



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108727559 B

(45) 授权公告日 2021.07.23

(21) 申请号 201810336442.1

C07C 321/14 (2006.01)

(22) 申请日 2013.08.13

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 101421232 A, 2009.04.29

申请公布号 CN 108727559 A

JP 4426017 B2, 2010.03.03

(43) 申请公布日 2018.11.02

JP 2002270859 A, 2002.09.20

(30) 优先权数据

JP H09194558 A, 1997.07.29

2012-179899 2012.08.14 JP

JP H0952931 A, 1997.02.25

PCT/JP2013/001201 2013.02.28 JP

JP H1095827 A, 1998.04.14

(62) 分案原申请数据

JP H09263575 A, 1997.10.07

201380023522.7 2013.08.13

JP H09286772 A, 1997.11.04

(73) 专利权人 三井化学株式会社

EP 0665219 A1, 1995.08.02

地址 日本东京都

CN 1148055 A, 1997.04.23

(72) 发明人 川口胜 西村雄

CN 101400648 A, 2009.04.01

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

US 5932681 A, 1999.08.03

11256

CN 1111619 A, 1995.11.15

代理人 杨宏军 唐峥

CN 101614831 A, 2009.12.30

(51) Int.Cl.

高长有.含硫高折光指数光学塑料的分子设计.《材料研究学报》.1999,第13卷(第1期),

C08G 18/76 (2006.01)

Dong Gyu Jang等.Synthesis of Novel

C08G 18/38 (2006.01)

Polythiol for Plastic Optical Lens and

C08L 75/04 (2006.01)

its Ophthalmic Lens.《Bulletin of the

C08L 81/00 (2006.01)

Korean Chemical Society》.2009,第30卷(第10

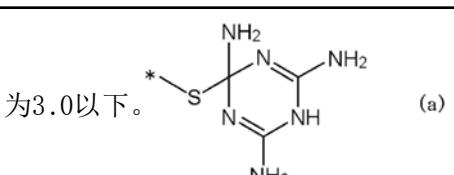
G02B 1/04 (2006.01)

期),

审查员 桑晓慧

权利要求书3页 说明书29页 附图2页

(54) 发明名称



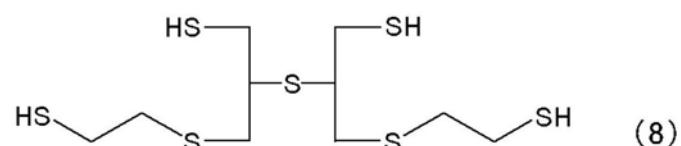
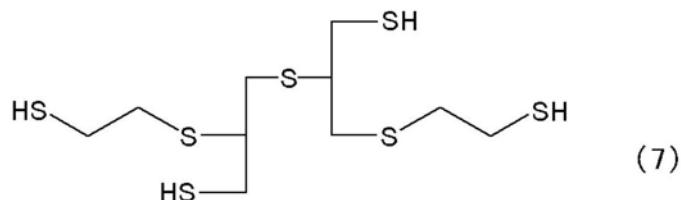
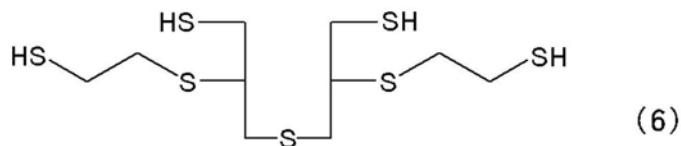
多硫醇组合物、光学材料用聚合性组合物及其用途

(57) 摘要

本发明涉及多硫醇组合物、光学材料用聚合性组合物及其用途。本发明涉及的多硫醇组合物包含具有三个以上巯基的多硫醇化合物(A)、和多硫醇化合物(A)的巯基中的一个被下式(a)表示的基团取代、且多硫醇化合物(A)的巯基中的另外的一个被羟基取代而得到的含氮化合物(B),在高效液相色谱法测定中,含氮化合物(B)的峰面积相对于多硫醇化合物(A)的峰面积100

B
108727559
101
CN

1. 一种多硫醇组合物, 包含多硫醇化合物(a)和化合物(b), 所述多硫醇化合物(a)以选自下式(6)~(8)表示的化合物中的一种或两种以上为主成分,



,

在以下的测定条件下对所述多硫醇组合物进行高效液相色谱法测定时, 相对于在保留时间22.0分钟~28.0分钟出现的多硫醇化合物(a)的峰面积100而言, 在保留时间6.5分钟~8.0分钟出现的化合物(b)的峰面积为3.0以下,

所述测定条件如下:

柱: YMC—Pack ODS—A A—312 (S5 Φ 6mm \times 150mm)

流动相: 乙腈/0.01mol—磷酸二氢钾水溶液 = 60/40 (vol/vol)

柱温: 40°C

流量: 1.0ml/min

检测器: UV检测器、波长230nm

测定溶液配制: 用10ml乙腈溶解混合160mg试样

进样量: 2 μ L。

2. 如权利要求1所述的多硫醇组合物, 其中, 相对于在保留时间22.0分钟~28.0分钟出现的多硫醇化合物(a)的峰面积100而言, 在保留时间6.5分钟~8.0分钟出现的化合物(b)的峰面积为0.01以上3.0以下。

3. 如权利要求1所述的多硫醇组合物, 其中, 相对于在保留时间22.0分钟~28.0分钟出现的多硫醇化合物(a)的峰面积100而言, 在保留时间6.5分钟~8.0分钟出现的化合物(b)的峰面积为2.0以下。

4. 如权利要求1所述的多硫醇组合物, 其中, 相对于在保留时间22.0分钟~28.0分钟出现的多硫醇化合物(a)的峰面积100而言, 在保留时间6.5分钟~8.0分钟出现的化合物(b)的峰面积为1.5以下。

5. 如权利要求1~4中任一项所述的多硫醇组合物, 其中, 化合物(b)包含在基于通用ATR法的IR测定中具有下述结果的化合物,

所述结果如下:

3329, 3198cm⁻¹: NH伸缩, 2539cm⁻¹: SH伸缩, 1606cm⁻¹: C=N伸缩, 1525cm⁻¹: NH变角。

6. 一种多硫醇组合物的制造方法,

对于所述多硫醇组合物而言,

在以下的测定条件下对所述多硫醇组合物进行高效液相色谱法测定时, 相对于在保留时间22.0分钟~28.0分钟出现的多硫醇化合物(a)的峰面积100而言, 在保留时间6.5分钟~8.0分钟出现的化合物(b)的峰面积为3.0以下,

所述测定条件如下:

柱: YMC-Pack ODS-A A-312 (S5Φ6mm×150mm)

流动相: 乙腈/0.01mol—磷酸二氢钾水溶液=60/40 (vol/vol)

柱温: 40℃

流量: 1.0ml/min

检测器: UV检测器、波长230nm

测定溶液配制: 用10ml乙腈溶解混合160mg试样

进样量: 2μL,

所述制造方法包括下述工序:

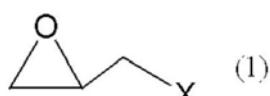
使2—巯基乙醇与下述通式(1)表示的表卤代醇化合物反应, 得到下式(3)表示的化合物的工序;

使式(3)表示的化合物与硫化钠反应, 得到下式(4)表示的多元醇化合物的工序;

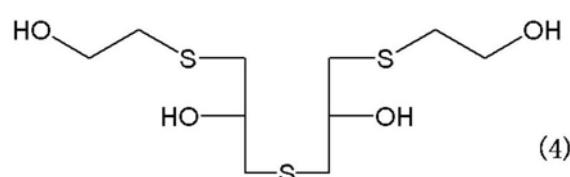
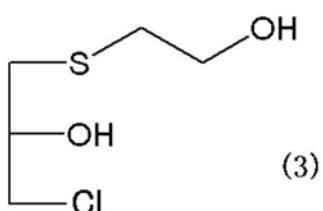
使得到的式(4)表示的多元醇化合物与硫脲在氯化氢存在下反应, 得到异硫脲鎓盐的工序;

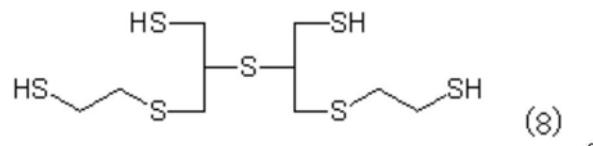
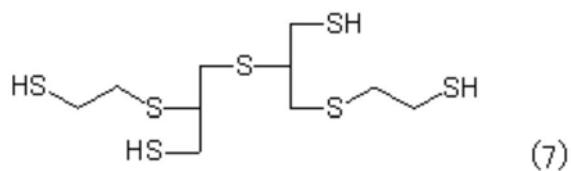
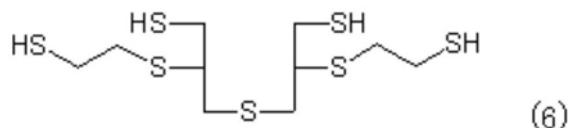
加入氨水, 将得到的异硫脲鎓盐水解, 得到包含多硫醇化合物(a)和化合物(b)的多硫醇组合物的工序, 所述多硫醇化合物(a)以选自下式(6)~(8)表示的化合物中的一种或两种以上为主成分; 和

于10~50℃的温度对得到的多硫醇组合物进行酸洗涤、然后进行多次水洗涤从而进行纯化的工序,



式(1)中, X表示卤素原子,





7. 如权利要求6所述的多硫醇组合物的制造方法,其中,对得到的多硫醇组合物进行酸洗涤的所述工序中,酸洗涤温度为15~50℃。

8. 如权利要求6所述的多硫醇组合物的制造方法,其中,对得到的多硫醇组合物进行酸洗涤的所述工序中,酸洗涤温度为20~50℃。

9. 如权利要求6所述的多硫醇组合物的制造方法,其中,对得到的多硫醇组合物进行酸洗涤的所述工序中,酸洗涤温度为30~45℃。

10. 一种光学材料用聚合性组合物,含有权利要求1~5中任一项所述的多硫醇组合物和多异(硫)氰酸酯化合物。

11. 一种成型体的制造方法,所述制造方法包括下述工序:

将权利要求1~5中任一项所述的多硫醇组合物和多异(硫)氰酸酯化合物混合,来制备光学材料用聚合性组合物的工序;和

将该光学材料用聚合性组合物注入至模具内并使其固化的工序。

12. 一种成型体,是使权利要求10所述的光学材料用聚合性组合物固化而得到的。

13. 一种光学元件,是由权利要求12所述的成型体形成的。

14. 一种透镜,是由权利要求13所述的光学元件形成的。

多硫醇组合物、光学材料用聚合性组合物及其用途

[0001] 本申请是申请日为2013年08月13日、发明名称为“多硫醇组合物、光学材料用聚合性组合物及其用途”的中国发明专利申请No. 201380023522.7(国际申请号为PCT/JP2013/071891)的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及多硫醇组合物、光学材料用聚合性组合物及其用途。

背景技术

[0003] 塑料透镜由于比无机透镜轻且不易破裂、可以染色,因此,近年来在眼镜透镜、照相机透镜等光学元件中迅速普及。

[0004] 对于塑料透镜用树脂,一直要求更高性能化,要求高折射率化、高阿贝数化、低比重化、高耐热性化等。迄今为止,也开发使用了多种透镜用树脂原材料。

[0005] 其中,由聚硫氨酯系树脂形成的光学材料具有高折射率、高阿贝数,冲击性、染色性、加工性等优异。聚硫氨酯系树脂可通过使多硫醇与多异(硫)氰酸酯化合物等反应而得到。

[0006] 当用于塑料透镜时,要求聚硫氨酯系树脂着色少、树脂色调优异,是透明的。当多硫醇的品质差时,有时得到的树脂的品质也变差。

[0007] 作为涉及多硫醇的制造方法的专利文献,可举出如下专利文献。

[0008] 专利文献1或2中,记载了如下得到特定的多硫醇化合物的方法:使2-巯基乙醇与表氯醇反应,使得到的化合物与硫脲反应而得到异硫脲鎓(isothiuronium)盐,接着将异硫脲鎓盐水解。

[0009] 专利文献3中记载了在多硫醇化合物的制造方法中、使2-巯基乙醇中含有的特定的杂质的量在规定的范围内的方法。

[0010] 专利文献4中记载了在多硫醇化合物的制造方法中、使硫脲中含有的钙含量在规定的范围内的方法。

[0011] [专利文献1]日本特开平2-270859号公报

[0012] [专利文献2]日本特开平7-252207号公报

[0013] [专利文献3]国际公开第2007/129449号说明书

[0014] [专利文献4]国际公开第2007/129450号说明书

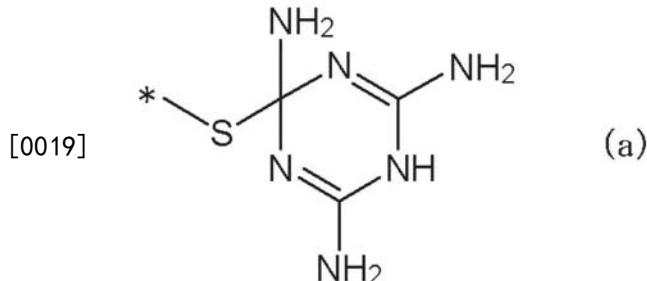
发明内容

[0015] 然而,使用这些文献记载的方法中得到的多硫醇化合物来制造由聚硫氨酯系树脂形成的塑料透镜时,色调、透明性、脉纹等光学特性有改善的余地。

[0016] 本发明人等为了改善上述光学特性而进行了深入研究,结果查明,伴随多硫醇化合物,含有微量的特定的成分,发现通过含有规定量的该特定的成分,从而在多硫醇化合物与多异氰酸酯化合物的反应(聚合反应)中,影响反应(聚合)活性。

[0017] 本发明可如下所示。

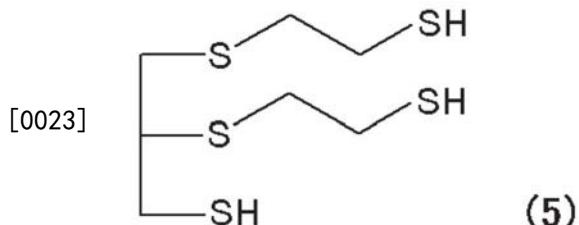
[0018] [1]一种多硫醇组合物,包含具有三个以上巯基的多硫醇化合物(A)和含氮化合物(B),所述含氮化合物(B)是多硫醇化合物(A)的巯基中的至少一个被下式(a)表示的基团取代、并且多硫醇化合物(A)的巯基中的另外的至少一个被羟基取代而得到的化合物,



