步添加 0.50g TPPN, 在 20℃ 下混合溶解。溶解后, 加入 44.76g 4- 巯基甲基 -1,8- 二巯基 -3,6- 二硫杂辛烷, 使其混合溶解制成均匀溶液。将上述均匀溶液在 600Pa 下脱泡 1 小时后, 使用 1 μ m Teflon(注册商标) 过滤器进行过滤后, 注入由玻璃模和胶带构成的注塑模中。将上述注塑模放入烘箱中, 经大约 24 小时从 25℃ 缓慢升温至 120℃ 进行聚合。聚合结束后, 从烘箱中取出注塑模, 脱模得到树脂。将所得树脂进一步在 120℃ 下进行退火 4 小时。所得树脂的 YI 值为 4.8、折射率 (ne) 为 1.674、阿贝数 (ve) 为 26、耐热性为 111℃、树脂比重为 1.33。

[0168] [实施例 5]

[0169] 将 36.24g 二苯基甲烷二异氰酸酯和 16.24g 1,6- 己二异氰酸酯混合溶解, 添加 0.0050g 作为固化催化剂的二甲基二氯化锡、0.05g 作为紫外线吸收剂的 Viosorb 583、和 0.05g 作为内部脱模剂的 Zelec UN(酸式磷酸酯), 在 20℃ 下混合溶解。进一步添加 0.50g TPPN, 在 20℃ 下混合溶解。溶解后, 加入 47.52g 4,8 或 4,7 或 5,7- 二巯基甲基 -1,11- 二巯基 -3,6,9- 三硫杂十一烷, 使其混合溶解制成均匀溶液。将上述均匀溶液在 600Pa 下脱泡 1 小时后, 使用 1 μ m Teflon(注册商标) 过滤器进行过滤后, 注入由玻璃模和胶带构成的注塑模中。将上述注塑模放入烘箱中, 经大约 24 小时从 25℃ 缓慢升温至 120℃ 进行聚合。聚合结束后, 从烘箱中取出注塑模, 脱模得到树脂。将所得树脂进一步在 120℃ 下进行退火 4 小时。所得树脂的 YI 值为 5.1、折射率 (ne) 为 1.672、阿贝数 (ve) 为 27、耐热性为 122℃、树脂比重为 1.33。

[0170] [实施例 6]

[0171] 除使 TPPN 的使用量为 1g 之外, 用与实施例 1 同样的方法进行配制、聚合及退火。所得树脂的 YI 值为 4.8、折射率 (ne) 为 1.670、阿贝数 (ve) 为 28、耐热性为 111℃、树脂比重为 1.35。

[0172] [实施例 7]

[0173] 除使 TPPN 的使用量为 1g 之外, 用与实施例 2 同样的方法进行配制、聚合及退火。所得树脂的 YI 值为 5.3、折射率 (ne) 为 1.668、阿贝数 (ve) 为 29、耐热性为 119℃、树脂

比重为 1.36。

[0174] [实施例 8]

[0175] 除使 TPPN 的使用量为 2g 之外,用与实施例 1 同样的方法进行配制、聚合、及退火。所得树脂的 YI 值为 4.8、折射率 (ne) 为 1.668、阿贝数 (v e) 为 28、耐热性为 109℃、树脂比重为 1.35。

[0176] [实施例 9]

[0177] 除使 TPPN 的使用量为 2g 之外,用与实施例 2 同样的方法进行配制、聚合及退火。所得树脂的 YI 值为 5.0、折射率 (ne) 为 1.669、阿贝数 (v e) 为 28、耐热性为 120℃、树脂比重为 1.35。

[0178] [实施例 10]

[0179] 除使 TPPN 的使用量为 5g 之外,用与实施例 1 同样的方法进行配制、聚合及退火。所得树脂的 YI 值为 5.4、折射率 (ne) 为 1.669、阿贝数 (v e) 为 27、耐热性为 107℃、树脂比重为 1.34。

[0180] [实施例 11]

[0181] 除使 TPPN 的使用量为 5g 之外,用与实施例 2 同样的方法进行配制、聚合及退火。所得树脂的 YI 值为 6.0、折射率 (ne) 为 1.670、阿贝数 (v e) 为 28、耐热性为 117℃、树脂比重为 1.35。

[0182] [实施例 12]

[0183] 除使用 0.03g 三 (1,3- 二氯丙烷 -2- 基) 磷酸酯 (以下称作 PTDCP) 代替 TPPN 之外,用与实施例 1 同样的方法进行配制、聚合及退火。所得树脂的 YI 值为 11.5、折射率 (ne) 为 1.668、阿贝数 (v e) 为 28、耐热性为 109℃、树脂比重为 1.35。

[0184] [实施例 13]

