



(10) 申请公布号 CN 115989258 A

(43) 申请公布日 2023.04.18

(21) 申请号 202180052779.X

(22) 申请日 2021.09.02

(30) 优先权数据

10-2020-0112405 2020.09.03 KR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.02.24

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2021/011838 2021.09.02

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/050716 K0 2022.03.10

(71) 申请人 SKC株式会社

地址 韩国水原市

(72) 发明人 裴栽荣 明正焕 柳景桓 韩赫熙

金正武 崔毅峻 慎政焕

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

专利代理师 李茂家 闫俊萍

(51) Int.Cl.

G08G 18/76 (2006.01)

权利要求书2页 说明书13页

(54) 发明名称

苯二亚甲基二异氰酸酯组合物和包括其的
光学聚合性组合物

(57) 摘要

根据示例性实施方案的苯二亚甲基二异氰酸酯(XDI)组合物包括苯二亚甲基二异氰酸酯和沸点为110°C以上的酸度调节剂,并且该组合物的酸度基于苯二亚甲基二异氰酸酯(XDI)的总重量为100ppm(不包括)至1,000ppm(包括)。通过借助酸度调节控制聚合反应速率,可以制造具有高透射率和改进的光学均匀性的光学透镜。

1. 一种苯二亚甲基二异氰酸酯组合物,其包括:苯二亚甲基二异氰酸酯(XDI);和沸点为110°C以上的酸度调节剂,

其中所述苯二亚甲基二异氰酸酯组合物的酸度基于所述苯二亚甲基二异氰酸酯(XDI)的总重量大于100ppm且1,000ppm以下。

2. 根据权利要求1所述的苯二亚甲基二异氰酸酯组合物,其中所述苯二亚甲基二异氰酸酯组合物中的氯含量小于100ppm。

3. 根据权利要求2所述的苯二亚甲基二异氰酸酯组合物,其中所述苯二亚甲基二异氰酸酯组合物中的氯含量为10ppm至95ppm。

4. 根据权利要求1所述的苯二亚甲基二异氰酸酯组合物,其中在25°C的暗室中贮存3个月前后的酸度变化为40ppm以下。

5. 根据权利要求1所述的苯二亚甲基二异氰酸酯组合物,其中在25°C的暗室中贮存3个月,对380nm波长的光的透射率为99%以上。

6. 根据权利要求1所述的苯二亚甲基二异氰酸酯组合物,其中所述酸度调节剂包括选自自由氢卤酸、硫酸、磷酸和磷酸酯系化合物组成的组中的至少一种无机酸化合物。

7. 根据权利要求1所述的苯二亚甲基二异氰酸酯组合物,其中所述酸度调节剂包括选自自由乙酸、苯甲酸、三氟乙酸(TFA)、脂肪酸和芳香族羧酸卤化物组成的组中的至少一种有机酸化合物。

8. 根据权利要求1所述的苯二亚甲基二异氰酸酯组合物,其中所述酸度调节剂包括选自自由粘土、二氧化硅-氧化铝、阳离子交换树脂、酸浸硅胶、酸浸氧化铝、铝氧化物和钒氧化物组成的组中的至少一种固体酸。

9. 根据权利要求1所述的苯二亚甲基二异氰酸酯组合物,其中所述酸度调节剂包括环状胺化合物或叔胺化合物。

10. 根据权利要求1所述的苯二亚甲基二异氰酸酯组合物,其中所述酸度调节剂的添加量在300ppm至4,000ppm的范围内。

11. 一种光学材料用聚合性组合物,其包括:

苯二亚甲基二异氰酸酯组合物,其包含苯二亚甲基二异氰酸酯(XDI)和沸点为110°C以上的酸度调节剂,并且所述苯二亚甲基二异氰酸酯组合物的酸度基于所述苯二亚甲基二异氰酸酯(XDI)的总重量大于100ppm且1,000ppm以下;

多硫醇系化合物;和

添加剂。

12. 根据权利要求11所述的光学材料用聚合性组合物,其中所述苯二亚甲基二异氰酸酯组合物中的氯含量小于100ppm。

13. 根据权利要求11所述的光学材料用聚合性组合物,其中所述添加剂包括选自自由脱模剂、反应催化剂、热稳定剂、紫外线吸收剂和发蓝剂组成的组中的至少一种。

14. 一种苯二亚甲基二异氰酸酯组合物的制备方法,所述方法包括:

由苯二甲胺合成苯二亚甲基二异氰酸酯以形成包含苯二亚甲基二异氰酸酯的预备组合物;和

将所述预备组合物的酸度调节至大于100ppm至1,000ppm的范围。

15. 根据权利要求14所述的方法,其中,在调节所述预备组合物的酸度的步骤中,如果

所述预备组合物的酸度为100ppm以下,则添加酸性的酸度调节剂,而如果所述预备组合物的酸度超过1,000ppm,则添加碱性的酸度调节剂。

苯二亚甲基二异氰酸酯组合物和包括其的光学聚合性组合物

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求在韩国知识产权局 (KIPO) 于2020年9月3日提交的韩国专利申请 No.10-2020-0112405 的优先权,其全部公开内容通过引用并入本文中。