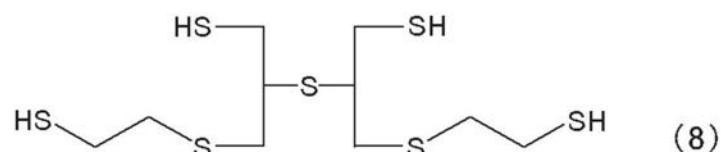
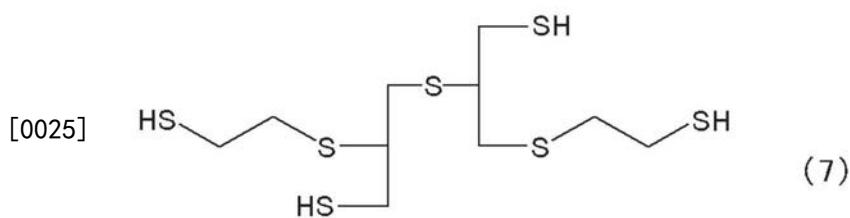
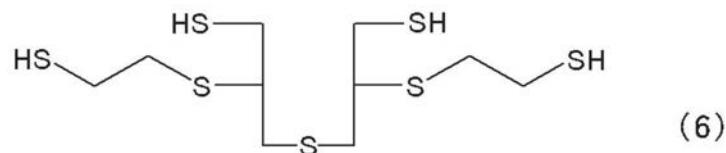
[0020] (式中,*表示化学键。)

[0021] 在高效液相色谱法测定中,含氮化合物(B)的峰面积相对于多硫醇化合物(A)的峰面积100为3.0以下。

[0022] [2][1]所述的多硫醇组合物,其中,多硫醇化合物(A)用下式(5)表示。



[0024] [3][1]所述的多硫醇组合物,其中,多硫醇化合物(A)以选自下式(6)~(8)表示的化合物中的一种或两种以上为主成分。



[0026] [4]一种光学材料用聚合性组合物,含有[1]~[3]中任一项所述的多硫醇组合物和多异(硫)氰酸酯化合物。

[0027] [5]一种成型体的制造方法,包括:

[0028] 将[1]～[3]中任一项所述的多硫醇组合物和多异(硫)氰酸酯化合物混合、来制备光学材料用聚合性组合物的工序;和

[0029] 将该光学材料用聚合性组合物注入至模具内使其固化的工序。

[0030] [6]一种成型体,是使[4]所述的聚合性组合物固化而得到的。

[0031] [7]一种光学元件,是由[6]所述的成型体形成的。

[0032] [8]一种透镜,是由[7]所述的光学元件形成的。

[0033] 通过使用本发明的多硫醇组合物,可得到色调、透明性、脉纹等品质优异的由聚硫氨酯系树脂形成的塑料透镜。

[0034] 也就是说,通过本发明,通过使多硫醇组合物中含有的微量成分的含氮化合物(B)在规定的范围内,能在工业上高成品率地生产要求色调、透明性、脉纹等为高品质的塑料透镜产品。进而,在制备聚合性组合物时,通过调整进而确认多硫醇组合物中含有的含氮化合物(B)的量,能抑制塑料透镜的脉纹、着色等品质上的缺陷的发生,能改善产品的成品率。

附图说明

[0035] [图1]图1表示实施例A-1中得到的多硫醇组合物的HPLC图。

[0036] [图2]图2表示实施例C-1中得到的多硫醇组合物的HPLC图。

具体实施方式

[0037] 下面,基于实施方式说明本发明的多硫醇组合物。

[0038] 本实施方式的多硫醇组合物包含多硫醇化合物(A)和含氮化合物(B)。下面针对各成分进行说明。

[0039] (多硫醇化合物(A))

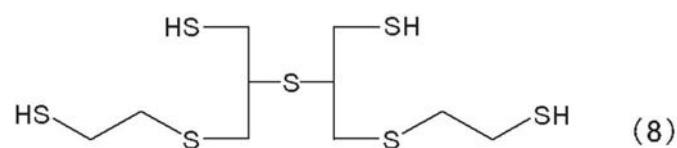
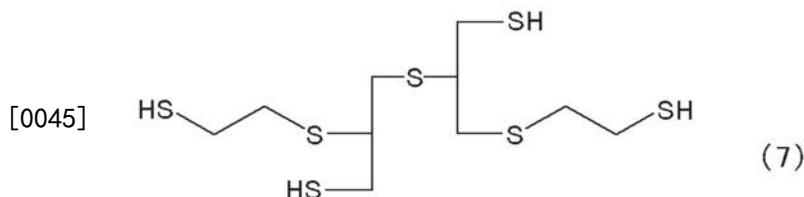
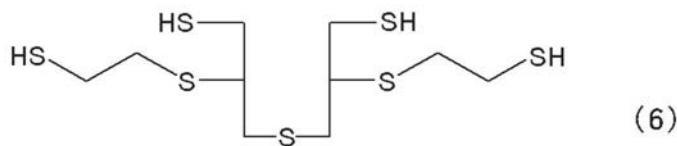
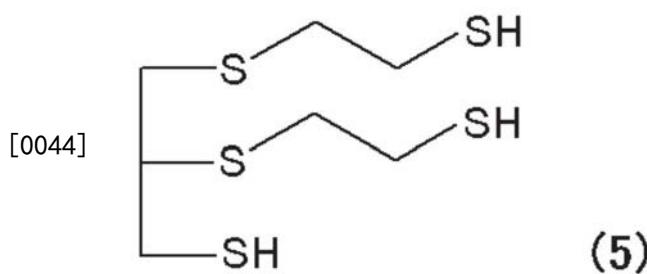
[0040] 多硫醇化合物(A)为具有三个以上巯基的多硫醇化合物。

[0041] 作为多硫醇化合物(A),例如,可举出1,2,3-丙三硫醇、四(巯基甲基)甲烷、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)、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(巯基甲硫基甲基)甲烷、四(2-巯基乙硫基甲基)甲烷、四(3-巯基丙硫基甲基)甲烷、双(2,3-二巯基丙基)硫醚、及它们的巯基乙酸及巯基丙酸的酯、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)-1,3-二硫杂环己烷、三(巯基甲硫基)甲烷、三(巯基乙硫基)甲烷等脂肪族多硫醇化合物;

[0042] 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)苯等芳香族多硫醇化合物等,但不限于上述例示化合物。

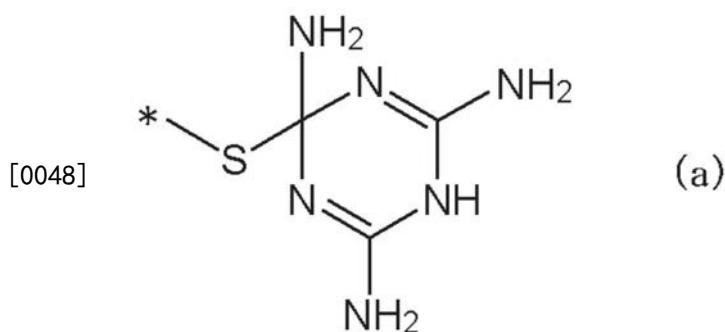
[0043] 本实施方式中,作为多硫醇化合物(A),可优选使用下式(5)表示的4-巯基甲基-1,8-二巯基-3,6-二硫杂辛烷、或以选自下式(6)表示的4,8-二巯基甲基-1,11-二巯基-3,6,9-三硫杂十一烷、下式(7)表示的4,7-二巯基甲基-1,11-二巯基-3,6,9-三硫杂十一烷及下

式(8)表示的5,7-二巯基甲基-1,11-二巯基-3,6,9-三硫杂十一烷中的一种或两种以上为主成分的多硫醇化合物。



[0046] (含氮化合物(B))

[0047] 含氮化合物(B)具有如下结构:具有三个以上巯基的多硫醇化合物(A)的巯基中的至少一个被下式(a)表示的基团取代、且多硫醇化合物(A)的巯基中的另外的至少一个被羟基取代而得到的结构。



[0049] 式中,*表示化学键。

[0050] 需要说明的是,含氮化合物(B)可包含具有上述结构的化合物的盐。作为盐,没有特别限制,例如,可举出乙酸等羧酸、甲磺酸等有机酸、具有巯基(SH)的化合物、盐酸、硫酸、磷酸等无机酸等。

[0051] 本实施方式的多硫醇组合物中,在高效液相色谱法测定中,相对于多硫醇化合物(A)的峰面积100的含氮化合物(B)的峰面积(以下,也简称为“含氮化合物(B)的峰面积比”)为3.0以下、优选为1.5以下、更优选为0.50以下。含氮化合物(B)的峰面积比的下限不特别

存在,但考虑到进行工业生产规模的纯化时的工时,优选0.01以上。

[0052] 通常情况下,含氮化合物(B)是多种异构体的混合物,在高效液相色谱法中,于规定的保留时间以峰的形式出现。需要说明的是,作为多种异构体的混合物的含氮化合物(B)的峰可以重叠。

[0053] 通过使含氮化合物(B)的峰面积比在上述范围内,可得到色调、透明性、脉纹等品质优异的由聚硫氨酯系树脂形成的塑料透镜。

[0054] 含氮化合物(B)的峰面积比可基于高效液相色谱法的峰面积由下式算出。

[0055] 式: $\{[\text{含氮化合物(B)的峰面积}]/[\text{多硫醇化合物(A)的峰面积}]\} \times 100$

[0056] 需要说明的是,高效液相色谱法的条件可根据多硫醇化合物(A)及含氮化合物(B)的结构、物性等适当选择。

[0057] 本实施方式中的含氮化合物(B)的峰面积比例如可在多硫醇化合物(A)为“4-巯基甲基-1,8-二巯基-3,6-二硫杂辛烷”、含氮化合物(B)为“多硫醇化合物(A)的巯基中的一个被上式(a)表示的基团取代、且巯基中的另外的一个被羟基取代而得到的化合物”的情况下进行说明。

[0058] 在下述条件下用高效液相色谱法进行测定,基于上式算出含氮化合物(B)的峰面积比,此时,相对于在保留时间12.0分钟~13.5分钟出现的多硫醇化合物(A)的峰面积100,在保留时间4.3分钟~5.6分钟出现的含氮化合物(B)的峰面积为3.0以下、优选为1.0以下、更优选为0.50以下。含氮化合物(B)的峰面积比的下限不特别存在,但考虑到进行工业生产规模的纯化时的工时,优选0.01以上。

[0059] 需要说明的是,在下述条件下进行测定时,作为多种异构体的混合物的含氮化合物(B)的峰均在上述保留时间内出现,各峰也可以重叠。

[0060] 高效液相色谱法测定条件

[0061] 柱:YMC-Pack ODS-A A-312 (S5 Φ 6mm×150mm)

[0062] 流动相:乙腈/0.01mol-磷酸二氢钾水溶液=60/40 (vol/vol)

[0063] 柱温:40℃

[0064] 流量:1.0ml/min

[0065] 检测器:UV检测器、波长230nm

[0066] 测定溶液配制:用10ml乙腈溶解混合160mg试样。

[0067] 进样量:2μL

[0068] 进而,本实施方式中的含氮化合物(B)的峰面积比例如也可以在多硫醇化合物(A)为“以选自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中的一种或两种以上为主成分的多硫醇化合物”、含氮化合物(B)为“多硫醇化合物(A)的巯基中的一个被上式(a)表示的基团取代、且巯基中的另外的一个被羟基取代而得到的化合物”的情况下进行说明。

[0069] 在下述条件下用高效液相色谱法进行测定,基于上式算出含氮化合物(B)的峰面积比,此时,相对于在保留时间22.0分钟~28.0分钟出现的多硫醇化合物(A)的峰面积100,在保留时间6.5分钟~8.0分钟出现的含氮化合物(B)的峰面积为3.0以下、优选为2.0以下、更优选为1.5以下。含氮化合物(B)的峰面积比的下限不特别存在,但考虑到进行工业生产

规模的纯化时的工时,优选0.01以上。

[0070] 需要说明的是,在下述条件下进行测定时,作为多种异构体的混合物的含氮化合物(B)的峰均在上述保留时间内出现,各峰也可以重叠。

[0071] 高效液相色谱法测定条件

[0072] 柱:YMC-Pack ODS-A A-312 (S5Φ6mm×150mm)

[0073] 流动相:乙腈/0.01mol-磷酸二氢钾水溶液=60/40 (vol/vol)

[0074] 柱温:40℃

[0075] 流量:1.0ml/min

[0076] 检测器:UV检测器、波长230nm

[0077] 测定溶液配制:用10ml乙腈溶解混合160mg试样

[0078] 进样量:2μL

[0079] 通过使含氮化合物(B)的峰面积比在上述范围内,可得到色调、透明性、脉纹等品质优异的由聚硫氨酯系树脂形成的塑料透镜。

[0080] 以上,本实施方式中,作为多硫醇化合物(A),作为例子举出了上述两种多硫醇化合物,针对含氮化合物(B)为“上述两种多硫醇化合物的巯基中的一个被上式(a)表示的基团取代、且巯基中的另外的一个被羟基取代而得到的化合物”的情况进行了说明,但也可采取包含下述(1)或(2)的含氮化合物(B)的方案。

[0081] (1) 上述两种多硫醇化合物的巯基中的至少一个被上式(a)表示的基团取代、且巯基中的至少两个被羟基取代而得到的含氮化合物(B)

[0082] (2) 上述两种多硫醇化合物的巯基中的至少两个被上式(a)表示的基团取代、且巯基中的至少一个被羟基取代而得到的含氮化合物(B)

[0083] 另外,本实施方式中,作为例子举出了多硫醇化合物(A)为上述两种多硫醇化合物的情况进行了说明,但也可使用选自上述例示的多硫醇化合物中的、这两种以外的多硫醇化合物。

[0084] <多硫醇组合物的制造方法>

[0085] 本实施方式的多硫醇组合物可通过下述工序制造。

[0086] 工序A:得到多元醇化合物。

[0087] 工序B:使工序A中得到的多元醇化合物与硫脲在氯化氢存在下进行反应,得到异硫脲鎓盐。

[0088] 工序C:一边将含有工序B中得到的异硫脲鎓盐的反应液维持在20~60℃的温度一边在80分钟以内向该反应液中加入氨水,在20~60℃的温度下将该异硫脲鎓盐水解,得到多硫醇组合物。

[0089] 工序D:将工序C中得到的多硫醇组合物纯化。

[0090] 本实施方式中,分为如下两种情况进行说明,其中一种情况可得到含有下述两种多硫醇化合物中的一种的多硫醇组合物,另一种情况可得到含有下述两种多硫醇化合物中的另一种的多硫醇组合物。