[0185] 除使用 0.03g PTDCP 代替 TPPN 之外,用与实施例 2 同样的方法进行配制、聚合及退火。所得树脂的 YI 值为 10.0、折射率 (ne) 为 1.668、阿贝数 (v e) 为 29、耐热性为 118℃、树脂比重为 1.36。

[0186] [实施例 14]

[0187] 除使用 0.50g PTDCP 代替 TPPN 之外,用与实施例 1 同样的方法进行配制、聚合及退火。所得树脂的 YI 值为 8.8、折射率 (ne) 为 1.668、阿贝数 (v e) 为 28、耐热性为 109℃、树脂比重为 1.35。

[0188] [实施例 15]

[0189] 除使用 0.50g PTDCP 代替 TPPN 之外,用与实施例 2 同样的方法进行配制、聚合及退火。所得树脂的 YI 值为 8.8、折射率 (ne) 为 1.668、阿贝数 (v e) 为 29、耐热性为 119℃、树脂比重为 1.36。

[0190] [实施例 16]

[0191] 除使用 1g PTDCP 代替 TPPN 之外,用与实施例 1 同样的方法进行配制、聚合及退火。所得树脂的 YI 值为 9.1、折射率 (ne) 为 1.667、阿贝数 (v e) 为 28、耐热性为 109℃、树脂比重为 1.35。

[0192] [实施例 17]

[0193] 除使用 1g PTDCP 代替 TPPN 之外,用与实施例 2 同样的方法进行配制、聚合及退火。

所得树脂的 YI 值为 9.5、折射率 (ne) 为 1.668、阿贝数 (v e) 为 29、耐热性为 115℃、树脂比重为 1.36。

[0194] [实施例 18]

[0195] 除使用 5g PTDCP 代替 TPPN 之外,用与实施例 1 同样的方法进行配制、聚合、及退火。所得树脂的 YI 值为 11.9、折射率 (ne) 为 1.663、阿贝数 (v e) 为 28、耐热性为 101℃、树脂比重为 1.36。

[0196] [实施例 19]

[0197] 除使用 5g PTDCP 代替 TPPN 之外,用与实施例 2 同样的方法进行配制、聚合及退火。所得树脂的 YI 值为 11.0、折射率 (ne) 为 1.663、阿贝数 (v e) 为 29、耐热性为 111℃、树脂比重为 1.37。

[0198] [实施例 20]

[0199] 除使用 0.03g 亚磷酸三苯酯 (以下称作 TPP) 代替 TPPN 之外,用与实施例 1 同样的方法进行配制、聚合及退火。所得树脂的 YI 值为 11.6、折射率 (ne) 为 1.668、阿贝数 (v e) 为 28、耐热性为 108℃、树脂比重为 1.35。

[0200] [实施例 21]

[0201] 除使用 0.03g TPP 代替 TPPN 之外,用与实施例 2 同样的方法进行配制、聚合及退火。所得树脂的 YI 值为 10.4、折射率 (ne) 为 1.668、阿贝数 (v e) 为 29、耐热性为 118℃、树脂比重为 1.36。

[0202] [实施例 22]

[0203] 除使用 0.5g TPP 代替 TPPN 之外,用与实施例 1 同样的方法进行配制、聚合及退火。所得树脂的 YI 值为 9.1、折射率 (ne) 为 1.668、阿贝数 (v e) 为 28、耐热性为 107℃、树脂比重为 1.35。

[0204] [实施例 23]

[0205] 除使用 0.5g TPP 代替 TPPN 之外,用与实施例 2 同样的方法进行配制、聚合及退火。所得树脂的 YI 值为 8.8、折射率 (ne) 为 1.668、阿贝数 (v e) 为 29、耐热性为 113℃、树脂比重为 1.36。

[0206] [实施例 24]

[0207] 除使用 1g TPP 代替 TPPN 之外,用与实施例 1 同样的方法进行配制、聚合及退火。所得树脂的 YI 值为 9.4、折射率 (ne) 为 1.668、阿贝数 (v e) 为 28、耐热性为 104℃、树脂比重为 1.35。

[0208] [实施例 25]

[0209] 除使用 1g TPP 代替 TPPN 之外,用与实施例 2 同样的方法进行配制、聚合及退火。所得树脂的 YI 值为 9.1、折射率 (ne) 为 1.669、阿贝数 (v e) 为 29、耐热性为 111℃、树脂比重为 1.36。

[0210] [实施例 26]

[0211] 除使用 5g TPP 代替 TPPN 之外,用与实施例 2 同样的方法进行配制、聚合及退火。所得树脂的 YI 值为 11.4、折射率 (ne) 为 1.667、阿贝数 (v e) 为 28、耐热性为 105℃、树脂比重为 1.35。

[0212] [实施例 27]