技术领域

[0003] 本发明涉及苯二亚甲基二异氰酸酯组合物和包括其的光学聚合性组合物 (“光学材料用聚合性组合物”)。更具体地,本发明涉及通过胺盐的反应制备的苯二亚甲基二异氰酸酯组合物,和包括其的光学材料用聚合性组合物。

背景技术

[0004] 二异氰酸酯化合物广泛用作例如用于制造聚氨酯树脂的原料。例如,二异氰酸酯化合物用于使用聚氨酯树脂制造光学透镜,作为制造原料的二异氰酸酯化合物的物理性质会直接影响光学透镜的如透明性和折射率等光学性质。

[0005] 例如,通过使多硫醇化合物和二异氰酸酯化合物反应制备的聚硫氨酯 (polythiourethane) 树脂可用作光学透镜的基材。

[0006] 在二异氰酸酯化合物当中,考虑到如反应性和透明性等化学和光学性质,广泛使用苯二亚甲基二异氰酸酯 (XDI)。

[0007] 例如,可以通过制备包含XDI的组合物并将其与包含多硫醇化合物的组合物混合来制备光学透镜用聚合性组合物。考虑到XDI的稳定性以及与多硫醇化合物的适当反应性,有必要设计XDI组合物的物理性质、和合成方法等。

[0008] 例如,韩国专利特开公开No.2012-0076329公开了使用异氰酸酯化合物制备的氨基甲酸乙酯系光学材料。然而,未考虑异氰酸酯组合物本身的物理性质。

发明内容

[0009] 根据示例性实施方案的目的旨在提供具有改进的反应稳定性和光学性质的苯二亚甲基二异氰酸酯组合物、及其制备方法。

[0010] 另外,根据示例性实施方案的另一目的旨在提供一种光学材料用聚合性组合物,其包括具有改进的反应稳定性和光学性质的苯二亚甲基二异氰酸酯组合物。

[0011] 此外,根据示例性实施方案的另一目的旨在提供一种由光学材料用聚合性组合物制备的光学产品。

[0012] 根据示例性实施方案的苯二亚甲基二异氰酸酯组合物包括:苯二亚甲基二异氰酸酯 (XDI);和沸点为110°C以上的酸度调节剂,其中苯二亚甲基二异氰酸酯组合物的酸度基于苯二亚甲基二异氰酸酯 (XDI) 的总重量大于100ppm且1,000ppm以下。

[0013] 在一些实施方案中,组合物中的氯含量可以小于100ppm。

[0014] 在一些实施方案中,组合物中的氯含量可以为10ppm至95ppm。

[0015] 在一些实施方案中,在25°C的暗室中贮存3个月前后的苯二亚甲基二异氰酸酯组

合物的酸度变化可以为40ppm以下。

[0016] 在一些实施方案中,在25℃的暗室中贮存3个月后的苯二亚甲基二异氰酸酯组合物对380nm波长的光的透射率可以为99%以上。

[0017] 在一些实施方案中,酸度调节剂可以包括选自由氢卤酸、硫酸、磷酸和磷酸酯系化合物组成的组中的至少一种无机酸化合物。

[0018] 在一些实施方案中,酸度调节剂可以包括选自由乙酸、苯甲酸、三氟乙酸(TFA)、脂肪酸和芳香族羧酸卤化物组成的组中的至少一种有机酸化合物。

[0019] 在一些实施方案中,酸度调节剂可以包括选自由粘土、二氧化硅-氧化铝、阳离子交换树脂、酸浸硅胶、酸浸氧化铝(acid-impregnated alumina)、铝氧化物和钒氧化物组成的组中的至少一种固体酸。

[0020] 在一些实施方案中,酸度调节剂可以包括环状胺化合物或叔胺化合物。

[0021] 在一些实施方案中,酸度调节剂的添加量可以在300ppm至4,000ppm的范围内。

[0022] 根据示例性实施方案的光学材料用聚合性组合物包括:包含苯二亚甲基二异氰酸酯(XDI)和沸点为110℃以上的酸度调节剂并且酸度基于苯二亚甲基二异氰酸酯(XDI)的总重量大于100ppm且1,000ppm以下的苯二亚甲基二异氰酸酯组合物;和添加剂。

[0023] 在一些实施方案中,苯二亚甲基二异氰酸酯组合物的氯含量可以小于100ppm。

[0024] 在一些实施方案中,添加剂可以包括选自由脱模剂、反应催化剂、热稳定剂、紫外线吸收剂和发蓝剂组成的组中的至少一种。

[0025] 根据示例性实施方案的苯二亚甲基二异氰酸酯组合物的制备方法包括:由苯二甲胺合成苯二亚甲基二异氰酸酯以形成包括苯二亚甲基二异氰酸酯的预备组合物;以及将预备组合物的酸度调节至大于100ppm至1000ppm的范围。

