

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

C08G 18/38

G02B 1/04



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97111249.5

[43]公开日 1998年2月11日

[11] 公开号 CN 1172819A

[22]申请日 97.4.19

[30]优先权

[32]96.4.19 [33]JP[31]097919/96

[32]96.8.20 [33]JP[31]218502/96

[71]申请人 三井东压化学株式会社

地址 日本东京都

[72]发明人 藤井谦一 川内启也 铃木顺行

小林诚一 今井雅夫

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 吴大建

权利要求书 3 页 说明书 18 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 光学树脂组合物及其应用

[57]摘要

本发明涉及(1)一种光学树脂组合物,它包括组分A:硫代氨基甲酸乙酯预聚物化合物,组分B:至少一种具有2个官能基团的(甲基)丙烯酸酯化合物;和组分C:可与组分A和B进行自由基聚合的化合物,三组分分别为10—50%(重量),35—70%(重量)和5—30%(重量);(2)通过光聚合制备光学树脂的方法;(3)一种光学树脂;(4)适合作为组分A的预聚物。本发明组合物是一种新的、快速聚合的光学树脂组合物。由本发明组合物固化制备的树脂不仅具有高折射指数和高Abbe数,而且也具有优异透明性和光学均一性。

(BJ)第 1456 号



权 利 要 求 书

1、一种光学树脂组合物，它包括：

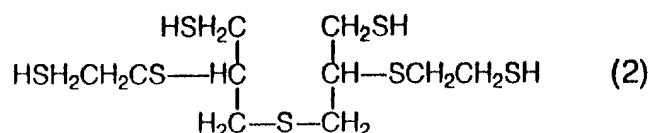
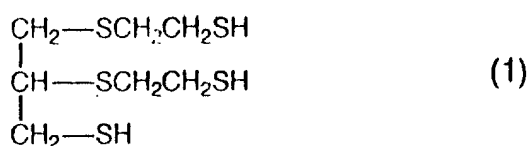
组分A：硫代氨基甲酸乙酯预聚物化合物，它由具有至少3个官能基团和分子内硫化物键的多硫醇化合物与多异氰酸酯化合物按-SH与-NCO的摩尔比为3.0-7.0进行反应制备；

组分B：至少一种具有至少2个官能基团的(甲基)丙烯酸酯化合物；和

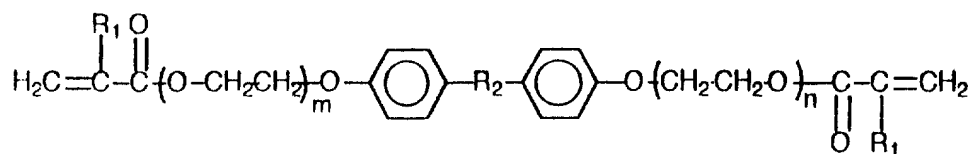
组分C：可与组分A和B进行自由基聚合的化合物；

三组分分别为10-50% (重量)；35-70% (重量) 和5-30% (重量)。

2、根据权利要求1的光学树脂组合物，其中组合物A中得到的多硫醇化合物由下式(1)或(2)表示的



3、根据权利要求1或2的光学树脂组合物，其中组分B包括由下通式(3)表示的化合物：



(3)

其中 R_1 代表氢原子或甲基; R_2 代表 $-\text{CH}_2-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, 或 $-\text{SO}_2-$; m 和 n 两者都是 0 和 4 之间的整数; 和 $m+n$ 为 0 至 4。

4、根据权利要求 1 至 3 中的任一项的光学树脂组合物, 其中组分 C 选自二乙烯基苯, 二异丙烯基苯, 苯乙烯, 环上取代的苯乙烯, 单官能(甲基)丙烯酸酯化合物。

5、一种具有高折射指数的光学树脂, 它是由聚合和固化根据权利要求 1 至 4 中的任一项的组合物制备的, 其折射指数 (n_d) 是至少 1.58。

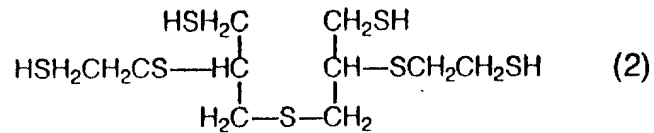
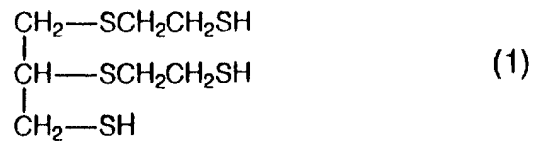
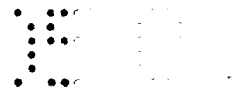
6、具有至少 1.58 的高折射指数 (n_d) 的光学树脂的制备方法, 包括通过用紫外线的光聚合方法聚合和固化根据权利要求 1 至 4 中的任一项的组合物。

7、一种光学镜片, 它通过聚合和固化根据权利要求 1 至 4 中的任一项的组合物制备, 其折射指数 (n_d) 为至少 1.58。

8、一种具有折射指数 (n_d) 至少 1.58 的光学镜片的制备方法, 该方法包括将根据权利要求 1 至 4 中任一项的组合物注入镜片模子中, 并通过用紫外线的光聚合方法聚合和固化组合物。

9、一种硫代氨基甲酸乙酯预聚物化合物, 它由具有至少 3 个官能基团和分子内硫化物键的多硫醇化合物与多异氰酸酯化合物按 $-\text{SH}/-\text{NCO}$ 的摩尔比为 3.0 至 7.0 进行反应制备。