[0213] 除使用 0.03g 磷酸三苯酯（以下称作 TPPA）代替 TPPN 之外，用与实施例 1 同样的方法进行配制、聚合及退火。所得树脂的 YI 值为 12.1、折射率（ne）为 1.668、阿贝数（v e）为 28、耐热性为 115℃、树脂比重为 1.35。

[0214] [实施例 28]

[0215] 除使用 0.03g TPPA 代替 TPPN 之外，用与实施例 2 同样的方法进行配制、聚合及退火。所得树脂的 YI 值为 10.7、折射率（ne）为 1.668、阿贝数（v e）为 29、耐热性为 121℃、树脂比重为 1.36。

[0216] [实施例 29]

[0217] 除使用 0.50g TPPA 代替 TPPN 之外，用与实施例 1 同样的方法进行配制、聚合及退火。所得树脂的 YI 值为 8.9、折射率（ne）为 1.668、阿贝数（v e）为 28、耐热性为 110℃、树脂比重为 1.35。

[0218] [实施例 30]

[0219] 除使用 0.50g TPPA 代替 TPPN 之外，用与实施例 2 同样的方法进行配制、聚合及退火。所得树脂的 YI 值为 9.1、折射率（ne）为 1.668、阿贝数（v e）为 28、耐热性为 119℃、树脂比重为 1.36。

[0220] [实施例 31]

[0221] 除使用 1g TPPA 代替 TPPN 之外，用与实施例 1 同样的方法进行配制、聚合及退火。所得树脂的 YI 值为 8.9、折射率（ne）为 1.668、阿贝数（v e）为 28、耐热性为 110℃、树脂比重为 1.35。

[0222] [实施例 32]

[0223] 除使用 1g TPPA 代替 TPPN 之外，用与实施例 2 同样的方法进行配制、聚合及退火。所得树脂的 YI 值为 9.0、折射率（ne）为 1.669、阿贝数（v e）为 29、耐热性为 119℃、树脂比重为 1.36。

[0224] [实施例 33]

[0225] 除使用 5g TPPA 代替 TPPN 之外，用与实施例 1 同样的方法进行配制、聚合及退火。所得树脂的 YI 值为 11.2、折射率（ne）为 1.664、阿贝数（v e）为 28、耐热性为 97℃、树脂比重为 1.35。

[0226] [实施例 34]

[0227] 除使用 5g TPPA 代替 TPPN 之外，用与实施例 2 同样的方法进行配制、聚合及退火。所得树脂的 YI 值为 11.4、折射率（ne）为 1.667、阿贝数（v e）为 28、耐热性为 105℃、树脂比重为 1.35。

[0228] [比较例 1]

[0229] 除不使用 TPPN 之外，用与实施例 1 同样的方法进行配制、聚合及退火。所得树脂的 YI 值为 12.1、折射率（ne）为 1.669、阿贝数（v e）为 28、耐热性为 110℃、树脂比重为 1.35。

[0230] [比较例 2]

[0231] 除不使用 TPPN 之外，用与实施例 2 同样的方法进行配制、聚合及退火。所得树脂的 YI 值为 12.9、折射率（ne）为 1.669、阿贝数（v e）为 29、耐热性为 120℃、树脂比重为 1.36。

[0232] [比较例 3]

[0233] 除不使用 TPPN 之外,用与实施例 3 同样的方法进行配制、聚合及退火。所得树脂的 YI 值为 11.0、折射率 (ne) 为 1.659、阿贝数 (v e) 为 27、耐热性为 138℃、树脂比重为 1.38。

[0234] [比较例 4]

[0235] 除不使用 TPPN 之外,用与实施例 4 同样的方法进行配制、聚合及退火。所得树脂的 YI 值为 9.0、折射率 (ne) 为 1.674、阿贝数 (v e) 为 26、耐热性为 112℃、树脂比重为 1.33。

[0236] [比较例 5]

[0237] 除不使用 TPPN 之外,用与实施例 5 同样的方法进行配制、聚合及退火。所得树脂的 YI 值为 7.3、折射率 (ne) 为 1.674、阿贝数 (v e) 为 27、耐热性为 125℃、树脂比重为 1.33。

[0238] 以上结果汇总于表 -1 及表 -2。表中的色调 [YI] 值为通过添加含磷化合物而引起的色调改善的指标,对于实施例 1 至实施例 34,通过添加含磷化合物,树脂色调变得良好。另一方面,在比较例 1 至比较例 5 中, YI 值变大,为不能满足要求的色调。

[0239]