[0026] 在一些实施方案中,在调节预备组合物的酸度的步骤中,如果预备组合物的酸度为100ppm以下,则可以添加酸性酸度调节剂,而如果预备组合物的酸度超过1,000ppm,则添加碱性酸度调节剂。

[0027] 根据上述实施方案,苯二亚甲基二异氰酸酯组合物的酸度大于100ppm且1,000ppm以下,并且可以提供改进的稳定性和与多硫醇系化合物在适当范围内的聚合反应速率。

[0028] 因此,可以制造基本上消除了白浊和不均匀性(“条纹(stria)”)现象的具有高透射率和改进的光学均匀性的光学透镜。

具体实施方式

[0029] 在下文中,将详细描述本申请的实施方案。在这方面,本发明可以以各种方式改变,并且具有各种实施方案,使得特定实施方案将在附图中示出,并在本公开中详细描述。然而,本发明不限于特定实施方案,并且本领域技术人员将理解,本发明将涵盖落入本发明精神和范围内的所有修改、等同和替代方案。

[0030] 除非另有定义,否则本文中使用的包括技术和科学术语在内的所有术语具有与本发明所属领域普通技术人员通常理解的含义相同的含义。将进一步理解的是,术语,例如在常用词典中定义的术语,应当解释为具有与其在相关领域的上下文中的含义一致的含义,并且除非在此明确定义,否则不会以理想化或过于正式的意义来解释。

[0031] 根据本申请的一个方面,提供一种包括苯二亚甲基二异氰酸酯的组合物(以下,可

缩写为XDI组合物)。

[0032] 根据示例性实施方案,XDI组合物包括XDI,并且其酸度基于XDI的总重量可以大于100ppm且1,000ppm以下。

[0033] 文中使用的术语“酸度”可以为表示为通过在室温下与醇反应例如,以游离酸组分的量的HCl计的与XDI总重量的比例的值。

[0034] XDI组合物中包含的XDI可以与如三官能硫醇化合物和/或四官能硫醇化合物等多硫醇系化合物反应,以获得聚硫氨酯树脂。根据示例性实施方案,XDI组合物的酸度可以作为影响XDI的稳定性和与多硫醇系化合物的反应性的因素来调节。

[0035] 例如,当XDI组合物的酸度过度增大时,与多硫醇系化合物的聚合反应性可能过度降低。因此,会降低用于制造光学透镜的聚硫氨酯树脂的过程收率。此外,在用于模制透镜的铸造过程中可能导致白浊现象。

[0036] 当XDI组合物的酸度过度降低时,与多硫醇系化合物的聚合反应性可能过度增大。因此,代替所需的聚硫氨酯树脂,会增加例如低聚物或聚合物形式的其它副产物,这反过来可能导致透镜的条纹。此外,XDI的自反应性也增大,这会在长期贮存期间导致白浊现象。因此,如下所述,当在室温(25℃)下在暗室中贮存3个月时,组合物贮存溶液的透射率会降低。此外,在长期贮存期间,由于自蔓延反应,所需的目标酸度会变化,因此引起无法实施酸度控制的问题。

[0037] 考虑到上述方面,根据示例性实施方案,XDI组合物的酸度可以调节至大于100ppm且1,000ppm以下。因此,可以保持与多硫醇系化合物的适当反应性,以抑制透镜铸造期间的白浊,并且防止透镜的条纹。此外,通过确保XDI组合物的贮存特性,可以抑制XDI组合物的渗透性的降低和酸度的变化。

[0038] 在一个实施方案中,XDI组合物的酸度可以为110ppm至800ppm,并且优选110ppm至700ppm。

[0039] 在一些实施方案中,XDI组合物在25℃的黑暗中贮存3个月后的酸度变化可以为40ppm以下,优选30ppm以下,更优选20ppm以下,或15ppm以下。

[0040] 除了XDI组合物的酸度以外,还可以调节氯含量。当XDI组合物中的氯含量增加时,可能导致透镜的黄变现象。此外,组合物中包含的氯离子可以作为酸度可变因素。

[0041] 因此,当组合物中的氯含量增加时,如上所述,调节至预定范围的组合物的酸度变化,因此,可能不容易实现所需目标范围的酸度。此外,当该组合物长期贮存时,酸度会因氯而改变,从而可能不会获得所需的透镜性质。

[0042] 在一些实施方案中,XDI组合物中的氯含量可以小于100ppm。优选地,XDI组合物中的氯含量可以为95ppm以下。

[0043] 在一个实施方案中,XDI组合物中的氯含量可以保持在10ppm以上且小于100ppm。在这种情况下,可以防止XDI组合物的蒸馏和纯化过程中工艺负荷的过度增加,并且将氯含量稳定地保持在相应的范围内。在一个实施方案中,XDI组合物中的氯含量可以保持在10ppm至95ppm、10ppm至80ppm、优选30ppm至80ppm、或40ppm至80ppm的范围内。