[0091] 将制造“以4-巯基甲基-1,8-二巯基-3,6-二硫杂辛烷为主成分的多硫醇化合物”作为多硫醇化合物的情况作为实施方式I、将制造“以选自4,8-二巯基甲基-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、及5,7-二巯基

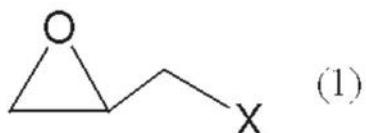
甲基-1,11-二巯基-3,6,9-三硫杂十一烷中的一种或两种以上为主成分的多硫醇化合物”作为多硫醇化合物的情况作为实施方式II进行说明。

[0092] [实施方式I]

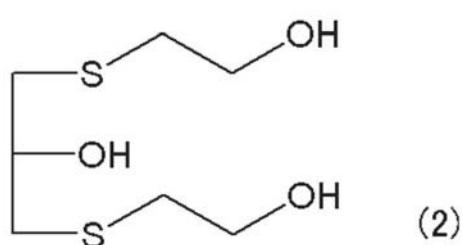
[0093] 以下,依次说明各工序。

[0094] (工序A)

[0095] 在工序A中,使2-巯基乙醇与下式(1)表示的表卤代醇化合物反应,可得到下式(2)表示的三醇化合物作为多元醇化合物。



[0096]



[0097] 上式(1)中,X为卤素原子,为氟原子、氯原子、溴原子或碘原子,优选为氯原子。

[0098] 本实施方式中,该反应可在10~50℃、优选15~50℃、更优选25~45℃的范围内进行。反应温度低于10℃时,有时在反应前半段反应不进行,未反应物滞留在反应体系内,导致反应剧烈进行,高于50℃时,有时导致透镜的色调恶化。也就是说,如果在上述温度范围内,则反应的控制性优异,进而得到的塑料透镜的色调也优异。

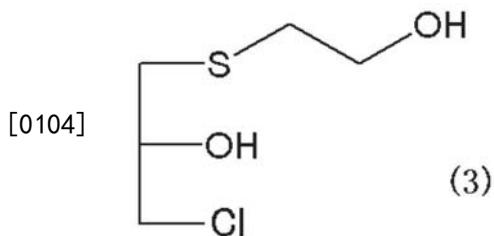
[0099] 该反应可进行2~12小时、优选3~10小时。

[0100] 上述反应例如可如下进行。首先,在将2-巯基乙醇与碱根据需要加入到水或甲醇、乙醇等低级醇溶剂中后,滴加表卤代醇进行反应。优选将反应温度及反应时间调整至上述的范围。需要说明的是,反应时间包括表卤代醇滴加时间,需要将滴加时的反应溶液的温度调整至上述反应温度。相对于表卤代醇1摩尔,2-巯基乙醇的使用量更优选为1.9摩尔以上2.1摩尔以下。

[0101] 作为碱,可举出氢氧化钠、氢氧化钾等金属氢氧化物,碳酸钠、碳酸钾等金属碳酸盐,三乙胺、三丁胺等叔胺,从反应性和经济性方面考虑,最优选氢氧化钠。就碱的使用量而言,当为一元碱时,相对于表卤代醇1摩尔,为0.5摩尔以上2摩尔以下,优选0.9摩尔以上1.1摩尔以下。当为二元碱时,优选为一元碱的使用量的一半的量。碱可以以水溶液、醇溶液等形式使用,当以溶液形式使用时,可适当选择碱的浓度。

[0102] 另外,除了上述方法之外,还可以如下进行:暂且生成下式(3)表示的二醇,然后滴加2-巯基乙醇,通过两步反应得到式(2)表示的三醇化合物。

[0103] 该方法中,首先,使2-巯基乙醇与上式(1)表示的表卤代醇化合物反应,得到下式(3)表示的化合物。



[0105] 反应温度为10~20℃。反应时间为2~10小时左右。

[0106] 接着,使式(3)表示的上述化合物与2-巯基乙醇反应,得到式(2)表示的三醇化合物。反应温度为10~50℃,优选为15~50℃,更优选为20~45℃。反应时间为2~12小时左右。

[0107] 通过在上述温度范围内进行上述工序,反应的控制性优异。

[0108] 该方法具体可如下进行。

[0109] 首先,向2-巯基乙醇和根据需要的水或甲醇、乙醇等低级醇和催化量的碱的水溶液或甲醇、乙醇等低级醇溶液中滴加表卤代醇。优选将反应温度及反应时间调整至上述的范围。在滴加表卤代醇的溶液中,2-巯基乙醇的使用量相对于表卤代醇1摩尔为1摩尔以上3摩尔以下,优选1摩尔以上2摩尔以下。另外,使用催化量的上述碱,就上述碱的使用量而言,当为一元碱时,相对于表卤代醇,为0.001摩尔以上0.1摩尔以下。当为二元碱时,优选为一元碱的使用量的一半的量。碱可以以水溶液、醇溶液等形式使用,当以溶液形式使用时,可适当选择碱的浓度。通过向上述溶液中滴加表卤代醇,可得到式(3)表示的二醇。

[0110] 然后,如果分量不足则进一步加入2-巯基乙醇以使得2-巯基乙醇的量相对于表卤代醇1摩尔为1.5摩尔以上3.0摩尔以下,进而加入碱的欠缺部分以使得其量相对于表卤代醇为1.0摩尔以上2.0摩尔以下,由此可得到式(2)表示的多元醇化合物。优选将反应温度及反应时间调整至上述的范围。

[0111] 在式(3)表示的二醇的合成中,将使用氢氧化钠等强碱时的反应温度设为10℃以上50℃以下是适当的。如果反应温度过高,则以催化量加入的碱在从二醇生成多元醇化合物的反应中被消耗,可能导致二醇物的收率降低。

[0112] (工序B)

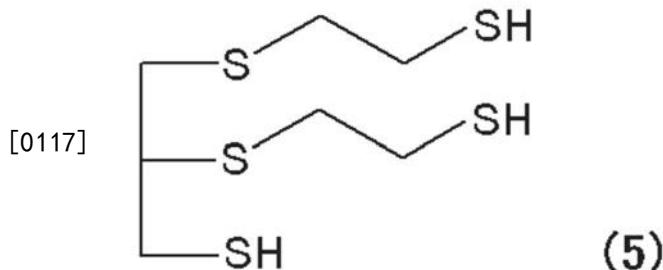
[0113] 接着,使工序A中得到的式(2)表示的多元醇化合物与硫脲在氯化氢存在下进行反应,得到异硫脲鎓盐。

[0114] 具体而言,向式(2)表示的多元醇化合物中加入相对于该多元醇化合物1摩尔为2.7摩尔以上、优选2.7摩尔以上6.0摩尔以下、更优选2.9摩尔以上3.2摩尔以下的硫脲来使其反应。反应在相对于多元醇化合物1摩尔为3摩尔以上、优选3摩尔以上12摩尔以下、更优选3摩尔以上5摩尔以下的氯化氢存在下、在室温至回流温度的范围内、优选90~120℃的温度下、进行1~10小时左右。通过多元醇化合物与硫脲的反应,形成异硫脲鎓盐化合物。通过使用氯化氢,可得到充分的反应速度,而且可控制硫醇化合物的着色、得到的塑料透镜的色调。作为氯化氢,可使用盐酸水溶液、氯化氢气体。当使用盐酸水溶液时,可适当选择其浓度。

[0115] (工序C)

[0116] 向含有工序B中得到的异硫脲鎓盐的反应液中加入氨水,将该异硫脲鎓盐水解,得到多硫醇化合物。作为多硫醇化合物,可得到以下式(5)表示的4-巯基甲基-1,8-二巯基-3,

6-二硫杂辛烷为主成分的多硫醇组合物。



[0118] 具体而言,一边将含有异硫脲鎓盐的反应液维持在15~60℃、优选31~55℃、更优选31~45℃的温度范围内,一边用80分钟以下、优选70分钟以下、更优选20~60分钟向该反应液中加入氨水。加入氨水的时间越短越优选,但考虑到冷却能力等设备的能力等,设定在上述时间内。

[0119] 优选在加入氨水之前加入有机溶剂。通过加入有机溶剂,得到的塑料透镜的色调等品质得到改善。有机溶剂的添加量可根据溶剂的种类等适当选择,可以以相对于硫脲鎓(thiuronium)盐反应液为0.1倍量~3.0倍量、优选0.2~1.0倍量的量加入。作为有机溶剂,可举出甲苯、二甲苯、氯苯、二氯苯等。从上述效果的观点考虑,优选甲苯。

[0120] 就氨水而言,可在上述添加时间内加入氨水,使得其量相对于上述的氯化氢的使用量1摩尔,以氨(NH₃)计为1摩尔以上、优选1摩尔以上3摩尔以下、进一步优选1.1摩尔以上2摩尔以下。可使氨水的浓度为10~25%。另外,也可使用氨气来代替氨水。当将氨水的全部或一部分替换为氨气来进行添加时,可在与氨水同样的条件(使用量、添加时间、添加温度)下进行。

[0121] 本实施方式中,相对于氯化氢1摩尔,以1.25摩尔%/分钟以上、优选1.25摩尔%/分钟以上3.75摩尔%/分钟以下、更优选1.38摩尔%/分钟以上2.5摩尔%/分钟以下的添加速度添加氨(NH₃)。本工序中,不需要持续地以上述速度进行添加,上述添加时间的平均添加速度包含在上述范围内即可。

[0122] 而后,在加入氨水后,在室温至回流温度的范围内、优选30~80℃的范围内、继续进行1~8小时左右的水解反应。

[0123] (工序D)

[0124] 本实施方式中,利用洗涤对工序C中得到的多硫醇组合物进行纯化。

[0125] 具体而言,可进行酸洗涤、然后进行多次水洗涤。也可在酸洗涤前进行水洗涤,在酸洗涤后进行碱洗涤。通过碱洗涤可减少水洗次数。通过洗涤工序可高效地除去杂质等。通过利用所述洗涤进行的纯化,由多硫醇组合物得到的塑料透镜的色调得到改善,进而,可以以高成品率生产白浊、脉纹的产生得以减少的高品质的塑料透镜,良品率也得到改善。作为优选方式的例子,可举出在水解后进行水洗-酸洗涤-水洗-碱洗涤-水洗的方法、以及进行酸洗涤-水洗-碱洗涤-水洗的方法或进行酸洗涤-水洗的方法等。各洗涤也可重复多次。

[0126] 酸洗涤可向含有得到的多硫醇组合物的溶液中加入盐酸来进行。可使盐酸的浓度为25~36%,优选为30~36%。盐酸的浓度低于25%时,有时塑料透镜由于杂质等而发生白浊。另外,可使酸洗涤的温度为10~50℃,优选15~50℃,更优选20~50℃,更进一步优选30~45℃。

[0127] 水洗涤可使用氧浓度为7mg/L以下的脱气水。

[0128] 作为脱气水的制造方法,可举出吹入氮而赶出溶解氧的方法、利用加热处理而赶出溶解氧的方法、利用真空脱气而赶出溶解氧的方法等,但只要使氧浓度为5mg/L以下即可,没有特别限制。

[0129] 由此,可有效地抑制在塑料透镜那样的光学材料中成为问题的色调、混浊。

[0130] 另外,碱洗涤可通过加入碱性水溶液、在20~50℃的范围内搅拌10分钟~3小时来进行。作为碱性水溶液,优选氨水。另外,可使氨水的浓度为0.1~10%,优选0.1~1%,更优选0.1~0.5%。

[0131] 需要说明的是,即使在酸洗涤、碱洗涤中,也可通过使用氧浓度为7mg/L以下的水而有效地抑制在塑料透镜那样的光学材料中成为问题的色调、混浊。

[0132] 在工序D之后,进行溶剂除去工序,根据需要进行低沸点化合物的除去工序、过滤工序、蒸馏工序,作为多硫醇化合物,可得到含有4-巯基甲基-1,8-二巯基-3,6-二硫杂辛烷的多硫醇组合物。

[0133] 溶剂除去工序是在常压或减压下除去有机溶剂的工序,减压度、温度可根据使用的溶剂等适当选择,优选在减压下、100℃以下优选85℃以下的条件下进行。

[0134] 低沸点化合物的除去工序是在溶剂除去工序后、在常压或减压下除去含有的低沸点化合物的工序,减压度、温度可根据使用的溶剂等适当选择,优选在减压下、100℃以下、优选85℃以下的条件下进行。此时,也可一边通入氮气等惰性气体一边进行。

[0135] 过滤工序是通过过滤而除去盐等固体物质的工序,过滤的方法等可适当选择,可利用使用了膜滤器或筒式过滤器的减压过滤或加压过滤等进行。优选用滤器的孔径为5μm以下、优选2μm以下的滤器进行。

[0136] 蒸馏工序是利用蒸馏来纯化多硫醇化合物的工序,减压度、温度可根据使用的溶剂等适当选择,优选在减压下、250℃以下优选200℃以下的条件下进行。

[0137] 另外,为了调整含氮化合物(B)的峰面积比,有时也采用通过利用酸洗涤的纯化来减少含氮化合物(B)的工序。此时,有必要确认多硫醇组合物中含有的含氮化合物(B)的量,适当设定酸洗涤的条件使得该含氮化合物(B)的量在规定的范围内。

[0138] 认为含氮化合物(B)的峰面积比由合成时、纯化时的多道工序所涉及的条件的组合综合决定。另一方面,本发明中公开的制造条件重现性极其良好,可提供在规定的范围内含有含氮化合物(B)的多硫醇组合物。

[0139] 需要说明的是,本实施方式的制造方法也可在空气中实施,但从色调方面考虑,优选全部在氮气氛下进行。

[0140] 通过上述制造方法,可合适地得到本实施方式中的、以规定的范围含有多硫醇化合物(A)和含氮化合物(B)的多硫醇组合物。

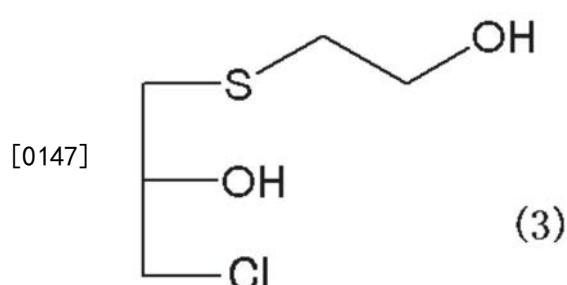
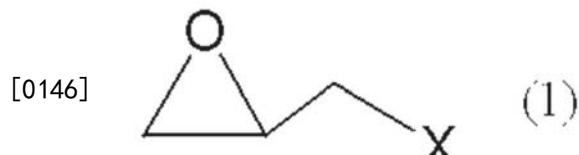
[0141] [实施方式II]