[表1] 表1

	芳香族羧酸酯(a) (重量份)	含巯基的化合物(b) (重量份)	含磷化合物(c)	磷化合物添加量	色调 [YI]	折射率 [n _D]	阿贝数 (v _e)	耐热性 [°C]	比重
实施例1	甲苯二异氰酸酯(34.65) 1,6-己二异氰酸酯(14.34)	4-巯基甲基-1,8-二巯基-3,6-二巯基辛烷(51.01)	TPPN	100ppm	9.0	1.669	28	111	1.35
实施例2	甲苯二异氰酸酯(30.68) 1,6-己二异氰酸酯(15.95)	4,8或4,7或5,7-二巯基甲基-1,11-二巯基-3,6,9-三巯基十一烷(53.37)	TPPN	100ppm	8.7	1.669	28	121	1.36
实施例3	甲苯二异氰酸酯(44.45)	壬戌四醇四巯基丙酸酯(22.91) 4,8或4,7或5,7-二巯基甲基-1,11-二巯基-3,6,9-三巯基十一烷(32.64)	TPPN	5000ppm	5.1	1.660	27	136	1.38
实施例4	二苯基甲二异氰酸酯(40.56) 1,6-己二异氰酸酯(14.68)	4-巯基甲基-1,8-二巯基-3,6-二巯基辛烷(44.76)	TPPN	5000ppm	4.8	1.674	26	111	1.33
实施例5	二苯基甲二异氰酸酯(36.24) 1,6-己二异氰酸酯(16.24)	4,8或4,7或5,7-二巯基甲基-1,11-二巯基-3,6,9-三巯基十一烷(47.52)	TPPN	5000ppm	5.1	1.672	27	122	1.33
实施例6	甲苯二异氰酸酯(34.65) 1,6-己二异氰酸酯(14.34)	4-巯基甲基-1,8-二巯基-3,6-二巯基辛烷(51.01)	TPPN	10000ppm	4.8	1.670	28	111	1.35
实施例7	甲苯二异氰酸酯(30.68) 1,6-己二异氰酸酯(15.95)	4,8或4,7或5,7-二巯基甲基-1,11-二巯基-3,6,9-三巯基十一烷(53.37)	TPPN	10000ppm	5.3	1.668	29	119	1.36
实施例8	甲苯二异氰酸酯(34.65) 1,6-己二异氰酸酯(14.34)	4-巯基甲基-1,8-二巯基-3,6-二巯基辛烷(51.01)	TPPN	20000ppm	4.8	1.668	28	109	1.35
实施例9	甲苯二异氰酸酯(30.68) 1,6-己二异氰酸酯(15.95)	4,8或4,7或5,7-二巯基甲基-1,11-二巯基-3,6,9-三巯基十一烷(53.37)	TPPN	20000ppm	5.0	1.669	28	120	1.35
实施例10	甲苯二异氰酸酯(30.68) 1,6-己二异氰酸酯(14.34)	4-巯基甲基-1,8-二巯基-3,6-二巯基辛烷(51.01)	TPPN	50000ppm	5.4	1.669	27	107	1.34
实施例11	甲苯二异氰酸酯(34.65) 1,6-己二异氰酸酯(14.34)	4,8或4,7或5,7-二巯基甲基-1,11-二巯基-3,6,9-三巯基十一烷(53.37)	TPPN	50000ppm	6.0	1.670	28	117	1.35
实施例12	甲苯二异氰酸酯(34.65) 1,6-己二异氰酸酯(14.34)	4-巯基甲基-1,8-二巯基-3,6-二巯基辛烷(51.01)	PTDCP	300ppm	11.5	1.668	28	109	1.35
实施例13	甲苯二异氰酸酯(30.68) 1,6-己二异氰酸酯(15.95)	4,8或4,7或5,7-二巯基甲基-1,11-二巯基-3,6,9-三巯基十一烷(53.37)	PTDCP	300ppm	10.0	1.668	29	118	1.36
实施例14	甲苯二异氰酸酯(34.65) 1,6-己二异氰酸酯(14.34)	4-巯基甲基-1,8-二巯基-3,6-二巯基辛烷(51.01)	PTDCP	5000ppm	8.8	1.668	28	109	1.35
实施例15	甲苯二异氰酸酯(30.68) 1,6-己二异氰酸酯(15.95)	4,8或4,7或5,7-二巯基甲基-1,11-二巯基-3,6,9-三巯基十一烷(53.37)	PTDCP	5000ppm	8.8	1.668	29	119	1.36
实施例16	甲苯二异氰酸酯(34.65) 1,6-己二异氰酸酯(14.34)	4-巯基甲基-1,8-二巯基-3,6-二巯基辛烷(51.01)	PTDCP	10000ppm	9.1	1.667	28	109	1.35
实施例17	甲苯二异氰酸酯(30.68) 1,6-己二异氰酸酯(15.95)	4,8或4,7或5,7-二巯基甲基-1,11-二巯基-3,6,9-三巯基十一烷(53.37)	PTDCP	10000ppm	9.5	1.668	29	115	1.36
实施例18	甲苯二异氰酸酯(34.65) 1,6-己二异氰酸酯(14.34)	4-巯基甲基-1,8-二巯基-3,6-二巯基辛烷(51.01)	PTDCP	50000ppm	11.9	1.663	28	101	1.36
实施例19	甲苯二异氰酸酯(30.68) 1,6-己二异氰酸酯(15.95)	4,8或4,7或5,7-二巯基甲基-1,11-二巯基-3,6,9-三巯基十一烷(53.37)	PTDCP	50000ppm	11.0	1.663	29	111	1.37