[0044] 根据示例性实施方案,可以向XDI组合物中添加用于在上述范围内微细调节酸度的酸度调节剂,并且可以使用沸点为110℃以上的化合物作为酸度调节剂。

[0045] 由于使用沸点为110℃以上的酸度调节剂,因此可以抑制XDI组合物制造过程中蒸

馏过程期间酸度调节剂含量的变化。因此,可以将酸度和氯含量稳定地保持在上述范围内。此外,使用具有高沸点的酸度调节剂可以抑制由酸度调节剂引起的副反应,改进XDI组合物的长期贮存,并且长时间保持期望的酸度范围。

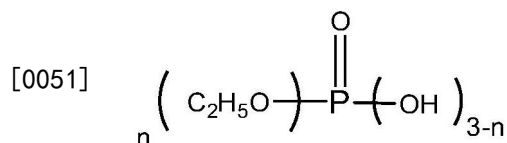
[0046] 在一些实施方案中,在25°C的暗室中贮存3个月后的XDI组合物对380nm波长光的透射率可以为99%以上。

[0047] 酸度调节剂可以包括无机酸化合物、有机酸化合物或固体酸。

[0048] 无机酸化合物的实例可以包括如盐酸、氢溴酸和碘酸等氢卤酸,硫酸,磷酸和磷酸系衍生物。

[0049] 在一个实施方案中,磷酸系衍生物可以包括磷酸酯系化合物,如磷酸酯系化合物或磷酸酯系化合物。例如,磷酸系衍生物可以包括下式1的化合物。

[0050] [式1]



[0052] 在式1中,n为1或2。

[0053] 有机酸化合物的实例可以包括乙酸、苯甲酸、甲酸、三氟乙酸(TFA)、脂肪酸、和芳香族羧酸卤化物(例如,苯甲酰卤化物、苯基乙酰基卤化物、邻苯二甲酰卤化物、对苯二甲酰卤化物、间苯二甲酰卤化物)等。

[0054] 固体酸的实例包括酸性粘土、二氧化硅-氧化铝、阳离子交换树脂、酸浸硅胶,或如氧化铝、铝氧化物或钒氧化物等固体酸。

[0055] 在一些实施方案中,酸度调节剂可以包括基本上不与XDI反应的碱性化合物。例如,酸度调节剂可以包括如咪唑、四唑、或吡啶等环状胺,或如N,N-二甲基苯胺(PhNMe₂)等叔胺。

[0056] 在一些实施方案中,可考虑上述酸度范围和氯含量来调节酸度调节剂的添加量或含量,例如,300ppm至4,000ppm,优选400ppm至3,500ppm,或500ppm至3,000ppm。

[0057] 在一个实施方案中,XDI组合物中的XDI含量可以为90重量% (“wt.%”)以上,95wt.%以上或99wt.%以上,并且例如99wt.%以上且小于100wt.%。在一个实施方案中,可以在能够获得上述范围内酸度的范围内添加酸度调节剂。

[0058] 根据示例性实施方案,提供一种XDI组合物的制备方法,其包括以下步骤、工艺或操作。

[0059] 根据示例性实施方案的XDI组合物的制备方法可以包括以下S10和S20描述的步骤、工艺或操作中的至少一个。应当理解,为了便于描述,以下术语“S10”和“S20”用于区分过程,而不欲限制其顺序。例如,以下S10和S20中的一些或全部过程可以依次进行,和/或可以根据处理条件以改变的顺序进行。

[0060] S10) 通过XDI合成过程获得包含XDI的预备组合物。

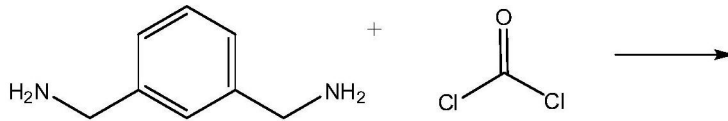
[0061] S20) 检查预备组合物的酸度,并且如果该组合物的酸度为100ppm以下或大于1,000ppm,则调节酸度以获得酸度大于100ppm且1,000ppm以下的XDI组合物。

[0062] 例如,苯二亚甲基二异氰酸酯(XDI)可以在步骤(S10)中由苯二甲胺合成。

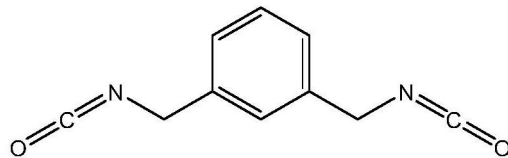
[0063] 在一些实施方案中,XDI可以通过光气法由二甲苯二胺合成。例如,二甲苯二胺可