[0142] 实施方式II中,说明制造“以选自4,8-二巯基甲基-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、及5,7-二巯基甲基-1,11-二巯基-3,6,9-三硫杂十一烷中的一种或两种以上为主成分的多硫醇化合物”作为多硫醇化合物的情况。需要说明的是,与实施方式I同样的工序适当省略说明。

[0143] 以下,依次说明各工序。

[0144] (工序A)

[0145] 本实施方式中,首先,使2-巯基乙醇与下式(1)表示的表卤代醇化合物反应,可得到下式(3)表示的二醇化合物。



[0148] 上述式(1)中,X为卤素原子,为氟原子、氯原子、溴原子或碘原子,优选为氯原子。

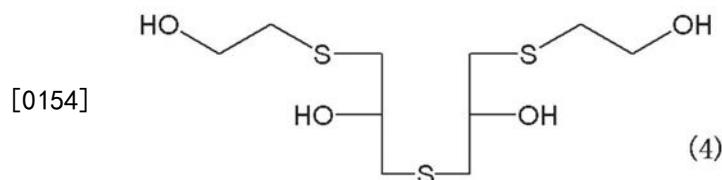
[0149] 本实施方式中,该反应可在2~30℃、优选5~20℃、更优选5~15℃的范围内进行。该反应可进行2~10小时。

[0150] 该反应具体可如下进行。

[0151] 首先,向2-巯基乙醇和根据需要的水溶液或甲醇、乙醇等低级醇和上述碱的水溶液或甲醇、乙醇等低级醇溶液中滴加表卤代醇。优选将反应温度及反应时间调整至上述的范围。在滴加表卤代醇的溶液中,2-巯基乙醇的使用量相对于表卤代醇1摩尔为0.5摩尔以上3摩尔以下,优选0.7摩尔以上2摩尔以下,更优选0.9摩尔以上1.1摩尔以下。另外,使用催化量的上述碱,就上述碱的使用量而言,当为一元碱时,相对于表卤代醇1摩尔,优选为0.001摩尔以上0.1摩尔以下。当为二元碱时,优选为一元碱的使用量的一半的量。碱可以以水溶液、醇溶液等形式使用,当以溶液形式使用时,可适当选择碱的浓度。通过向上述溶液中滴加表卤代醇,可得到式(3)表示的二醇化合物。

[0152] (工序B)

[0153] 接着,使上式(3)表示的二醇化合物与硫化钠反应,可得到下式(4)表示的四醇化合物。



[0155] 本实施方式中,该反应可在10~50℃、优选20~40℃的范围内进行。该反应可进行1~10小时。

[0156] 该反应具体可如下进行。

[0157] 向上述反应后的含有二醇化合物的反应液中滴加硫化钠水溶液或装入固体的硫化钠。优选将反应温度及反应时间调整至上述的范围。硫化钠可以以相对于二醇化合物1摩尔为0.4摩尔~0.6摩尔、优选0.45摩尔~0.57摩尔、进一步优选0.48摩尔~0.55摩尔的量使用。

[0158] (工序C)

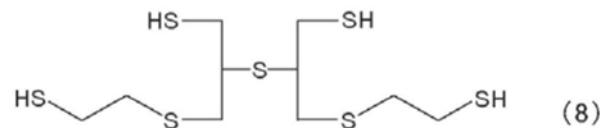
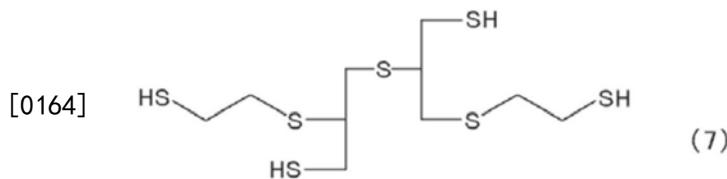
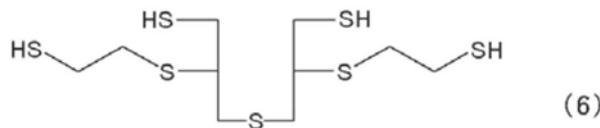
[0159] 接着,使工序B中得到的式(4)表示的四醇化合物与硫脲在氯化氢存在下进行反应,得到异硫脲鎓盐。

[0160] 具体而言,向四醇化合物中加入相对于该四醇化合物1摩尔为3摩尔以上、优选3摩尔以上6摩尔以下、更优选4.6摩尔以上5.0摩尔以下的硫脲来使其反应。反应在相对于四醇化合物1摩尔为3摩尔以上、优选3摩尔以上12摩尔以下的氯化氢存在下、在室温至回流温度的范围内、优选90~120℃的温度下进行1~10小时左右。通过四醇化合物与硫脲的反应,形成异硫脲鎓盐。通过使用氯化氢,可得到充分的反应速度,而且可控制产品的着色。作为氯化氢,可使用盐酸水溶液、氯化氢气体。

[0161] (工序D)

[0162] 向含有工序C中得到的异硫脲鎓盐的反应液中加入氨水,将该异硫脲鎓盐水解,得到多硫醇组合物。

[0163] 本实施方式中,可得到含有以选自下式(6)表示的4,8-二巯基甲基-1,11-二巯基-3,6,9-三硫杂十一烷、下式(7)表示的4,7-二巯基甲基-1,11-二巯基-3,6,9-三硫杂十一烷及下式(8)表示的5,7-二巯基甲基-1,11-二巯基-3,6,9-三硫杂十一烷中的一种或两种以上为主成分的多硫醇化合物作为多硫醇化合物的多硫醇组合物。



[0165] 具体而言,一边将含有异硫脲鎓盐的反应液维持在20~60℃、优选25~55℃、更优选25~50℃的温度范围内,一边用80分钟以下、优选70分钟以下、更优选20~60分钟、更进一步优选20~30分钟向该反应液中加入氨水。加入氨水的时间越短越优选,但考虑到冷却能力等设备的能力等,设定在上述时间内。

[0166] 优选在加入氨水之前加入有机溶剂。通过加入有机溶剂,可抑制副产物的生成。有机溶剂的添加量可根据溶剂的种类等适当选择,可以以相对于硫脲鎓盐反应液为0.1倍量~3.0倍量、优选0.2~2.0倍量的量加入。作为有机溶剂,可举出甲苯、二甲苯、氯苯、二氯苯等。从上述效果的观点考虑,优选甲苯。

[0167] 就氨水而言,可在上述添加时间内加入氨水,使得其量相对于上述的氯化氢的使用量1摩尔,以氨(NH₃)计为1摩尔以上、优选1摩尔以上3摩尔以下、进一步优选1.1摩尔以上2摩尔以下。可使氨水的浓度为10~25%。另外,也可使用氨气来代替氨水。当将氨水的全部或一部分替换为氨气来进行添加时,可在与氨水同样的条件(使用量、添加时间、添加温度)

下进行。

[0168] 本实施方式中,相对于氯化氢1摩尔,以1.25摩尔%/分钟以上、优选1.25摩尔%/分钟以上3.75摩尔%/分钟以下、更优选1.38摩尔%/分钟以上2.5摩尔%/分钟以下的添加速度添加氨(NH₃)。本工序中,不需要持续地以上述速度进行添加,上述添加时间的平均添加速度包含在上述范围内即可。

[0169] 而后,在加入氨水后,在室温至回流温度的范围内、优选30~80℃的范围内、继续进行1~8小时左右的水解反应。

[0170] (工序E)

[0171] 本实施方式中,对工序D中得到的多硫醇化合物进行纯化。本实施方式中的工序E可按照与实施方式I同样的方式进行。

[0172] 另外,工序E之后的工序也可按照与实施方式I同样的方式进行。

[0173] 通过上述制造方法,可合适地得到本实施方式中的、以规定的范围含有多硫醇化合物(A)和含氮化合物(B)的多硫醇组合物。

[0174] 以上,本实施方式中,作为例子举出含有上述两种多硫醇化合物作为多硫醇化合物(A)的多硫醇组合物的制造方法进行了具体说明,但只要能使含氮化合物(B)的峰面积比在规定的范围内即可,也可采用其他方法。

[0175] 另外,即使是选自上述例示的多硫醇化合物的这两种以外的多硫醇化合物,通过适当地改变制造条件,也可使含氮化合物(B)的峰面积比在规定的范围内。

[0176] <光学材料用聚合性组合物>

[0177] 本实施方式中的光学材料用聚合性组合物含有上述的方法中得到的光学材料用多硫醇组合物和多异(硫)氰酸酯化合物。

[0178] 多异(硫)氰酸酯化合物只要是在一分子中具有至少两个以上的异(硫)氰酸酯基的化合物即可,没有特别限制,具体而言,可举出例如六亚甲基二异氰酸酯、1,5-戊烷二异氰酸酯、2,2-二甲基戊烷二异氰酸酯、2,2,4-三甲基己烷二异氰酸酯、丁烯二异氰酸酯、1,3-丁二烯-1,4-二异氰酸酯、2,4,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯、1,6,11-十一烷三异氰酸酯、1,3,6-六亚甲基三异氰酸酯、1,8-二异氰酸酯基-4-异氰酸甲酯基辛烷、碳酸双(异氰酸乙酯基)酯、双(异氰酸乙酯基)醚、赖氨酸甲酯二异氰酸酯、赖氨酸三异氰酸酯等脂肪族多异氰酸酯化合物;

[0179] 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)-二环[2.2.1]庚烷、2,6-双(异氰酸甲酯基)-二环[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、双(4-异氰酸环己酯基)甲烷、1,3-双(异氰酸甲酯基)环己烷、1,4-双(异氰酸甲酯基)环己烷等脂环族多异氰酸酯化合物;

[0180] 1,2-二异氰酸酯基苯、1,3-二异氰酸酯基苯、1,4-二异氰酸酯基苯、甲苯二异氰酸酯、2,4-二异氰酸酯基甲苯、2,6-二异氰酸酯基甲苯、乙基苯撑二异氰酸酯、异丙基苯撑二异氰酸酯、二甲基苯撑二异氰酸酯、二乙基苯撑二异氰酸酯、二异丙基苯撑二异氰酸酯、三甲基苯三异氰酸酯、苯三异氰酸酯、联苯二异氰酸酯、甲苯胺二异氰酸酯、4,4'-亚甲基双(苯基异氰酸酯)、4,4'-亚甲基双(2-甲基苯基异氰酸酯)、联苯-4,4'-二异氰酸酯、双(异氰

酸苯酯基)乙烯、双(异氰酸甲酯基)苯、间苯二甲撑二异氰酸酯、双(异氰酸乙酯基)苯、双(异氰酸丙酯基)苯、 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -四甲基苯二甲撑二异氰酸酯、双(异氰酸丁酯基)苯、双(异氰酸甲酯基)萘、双(异氰酸甲酯基苯基)醚、邻苯二甲酸双(异氰酸乙酯基)酯、2,5-二(异氰酸甲酯基)呋喃等具有芳香环化合物的多异氰酸酯化合物；

[0181] 双(异氰酸甲酯基)硫醚、双(异氰酸乙酯基)硫醚、双(异氰酸丙酯基)硫醚、双(异氰酸己酯基)硫醚、双(异氰酸甲酯基)砜、双(异氰酸甲酯基)二硫醚、双(异氰酸乙酯基)二硫醚、双(异氰酸丙酯基)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(异氰酸甲酯基硫基)乙烷、双(异氰酸乙酯基硫基)乙烷、1,5-二异氰酸酯基-2-异氰酸甲酯基-3-硫杂戊烷、1,2,3-三(异氰酸甲酯基硫基)丙烷、1,2,3-三(异氰酸乙酯基硫基)丙烷、3,5-二硫杂-1,2,6,7-庚烷四异氰酸酯、2,6-二异氰酸甲酯基-3,5-二硫杂-1,7-庚烷二异氰酸酯、2,5-二异氰酸甲酯基噻吩、4-异氰酸乙酯基硫基-2,6-二硫杂-1,8-辛烷二异氰酸酯等含硫脂肪族多异氰酸酯化合物；

[0182] 2-异氰酸苯酯基-4-异氰酸苯酯基硫醚、双(4-异氰酸苯酯基)硫醚、双(4-异氰酸甲酯基苯基)硫醚等芳香族硫醚系多异氰酸酯化合物；

[0183] 双(4-异氰酸苯酯基)二硫醚、双(2-甲基-5-异氰酸苯酯基)二硫醚、双(3-甲基-5-异氰酸苯酯基)二硫醚、双(3-甲基-6-异氰酸苯酯基)二硫醚、双(4-甲基-5-异氰酸苯酯基)二硫醚、双(4-甲氧基-3-异氰酸苯酯基)二硫醚等芳香族二硫醚系多异氰酸酯化合物；

[0184] 2,5-二异氰酸酯基四氢噻吩、2,5-二异氰酸甲酯基四氢噻吩、3,4-二异氰酸甲酯基四氢噻吩、2,5-二异氰酸酯基-1,4-二噻烷、2,5-二异氰酸甲酯基-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、4,5-二异氰酸甲酯基-2-甲基-1,3-二硫戊环等含硫脂环族多异氰酸酯化合物；

[0185] 1,2-二异硫氰酸酯基乙烷、1,6-二异硫氰酸酯基己烷等脂肪族多异硫氰酸酯化合物；

[0186] 环己烷二异硫氰酸酯等脂环族多异硫氰酸酯化合物；

[0187] 1,2-二异硫氰酸酯基苯、1,3-二异硫氰酸酯基苯、1,4-二异硫氰酸酯基苯、2,4-二异硫氰酸酯基甲苯、2,5-二异硫氰酸酯基间二甲苯、4,4'-亚甲基双(苯基异硫氰酸酯)、4,4'-亚甲基双(2-甲基苯基异硫氰酸酯)、4,4'-亚甲基双(3-甲基苯基异硫氰酸酯)、4,4'-二异硫氰酸酯基二苯甲酮、4,4'-二异硫氰酸酯基-3,3'-二甲基二苯甲酮、双(4-异硫氰酸苯酯基)醚等芳香族多异硫氰酸酯化合物；

[0188] 进而可举出1,3-苯二羰基二异硫氰酸酯、1,4-苯二羰基二异硫氰酸酯、(2,2-吡啶)-4,4-二羰基二异硫氰酸酯等羰基多异硫氰酸酯化合物；

[0189] 硫代(thio)双(3-异硫氰酸酯基丙烷)、硫代双(2-异硫氰酸酯基乙烷)、二硫代双(2-异硫氰酸酯基乙烷)等含硫脂肪族多异硫氰酸酯化合物；

[0190] 1-异硫氰酸酯基-4-[(2-异硫氰酸酯基)磺酰]苯、硫代双(4-异硫氰酸酯基苯)、磺酰(4-异硫氰酸酯基苯)、二硫代双(4-异硫氰酸酯基苯)等含硫芳香族多异硫氰酸酯化合物；