10、根据权利要求 9 的硫代氨基甲酸乙酯预聚物化合物, 其中多硫醇化合物是由下式 (1) 或 (2) 表示的:



11、根据权利要求9或10的硫代氨基甲酸乙酯，其中多异氰酸酯化合物至少是一种选自 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯、亚二甲苯基二异氰酸酯、氢化MDI和降冰片烯二异氰酸酯的化合物。

说明书

光学树脂组合物及其应用

本发明涉及一种光学树脂组合物，该组合物能提供具有高折射指数，在透明性、光的畸变、耐热、着色能力、耐冲击等方面保持良好平衡的树脂；通过聚合和固化制得的光学树脂；和光学镜片。

现在，在眼镜镜片等实际使用中的热固性光学树脂和它们的单体可以基本上分成两类；由硫代氨基甲酸乙酯树脂表示的缩聚类型和由丙烯酸或乙烯基化合物表示的自由基聚合类型。

硫代氨基甲酸乙酯树脂具有诸多优点，例如高的折射指数和优异耐冲击性，它被广泛用作光学使用，主要为眼镜镜片所用的树脂。由于树脂通过用硫醇与异氰酸酯的缩合反应形成氨基甲酸乙酯键来制备，但是，要花去很长时间，例如24小时以上，进行聚合，保持光学均匀性。因此，含硫的氨基甲酸乙酯树脂作为树脂具有优异特性，但是似乎尚待于改进生产率。

另一方面，(甲基)丙烯酸酯树脂的生产率极好，因为单体能经过自由基反应迅速聚合。依据其作为树脂的物理性能，但是它具有致命缺点，即低的耐冲击性，其折射指数不能得到显著改进，除由硫代丙烯酸酯制备的这些之外。

同样，能够以高生产率生产基于多烯-多硫醇反应的树脂，因为单体能经过游离基反应迅速聚合，但它具有诸如高体积收缩百分比之类缺点使精细铸塑聚合变得困难。此外，就如树脂物性而言，它一般是脆的，当然由于此限制了它的应用。而且，树脂的折射指数可通过增加单体组成中硫醇组分的含量而改进。但是，当硫醇组分含量增加时，由聚合制备的树脂越来越变成橡胶状，因此不能用于光学产物。

简单地说，一般认为在具有优异物理性能硫代氨基甲酸乙酯树脂的生产率和在具有高生产率的游离基聚合类型树脂的物性上存在问题。为了使生产率(迅速聚合)与物性相协调，已经报道了几种方法，即将氨基甲酸乙酯键与多烯、(甲基)丙烯酸酯或硫醇的游离基聚合相结合的方法。

例如，日本专利公告号29692/1988建议了包含由多硫醇化合物和多异氰酸酯制备的预聚物和多烯化合物的可聚合组合物，解决了仅由多烯化

合物制造的树脂的聚合过程中脆性和体积收缩百分比问题。然而该专利公开了用于制备主要供电子领域应用的铸塑材料的组合物，但不适用任何光学使用。因此该组合物对于具有需要光学均匀性的高折射率光学树脂不适用。例如，在该出版物中所公开的异氰酸酯中，用甲苯二异氰酸酯制得的树脂没有足够耐光性。其它芳族二异氰酸酯制得的树脂没有足够阿贝 (A b b e) 数值；六亚甲基二异氰酸酯制得的树脂具有低的折射指数；在此出版物中推荐作为最佳选择的巯基羧酸酯被用作硫醇化合物，由它制得的树脂具有低的折射指数，不适合获得具有高折射指数的光学树脂。

而且该出版物没有特别注意到S H与N C O基团的当量比，只表示1.5至5.0的范围，但是，当量比是决定预聚物性能的重要参数，应严格控制。特别是当比例太低时，得到的预聚物粘度很高，因此不能与其它多烯化合物混合，而当比例太高时，生成的产物不可能有效地作为预聚物。此外，据描述，剩余S H基团和不饱和基团之比一般为1:1，而此比例值应使不饱和基团足够过量以避免得到的树脂趋向于橡胶状。因此，当预聚合的硫醇被用来制备光学树脂时，过量S H基团与不饱和基团之间的比例应完全适合。总之，应适当选择单体和它们的比例；不然不可能实现提供具有高折射指数和高A b b e数值的光学树脂以及具有优异硬度和耐冲击性。

日本公开专利号199210/1988和207805/1988公开用具有氨基甲酸乙酯键的多烯化合物与多硫醇化合物的游离基聚合制备光学树脂。然而，在多烯与多硫醇反应中，多硫醇的比例增加一般使制得的树脂呈橡胶状。因此，为了借助于含氨基甲酸乙酯键的多烯化合物与多硫醇反应提供具有合适强度的树脂，必然多硫醇在整个树脂中的比例应相当低。从而，得到的树脂可以具有低硫含量，因此，不可能制备具有大约1.6的高折射指数树脂。

日本专利公开号25240/1993公开具有高折射指数光学树脂组合物，它包含多异氰酸酯和多硫醇以及游离基可聚合的不饱和化合物的混合物。但是该专利没有对预聚合的重要性给予注意。显然制得的树脂具有低的耐冲击性，21g至31g（根据滴球试验）。为了达到预聚合的足够效果，多异氰酸酯和多硫醇的简单共混是不充分的，但应选择S H和N C O基团反应的确定条件。