※1. TPPN: 三苯基膦; PTDCP: 三(1,3-二氯丙烷-2-基)磷酸酯

TPP: 亚磷酸三苯酯; TPPA: 磷酸三苯酯

※2. 含磷化合物添加量: 相对于均匀溶液的添加量

[表 2]

实施例	芳族羧酸酯 (a) (重量份)	含硫基的化合物 (b) (重量份)	含磷化 合物 (c)	磷化合物 添加量	色调 [YI]	折射率 [n _D]	阿贝数 (v _e)	耐热性 [°C]	比重
实施例 20	甲苯二异氰酸酯 (34.65) 1,6-己二异氰酸酯 (14.34)	4-巯基甲基-1,8-二巯基-3,6-二巯基辛烷 (51.01)	TPP	300ppm	11.6	1.668	28	108	1.35
实施例 21	甲苯二异氰酸酯 (30.68) 1,6-己二异氰酸酯 (15.95)	4,8-或 4,7-或 5,7-二巯基甲基-1,11-二巯基-3,6,9-三巯基十一烷 (53.37)	TPP	300ppm	10.4	1.668	29	118	1.36
实施例 22	甲苯二异氰酸酯 (34.65) 1,6-己二异氰酸酯 (14.34)	4-巯基甲基-1,8-二巯基-3,6-二巯基辛烷 (51.01)	TPP	5000ppm	9.1	1.668	28	107	1.35
实施例 23	甲苯二异氰酸酯 (30.68) 1,6-己二异氰酸酯 (15.95)	4,8-或 4,7-或 5,7-二巯基甲基-1,11-二巯基-3,6,9-三巯基十一烷 (53.37)	TPP	5000ppm	8.8	1.668	29	113	1.36
实施例 24	甲苯二异氰酸酯 (34.65) 1,6-己二异氰酸酯 (14.34)	4-巯基甲基-1,8-二巯基-3,6-二巯基辛烷 (51.01)	TPP	10000ppm	9.4	1.668	28	104	1.35
实施例 25	甲苯二异氰酸酯 (30.68) 1,6-己二异氰酸酯 (15.95)	4,8-或 4,7-或 5,7-二巯基甲基-1,11-二巯基-3,6,9-三巯基十一烷 (53.37)	TPP	10000ppm	9.1	1.669	29	111	1.36
实施例 26	甲苯二异氰酸酯 (30.68) 1,6-己二异氰酸酯 (15.95)	4,8-或 4,7-或 5,7-二巯基甲基-1,11-二巯基-3,6,9-三巯基十一烷 (53.37)	TPP	50000ppm	11.4	1.667	28	105	1.35
实施例 27	甲苯二异氰酸酯 (34.65) 1,6-己二异氰酸酯 (14.34)	4-巯基甲基-1,8-二巯基-3,6-二巯基辛烷 (51.01)	TPPA	300ppm	12.1	1.668	28	115	1.35
实施例 28	甲苯二异氰酸酯 (30.68) 1,6-己二异氰酸酯 (15.95)	4,8-或 4,7-或 5,7-二巯基甲基-1,11-二巯基-3,6,9-三巯基十一烷 (53.37)	TPPA	300ppm	10.7	1.668	29	121	1.36
实施例 29	甲苯二异氰酸酯 (34.65) 1,6-己二异氰酸酯 (14.34)	4-巯基甲基-1,8-二巯基-3,6-二巯基辛烷 (51.01)	TPPA	5000ppm	8.9	1.668	28	110	1.35
实施例 30	甲苯二异氰酸酯 (30.68) 1,6-己二异氰酸酯 (15.95)	4,8-或 4,7-或 5,7-二巯基甲基-1,11-二巯基-3,6,9-三巯基十一烷 (53.37)	TPPA	5000ppm	9.1	1.668	28	119	1.36
实施例 31	甲苯二异氰酸酯 (34.65) 1,6-己二异氰酸酯 (14.34)	4-巯基甲基-1,8-二巯基-3,6-二巯基辛烷 (51.01)	TPPA	10000ppm	8.9	1.668	28	110	1.35
实施例 32	甲苯二异氰酸酯 (30.68) 1,6-己二异氰酸酯 (15.95)	4,8-或 4,7-或 5,7-二巯基甲基-1,11-二巯基-3,6,9-三巯基十一烷 (53.37)	TPPA	10000ppm	9.0	1.669	29	119	1.36
实施例 33	甲苯二异氰酸酯 (34.65) 1,6-己二异氰酸酯 (14.34)	4-巯基甲基-1,8-二巯基-3,6-二巯基辛烷 (51.01)	TPPA	50000ppm	11.2	1.664	28	97	1.35
实施例 34	甲苯二异氰酸酯 (30.68) 1,6-己二异氰酸酯 (15.95)	4,8-或 4,7-或 5,7-二巯基甲基-1,11-二巯基-3,6,9-三巯基十一烷 (53.37)	TPPA	50000ppm	11.4	1.667	28	105	1.35
比较例 1	甲苯二异氰酸酯 (34.65) 1,6-己二异氰酸酯 (14.34)	4-巯基甲基-1,8-二巯基-3,6-二巯基辛烷 (51.01)	无添加	0ppm	12.1	1.669	28	110	1.35
比较例 2	甲苯二异氰酸酯 (30.68) 1,6-己二异氰酸酯 (15.95)	4,8-或 4,7-或 5,7-二巯基甲基-1,11-二巯基-3,6,9-三巯基十一烷 (53.37)	无添加	0ppm	12.9	1.669	29	120	1.36
比较例 3	甲苯二异氰酸酯 (44.45)	李戊四醇四巯基丙烷酯 (22.91) 4,8-或 4,7-或 5,7-二巯基甲基-1,11-二巯基-3,6,9-三巯基十一烷 (32.64)	无添加	0ppm	11.0	1.659	27	138	1.38
比较例 4	一苯基甲二异氰酸酯 (40.56) 1,6-己二异氰酸酯 (14.68)	4-巯基甲基-1,8-二巯基-3,6-二巯基辛烷 (44.76)	无添加	0ppm	9.0	1.674	26	112	1.33
比较例 5	一苯基甲二异氰酸酯 (36.24) 1,6-己二异氰酸酯 (16.24)	4,8-或 4,7-或 5,7-二巯基甲基-1,11-二巯基-3,6,9-三巯基十一烷 (47.52)	无添加	0ppm	7.3	1.674	27	125	1.33