以在溶剂中与浓盐酸反应以产生胺盐。XDI可以通过使胺盐与光气(COCl_2)反应来合成(参见以下方案1)。

[0064] [方案1]

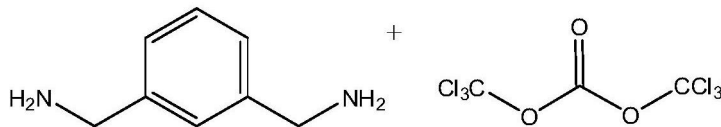


[0065]

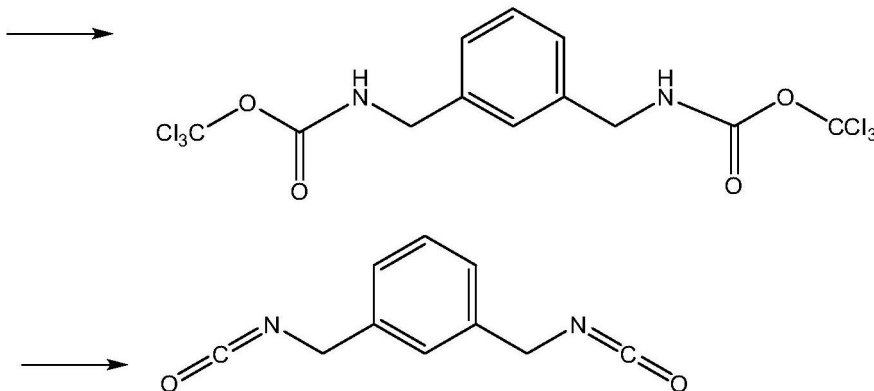


[0066] 在一些实施方案中,XDI可以通过非光气法由二甲苯二胺合成。例如,二甲苯二胺可以与浓盐酸反应生成胺盐。胺盐可以与卤代二烷基碳酸酯反应以产生双氨基甲酸酯。XDI可以通过在催化剂的存在下使双氨基甲酸酯热降解或脱气来合成(参见以下方案2)。

[0067] [方案2]



[0068]



[0069] 如方案2所示,二(三氯甲基)碳酸酯(BTMC)可以用作卤代二烷基碳酸酯的实例。

[0070] 例如,可以制备其中胺盐溶解在惰性溶剂中的第一溶液,并且可以制备其中卤代二烷基碳酸酯溶解在惰性溶剂中的第二溶液。双氨基甲酸酯合成反应可以在将第二溶液滴加至反应器中的第一溶液中的同时进行。反应器中的温度可以保持在例如约 120°C 至 150°C 的范围内。

[0071] 此后,可以通过向反应溶液中供给惰性气体,同时将温度保持在上述范围内,进行脱气处理。然后,可以冷却反应溶液,接着过滤和干燥,从而获得XDI组合物。

[0072] 在一些实施方案中,可以进一步进行蒸馏过程以去除惰性溶剂并取出XDI。例如,可以依次进行用于去除惰性溶剂的第一蒸馏和用于取出XDI的第二蒸馏。

[0073] 可以根据惰性溶剂的沸点适当调整第一蒸馏温度。第二蒸馏可以在第二蒸馏温度

下进行,例如,在大于或等于XDI沸点的温度下进行。

[0074] 在一些实施方案中,第一蒸馏温度可以为100°C以下,例如在50°C至90°C、优选50°C至80°C的范围内。同时,第二蒸馏温度可以为115°C以上,例如,在120°C至150°C、优选120°C至140°C的范围内。

[0075] 第一蒸馏和第二蒸馏可以在1torr以下的压力条件下,且优选在0.5torr以下的压力条件下进行。

[0076] 惰性溶剂可以包括与胺盐、XDI和卤代二烷基碳酸酯基本不反应的有机溶剂。此外,沸点低于XDI的有机溶剂可用于进行上述蒸馏过程。

[0077] 在一个实施方案中,惰性溶剂可以包括氯化芳香烃,例如一氯苯、二氯苯、三氯苯、和氯乙基苯等。

[0078] 根据示例性实施方案,测量在步骤S20中如上所述制备的包含XDI的预备组合物的酸度,如果其酸度为100ppm以下或大于1,000ppm,则可以将预备组合物调节为具有大于100ppm且1,000ppm以下的酸度。

[0079] 当预备组合物的酸度为100ppm以下,可以添加酸性的酸度调节剂。酸性的酸度调节剂可以包括上述无机酸化合物、有机酸化合物或固体酸。

[0080] 优选地,考虑到微细的酸度控制,可以使用液体有机酸化合物。

[0081] 当预备组合物的酸度超过1,000ppm时,可以添加上述碱性化合物。

[0082] 在一些实施方案中,当预备组合物的酸度大于100ppm且1,000ppm以下时,预备组合物可以用作XDI组合物,而不添加酸度调节剂。

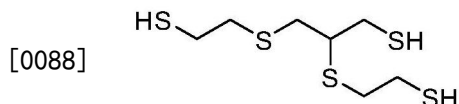
[0083] 根据本申请的一个方面,提供一种包括如上所述制备的XDI组合物的光学材料用聚合性组合物。