该申请规定了S H与N C O基团的比是0.5-2。然而，当预聚合完全



按此比例进行时，得到的预聚物粘度极高，随后不能与具有不饱和可聚合基团的化合物混合。因此，公开的组合物必然被认为是异氰酸酯、硫醇和具有不饱和基的单体简单混合物。在此情况下，组合物同时进行二种不同类反应，即游离基反应和氨基甲酸乙酯缩合反应而固化。因此，必须严格控制聚合反应以保持通过聚合得到的树脂中氨基甲酸乙酯键的比例恒定。换句话说，取决于聚合条件，在形成氨基甲酸乙酯键的缓慢反应完成之前，通过添加游离基完全消耗S H基团。可以预料未反应的异氰酸酯随后保留在制得的树脂中。残余异氰酸酯基团可能引起很大问题，例如树脂修边工作者的健康问题和对镜片后加工的不利影响，例如在涂敷或着色中不协调。

而且，聚合条件的微小变化可引起树脂中化学键之间比例的变化。换句话说，如果聚合条件没有合适控制，可预料树脂产物的物理性能将会变化。此外，由于在聚合过程中同时进行不同反应，应足够注意到通过聚合制得的树脂的光学应变和光学不匀一性。然而，因为在铸塑聚合过程中的氨基甲酸乙酯缩合反应，需要脱模剂。

日本专利公开号2 2 8 6 5 9 / 1 9 9 5 公开一种可聚合组合物，它包括多硫醇和多异氰酸酯以及含有羟基或巯基和不饱和基团例如(甲基)丙烯酸基团两者的化合物的混合物。如在该参考文献中说明的含有高硫含量的多硫醇可被用来制备具有高折射指数的树脂。然而该参考文献没有明显建议预聚合，仍表明聚合反应应严格控制。此外，由于具有不饱和基团的单体也含有硫醇或羟基，制得的树脂具有高耐热性，但是减低了着色能力。

本发明的目的是：

- (1) 有可能使用热和/或光通过聚合以高生产率在短时间内制备树脂；
- (2) 制备是有高折射指数，优异透明性，耐热性、着色性和耐冲击性，并具有极少光学应变或不均一性的树脂；
- (3) 以恒定质量快速生产降低残留单体量的镜片；

即，提供具有优异物理性能和产率的光学树脂；其光学树脂组合物和镜片。

发明者尽一切努力达到上述目的，并发现通过聚合和固化组合物而形成的树脂适合用作具有高折射指数的树脂，并适用光学镜片，所述组合物包括由具有特殊结构的多硫醇化合物与多异氰酸酯的预聚合得到的组分，由具有特殊结构的(甲基)丙烯酸酯化合物组成的组分和可与这些组分进行共聚合的组分，

该组合物通过加热在短时间内或用紫外线进行光聚合而固化。

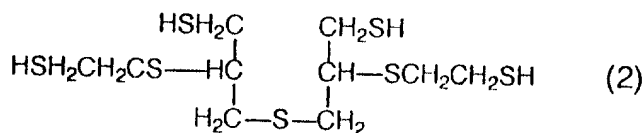
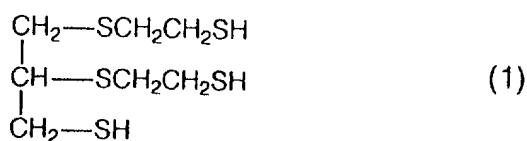
因此，本发明涉及包含分别为10 - 50 % (重量)，35 - 70 % (重量) 和5 - 30 % (重量) 的组分A，B和C的光学树脂组合物。

组分A：硫代氨基甲酸酯预聚物化合物，它由具有至少3个官能基和分子内硫化物键的多硫醇化合物与多异氰酸酯化合物按-SH与-NCO的摩尔比为3.0 - 7.0 进行反应来制备；

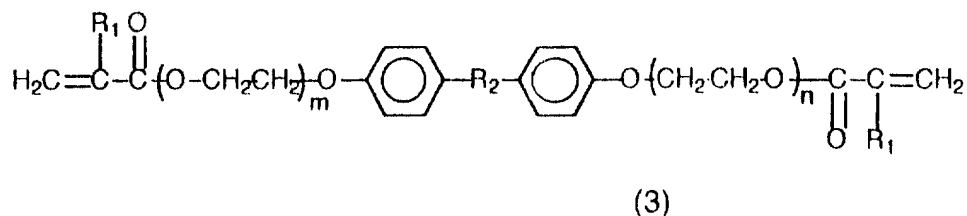
组分B：至少一种具有至少2个官能基的(甲基)丙烯酸酯化合物；

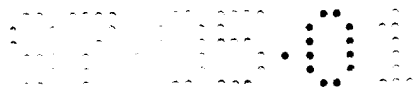
组分C：可与组分A和B进行游离基聚合的化合物。

本发明也涉及一种光学树脂组合物，其中用来制备组分A的多硫醇化合物由下式(1)或(2)表示：



一种光学树脂组合物，其中组分B包括由下通式(3)表示的化合物：





其中 R_1 代表氢原子或甲基; R_2 代表 $-CH_2-$, $-C(CH_3)_2-$, 或 $-SO_2-$; m 和 n 都是0 和4 之间整数; $m+n$ 为0 -4 ;