[0191] 2,5-二异硫氰酸酯基噻吩、2,5-二异硫氰酸酯基-1,4-二噻烷等含硫脂环族多异硫氰酸酯化合物；

[0192] 1-异氰酸酯基-6-异硫氰酸酯基己烷、1-异氰酸酯基-4-异硫氰酸酯基环己烷、1-

异氰酸酯基-4-异硫氰酸酯基苯、4-甲基-3-异氰酸酯基-1-异硫氰酸酯基苯、2-异氰酸酯基-4,6-二异硫氰酸酯基-1,3,5-三嗪、4-异氰酸苯酯基-4-异硫氰酸苯酯基硫醚、2-异氰酸乙酯基-2-异硫氰酸乙酯基二硫醚等具有异氰酸酯基和异硫氰酸酯基的化合物等。

[0193] 作为优选的多异(硫)氰酸酯化合物,可举出六亚甲基二异氰酸酯、1,5-戊烷二异氰酸酯、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、2,5-双(异氰酸甲酯基)-二环[2.2.1]庚烷、2,6-双(异氰酸甲酯基)-二环[2.2.1]庚烷、双(4-异氰酸环己酯基)甲烷、1,3-双(异氰酸甲酯基)环己烷、1,4-双(异氰酸甲酯基)环己烷等脂肪族系多异氰酸酯化合物;

[0194] 双(异氰酸甲酯基)苯、间苯二甲撑二异氰酸酯、1,3-二异氰酸酯基苯、甲苯二异氰酸酯、2,4-二异氰酸酯基甲苯、2,6-二异氰酸酯基甲苯、4,4'-亚甲基双(苯基异氰酸酯)等具有芳香环化合物的多异氰酸酯化合物。

[0195] 进而,还可使用它们的氯取代物、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、碳化二亚胺改性体、脲改性体、双缩脲改性体、二聚体化或三聚体化反应产物等。这些化合物可以单独使用或混合两种以上来使用。

[0196] 作为用于光学材料用聚合性组合物的多硫醇化合物,除了用上述方法得到的光学材料用多硫醇化合物之外,还可使用其他的光学材料用多硫醇化合物。

[0197] 对于其他的光学材料用多硫醇化合物,作为优选的例子,可举出甲二硫醇、1,2-乙二硫醇、1,2,3-丙三硫醇、季戊四醇四(2-巯基乙酸酯)、季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)、双(巯基乙基)硫醚、2,5-二巯基甲基-1,4-二噻烷、四(巯基甲硫基甲基)甲烷、四(2-巯基乙硫基甲基)甲烷、四(3-巯基丙硫基甲基)甲烷、双(2,3-二巯基丙基)硫醚、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、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)-1,3-二噻烷等脂肪族多硫醇化合物。

[0198] 对多硫醇化合物与多异(硫)氰酸酯化合物的使用比例没有特别限制,通常摩尔比在SH基/NC基=0.5~3.0的范围内,优选在0.6~2.0、进一步优选在0.8~1.3的范围内。若使用比例在上述范围内,则可均衡良好地满足作为塑料透镜等光学材料及透明材料所要求的折射率、耐热性等各种性能。

[0199] 为了改善本发明的聚硫氨酯系树脂的各物性、操作性及聚合反应性等,除了形成聚氨酯树脂的多硫醇化合物和异(硫)氰酸酯化合物之外,还可加入其他物质。例如,除了聚氨酯形成原料之外,还可加入以胺等为代表的活性氢化合物、碳酸酯化合物、酯化合物、金属、金属氧化物、有机金属化合物、无机物等的一种或两种以上。

[0200] 另外,根据目的,还可与公知的成型法同样地添加扩链剂、交联剂、光稳定剂、紫外线吸收剂、抗氧化剂、油溶染料、填充剂、脱模剂等各种物质。为了调整至所期望的反应速度,还可适当地添加硫代氨基甲酸S-烷基酯或聚硫氨酯系树脂的制造中使用的公知的反应催化剂。

[0201] 作为反应催化剂,可适当添加硫代氨基甲酸S-烷基酯或聚硫氨酯系树脂的制造中使用的公知的反应催化剂。

[0202] 作为反应催化剂,可举出二丁基二氯化锡、二甲基二氯化锡等二烷基卤化锡类,二甲基二乙酸锡、二丁基二辛酸锡、二丁基二月桂酸锡等二烷基二羧酸锡类,二丁基二丁醇

锡、二辛基二丁醇锡等二烷基二醇锡类,二丁基二(丁硫醇)锡等二烷基二硫醇锡类,二(2-乙基己基)氧化锡、二辛基氧化锡、双(丁氧基二丁基锡)氧化物等二烷基氧化锡类,二丁基硫化锡等二烷基锡硫化物类。作为优选例子,可举出二丁基二氯化锡、二甲基二氯化锡等二烷基卤化锡类。

[0203] 进而,为了将树脂改性,还可添加羟基化合物、环氧化合物、环硫化合物、有机酸及其酐、包括(甲基)丙烯酸酯化合物等在内的烯烃(olefine)化合物等树脂改性剂。此处,所谓树脂改性剂,是调整或提高由硫氨酯系树脂形成的材料的折射率、阿贝数、耐热性、比重等物性、耐冲击性等机械强度等的化合物。

[0204] 另外,根据需要,本实施方式的光学材料用聚合性组合物可含有上蓝剂(bluing agent)。上蓝剂在可见光区域中的橙色至黄色的波长区域具有吸收带,具有调整由树脂形成的光学材料的色调的功能。更具体而言,上蓝剂含有呈现蓝色至紫色的物质。

[0205] 本实施方式的光学材料用聚合性组合物中使用的上蓝剂没有特别限制,具体而言,可举出染料、荧光增白剂、荧光颜料、无机颜料等,可根据光学元件所要求的物性、树脂色调等从可用作上蓝剂的物质中适当选择。这些上蓝剂可分别单独使用,也可组合两种以上来使用。

[0206] 在这些上蓝剂中,从在聚合性组合物中的溶解性的观点及得到的光学材料的透明性的观点考虑,优选染料。

[0207] 从吸收波长的观点考虑,可优选举出极大吸收波长为520nm以上600nm以下的染料,进一步优选举出极大吸收波长为540nm以上580nm以下的染料。

[0208] 另外,从化合物的结构的观点考虑,优选蒽醌系染料。

[0209] 对上蓝剂的添加方法没有特别限制,优选预先添加至单体体系中。作为其方法,可采用如下方法等各种方法:预先溶解在单体中的方法;或预先制备含有高浓度的上蓝剂的母料溶液,用使用的单体或其他添加剂稀释该母料溶液进行添加的方法。

[0210] 就本实施方式的光学材料用聚合性组合物而言,具体而言,将利用上述的制造方法得到的多硫醇组合物、多异(硫)氰酸酯化合物、和进一步根据需要使用的其他成分混合,以混合液的形式得到。根据需要用适当的方法对该混合液进行脱泡,然后注入到模中,通常缓缓地从低温加热至高温来使其聚合。

[0211] 如上所述,由使本实施方式的聚合性组合物固化而得到的聚硫氨酯系树脂形成的成型体是高折射率且低分散的,具有耐热性、耐久性优异,轻质且耐冲击性优异的特征,进而色调良好,作为眼镜透镜、照相机透镜等光学材料及透明材料原材料是合适的。

[0212] 另外,对于使用本实施方式的聚硫氨酯系树脂而得到的塑料透镜,根据需要,为了进行防反射、赋予高硬度、提高耐磨耗性、提高耐化学药品性、赋予防雾性或赋予时尚性等改良,还可实施表面研磨、防静电处理、硬涂处理、无反射涂覆处理、染色处理、调光处理等物理、化学处理。

[0213] [实施例]

[0214] 以下,利用实施例进一步详细地说明本发明,但本发明不受它们的限制。

[0215] 需要说明的是,在以下的实施例中,利用以下的测定方法测定物性。

[0216] • 比重:依据JIS K 0061进行测定。

[0217] • APHA:是色调的表示方法,使用溶解铂和钴的试剂而制备的标准液,通过比较与

试样颜色为同等浓淡的标准液稀释液,从而求得APHA,将其“度数”作为测定值。

[0218] • 水分量:使其溶解在甲苯中,使用卡尔费休(Karl Fischer)水分计实施水分测定。

[0219] • 粘度:依据JIS K 7117进行测定。

[0220] • 折射率:使用京都电子工业RA-600的数字折射计在20℃下进行测定。

[0221] • 铵量:使其溶解在氯仿中,用水萃取,用离子色谱法进行测定。

[0222] • 酸量:使其溶解在溶剂中,利用KOH的甲醇溶液进行滴定,以HCl量算出。

[0223] • 树脂失透度:以实施例的塑料透镜制成条件制成9mm平板,利用失透度测定装置(HAYASHI公司制:LUMINAR ACE LA-150SE)进行测定。

[0224] • 树脂YI:是色调评价中的黄色指数,用色彩色差计进行测定。以实施例的塑料透镜制成条件制成9mm平板,使用MINOLTA公司制色彩色差计(CR-400)测定YI值。

[0225] • 脉纹:以实施例的塑料透镜制成条件制成透镜,在高压水银灯下目视观察,将未观察到条纹状物的透镜记为○、将观察到条纹状物的透镜记为×。

[0226] 另外,向水中吹入氮而赶出溶解氧,由此得到溶解氧浓度2ppm的脱气水。

[0227] [实施例A-1]

[0228] (4-巯基甲基-1,8-二巯基-3,6-二硫杂辛烷为主成分的多硫醇组合物的合成)

[0229] 向反应器内装入2-巯基乙醇124.6重量份、脱气水(溶解氧浓度2ppm)18.3重量份。在12~35℃下,经40分钟滴加装入32重量%的氢氧化钠水溶液101.5重量份,然后在29~36℃下经4.5小时滴加装入表氯醇73.6重量份,接着进行40分钟搅拌。由NMR数据确认了1,3-双(2-羟基乙硫基)-2-丙醇的生成。

[0230] 装入35.5%的盐酸331.5重量份,接着,装入纯度99.90%的硫脲183.8重量份,在110℃回流下进行3小时搅拌,进行硫脲鎓盐化反应。在冷却至45℃之后,加入甲苯320.5重量份,冷却至31℃,在31~41℃下经44分钟装入25重量%的氨水溶液243.1重量份,在54~62℃下进行3小时搅拌,得到以4-巯基甲基-1,8-二巯基-3,6-二硫杂辛烷为主成分的多硫醇组合物的甲苯溶液。向该甲苯溶液中添加35.5%盐酸162.8重量份,在35~43℃下进行1小时酸洗涤。添加脱气水(溶解氧浓度2ppm)174.1重量份,在35~45℃下洗涤30分钟,实施2次。加入0.1%氨水162.1重量份,洗涤30分钟。添加脱气水174.2重量份,在35~45℃下洗涤30分钟,实施2次。在加热减压下除去甲苯及微量的水分,然后用1.2μm的PTFE型膜滤器进行减压过滤,得到以4-巯基甲基-1,8-二巯基-3,6-二硫杂辛烷为主成分的多硫醇组合物205.0重量份。将得到的多硫醇组合物的物性示于表-1。

[0231] 给出4-巯基甲基-1,8-二巯基-3,6-二硫杂辛烷的元素分析及NMR分析的结果。

[0232] 元素分析(以C₇H₁₆S₅计)

[0233] C H S分析值32.12 6.19 61.69计算值32.27 6.19 61.53¹H NMR (CDCl₃)

[0234] δ_{ppm}=1.74~1.91 (3H, m, SH)

[0235] 2.70~3.00 (13H, m, CH)

[0236] [表1]

¹³C NMR (in CDCl₃)

δ ppm = 24.7 - S-CH₂CH₂SH

[0237] 24.9 - S-CH₂CH₂SH

28.6 - S-CH₂CH₂SH
|
S-

[0238] [表2]

35.4 - S-CH₂CH₂SH

36.0 - S-CH₂CH₂SH

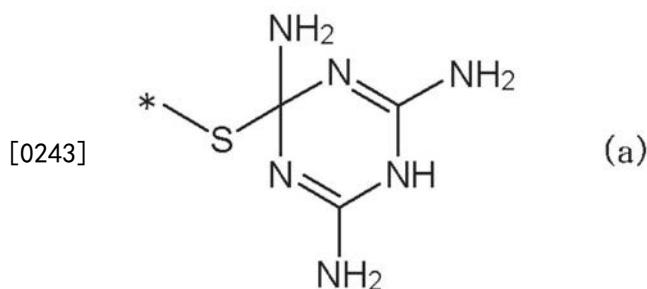
[0239] 36.8 - S-CH₂CH₂SH
|
S-

48.7 - S-CH₂CH₂SH
|
S-

[0240] (纯化、结构确认)

[0241] 反复进行硅胶柱色谱法(甲苯-甲醇、分段(stepwise)法),从以4-巯基甲基-1,8-二巯基-3,6-二硫杂辛烷为主成分的多硫醇组合物中分离纯化多硫醇组合物中含有的含氮化合物(记为B-1)。

[0242] 进行仪器分析,结果鉴定出含氮化合物(B-1)具有4-巯基甲基-1,8-二巯基-3,6-二硫杂辛烷的巯基中的一个被下式(a)表示的基团取代、进而巯基中的另外的一个被羟基取代而得到的结构。下式(a)中,*表示化学键。



[0244] (1) 质谱

[0245] FAB-MS: m/z 370 (M⁺) (基质(matrix) m-NBA)

[0246] (2) IR(通用(universal) ATR法):

[0247] 3300cm⁻¹: NH伸缩、2541cm⁻¹: SH伸缩、1606cm⁻¹: C=N伸缩、1520cm⁻¹: NH变角

[0248] (3) ¹H-NMR (DMSO-d₆):

[0249] δ ppm 2.3-2.9 (11H (-CH₂-、SH))、3.1-3.45 (3H (-CH-、CH₂OH))、6.6-6.8 (6H (NH₂)) .

[0250] (4) ¹³C-NMR (DMSO-d₆):

[0251] δ ppm 24-40 (CH₂)、46-48 (CH)、70.3 (C-OH(与O邻接的C))、166.5、178.1 (-C-N- (三聚氰胺骨架)) .