[0084] 光学材料用聚合性组合物可以包括多硫醇系化合物和XDI组合物。

[0085] 多硫醇系化合物可以包括三官能多硫醇化合物和/或四官能多硫醇化合物。

[0086] 三官能多硫醇化合物的非限制性实例可以包括由下式1表示的化合物。

[0087] [式1]

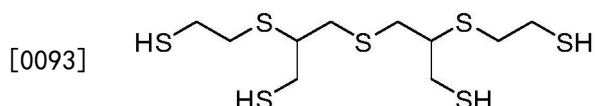


[0089] 三官能多硫醇化合物可以由例如,通过与2-巯基乙醇和表卤代醇反应获得的多元醇化合物来合成。

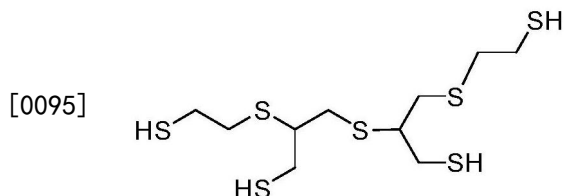
[0090] 在酸性条件下,多元醇化合物与硫脲反应以生成硫脲盐后,可以在碱性条件下通过水解制备三官能多硫醇化合物。

[0091] 四官能多硫醇化合物的非限制性实例可以包括由下式2-1至2-3表示的化合物。

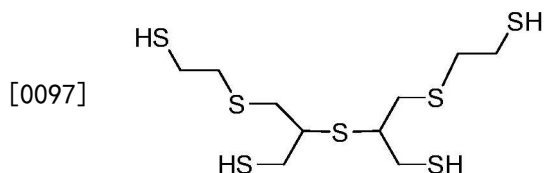
[0092] [式2-1]



[0094] [式2-2]



[0096] [式2-3]



[0098] 四官能多硫醇化合物可以由例如,通过与2-巯基乙醇和表卤代醇反应获得的多元醇化合物而合成。多元醇化合物可以与金属硫化物反应以生成四官能多元醇中间体。在四官能多元醇中间体与硫脲在酸性条件下反应以产生硫脲盐之后,可以通过在碱性条件下水解来制备四官能多硫醇化合物。

[0099] 光学材料用聚合性组合物可以进一步包括如脱模剂、反应催化剂、热稳定剂、紫外线吸收剂和发蓝剂等添加剂。

[0100] 脱模剂的实例可以包括具有全氟烷基、羟烷基或磷酸酯基的氟系非离子性表面活性剂;具有二甲基聚硅氧烷基、羟烷基或磷酸酯基的有机硅系非离子性表面活性剂;烷基季铵盐,如三甲基十六烷基铵盐、三甲基硬脂基铵盐、二甲基乙基十六烷基铵盐、三乙基十二烷基铵盐、三辛基甲基铵盐和二乙基环己基十二烷基铵盐;和酸性磷酸酯等。这些可以单独使用,或者以其两种以上的组合使用。

[0101] 作为反应催化剂,可以使用在聚硫氨酯树脂的聚合反应中使用的催化剂。例如,可以使用如二丁基二氯化锡和二甲基二氯化锡等二烷基卤化锡催化剂;如二甲基二乙酸锡、二丁基二辛酸锡和二丁基二月桂酸锡等二烷基二羧酸锡催化剂;如二丁氧基二丁基锡烷和二丁氧基二辛基锡烷等二烷氧基二烷基锡催化剂;如二(硫代丁氧基)二丁基锡等二硫代烷氧基二烷基锡催化剂;如二(2-乙基己基)氧化锡、氧化二辛基锡和双(丁氧基二丁基锡)氧化物等二烷基氧化锡催化剂;和二烷基锡硫化物催化剂等。这些可以单独使用,或者以其两种以上的组合使用。

[0102] 作为紫外线吸收剂的实例,可以使用二苯甲酮系、苯并三唑系、水杨酸酯系、氰基丙烯酸酯系、和N,N'-草酰二苯胺系的化合物等。作为热稳定剂的实例,可以使用金属脂肪酸系、磷系、铅系、和有机锡系的化合物等。这些可以单独使用,或者以其两种以上的组合使用。

[0103] 可以包含发蓝剂作为由聚硫氨酯树脂制备的光学材料的颜色控制剂。例如,发蓝剂可以在可见光区域中具有从橙色到黄色的波长带的吸收带。

[0104] 发蓝剂的实例可以包括染料、荧光增白剂、荧光颜料、和无机颜料等,并且可以根据制造光学产品所需的物理性质或树脂颜色进行适当选择。当使用染料作为发蓝剂时,例如,可以使用最大吸收波长为520nm至600nm,优选540nm至580nm的染料。优选地,可以使用蒽醌系染料。