一种光学树脂组合物, 其中组分C 选自二乙烯基苯, 二异丙烯基苯, 苯乙烯, 环上取代的苯乙烯, 单官能(甲基)丙烯酸酯化合物; 和

一种具有至少1.58 的高折射指数的光学树脂和光学镜片, 它们由上述不同组合物的每一种进行聚合和固化制备。

本发明组合物是能用热或紫外线短时间内固化的组合物, 这种固化能提供具有高折射指数和在透明性, 光学应变, 耐热性、着色性, 耐冲击性等很好平衡的光学树脂; 和具有优异性能的光学镜片。

本发明详述如下

光学树脂用组合物包括:

10 - 50 % (重量) 复合料A, 即由具有至少3 个官能基和分子内硫化物键的多硫醇化合物与多异氰酸酯化合物按 $-SH$ 与 $-NCO$ 的摩尔比为3 . 0 - 7 . 0 进行反应制备的硫代氨基甲酸乙酯预聚物;

35 - 70 % (重量) 组分B, 即至少一种具有至少2 个官能基的(甲基)丙烯酸酯化合物; 和

5 - 30 % (重量) 组分C, 即与组分A 和B 可发生自由基聚合的化合物。

在制备组分A 中所用的多硫醇化合物优选具有高折射指数和低粘度, 因为它被用作硫代氨基甲酸乙酯预聚物化合物, 优选也是具有至少3 个官能基团的多硫醇以确保得到的树脂的耐热性。对此目的, 合适多硫醇可选自具有3 个官能基的多硫醇化合物, 其中折射指数用分子内硫化物键得到改进, 例如2 - 巯基-3 - 硫代己烷-1, 6 - 二硫醇, 5, 5 - 双(巯基甲基) - 3, 7 - 二硫代壬烷-1, 9 - 二硫醇, 2, 4, 5 - 三(巯基甲基) - 1, 3 - dithiorane, 5 - (2 - 巯基乙基) - 3, 7 - 二硫代壬烷-1, 9 - 二硫醇和由式(1) 或(2) 表示的上述化合物, 更优选由式(1) 或(2) 代表的上述化合物。

由式(1) 表示的多硫醇化合物能很容易如在日本专利申请公开号2 7 0 8 5 9 / 1 9 9 0 中叙述的制备, 即包括表氯醇与2 - 巯基乙醇反应, 然后与硫脲反应的方法。

由式(2) 表示的多硫醇化合物能很容易按日本专利申请公开号2 5 2 2

07 / 1995 中所述的方法来制备, 即包括表氯醇与2-巯基乙醇反应, 生成的二醇再与硫化钠反应制得四醇化合物, 然后在氢氟酸中与硫脲反应并用氨水进行水解的方法。

在制备组分A中用的多异氰酸酯化合物可选自(没有限制)具有至少两个能与硫醇基反应的分子内异氰酸酯基团的化合物; 例如脂族和脂环族多异氰酸酯如六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、亚二甲苯基二异氰酸酯(XDI)、 α, α', α' -四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯(TMXDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、氢化XDI(H-XDI)、氢化MDI(H-MDI)和降冰片烯二异氰酸酯(NBDI); 和芳族多异氰酸酯, 例如4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、1,5-萘二异氰酸酯(NDI)和联甲苯胺二异氰酸酯(TODI)。异氰酸酯可以是能够进行改性(例如在改进最终树脂产物物性时所需要的三聚或聚合)的异氰酸酯。

对于所得树脂的给定耐候性、Abbe数值来说, 这些异氰酸酯化合物中, 脂族和脂环族化合物是优选的, 根据树脂的折射指数, XDI、NBDI、TMXDI、H-MDI等是最优选的。

组分A是硫代氨基甲酸乙酯预聚物化合物, 它通过上述多硫醇化合物与上述多异氰酸酯化合物, 按-SH/-NCO的摩尔比范围3.0-7.0, 优选3.5-6.5, 更优选4.0-6.0, 进行反应制备。如果-SH/-NCO的摩尔比小于3.0, 制得的预聚物可能太粘以致不易处理, 在极端情况下, 不能与其它单体化合物共混, 或可能包含晶体。如果-SH/-NCO之比高于7.0, 在制得的预聚物中硫代氨基甲酸乙酯浓度可能太低不能达到在最终固化产物中预聚形成的合适效果。多硫醇可以与多异氰酸酯化合物, 按例如已知形成氨基甲酸乙酯反应进行反应, 该反应优选在惰性气体气氛中, 于高于40°C的温度下, 在催化剂例如锡化物, 例如二月桂酸二丁基锡和二氯化二丁基锡; 胺类, 例如N,N-二甲基环己胺、N,N-二正丁基乙醇胺和三乙胺; 等等存在下进行一合适时间。

预聚物形成反应的完成可由例如抽取反应混合物的等分试样, 然后进行FT-IR光谱分析, 获得到的积分光谱, 直到有足够敏感性来观察NCO基团的吸收特征值的消失来证实。在制得的预聚物中游离SH基团的当量值可以通过将精确称重的预聚物溶于适当溶剂中, 然后用标准碘溶液对其滴定进行测定。

氧基乙氧基苯基] 丙烷、2, 2 - 双 [4 - (甲基) 丙烯酰氧基乙氧基苯基] 甲烷、2, 2 - 双 [4 - (甲基) 丙烯酰氧基乙氧基苯基] 砜、2, 2 - 双 [4 - (甲基) 丙烯酰氧基二乙氧基苯基] 丙烷、2, 2 - 双 [4 - (甲基) 丙烯酰氧基二乙氧基苯基] 甲烷和2, 2 - 双 [4 - (甲基) 丙烯酰氧基二乙氧基苯基] 砜。