[0252] 含氮化合物(B-1)相对于4-巯基甲基-1,8-二巯基-3,6-二硫杂辛烷(称为多硫醇化合物(A-1))的峰面积比如下求出。

[0253] 1.高效液相色谱法测定条件

[0254] 柱:YMC-Pack ODS-A A-312 (S5Φ6mm×150mm)

[0255] 流动相:乙腈/0.01mol·磷酸二氢钾水溶液=60/40 (vol/vol)

[0256] 柱温:40℃

[0257] 流量:1.0ml/min

[0258] 检测器:UV检测器、波长230nm

[0259] 测定溶液配制:用10ml乙腈溶解混合160mg试样。

[0260] 进样量:2μL

[0261] 2.含氮化合物(B-1)的峰面积比

[0262] 在实施例A-1中制成的多硫醇组合物中,含氮化合物(B-1)相对于多硫醇化合物(A-1)的峰面积比用下式算出。

[0263] 式: {[含氮化合物(B-1)的峰面积]/[多硫醇化合物(A-1)的峰面积]} × 100

[0264] 用上述计算式计算出的结果是0.21。

[0265] 需要说明的是,多硫醇化合物(A-1)及含氮化合物(B-1)的保留时间如下所述。高效液相色谱法的图如图1所示。

[0266] 多硫醇化合物(A-1):12.0分钟~13.5分钟

[0267] 含氮化合物(B-1):4.3分钟~5.6分钟

[0268] (塑料透镜的制造)

[0269] 使间苯二甲撑二异氰酸酯52重量份、作为固化催化剂的二丁基二氯化锡0.015重量份、ZELEC UN(商品名,Stepan公司产品;酸性磷酸酯)0.10重量份、BIOSORB 583(商品名,共同药品公司制;紫外线吸收剂)0.05重量份在20℃下混合溶解。装入得到的以多硫醇化合物(A-1)为主成分的多硫醇组合物48重量份并进行混合,得到均匀混合液。在600Pa下对该均匀液进行1小时脱泡,然后用1μm TEFLON(注册商标)过滤器进行过滤,然后注入到由玻璃模和胶带形成的模具中。将该模具放入到烘箱中,从10℃缓缓升温至120℃,用20小时进行聚合。聚合结束后,从烘箱中取出模具,进行脱模而得到树脂。进一步在120℃下对得到的树脂进行3小时退火。将得到的塑料透镜的物性示于表-1。

[0270] [实施例A-2~A-10]

[0271] 除了为表-1中记载的制造条件以外,与实施例A-1同样地制造以多硫醇化合物(A-1)为主成分的多硫醇组合物,制造塑料透镜。将结果示于表-1。

[0272] [实施例B-1]

[0273] 以(4-巯基甲基-1,8-二巯基-3,6-二硫杂辛烷为主成分的多硫醇组合物的合成)

[0274] 向反应器内装入2-巯基乙醇124.6重量份、脱气水(溶解氧浓度2ppm)18.3重量份。在12~35℃下,经40分钟滴加装入32重量%的氢氧化钠水溶液101.5重量份,然后在28~36℃下经4.5小时滴加装入表氯醇73.6重量份,接着进行40分钟搅拌。由NMR数据确认了1,3-双(2-羟基乙硫基)-2-丙醇的生成。

[0275] 然后,装入纯度99.90%的硫脲183.7重量份,吹入纯度90.7%的氯化氢气体108.6重量份,在110℃回流下进行3小时搅拌,进行硫脲鎓盐化反应。在冷却至45℃之后,加入甲

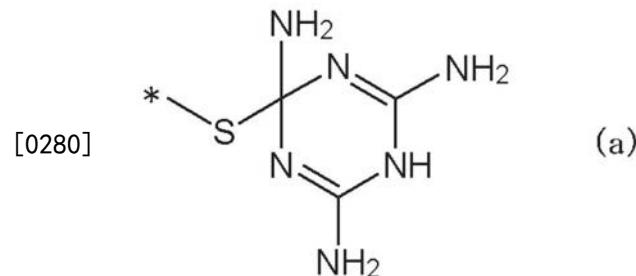
苯320.5重量份,冷却至31℃,在31~40℃下经29分钟装入25重量%的氨水溶液216.7重量份,在54~63℃下进行3小时熟化,得到以4-巯基甲基-1,8-二巯基-3,6-二硫杂辛烷为主成分的多硫醇组合物的甲苯溶液。向该甲苯溶液中添加35.5%的盐酸162.9重量份,在34~43℃下进行1小时酸洗涤。添加脱气水(溶解氧浓度2ppm)174.2重量份,在35~45℃下洗涤30分钟,实施2次。加入0.1%的氨水162.8重量份,洗涤30分钟。添加脱气水(溶解氧浓度2ppm)174.2重量份,在34~43℃下洗涤30分钟,实施2次。在加热减压下除去甲苯及微量的水分,然后用1.2μm的PTFE型膜滤器进行减压过滤,得到以4-巯基甲基-1,8-二巯基-3,6-二硫杂辛烷(多硫醇化合物(A-1))为主成分的多硫醇组合物205.0重量份。将得到的多硫醇组合物的物性示于表-1。

[0276] 4-巯基甲基-1,8-二巯基-3,6-二硫杂辛烷的鉴定与实施例A-1同样地进行,得到同样的结果。

[0277] (纯化、结构确认)

[0278] 反复进行硅胶柱色谱法(甲苯-甲醇、分段法),从以多硫醇化合物(A-1)为主成分的硫醇组合物中分离纯化多硫醇组合物中含有的含氮化合物(B-1)。

[0279] 进行仪器分析,结果鉴定出含氮化合物(B-1)具有4-巯基甲基-1,8-二巯基-3,6-二硫杂辛烷的巯基中的一个被下式(a)表示的基团取代、进而巯基中的另外的一个被羟基取代而得到的结构。下式(a)中,*表示化学键。



[0281] (1) 质谱

[0282] FAB-MS: m/z 370 (M^+) (基质m-NBA)

[0283] (2) IR(通用ATR法):

[0284] 3300cm^{-1} : NH伸缩、 2541cm^{-1} : SH伸缩、 1606cm^{-1} : C=N伸缩、 1520cm^{-1} : NH变角

[0285] (3) $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6):

[0286] δ ppm 2.3~2.9 (11H (-CH₂-、SH))、3.1~3.45 (3H (-CH-、CH₂OH))、6.6~6.8 (6H (NH₂))。

[0287] (4) $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6):

[0288] δ ppm 24~40 (CH₂)、46~48 (CH)、70.3 (C-OH(与O邻接的C))、166.5、178.1 (-C-N- (三聚氰胺骨架))。

[0289] 含氮化合物(B-1)相对于4-巯基甲基-1,8-二巯基-3,6-二硫杂辛烷(称为多硫醇化合物(A-1))的峰面积比按照与实施例A-1同样的方式求出。

[0290] (塑料透镜的制造)

[0291] 使间苯二甲撑二异氰酸酯52重量份、作为固化催化剂的二丁基二氯化锡0.015重量份、ZELEC UN(商品名,Stepan公司产品;酸性磷酸酯)0.10重量份、BIOSORB 583(商品名,共同药品公司制;紫外线吸收剂)0.05重量份在20℃下混合溶解。装入得到的以多硫醇化合物(A-1)为主成分的多硫醇48重量份并进行混合,得到均匀混合液。在600Pa下对该均匀液

进行1小时脱泡,然后用1μmTEFLON(注册商标)过滤器进行过滤,然后注入到由玻璃模和胶带形成的模具中。将该模具放入到烘箱中,从10℃缓缓升温至120℃,用20小时进行聚合。聚合结束后,从烘箱中取出模具,进行脱模而得到树脂。进一步在120℃下对得到的树脂进行3小时退火。将得到的透镜的物性示于表-1。

[0292] [实施例B-2~B-10]

[0293] 除了为表-1中记载的制造条件以外,与实施例B-1同样地制造以多硫醇化合物(A-1)为主成分的多硫醇组合物,制造塑料透镜。将结果示于表-1。

	条件 I			条件 II			条件 III			单体分析值				树脂评价		
	滴加温度 ℃	加入温度 ℃	分钟	加入时间 % h	酸浓度 %	酸洗温度 ℃	色调	比重	酸度 ppm	水分 ppm	粘度 mPa·s	折射率	NH4 ppm	含氮化合物的 峰面积比	色调 Y1	失透度 %
实施例 A-1	28-36	31-41	44	35.5	35-43	10	1.257	10	70	32	1.6310	0.02	0.21	4.2	15	○
实施例 A-2	28-39	31-41	52	35.5	34-40	10	1.256	10	30	33	1.6308	0.01	0.20	4.3	18	○
实施例 A-3	28-39	31-41	42	35.5	34-43	10	1.256	12	50	34	1.6308	0.02	0.18	4.3	18	○
实施例 A-4	28-36	31-41	56	35.5	35-44	10	1.257	11	60	33	1.6309	0.05	0.20	4.3	18	○
实施例 A-5	28-38	31-40	57	35.5	35-44	10	1.256	12	120	33	1.6308	0.05	0.26	4.0	17	○
实施例 A-6	28-32	31-42	53	35.5	34-43	10	1.255	13	80	33	1.6310	0.06	0.19	4.0	18	○
实施例 A-7	28-41	31-42	37	35.5	35-44	10	1.256	12	110	33	1.6309	0.04	0.24	3.9	17	○
实施例 A-8	28-37	31-41	55	35.5	34-44	10	1.257	7	20	33	1.6312	0.02	0.17	4.2	17	○
实施例 A-9	28-40	31-40	47	30	34-44	10	1.257	8	20	33	1.6312	0.02	0.17	4.2	17	○
实施例 A-10	28-41	31-41	36	30	35-43	10	1.257	8	20	33	1.6313	0.03	0.20	4.4	18	○
实施例 B-1	28-36	31-40	29	35.5	34-43	10	1.256	14	160	33	1.6312	0.04	0.26	4.4	17	○
实施例 B-2	29-41	31-40	37	35.5	35-43	10	1.256	20	50	33	1.6315	0.01	0.29	4.5	18	○
实施例 B-3	28-37	31-40	35	35.5	35-43	10	1.256	19	20	33	1.6311	0.02	0.28	4.3	17	○
实施例 B-4	28-39	31-39	38	35.5	35-43	10	1.256	19	70	33	1.6309	0.02	0.31	4.2	18	○
实施例 B-5	28-40	31-39	37	35.5	35-43	10	1.256	19	60	33	1.6306	0.01	0.33	4.3	19	○
实施例 B-6	27-40	31-40	31	35.5	35-43	10	1.256	16	50	33	1.6309	0.01	0.29	4.3	18	○
实施例 B-7	26-36	31-40	33	35.5	35-42	10	1.256	15	50	33	1.6309	0.04	0.29	4.2	18	○
实施例 B-8	28-38	31-39	32	35.5	35-42	10	1.256	17	60	33	1.6309	0.04	0.26	4.3	18	○
实施例 B-9	28-40	31-39	21	30	35-42	10	1.256	16	20	33	1.6312	0.02	0.30	4.3	18	○
实施例 B-10	28-39	31-38	38	30	35-43	10	1.256	16	20	33	1.6313	0.01	0.28	4.3	19	○

条件 I: 2-巯基乙醇与表氯醇的反应条件

条件 II: 水解反应的氯水溶液装入条件

条件 III: 盐酸洗涤条件

含氮化合物的峰面积比: 式{[含氮化合物(B-1)的峰面积]/[多硫醇化合物(A-1)的峰面积]} × 100

[0294]

表 3
表-1

[0295] [实施例I-1~I-4、比较例I-1]

[0296] (添加了规定量含氮化合物(B-1)的多硫醇组合物的配制)

[0297] 将规定量的之前分离出的含氮化合物(B-1)添加至以多硫醇化合物(A-1)为主成分的多硫醇组合物中,按照上述条件,利用高效液相色谱法分析含氮化合物(B-1)相对于多硫醇化合物(A-1)的峰面积比。将结果示于表-2。

[0298] (聚合性组合物的粘度测定)

[0299] 将聚合性组合物制成时作为0小时,以7小时后的粘度作为指标进行评价。

[0300] 使间苯二甲撑二异氰酸酯52重量份、作为固化催化剂的二丁基二氯化锡0.015重量份、ZELEC UN(商品名,Stepan公司产品;酸性磷酸酯)0.10重量份、BIOSORB 583(商品名,共同药品公司制;紫外线吸收剂)0.05重量份在20℃下混合溶解。装入得到的以多硫醇化合物(A-1)为主成分的多硫醇组合物48重量份并进行混合,得到均匀混合液。将均匀混合溶液制成时作为0小时,用B型粘度计测定7小时后的粘度。将结果示于表-2。

[0301] (塑料透镜的制造)

[0302] 使间苯二甲撑二异氰酸酯52重量份、作为固化催化剂的二丁基二氯化锡0.015重量份、ZELEC UN(商品名,Stepan公司产品;酸性磷酸酯)0.10重量份、BIOSORB 583(商品名,共同药品公司制;紫外线吸收剂)0.05重量份在20℃下混合溶解。装入得到的以多硫醇化合物(A-1)为主成分的多硫醇组合物48重量份并进行混合,得到均匀混合液。在600Pa下对该均匀液进行1小时脱泡,然后用1μm TEFLON(注册商标)过滤器进行过滤,然后注入到由玻璃模和胶带形成的模具中。将该模具放入到烘箱中,从10℃缓缓升温至120℃,用20小时进行聚合。聚合结束后,从烘箱中取出模具,进行脱模而得到树脂。进一步在120℃下对得到的树脂进行3小时退火。将得到的塑料透镜的物性示于表-2。

[0303] [表4]

[0304] 表-2

实施例	含氮化合物(B-1)的峰面积比	7小时后的粘度(mPa·s)	树脂评价		
			色调	失透度	脉纹
			YI	%	
[0305]	I-1	0.8	44	4.6	19 ○
	I-2	1.2	50	4.6	19 ○
	I-3	1.8	84	4.5	22 ○
	I-4	2.8	117	4.5	23 ○
比较例	I-1	3.2	1000<	4.3	25 ×

[0306] 含氮化合物的峰面积比

[0307] 式 $\{[\text{含氮化合物(B-1)的峰面积}]/[\text{多硫醇化合物(A-1)的峰面积}]\} \times 100$

[0308] 由上述结果可知,如实施例I-1~I-4所示,当含氮化合物(B-1)相对于多硫醇化合物(A-1)的峰面积比为3.0以下时,色调及失透度优异,也未产生脉纹。进而,7小时后的聚合性组合物的粘度低,处理性优异。

[0309] 另一方面,如比较例I-1所示,可知含氮化合物(B-1)的峰面积比超过3.0时,7小时后的聚合性组合物的粘度超过1000mPa·s,因此,对塑料透镜的制造稳定性也有影响。