[0105] 在一些实施方案中,基于光学材料用聚合性组合物的总重量,可以以约40wt.%至60wt.%的含量包含多硫醇系化合物,并且可以以约40wt.%至60wt.%的含量包含异氰酸

酯系化合物,同时可以以约0.01wt.%至1wt.%的含量包含添加剂。

[0106] 聚硫氨酯树脂可以通过光学材料用聚合性组合中包含的多硫醇系化合物和XDI的聚合反应来生产。

[0107] 如上所述,将用于光学材料用聚合性组合中的XDI组合物的酸度调节为大于100ppm且1,000ppm以下,从而可以适当地控制与多硫醇系化合物的反应性或其反应速率。由此,在抑制源自XDI组合物本身引起的白浊现象的同时,还可以防止使用光学材料用聚合性组合物制造的光学透镜的白浊现象。

[0108] 在一些实施方案中,通过反应调节剂可以将下式1中涉及的光学材料用聚合性组合物的反应速率保持在0.17至0.30的范围内。反应速率可以保持在0.17至0.25,优选0.19至0.21的范围内。

[0109] 此外,通过稳定的聚合反应,可以生产出具有均匀折射率而没有条纹现象的光学透镜。

[0110] 根据本申请的一个方面,可以提供使用上述光学材料用聚合性组合物制造的光学产品。

[0111] 例如,在减压下对光学材料用聚合性组合物脱气后,可以将所得组合物注入用于使光学材料成形的模具中。模具注射可以在例如10°C至40°C、优选10°C至30°C的温度范围内进行。

[0112] 模具注射后,可以将温度逐渐升高,从而进行聚硫氨酯树脂的聚合反应。聚合温度可以在20°C至150°C,优选25°C至125°C的范围内。例如,最高聚合温度可以在100°C至150°C,优选110°C至140°C,更优选115°C至130°C的范围内。

[0113] 聚合时间可以为1至10小时,并且优选1至5小时。

[0114] 例如,通过在上述温度范围内适当控制反应速率,可以容易地获得具有均匀光学性质和机械性质的透镜。

[0115] 聚合完成后,可以将聚合的聚硫氨酯树脂与模具分离,以获得光学产品。光学产品可以根据模具的形状以眼镜镜片、照相机镜头、发光二极管等的形式制造。

[0116] 在一个实施方案中,在与模具分离之后,可以进一步进行固化过程。固化处理可以在100°C至150°C、优选110°C至140°C、更优选115°C至130°C的范围内进行约1小时至10小时、优选1小时至3小时。

[0117] 光学产品的折射率可以根据光学材料用聚合性组合中使用的多硫醇系化合物和异氰酸酯系化合物的类型和/或含量比进行调节。例如,光学产品的折射率可以在1.56至1.78、1.58至1.76、1.60至1.78、或1.60至1.76的范围内调节,优选在1.65至1.75、或1.69至1.75的范围内调节。

[0118] 根据下面将描述的式2的光学产品的颜色指数(黄度指数(YI))可以小于30,优选28以下,更优选22以下,或21以下。

[0119] 可以通过进一步进行如防污、赋予颜色、硬涂层、表面抛光、和硬度强化等表面处理来改进光学产品。

[0120] 在下文中,将参考具体实验例进一步描述本申请中提供的实施方案。然而,以下实验例仅说明了本发明,并不欲限制所附权利要求,并且本领域技术人员将明显理解,在本发明的范围和精神内,各种改变和修改是可能的。这种改变和修改适当地包括在所附权利要

求中。

[0121] 制备例

[0122] (1) 二甲苯二胺 (XDA) 盐酸盐的制备

[0123] 将1009.4g (9.46mol) 35% 盐酸溶液引入至反应器中,在搅拌的同时冷却反应器以将内部温度降低至15至20℃。然后,在将反应器温度保持在20至60℃的范围内的同时,缓慢添加600.0g (4.4mol) 间二甲苯二胺 (m-XDA)。

[0124] 完成m-XDA输入后,冷却反应器,以将内部温度降低至10至20℃的范围,搅拌1小时后,添加1,320.0g四氢呋喃。然后,再次冷却反应器,以将内部温度降低至-5至0℃的范围,并且使反应在进一步搅拌下进行1小时。

[0125] 反应完成后,进行真空过滤,然后在90至100℃范围内的反应器外的外部温度和0.1torr真空泵条件下干燥,以去除残留溶剂和水分,从而获得m-XDA盐酸盐。

[0126] (2) 苯二亚甲基二异氰酸酯组合物的制备

[0127] 将800g在上述1)中制备的m-XDA盐酸盐和3,550g邻二氯苯 (ODCB) 引入至反应器中,并且在搅拌的同时加热反应器以将内部温度升高至约125℃。