组分C可以是(没有限制)可与组分A和B聚合的任何化合物,但是对于给定的单体粘度和最终树脂的折射指数而言,优选是二乙烯基苯、二异丙烯基苯、苯乙烯、环上取代的苯乙烯、单官能(甲基)丙烯酸酯或诸如此类。特别地,邻-二乙烯基苯、间-二乙烯基苯、对-二乙烯基苯、间-二异丙烯基苯、对-二异丙烯基苯、苯乙烯、甲基苯乙烯、氯代苯乙烯、二氯代苯乙烯、溴代苯乙烯、二溴苯乙烯、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、和缩水甘油基烯丙基醚,更优选为二乙烯基苯。

组分A、B和C的比例一般没有规定,因为它们随得到的树脂的折射指数和粘度、各种物性等变化而变化,但是优选组分A、B和C混合比分别为10 - 50% (重量)、35 - 70% (重量)和5 - 30% (重量),优选15 - 35% (重量)、45 - 65% (重量)和10 - 25% (重量)。

本发明的光学树脂组合物可以含有(如果需要)各种添加剂,例如UV吸收剂、抗氧化剂、抗黄变剂、发蓝剂、颜料、染料、官能着色材料和脱模剂以便达到所需物性或功能,只要对本发明效果没有相反影响。

本发明高折射率的光学树脂可通过聚合和固化光学树脂组合物来制备,并且有折射指数至少1.58。

固化可通过例如使用已知游离基聚合的铸塑聚合来实现。特别地向本发明光学树脂组合物中加入游离基产生剂,例如自由基聚合引发剂、光引发剂等,再将混合物很好混合、过滤、在减压下适当脱泡并注入模具中以开始自由基聚合。

模具可由例如由聚乙烯、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚氯乙烯、或诸如此类制造的密封垫与镜面磨蚀型板的两块板组成。

型板可以是玻璃-玻璃、玻璃-塑料板、玻璃-金属板等的结合。密封垫

可选自上述软的热塑性树脂，或另一方面由二块板组成的型板用聚酯粘合带或诸如此类固定。此外，型板可进行脱模处理。

在热聚合中自由基发生剂，即自由基聚合引发剂可选自（没有限制）已知的过氧化物，例如过氧化苯甲酰、过氧化对氯苯甲酰、过氧化月桂酰、过氧化乙酰、过氧化二叔丁基、1,1-二叔丁基过氧-3,3,5-三甲基环己烷、过氧化新戊酸叔-丁基酯、过氧化-2-乙基己叔-丁基酯、叔丁基过氧化苯甲酸酯、双(4-叔丁基环己基)过氧化二碳酸酯、二异丙基过氧化二碳酸酯和叔丁基过氧化异丙基碳酸酯；和偶氮化合物，例如偶氮二异丁腈。使用一种或两种或多种这些化合物的混合物，其比例为0.005-5，优选0.01-3%（重量）（以每100重量份组分A、B和C的混合物计）。经过热聚合固化的温度和周期由使用的自由基聚合引发剂、固化产物的尺寸等因素决定。

在用UV紫外线的光聚合中自由基发生剂，即光引发剂，可选自（没有限制）已知的4-苯氧基二氯乙酰苯、4-叔丁基-二氯乙酰苯、4-叔丁基-三氯乙酰苯、2,2-二乙氧基乙酰苯、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷酮-1、1-(4-异丙基苯基)-2-羟基-2-甲基丙烷酮-1、1-(4-十二烷基苯基)-2-羟基-2-甲基丙烷-1-酮、4-(2-羟基乙氧基)苯基(2-羟-2-丙基)酮、1-羟环己基苯基酮、2-甲基-1-[4-(甲基硫代)苯基]-2-吗啉代-1-丙烷酮、苯偶姻、苯偶姻甲基醚、苯偶姻乙基醚、苯偶姻异丙基醚、苯偶姻异丁基醚、苄基二甲基缩酮、二苯酮、苯甲酰基苯甲酸、苯甲酰基苯甲酸甲酯、4-二甲基氨基苯甲酸甲酯、对二甲基氨基苯甲酸异戊酯、4-苯基二苯酮、羟基二苯酮、4,4'-二乙基氨基二苯酮、4-苯甲酰基-4'-甲基二苯基硫醚、3,3'-二甲基-4-甲氧基二苯酮、噻吨酮、2-氯噻吨酮、2-甲基噻吨酮、2,4-二甲基噻吨酮、异丙基噻吨酮、2,4-二氯噻吨酮、1-苯基-1,2-丙烷二酮-2-(邻-酮乙氧基羰基)肟、2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、甲基苯基乙醛酸酯、苄基-9,10-菲醌、蒽醌、二苯并环庚酮、2-乙基蒽醌、4',4''-二乙基-间二苯酚酞和3,3',4,4'-四(叔丁基过氧化羰基)二苯酮。按0.005-5，优选0.01-3重量份（每100重量份组合物A、B和C的混合物计）比例使用一种或二种或多种这些化合物的混合物，此外上述引发剂可以与上述自由基聚合引发剂并用。