※1. TPPN: 三苯基膦; PTDCP: 三(1,1,3-二氧丙烷-2-基)磷酸酯; TPP: 亚磷酸三苯酯; TPPA: 磷酸三苯酯
 ※2. 含磷化合物添加量: 相对于均匀溶液的添加量

[0241] [制造例 1]

[0242] 根据日本特开 2004-2820 制造例 2 记载的方法,合成含有 1,1,3,3-四(巯基甲硫基)丙烷作为主成分的多硫醇化合物 A。

[0243] 在设置有搅拌桨、温度计、蒸馏塔、氮导入用毛细管的 2 升无底带塞烧瓶 (bottomless cocked flask) 中,加入 164.2g(1mol) 1,1,3,3-四甲氧基丙烷、488.8g(4mol) 乙酰巯基甲基硫醇及 7.6g(0.04mol) 对甲苯磺酸,保持 1kPa 以下的真空度并且一边搅拌一边加热至 40℃。持续加热 18 小时左右直至甲醇停止馏出。冷却后,解除真空,安装冷凝器代替蒸馏塔,之后,加入 400ml 甲醇和 400ml 氯仿及 200ml 36% 盐酸,加热至 60℃ 进行醇解,合成作为目标化合物的含有 1,1,3,3-四(巯基甲硫基)丙烷作为主成分的多硫醇化合物 A。

[0244] 加入适量的水及氯仿使其分液,对氯仿层进行几次水洗。脱溶剂除去氯仿及低沸点馏分后,用 3 μ m Teflon(注册商标)过滤器过滤后得到 340.0g 多硫醇化合物 A。通过多硫醇化合物 A 的 LC 分析,检测出多硫醇化合物成分的 2 种成分(色谱面积比分别为 9.8%、9.8%)。通过制备 LC 精制上述成分并进行分析,结果分别为 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。分析结果如下所示。

[0245] 另外,通过以下方法测定多硫醇化合物 A(含有为副产物的上述 2 种成分)的 SHV。将 0.05mol/L 碘溶液慢慢滴入至 95.1mg 多硫醇化合物 A 的 30ml 氯仿、30ml 甲醇混合溶剂的溶液中。在滴入 9.7ml 的时刻,滴入的碘的褐色未消失,以该点为当量点算出多硫醇化合物 A 中含有的 SH 基的量,结果为 9.64meq/g。

[0246] i) 1,1,3,3-四(巯基甲硫基)丙烷

[0247] $^1\text{H-NMR } \delta$ (CDCl_3): 2.18(t, 4H)、2.49(t, 2H)、3.78-3.90(m, 8H)、4.64(t, 2H)