[0310] [实施例C-1]

[0311] (以双(巯基甲基)-3,6,9-三硫杂-1,11-十一烷二硫醇为主成分的多硫醇组合物的合成)

[0312] 向反应器内装入2-巯基乙醇51.2重量份、脱气水(溶解氧浓度2ppm)26.5重量份、49重量%的氢氧化钠水溶液0.16重量份。在9~11℃下经6.5小时滴加装入表氯醇61.99重量份,接着进行60分钟搅拌。由NMR数据确认了1-氯-3-(2-羟基乙硫基)-2-丙醇的生成。

[0313] 接着,在7~37℃下经5.5小时滴加装入17.3%的硫化钠水溶液150.0重量份,进行120分钟搅拌。由NMR数据确认了式(4)的四醇化合物的生成。而后,装入35.5%的盐酸279.0重量份,接着,装入纯度99.90%的硫脲125.8重量份,在110℃回流下进行3小时搅拌,进行硫脲鎓盐化反应。在冷却至45℃之后,加入甲苯214.0重量份,冷却至26℃,在26~50℃下经30分钟装入25重量%的氨水溶液206.2重量份,在50~65℃下进行1小时搅拌,得到以4,8-二巯基甲基-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及5,7-二巯基甲基-1,11-二巯基-3,6,9-三硫杂十一烷为主成分的多硫醇组合物的甲苯溶液。添加36%盐酸59.4重量份,在34~39℃下对该甲苯溶液进行30分钟酸洗涤,实施2次。添加脱气水(溶解氧浓度2ppm)118.7重量份,在35~45℃下洗涤30分钟,实施5次。在加热减压下除去甲苯及微量的水分,然后用1.2μm的PTFE型膜滤器进行减压过滤,得到以4,8-二巯基甲基-1,11-二巯基-3,6,9-三硫杂十一烷(以下称为化合物A)、4,7-二巯基甲基-1,11-二巯基-3,6,9-三硫杂十一烷(以下称为化合物B)及5,7-二巯基甲基-1,11-二巯基-3,6,9-三硫杂十一烷(以下称为化合物C)为主成分的多硫醇组合物115.9重量份(化合物A/B/C=85/5/10(摩尔比)的异构体混合物)。将得到的多硫醇化合物的物性示于表-3。

[0314] 利用反相色谱法分别分离包括这些异构体的多硫醇并进行鉴定。首先,给出化合物A的元素分析、IR及MS、NMR的结果。

[0315] [表5]

[0316] <元素分析>

	测定值(%)		计算值(%)
	C	H	
[0317]	32.7	6.2	32.8
		61.1	6.1
			61.2

[0318] <IR_{max}(KBr) cm⁻¹>2543(SH)

[0319] <MS>m/z=366(M⁺)

[0320] [表6]

[0321] <¹³C-NMR CDCl₃>

	δ ppm	
[0322]	HS-a ₃ -CH ₂ -S-a ₄ -a ₅ -S-a ₅	a ₁ =24.9 a ₂ =35.1 a ₃ =28.5 a ₄ =48.7 a ₅ =35.9
	 a ₃ -SH a ₄ -S-CH ₂ -CH ₂ -SH	

[0323] 接着,给出化合物C的NMR结果。元素分析、IR及MS与化合物A相同。

[0324] [表7]

[0325] <¹³C-NMR CDCl₃>

			δ ppm	
			c_1	c_2
[0326]			$c_1 = 24.7$	
			$c_2 = 35.5$	
			$c_3 = 36.8$	
			$c_4 = 49.4$	
			$c_5 = 28.6$	

[0327] 最后给出化合物B的NMR结果。元素分析、IR及MS与化合物A相同。

[0328] [表8]

[0329] < ^{13}C -NMR CDCl_3 >

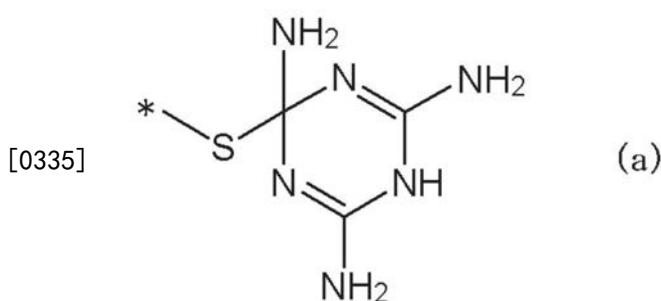
			δ ppm	
			b_1	b_2
[0330]			$b_1 = 24.9$	
			$b_2 = 35.1$	
			$b_3 = 28.5$	
			$b_4 = 48.7$	
			$b_5 = 35.9$	
			$b_6 = 28.6$	
			$b_7 = 49.4$	
			$b_8 = 36.8$	
			$b_9 = 35.5$	
			$b_{10} = 24.7$	

[0331] (分离和结构确认)

[0332] 从以由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构成的多硫醇化合物(称为A-2)为主成分的多硫醇组合物中,利用高效液相色谱法进行分离,分离出多硫醇组合物中含有的含氮化合物(称为B-2)。

[0333] 由仪器分析的结果证明了含氮化合物(B-2)具有如下结构:由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、及4,8-二巯基甲基-1,11-二巯基-3,6,9-三硫杂十一烷构成的多硫醇化合物(A-2)的巯基中的一个被下式(a)表示的基团取代、进而巯基中的另外的一个被羟基取代而得到的结构。下式(a)中,*表示化学键。

[0334] 给出多硫醇组合物中含有的含氮化合物(B-2)的分析结果。



[0336] (1) 质谱

[0337] FAB-MS: $m/z 476 (M^+)$ (基质m-NBA)

[0338] (2) IR(通用ATR法):

[0339] $3329, 3198\text{cm}^{-1}$: NH伸缩、 2539cm^{-1} : SH伸缩、 1606cm^{-1} : C=N伸缩、 1525cm^{-1} : NH变角

- [0340] (3) $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) :
- [0341] δ ppm 1.6-1.8 (4H (SH))、2.5-3.5 (33H (- CH_2 -、- CH -))、3.8-3.9 (3H (- CHOH 、 CH_2OH)).
- [0342] (4) $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) :
- [0343] δ ppm 25-39 (CH_2)、48-50 (CH)、61 ($\text{CH}_2\text{-OH}$ (与0邻接的C))、69-70 (CH-OH (与0邻接的C))、166、180 (-C-N- (三嗪骨架的C)).
- [0344] 含氮化合物 (B-2) 相对于多硫醇化合物 (A-2) 的峰面积比如下求出。
- [0345] 1. 高效液相色谱法测定条件
- [0346] 柱:YMC-Pack ODS-A A-312 (S5 Φ 6mm \times 150mm)
- [0347] 流动相:乙腈/0.01mol-磷酸二氢钾水溶液=60/40 (vol/vol)
- [0348] 柱温:40°C
- [0349] 流量:1.0ml/min
- [0350] 检测器:UV检测器、波长230nm
- [0351] 测定溶液配制:用10ml乙腈溶解混合160mg试样。
- [0352] 进样量:2μL
- [0353] 2. 含氮化合物 (B-2) 的峰面积比
- [0354] 实施例C-1中制成的多硫醇组合物的组成比用下式算出。
- [0355] 式: {[含氮化合物 (B-2) 的峰面积]/[多硫醇化合物 (A-2) 的峰面积]} \times 100
- [0356] 用上述计算式计算出的结果是1.16。
- [0357] 需要说明的是,多硫醇化合物 (A-2) 及含氮化合物 (B-2) 的保留时间如下所述。高效液相色谱法的图如图2所示。
- [0358] 多硫醇化合物 (A-2) :22.0分钟~28.0分钟
- [0359] 含氮化合物 (B-2) :6.5分钟~8.0分钟
- [0360] (塑料透镜的制造)
- [0361] 使间苯二甲撑二异氰酸酯50.7重量份、作为固化催化剂的二丁基二氯化锡0.01重量份、ZELEC UN (商品名, Stepan公司产品; 酸性磷酸酯) 0.10重量份、BIOSORB 583 (商品名, 共同药品公司制; 紫外线吸收剂) 0.05重量份在20°C下混合溶解。装入得到的以多硫醇化合物 (A-2) 为主成分的多硫醇组合物49.3重量份并进行混合, 得到均匀混合液。在600Pa下对该均匀液进行1小时脱泡, 然后用1μm TEFLON (注册商标) 过滤器进行过滤, 然后注入到由玻璃模和胶带形成的模具中。将该模具放入到烘箱中, 从10°C缓缓升温至120°C, 用20小时进行聚合。聚合结束后, 从烘箱中取出模具, 进行脱模而得到树脂。进一步在130°C下对得到的树脂进行4小时退火。将得到的透镜的物性示于表-3。
- [0362] [实施例C-2~C-10]
- [0363] 除了为表-3中记载的制造条件以外, 与实施例C-1同样地制造以多硫醇化合物 (A-2) 为主成分的多硫醇组合物, 制造塑料透镜。将结果示于表-3。
- [0364] [实施例D-1]
- [0365] (以双(巯基甲基)-3,6,9-三硫杂-1,11-十一烷二硫醇为主成分的多硫醇组合物的合成)
- [0366] 向反应器内装入2-巯基乙醇51.2重量份、脱气水 (溶解氧浓度2ppm) 26.5重量份、

49重量%的氢氧化钠水溶液0.16重量份。在9~13℃下经6.5小时滴加装入表氯醇61.99重量份,接着进行40分钟搅拌。由NMR数据确认了1-氯-3-(2-羟基乙硫基)-2-丙醇的生成。

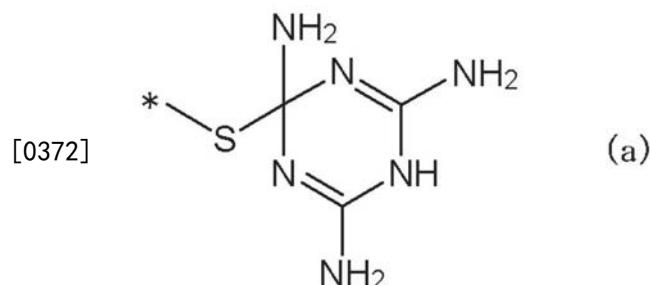
[0367] 接着,在5~42℃下经4.5小时滴加装入17.3%的硫化钠水溶液150.0重量份,接着进行40分钟搅拌。由NMR数据确认了式(4)的四醇化合物的生成。然后,装入纯度99.90%的硫脲117.4重量份,吹入纯度90.7%的氯化氢气体84.3重量份,在110℃回流下进行3小时搅拌,进行硫脲鎘盐化反应。在冷却至45℃之后,加入甲苯214.0重量份,冷却至26℃,在26~46℃下经25分钟装入25重量%的氨水溶液158.4重量份,在54~62℃下进行1小时熟化,得到以由5,7-二巯基甲基-1,11-二巯基-3,6,9-三硫杂十一烷、4,7-二巯基甲基-1,11-二巯基-3,6,9-三硫杂十一烷、及4,8-二巯基甲基-1,11-二巯基-3,6,9-三硫杂十一烷构成的多硫醇化合物(A-2)为主成分的多硫醇组合物的甲苯溶液。向该甲苯溶液中添加36%的盐酸59.4重量份,在33~40℃下进行30分钟酸洗涤,实施2次。添加脱气水(溶解氧浓度2ppm)118.7重量份,在35~45℃下洗涤30分钟,实施5次。在加热减压下除去甲苯及微量的水分,然后用1.2μm的PTFE型膜滤器进行减压过滤,得到以多硫醇化合物(A-2)为主成分的多硫醇组合物115.0重量份。将得到的多硫醇组合物的物性示于表-3。这些多硫醇化合物的鉴定利用NMR进行,得到与实施例C-1同样的结果。

[0368] (分离和结构确认)

[0369] 从以多硫醇化合物(A-2)为主成分的多硫醇组合物中,利用高效液相色谱法进行分离,分离出多硫醇组合物中含有的含氮化合物(称为B-2)。

[0370] 由仪器分析的结果证明了含氮化合物(B-2)具有如下结构:多硫醇化合物(A-2)的巯基中的一个被下式(a)表示的基团取代、进而巯基中的另外的一个被羟基取代而得到的结构。下式(a)中,*表示化学键。

[0371] 给出多硫醇组合物中含有的含氮化合物(B-2)的分析结果。



[0373] (1) 质谱

[0374] FAB-MS: m/z 476 (M^+) (基质m-NBA)

[0375] (2) IR(通用ATR法):

[0376] $3329, 3198\text{cm}^{-1}$: NH伸缩、 2539cm^{-1} : SH伸缩、 1606cm^{-1} : C=N伸缩、 1525cm^{-1} : NH变角

[0377] (3) $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):

[0378] δ ppm 1.6~1.8 (4H (SH))、2.5~3.5 (33H (- CH_2- 、-CH-))、3.8~3.9 (3H (- CHOH 、 CH_2OH))。

[0379] (4) $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3):

[0380] δ ppm 25~39 (CH_2)、48~50 (CH)、61 ($\text{CH}_2\text{-OH}$ (与0邻接的C))、69~70 (CH-OH (与0邻接的C))、166、180 (-C-N- (三嗪骨架的C))。

[0381] 含氮化合物(B-2)相对于多硫醇化合物(A-2)的峰面积比与实施例C-1同样地求

出。

[0382] (塑料透镜的制造)

[0383] 使间苯二甲撑二异氰酸酯50.7重量份、作为固化催化剂的二丁基二氯化锡0.01重量份、ZELEC UN(商品名,Stepan公司产品;酸性磷酸酯)0.10重量份、BIOSORB 583(商品名,共同药品公司制;紫外线吸收剂)0.05重量份在20℃下混合溶解。装入得到的以多硫醇化合物(A-2)为主成分的多硫醇49.3重量份并进行混合,得到均匀混合液。在600Pa下对该均匀液进行1小时脱泡,然后用1μm TEFLON(注册商标)过滤器进行过滤,然后注入到由玻璃模和胶带形成的模具中。将该模具放入到烘箱中,从10℃缓缓升温至120℃,用20小时进行聚合。聚合结束后,从烘箱中取出模具,进行脱模而得到树脂。进一步在130℃下对得到的树脂进行4小时退火。将得到的透镜的物性示于表-3。

[0384] [实施例D-2~D-10]