在用 γ -射线的聚合中，不需要自由基聚合引发剂。

在固化结束时，将模具冷却，然后脱模以除去树脂。移去的树脂可以（如果需要）退火以除去内应力。

通过聚合和固化如上所述的本发明光学树脂组合物制备本发明光学镜片，并具有折射指数（ n_d ）至少1.58。本发明的镜片可通过使用镜片模具进行铸塑聚合，或另外通过磨蚀由聚合和固化制得的光学树脂块制备。

对于铸塑聚合，在固化结束时，将模退火（如需要）。本发明的光学镜片，如果需要，可以进行物理或化学处理，例如表面磨蚀、抗静电处理、硬化涂料、非反射涂料和染色处理以便改进例如防反射，改进硬度和改进化妆效果。

本发明通过下列实施例更具体叙述，应理解到本发明并不限于这些例子。下列实施例中术语“份数”是指重量份。

实施例和比较例中树脂和镜片的物性按如下叙述评价。

(1) 透明性 (T r) : 它是用肉眼观察，没有颜色，浊度或应变的被评定为“良好”。

(2) 折射指数 (R. I.) , A b b e 数 (A. N.) : 它用pulfrich折射仪测定的，不过预聚物的折射指数是用A b b e 折射仪测定的。

(3) 耐冲击性 (I. R.) : 中心厚度1.5 mm的镜片使用6.7 g 钢球（按F D A 标准）进行落球试验，如果通过被评定为“o”或如果不通过被评定为“x”。

(4) 耐热性 (T. R.) : 用渗透法测定T M A , 树脂/ 镜片在低于80 °C或高于80 °C的温度下变形分别被评定为“x”或“o”。

(5) 着色性 (T. A.) : 树脂/ 镜片与作为对照物的双烯丙基碳酸-二乙二酯树脂在染色浴一起染色，如果染色等于或大于对照物被评定为“o”，如果小于对照物被评定为“x”。

实施例1

向78.1份由上述式(1)表示的三硫醇化合物(0.300 mol)加入21.9份 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯(0.090 mol)并混合，在氮气氛下于40 °C搅拌下向其中加入0.1份N, N-二甲基环己基二胺，然后混合混合物。

反应混合物加热到60 °C，并在该温度下搅拌再反应6小时以提供硫代氨基甲酸乙酯预聚物化合物 (TUPP -1)，为无色、透明、粘稠液体，其IR光谱显示没有异氰酸酯基团吸收，表明反应完全。精确称重约5 g 预聚物，溶于50 ml 氯仿/ 甲醇 (1 / 1) 溶液中，用1 N 标准碘溶液定量滴定游离巯基，得到值为7.2 meq (毫当量) / g。

该预聚物化合物的折射指数为1.63。

实施例2

按实施例1 所述方法进行，不同的是分别用80.7 份由上述式 (2) 表示的四硫醇化合物 (0.220 mol) 和19.3 份氢化MDI (0.074 mol) 代替78.1 份三硫醇化合物和21.9 份 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯，提供硫代氨基甲酸乙酯预聚物化合物 (TUPP -2)，为无色、透明和粘稠液体。精确称重大约5 g 预聚物溶于50 ml 氯仿 / 甲醇 (1 / 1) 溶液，再用1 N 标准碘溶液定量滴定游离巯基，得到的值为7.3 meq / g。它的折射指数是1.62。

实施例3

向78.2 份由上式 (1) 表示的三硫醇化合物 (0.30 mol) 中加入二氯化二丁基锡 (0.1 份) 并溶解。在搅拌下在氮气氛下于40 °C，在15 分钟内向混合物中滴加入20.8 份亚二甲苯基二异氰酸酯 (0.11 mol)，在滴加完成后，将反应混合物加热至60 °C，并在搅拌下于该温度再反应6 小时提供硫代氨基甲酸乙酯预聚物化合物 (TUPP -3)，为无色、透明和粘稠液体，IR 光谱显示没有异氰酸酯基吸收，表明反应完全。精确称重大约5 g 预聚物溶于50 ml 氯仿/ 甲醇 (1 / 1) 溶液中，用1 N 标准碘溶液定量滴定游离巯基，得到值为6.9 meq / g，它的折射指数为1.64。

实施例4

按实施例3 方法进行，不同的是分别用76.5 份由上式 (2) 表示的四硫醇化合物 (0.21 mol) 和23.5 份氢化MDI (0.09 mol) 分别代替78.2 份三硫醇化合物和20.8 份亚二甲苯基二异氰酸酯以提供硫代

氨基甲酸乙酯预聚物化合物 (TUPP-4), 为无色、透明和粘稠液体。精确称重约5 g 预聚物溶于50 ml 氯仿/ 甲醇 (1 / 1) 溶液, 用1 N 标准碘溶液定量滴定游离巯基得到的值为6.6 meq / g。它的折射指数是1.62。

制备例1

按实施例1 所述方法进行, 不同的是用88.6 份四巯基丙酸季戊四醇酯 (0.181 mol) 和11.4 份亚二甲苯基二异氰酸酯 (0.061 mol) 分别代替78.1 份三硫醇化合物和21.9 份 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯提供硫代氨基甲酸乙酯预聚物化合物 (TUPP-5), 为无色、透明和粘稠液体。精确称重约5 g 预聚物溶于50 ml 氯仿/ 甲醇 (1 / 1) 溶液中, 并用1 N 标准碘溶液定量滴定游离巯基得到值为6.0 meq / g。它的折射指数是1.58。