[0248] $^{13}\text{C-NMR } \delta$ (CDCl_3): 26.7, 41.3, 48.7

[0249] FT-IR: 538 cm^{-1}

[0250] MS: $m/z = 356(\text{M}^+)$

[0251] ii) 4,6-双(巯基甲硫基)-1,3-二噻烷

[0252] $^1\text{H-NMR } \delta$ (CDCl_3): 2.02(t, 2H)、2.56(t, 2H)、3.77-3.91(m, 8H)、3.97(s, 2H)、4.66(t, 2H)

[0253] $^{13}\text{C-NMR } \delta$ (CDCl_3): 27.1, 28.8, 38.1, 44.6

[0254] FT-IR: 2538 cm^{-1}

[0255] MS: $m/z = 276(\text{M}^+)$

[0256] iii) 2-(2,2-双(巯基甲硫基)乙基)-1,3-二硫杂环丁烷

[0257] $^1\text{H-NMR } \delta$ (CDCl_3): 2.03(t, 2H)、2.13-2.21(m, 1H)、2.75-2.80(m, 1H)、3.79-3.84(m, 1H)、3.90-3.96(m, 3H)、4.32-4.35(m, 2H)

[0258] $^{13}\text{C-NMR } \delta$ (CDCl_3): 27.2, 32.3, 38.9, 46.2

[0259] FT-IR: 2538 cm^{-1}

[0260] MS: $m/z = 276(\text{M}^+)$

[0261] [实施例 35]

[0262] 在 45.2g 间苯二异氰酸酯中添加 0.01g 作为固化催化剂的二甲基二氯化锡、0.05g 作为紫外线吸收剂的 Viosorb 583、和 0.05g 作为内部脱模剂的 Zelec UN(酸式磷酸酯),在 20℃ 下混合溶解。进一步添加 0.50g 含磷化合物 TPPN,在 20℃ 下混合溶解。溶解后,加入 52.9g 4-巯基甲基-1,8-二巯基-3,6-二硫杂辛烷,使其混合溶解制成均匀溶液。将上述均匀溶液在 600Pa 下脱泡 1 小时后,使用 1 μ m Teflon(注册商标)过滤器进行过滤后,

注入由玻璃模和胶带构成的注塑模中。将上述注塑模放入烘箱中,经大约 24 小时从 25℃ 缓慢升温至 120℃ 进行聚合。聚合结束后,从烘箱中取出注塑模,脱模得到树脂。将所得树脂进一步在 120℃ 下进行退火 4 小时。所得树脂的 YI 值为 4.0、折射率 (ne) 为 1.711、阿贝数 (ve) 为 24、耐热性为 136℃、树脂比重为 1.42。

[0263] [比较例 6]

[0264] 除不使用作为含磷化合物的 TPPN 之外,用与实施例 35 同样的方法进行配制、聚合及退火。所得树脂的 YI 值为 10.4、折射率 (ne) 为 1.712、阿贝数 (ve) 为 24、耐热性为 140℃、树脂比重为 1.42。

[0265] [实施例 36]

[0266] 将 35.2g 甲苯二异氰酸酯和 18.3g 1,6-己二异氰酸酯混合溶解,添加 0.010g 作为固化催化剂的二甲基二氯化锡、0.05g 作为紫外线吸收剂的 Viosorb 583、和 0.10g 作为内部脱模剂的 Zelec UN(酸式磷酸酯),在 20℃ 下混合溶解。进一步添加 0.50g 含磷化合物 PTDCP,在 20℃ 下混合溶解。溶解后,加入 14.6g 2-巯基乙醇和 31.9g 季戊四醇四巯基丙酸酯,使其混合溶解制成均匀溶液。将上述均匀溶液在 600Pa 下脱泡 1 小时后,使用 1 μm Teflon(注册商标)过滤器进行过滤后,注入由玻璃模和胶带构成的注塑模中。将上述注塑模放入烘箱中,经大约 24 小时从 25℃ 缓慢升温至 120℃ 进行聚合。聚合结束后,从烘箱中取出注塑模,脱模得到树脂。将所得树脂进一步在 120℃ 下进行退火 4 小时。所得树脂的 YI 值为 4.5、折射率 (ne) 为 1.600、阿贝数 (ve) 为 31、耐热性为 106℃、树脂比重为 1.33。

[0267] [比较例 7]

[0268] 除不使用作为含磷化合物的 PTDCP 之外,用与实施例 36 同样的方法进行配制、聚合及退火。所得树脂的 YI 值为 4.7、折射率 (ne) 为 1.601、阿贝数 (ve) 为 31、耐热性为 106℃、树脂比重为 1.33。

[0269] [实施例 37]