[0385] 除了为表-3中记载的制造条件以外,与实施例D-1同样地制造以多硫醇化合物(A-2)为主成分的多硫醇组合物,制造塑料透镜。将结果示于表-3。

表 9
表 3

	条件 I			条件 II			条件 III			单体分析值						树酯评价	
	二醇化 温度 °C	装入温度 °C	装入时间 分钟	酸洗浓度 %	酸洗温度 °C	色调	比重	粘度 ppm	水分 ppm	粘度 mPa · s	折射率	NH4 ppm	含氮化合物 的峰面积比	色调 YI	失透度 %	膨胀	
实施例 C-1	9-11	26-50	30	36	34-39	15	1.290	24	80	212	1.6474	0.03	1.16	4.4	23	○	
实施例 C-2	9-13	26-50	28	36	35-40	15	1.289	22	90	208	1.6473	0.03	1.08	4.4	21	○	
实施例 C-3	9-12	26-50	28	36	35-40	15	1.290	27	40	210	1.6476	0.02	1.09	4.4	22	○	
实施例 C-4	9-13	26-50	28	36	35-40	15	1.290	24	70	209	1.6476	0.04	1.11	4.4	22	○	
实施例 C-5	9-12	26-50	28	36	35-40	15	1.290	25	50	208	1.6475	0.02	1.18	4.3	23	○	
实施例 C-6	9-12	26-50	28	36	35-40	15	1.290	22	50	209	1.6474	0.04	1.18	4.4	21	○	
实施例 C-7	9-12	26-50	28	36	35-40	15	1.290	23	80	208	1.6477	0.01	1.17	4.4	21	○	
实施例 C-8	9-12	26-50	30	36	35-40	15	1.288	22	90	209	1.6474	0.03	1.15	4.4	21	○	
实施例 C-9	9-12	26-50	28	30	35-39	15	1.290	26	60	214	1.6476	0.03	1.25	4.4	22	○	
实施例 C-10	9-13	26-50	30	30	35-39	15	1.290	25	20	215	1.6475	0.03	1.30	4.5	23	○	
实施例 D-1	9-13	26-46	25	36	33-40	10	1.290	12	20	206	1.6474	0.02	1.20	4.0	18	○	
实施例 D-2	9-15	26-47	25	36	31-37	10	1.290	11	20	206	1.6474	0.03	0.97	4.0	18	○	
实施例 D-3	9-13	26-47	25	36	31-37	10	1.290	14	40	208	1.6474	0.02	1.10	4.2	18	○	
实施例 D-4	8-13	26-47	25	36	32-37	10	1.290	14	30	208	1.6474	0.04	1.17	4.2	17	○	
实施例 D-5	9-14	26-47	25	36	32-37	10	1.290	12	40	208	1.6474	0.02	1.08	4.0	17	○	
实施例 D-6	9-12	26-48	25	36	31-37	10	1.290	19	60	213	1.6474	0.03	1.45	4.2	18	○	
实施例 D-7	9-14	26-49	25	36	31-37	10	1.290	19	40	215	1.6474	0.03	1.39	4.2	18	○	
实施例 D-8	9-13	26-47	25	36	33-37	10	1.290	17	50	213	1.6473	0.02	1.20	4.1	19	○	
实施例 D-9	5-15	26-47	25	30	32-36	10	1.290	14	60	208	1.6472	0.02	1.19	4.1	19	○	
实施例 D-10	9-13	26-48	25	30	32-39	10	1.290	14	20	208	1.6471	0.02	1.16	4.2	20	○	

条件 I: 2-巯基乙醇与表氯醇的反条件
条件 II: 水解反应的氯水溶液装入条件
条件 III: 盐酸洗涤条件
含氮化合物的峰面积比: 式 $\{[\text{含氮化合物 (B-2) 的峰面积}]/[\text{多硫醇化合物 (A-2) 的峰面积}]\} \times 100$

[0386]

- [0387] [实施例II-1~II-3、比较例II-1]
 [0388] (添加了规定量的含氮化合物(B-2)的多硫醇组合物的配制)
 [0389] 将规定量的之前分离出的含氮化合物(B-2)添加至以多硫醇化合物(A-2)为主成分的多硫醇组合物中,按照上述条件,利用高效液相色谱法分析含氮化合物(B-2)的峰面积比.将结果示于表-4。
 [0390] (聚合性组合物的粘度测定)
 [0391] 将聚合性组合物制成时作为0小时,以7小时后的粘度作为指标进行评价。
 [0392] 使间苯二甲撑二异氰酸酯50.7重量份、作为固化催化剂的二丁基二氯化锡0.015

重量份、ZELEC UN(商品名,Stepan公司产品;酸性磷酸酯)0.10重量份、BIOSORB 583(商品名,共同药品公司制;紫外线吸收剂)0.05重量份在20℃下混合溶解。装入得到的以多硫醇化合物(A-2)为主成分的多硫醇组合物49.3重量份并进行混合,得到均匀混合液。将均匀混合溶液制成时作为0小时,用B型粘度计测定7小时后的粘度。将结果示于表-4。

[0393] (塑料透镜的制造)

[0394] 使间苯二甲撑二异氰酸酯50.7重量份、作为固化催化剂的二丁基二氯化锡0.01重量份、ZELEC UN(商品名,Stepan公司产品;酸性磷酸酯)0.10重量份、BIOSORB 583(商品名,共同药品公司制;紫外线吸收剂)0.05重量份在20℃下混合溶解。装入得到的以多硫醇化合物(A-2)为主成分的多硫醇组合物49.3重量份并进行混合,得到均匀混合液。在600Pa下对该均匀液进行1小时脱泡,然后用1μm TEFLON(注册商标)过滤器进行过滤,然后注入到由玻璃模和胶带形成的模具中。将该模具放入到烘箱中,从10℃缓缓升温至120℃,用20小时进行聚合。聚合结束后,从烘箱中取出模具,进行脱模而得到树脂。进一步在130℃下对得到的树脂进行4小时退火。将得到的塑料透镜的物性示于表-4。

[0395] [表10]

[0396] 表-4

[0397]	实施例	含氮化合物(B-2)的峰面积比	7小时后的粘度(mPa·s)	树脂评价		
				色调	失透度	脉纹
				YI	%	
	II-1	0.75	175	4.1	23	○
	II-2	1.50	209	4.1	22	○
	II-3	2.80	569	4.3	30	○
	比较例	II-1	1000<	4.3	28	×

[0398] 含氮化合物的峰面积比

[0399] 式 $\{[\text{含氮化合物(B-2)的峰面积}]/[\text{多硫醇化合物(A-2)的峰面积}]\} \times 100$

[0400] 由上述结果可知,如实施例II-1~II-3所示,当含氮化合物(B-2)相对于多硫醇化合物(A-2)的峰面积比为3.0以下时,色调及失透度优异,也未产生脉纹。进而,7小时后的聚合性组合物的粘度低,处理性优异。

[0401] 另一方面,如比较例II-1所示,可知含氮化合物(B-2)的峰面积比超过3.0时,7小时后的聚合性组合物的粘度超过1000mPa·s,因此,对塑料透镜的制造稳定性也有影响。

[0402] 本申请主张以2012年8月14日提出申请的日本申请特愿2012-179899、及2013年2月28日提出申请的国际申请PCT/JP2013/001201为基础的优先权,将其全部公开内容援引于此。

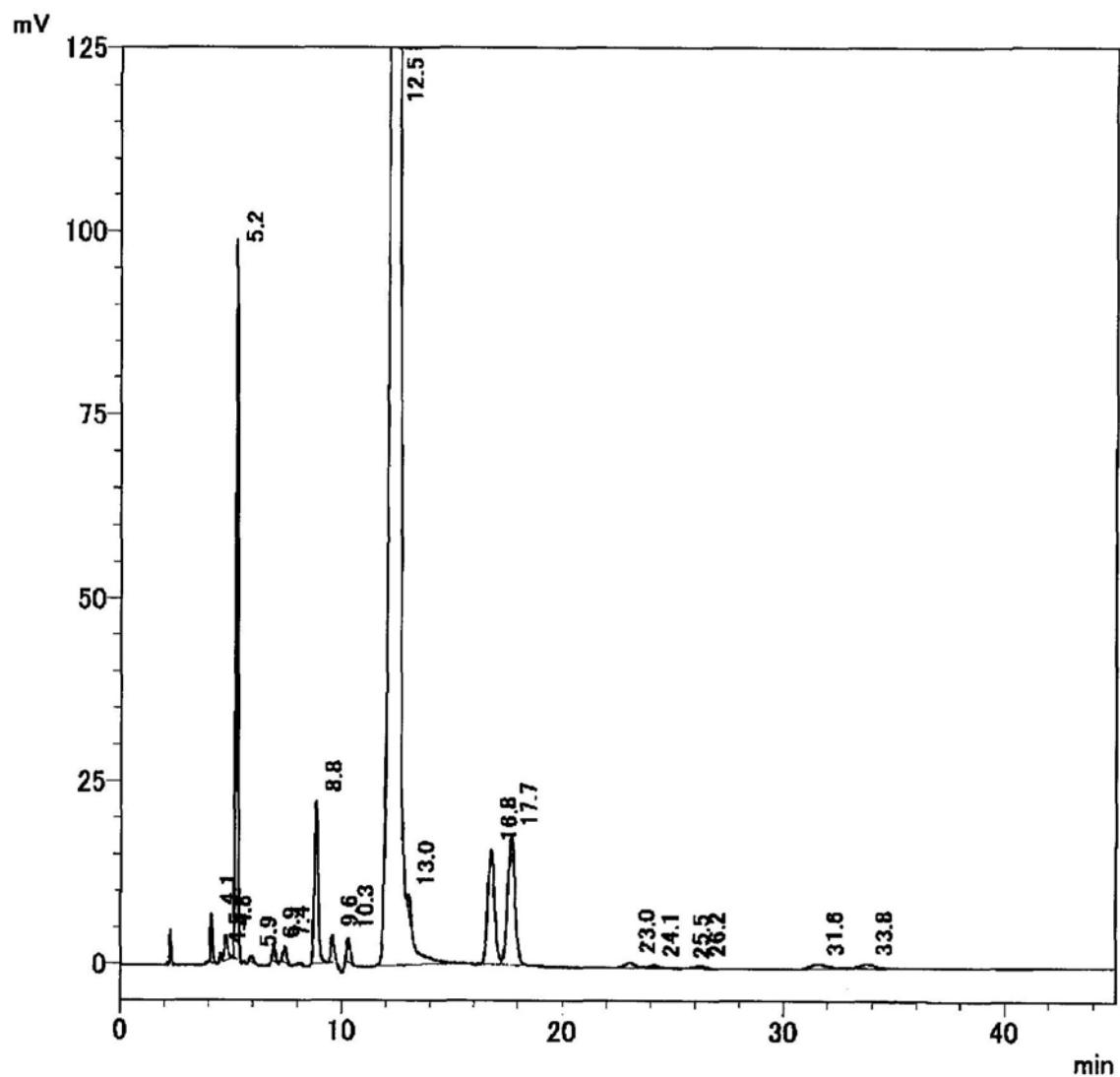


图1

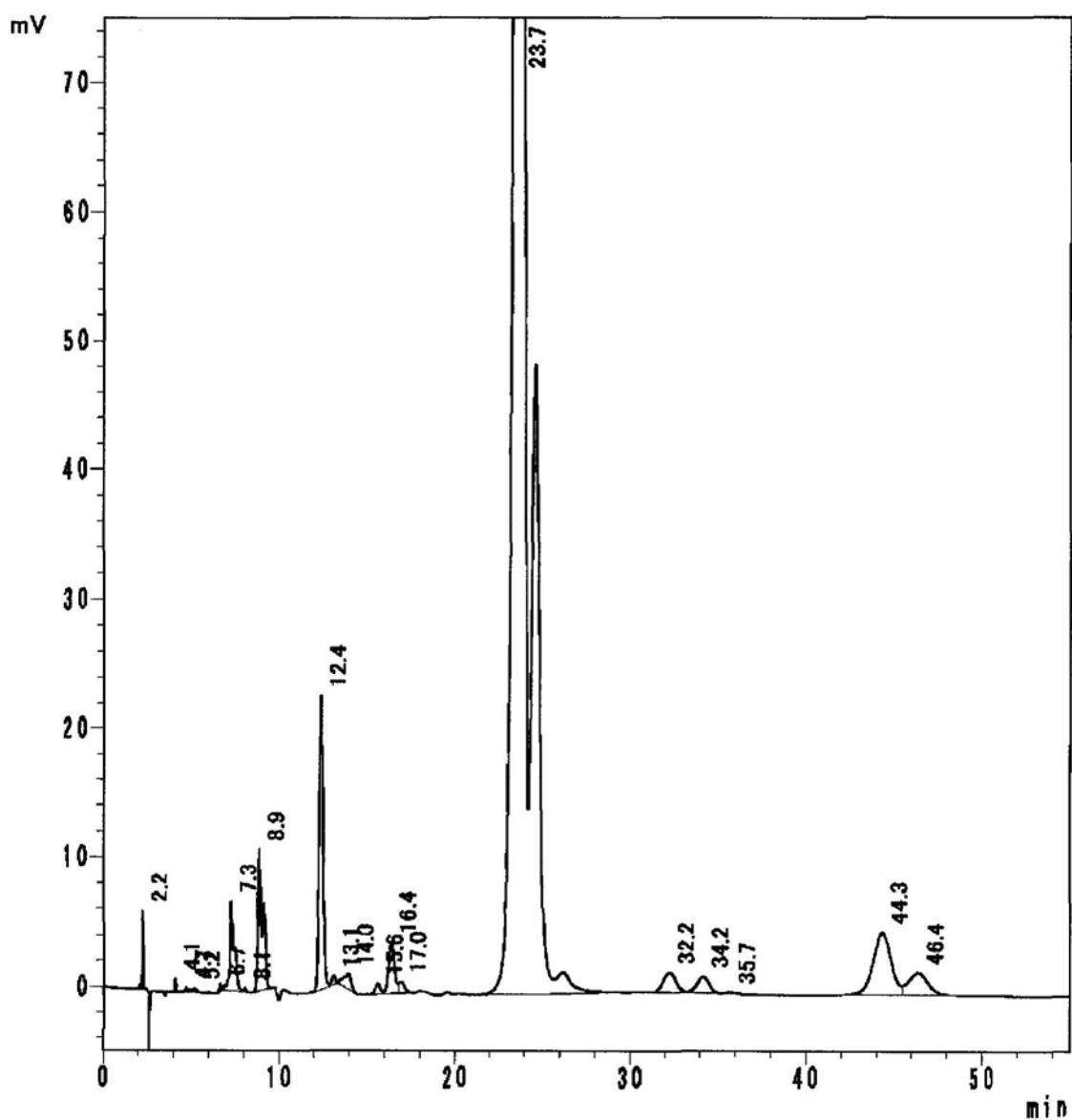


图2