制备例2

按实施例3 叙述的方法进行, 不同的是用86.7 份四 (巯基丙酸) 季戊四醇酯 (0.18 mol) 代替78.2 份三硫醇化合物, 亚二甲苯基二异氰酸酯从20.8 份变为13.4 份 (0.07 mol), 得到硫代氨基甲酸乙酯预聚物化合物 (TUPP-6), 为无色、透明和粘稠液体。精确称重约5 g 预聚物溶于50 ml 氯仿/ 甲醇 (1 : 1) 溶液中, 用1 N 标准碘溶液定量滴定游离巯基得到的值为5.8 meq / g。它的折射指数是1.58。

实施例5

首先充分混合20.0 份实施例1 的硫代氨基甲酸乙酯预聚物化合物 (TUPP-1), 45.0 份2, 2-双 (4-丙烯酰氧基二乙氧基苯基) 甲烷, 15.0 份三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯和20.2 份二乙烯基苯, 然后向混合物中加入0.2 份双 (4-叔-丁基环己基) 过氧化二碳酸酯和0.2 份叔-丁基过氧化-2-乙基己酸酯作为自由基聚合引发剂。混合物进行混合和脱泡以提供光学树脂组合物。将该组合物注入凹透镜模子中, 该模外径80 mm, 中心厚度1.5 mm 和边厚10 mm, 它由玻璃型板和密封垫组成, 再通过将其温度从50 °C 升至130 °C 固化3 小时, 然后在130 °C 固化1 小时。



冷到室温后, 镜片从玻璃型板中脱离得到无色透明凹透镜。测量这种透镜的物性表示在表1 中。

实施例6

首先, 充分混合30.0 份实施例2 的硫代氨基甲酸乙酯预聚物化合物 (TUPP-2), 20.0 份2, 2-双(4-丙烯酰氧基二乙氧基苯基) 丙烷, 30.0 份三(丙烯氧基乙基) 异氰脲酸酯和20.0 份二乙烯基苯, 然后向混合物中加入0.2 份双(4-叔丁基环己基) 过氧化二碳酸酯和0.2 份叔-丁基过氧化-2-乙基己酸酯作为自由基聚合引发剂。混合物混合和脱泡得到光学树脂组合物。组合物按实施例5 所述的固化得到无色透明凹透镜。测量的本透镜物性表示在表1 中。

实施例7

首先充分混合20.2 份实施例1 的硫代氨基甲酸乙酯预聚物化合物 (TUPP-1), 45.0 份2, 2-双(4-丙烯酰氧基二乙氧基苯基) 甲烷, 15.0 二丙烯酸三乙二酯和20.2 份二乙烯基苯, 然后向混合物中加入0.2 份过氧化月桂酰和0.2 份叔-丁基过氧化-2-乙基己酸酯作为自由基聚合引发剂。然后混合混合物并消泡得到光学树脂组合物。

组合物按实施例5 所述的进行固化得到无色透明凹透镜。测量的本透镜物性表示在表1 中。

实施例8

首先充分混合32.0 份实施例3 的硫代氨基甲酸乙酯预聚物化合物 (TUPP-3), 58.0 份三(丙烯酰氧基乙基) 异氰脲酸酯和10.0 份二乙烯基苯, 然后向混合物中加入0.04 份2-羟-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮作为光引发剂。然后混合混合物并消泡得到光学树脂组合物。

将组合物注入外径80 mm, 中心厚度1.5 mm, 边厚10 mm 的由二玻璃型板和聚酯粘合带组成的凹透镜模子中; 用高压汞灯 (80 w / cm) 光, 距离15 cm 照射5 分钟。

冷却到室温后, 除去粘合带, 产品从玻璃型板中脱离得到无色透明凹透镜,

测量的透镜物性表示在表1中。

实施例9

首先,充分混合33.0份实施例3的硫代氨基甲酸乙酯预聚物化合物(TUPP-3),57.0份三(丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸酯,5.0份二甲基丙烯酸乙二酯和5.0份二乙烯基苯,然后向混合物中加入0.04份2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮作为光引发剂。然后混合混合物并消泡得到光学树脂组合物。

按实施例8叙述的固化组合物得到无色透明凹透镜,测量该透镜的物性表示在表1中。

实施例10

首先,充分混合45.0份实施例4的硫代氨基甲酸乙酯预聚物化合物(TUPP-4),35.0份三羟甲基丙烷三丙烯酸酯和20.0份二乙烯基苯,然后向混合物中加入0.04份2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮作为光引发剂。然后混合混合物并消泡得到光学树脂组合物。

按实施例8叙述的固化组合物得到无色透明凹透镜,测量的该透镜物性列于表1中。

实施例11

首先,充分混合20.0份实施例3的硫代氨基甲酸乙酯(TUPP-3),45.0份2,2-双(4-丙烯酰氧基二乙氧基苯基)甲烷,15.0份二甲基丙烯酸乙二酯和20.0份二乙烯基苯,然后向混合物中加入0.10份2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮作为光引发剂。然后混合混合物并消泡得到光学树脂组合物。

按实施例8叙述的固化组合物得到无色透明凹透镜,测量的该透镜物性表示在表1中。

比较例1

首先充分混合30.0份制备例1的硫代氨基甲酸乙酯预聚物化合物(T

UPP -5) , 20.0 份 2, 2 - 双 (4 - 丙烯氧基二乙氧基苯基) 丙烷, 30.0 份三 (丙烯酰氧基乙基) 异氰尿酸酯和20.0 份二乙烯基苯, 然后向混合物中加入0.2 份双 (4 - 叔丁基环己基) 过氧化二碳酸酯和0.2 份叔丁基过氧化 -2 - 乙基己酸酯作为自由基聚合引发剂。混合混合物并消泡得到光学树脂组合物。