[0270] 将 31.8g 间苯二异氰酸酯和 6.0g 间苯二甲撑二异氰酸酯混合溶解,添加 0.020g 作为固化催化剂的二甲基二氯化锡、1.00g 作为紫外线吸收剂的 Viosorb 583、和 0.06g 作为内部脱模剂的 Zelec UN(酸式磷酸酯),在 20℃ 下混合溶解。进一步添加 0.50g 含磷化合物 TPPA,在 20℃ 下混合溶解。溶解后,加入 62.2g 制造例 1 中得到的多硫醇,使其混合溶解制成均匀溶液(单体混合物中的巯基与异氰酸酯基的摩尔比为 $SH/NCO = 1.3$)。将上述均匀溶液在 600Pa 下进行脱泡 1 小时后,使用 1 μm Teflon(注册商标)过滤器进行过滤后,注入由玻璃模和胶带构成的注塑模中。将上述注塑模放入烘箱中,经大约 24 小时从 25℃ 缓慢升温至 120℃ 进行聚合。聚合结束后,从烘箱中取出注塑模,脱模得到树脂。将所得树脂进一步在 120℃ 下进行退火 4 小时。所得树脂的 YI 值为 12.8、折射率 (ne) 为 1.731、阿贝数 (ve) 为 24、耐热性为 109℃、树脂比重为 1.48。

[0271] [实施例 38]

[0272] 将 31.8g 间苯二异氰酸酯和 6.0g 间苯二甲撑二异氰酸酯混合溶解,添加 0.020g 作为固化催化剂的二甲基二氯化锡、1.00g 作为紫外线吸收剂的 Viosorb 583、和 0.06g 作为内部脱模剂的 Zelec UN(酸式磷酸酯),在 20℃ 下混合溶解。进一步添加 0.50g 含磷化合物 PTDCP,在 20℃ 下混合溶解。溶解后,加入 62.2g 制造例 1 中得到的多硫醇,使其混合溶解制成均匀溶液(单体混合物中的巯基与异氰酸酯基的摩尔比为 $SH/NCO = 1.3$)。将上述均

匀溶液在 600Pa 下进行脱泡 1 小时后,使用 1 μ m Teflon(注册商标)过滤器进行过滤后,注入由玻璃模和胶带构成的注塑模中。将上述注塑模放入烘箱中,经大约 24 小时从 25℃缓慢升温至 120℃进行聚合。聚合结束后,从烘箱中取出注塑模,脱模得到树脂。将所得树脂进一步在 120℃下进行退火 4 小时。所得树脂的 YI 值为 12.9、折射率 (ne) 为 1.736、阿贝数 (ve) 为 24、耐热性为 110℃、树脂比重为 1.48。

[0273] [比较例 8]

[0274] 除不使用含磷化合物之外,用与实施例 37 同样的方法进行配制、聚合及退火。所得树脂的 YI 值为 14.2、折射率 (ne) 为 1.735、阿贝数 (ve) 为 24、耐热性为 108℃、树脂比重为 1.48。

[0275]

[表 3]
表 3

	芳香族异氰酸酯 (a) (重量份)	含巯基的化合物 (b) (重量份)	含磷化 合物	添加量	色调 [YI]	折射率 [ne]	阿贝数 (ve)	耐热性 [°C]	比重
实施例 35	间苯二异氰酸酯(45.2)	间苯二异氰酸酯(45.2)/4-巯基甲基-1,8-二巯基-3,6-二硫杂辛烷(52.9)	TPPN	5000ppm	4.0	1.711	24	136	1.42
比较例 6	间苯二异氰酸酯(45.2)	间苯二异氰酸酯(45.2)/4-巯基甲基-1,8-二巯基-3,6-二硫杂辛烷(52.9)	-	-	10.4	1.712	24	140	1.42
实施例 36	甲苯二异氰酸酯(35.2) /1,6-己二异氰酸酯 (18.3)	2-巯基乙醇(14.6)/季戊四醇四硫基丙酸酯(31.9)	PTDCP	5000ppm	4.5	1.600	31	106	1.33
比较例 7	甲苯二异氰酸酯(35.2) /1,6-己二异氰酸酯 (18.3)	2-巯基乙醇(14.6)/季戊四醇四硫基丙酸酯(31.9)	-	-	4.7	1.601	31	106	1.33
实施例 37	间苯二异氰酸酯(31.8) /间苯二甲撑二异氰酸 酯(6.0)	制造例 1 的化合物(62.2)	TPPA	5000ppm	12.8	1.731	24	109	1.48
实施例 38	间苯二异氰酸酯(31.8) /间苯二甲撑二异氰酸 酯(6.0)	制造例 1 的化合物(62.2)	PTDCP	5000ppm	12.9	1.736	24	110	1.48
比较例 8	间苯二异氰酸酯(31.8) /间苯二甲撑二异氰酸 酯(6.0)	制造例 1 的化合物(62.2)	-	-	14.2	1.735	24	108	1.48

※1. TPPN: 三苯基膦; PTDCP: 三(1,3-二氯丙烷-2-基)磷酸酯

TPPA: 磷酸三苯酯

※2. 含磷化合物添加量: 相对于均匀溶液的添加量