按实施例5 叙述的固化组合物得到无色透明凹透镜, 测量的该透镜物性表示在表2 中。

比较例2

按实施例5 叙述的固化方法进行, 不同的是用20.0 份由上式 (1) 表示的三硫醇化合物代替20.0 份实施例1 的硫代氨基甲酸乙酯预聚物化合物 (TUPP -1) 得到无色透明凹透镜。

测量的该透镜物性表示在表2 中。

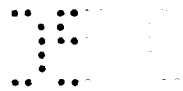
比较例3

首先, 充分混合15.6 份由上式 (1) 表示的三硫醇化合物 (0.06 mol) 而不是20.0 份实施例1 的硫代氨基甲酸乙酯预聚物化合物 (TUPP -1) , 4.4 份 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ - 四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯 (0.018 mol) , 45.0 份 2, 2 - 双 (4 - 丙烯酰氧基二乙氧基苯基) 甲烷, 15.0 份三甲基丙烯酸三羟甲基丙烷酯和20.0 份二乙烯基苯, 然后向混合物中加入0.2 份双 (4 - 叔丁基环己基) 过氧化二碳酸酯和0.2 份叔丁基过氧化 -2 - 乙基己酸酯作为自由基聚合引发剂, 0.03 份二氯二丁基锡作为形成氨基甲酸乙酯反应的催化剂和0.1 份酸性磷酸二辛酯作为内脱模剂。然后混合混合物并消泡。

生成的组合物按实施例5 叙述的固化得到无色透明凹透镜。测量的该透镜物性表示在表2 中。

比较例4

首先, 充分混合45.0 份制备例2 的硫代氨基甲酸乙酯预聚物化合物 (TUPP -6) , 35.0 份三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯和20.0 份二乙烯



基苯，然后向混合物中加入0.04份2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮作为光引发剂。然后混合混合物并消泡得到光学树脂组合物。

按实施例8叙述的固化组合物得到无色透明凹透镜。测量的该透镜物性表示在表2中。

比较例5

按实施例8叙述的固化方法进行，不同的是用32.0份由上式(1)表示的三硫醇化合物代替32.0份实施例3的硫代氨基甲酸乙酯预聚物化合物(TUPP-3)得到无色透明凹透镜。

测量的该透镜物性表示在表2中。

比较例6

首先，充分混合30.0份实施例3的硫代氨基甲酸乙酯预聚物化合物(TUPP-3)和70.0份2,2-双(4-甲基丙烯酰氧基二乙氧基)苯基]丙烷，然后向混合物中加入0.04份2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮作为光引发剂。然后混合混合物并消泡。

按实施例8所述方法固化组合物，除去粘合带，用水冷却模，但是生成的树脂因其橡胶状性能不能脱离。

比较例7

首先，充分混合26.1份由上式(1)表示的三硫醇化合物，6.9份亚二甲苯基二异氰酸酯，57.0份三(丙烯酰氧基乙基)异氰尿酸酯，5.0份二甲基丙烯酸乙二醇酯和5.0份二乙烯基苯，然后向混合物中加入0.04份2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮作为光引发剂；0.03份二氯二丁基锡作为生成氨基甲酸乙酯反应的催化剂；和0.1份酸性磷酸二辛酯作为内脱模剂。然后混合混合物并消泡。

按实施例8叙述的固化生成的组合物，然后除去粘合带，通过楔入脱离生成的透镜，透镜表面仍是软的。

测量的该透镜物性表示在表2中。



表1

	Tr.	R.I.	A.N.	I.R.	T.R.	T.A.
实施例5	良好	1.590	35.3	○	○	○
实施例6	良好	1.598	36.1	○	○	○
实施例7	良好	1.588	35.3	○	○	○
实施例8	良好	1.592	38.5	○	○	○
实施例9	良好	1.587	40.5	○	○	○
实施例10	良好	1.601	38.1	○	○	○
实施例11	良好	1.590	35.8	○	○	○

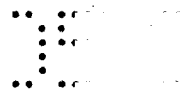


表2

	Tr.	R. I.	A. N.	I. R.	T. R.	T. A.
比较例1	良好	1.573	37.0	○	○	○
比较例2	良好	1.593	36.5	○	×	○
比较例3	裂痕	1.591	35.4	○	×	○
比较例4	良好	1.563	41.7	○	○	○
比较例5	良好	1.594	40.5	○	×	○
比较例7	良好	1.585	40.8	×	×	○

表1 和2 的说明

通过使用由硫醇的硫代羧酸酯类型制造的预聚物进行热聚合制备的比较例1 的树脂具有比本发明的树脂折射指数低的不令人满意的折射指数。通过使用三硫醇化合物进行热聚合（而没有进行预聚合）制备比较例2 树脂的耐热性不足。通过异氰酸酯、硫醇和多烯化合物同步反应的热聚合制备的比较例3 的树脂表明有裂痕和具有不适合的耐热性。

比较例4 -7 的树脂得到类似结果，特别地比较例4 的树脂具有不适合的低折射指数；比较例5 的树脂具有不适合的耐热性；比较例7 的树脂不能完全固化并具有不适合的耐冲击性和耐热性。