[0128] 在约60℃搅拌下的同时溶解950g二(三氯甲基)碳酸酯 (BTMC) 和800gODCB,然后在24小时内将反应器温度降低至125℃,以防止沉淀。滴加结束后,进行预混合4小时。

[0129] 反应完成后,在125℃的温度下向反应溶液中供给N₂气体,然后在鼓泡的同时进行脱气过程。将脱气反应溶液冷却至10℃后,使用Celite 545过滤剩余固体。

[0130] 过滤的有机溶剂和合成的粗XDI在以下条件下通过蒸馏纯化。

[0131] 1) 有机溶剂 (ODCB) 的去除 (第一次蒸馏)

[0132] -真空:0.5torr以下

[0133] -蒸馏柱底部温度:60℃

[0134] -蒸馏时间:8小时

[0135] 2) XDI蒸馏 (第二次蒸馏)

[0136] -真空:0.5torr以下

[0137] -蒸馏柱底部温度:120℃

[0138] -蒸馏时间:10小时

[0139] 通过向如上所述制备的XDI中添加酸度调节剂来制备根据实施例和比较例的各XDI组合物,以测量下表1所示的酸度。具体地,首先测量制备的包含XDI的预备组合物的酸度,并添加酸度调节剂,从而获得表1所示的目标酸度,同时测量酸度,得到如上制备的XDI组合物。

[0140] 在比较例2、3和8的情况下,通过改变第二次蒸馏温度来改变酸度和氯含量。在比较例2和8的情况下,将第二次蒸馏温度分别改变为180℃和170℃,将比较例3的第二次蒸馏温度调节为120℃。

[0141] 酸度的测量方法

[0142] 将20g制备的XDI组合物样品定量并引入至200ml烧杯中,向其中添加100ml溶剂(丙酮和乙醇以1:1的重量比混合),并在热板上加热以溶解样品,然后在室温下将溶液混合10至20分钟。

[0143] 然后,根据JIS K4101,使用自动测量装置(Hiranuma COM-500),根据下式计算酸

度,从而使用通过稀释用甲醇调节并表示的0.1mol/L甲醇氢氧化钾制备的溶液(N/100甲醇氢氧化钾溶液)以形成滴定曲线,并且曲线的上升点用作终点。

[0144] $\text{酸度} = 0.0365 \times (A-B) \times f/S$

[0145] A: 滴定样品所需的N/100甲醇氢氧化钾溶液的量(ml)

[0146] B: 空白试验所需的N/100甲醇氢氧化钾溶液的量(ml)

[0147] F: N/100甲醇氢氧化钾溶液的因子

[0148] S: 样品的重量(g)

[0149] 2) 光学材料用聚合性组合物和透镜的制备

[0150] 将49.3重量份(“重量份(wt.parts)”)作为多硫醇化合物的4,8-双(巯基甲基)-3,6,9-三噻十一烷-1,11-二硫醇、50.7重量份根据上述制备例合成的苯二亚甲基二异氰酸酯、0.01重量份二丁基氯化锡和0.1重量份由ZELEC®UN Stepan生产的磷酸酯脱模剂均匀混合,然后在600Pa下进行消泡处理1小时,从而制备光学材料用聚合性组合物。

[0151] 将通过3 μ m Teflon过滤器过滤的树脂组合物注入包括玻璃模具和胶带的模具中。将模具在10至25℃保持8小时后,以恒定速率将温度缓慢升高至130℃8小时,并且在130℃下进行聚合2小时。聚合完成后,分离模具,在120℃下使产品进一步固化2小时,以制备透镜样品。

[0152] 实验例

[0153] (1) 氯含量的测量

[0154] 使用样品燃烧装置 (Analytech/AQF-2100H, Mitsubishi Chemical) 和离子色谱 (881Compact IC Pro, metrohm) 测量实施例和比较例的XDI组合物各自中的氯含量。

[0155] (2) 酸度变化的测量

[0156] 将实施例和比较例的XDI组合物各自在25℃的暗室中贮存3个月后,通过上述方法测量酸度。使用在黑暗中贮存前后的酸度测量值计算酸度的变化。

[0157] (3) XDI组合物白浊的评价

[0158] 将实施例和比较例的各XDI组合物各自在25℃的暗室中贮存3个月后,将样品置于10mm石英池中,在380nm波长和25℃下测量透射率(透射率测量装置: Lambda 365, Perkinelmer Co.)。

[0159] (4) 聚合性组合物/透镜的物理性质的评价

[0160] 1) 条纹的评价

[0161] 如上所述,使用根据各实施例和比较例的聚合性组合物制备直径为75mm和-8.00D的透镜样品。然后,将来自汞灯光源的光透射通过制备的透镜样品,并将透射的光投射到白板上,以基于对比度的存在与否来确定条纹的存在与否。评价标准如下。

[0162] ○: 未观察到条纹

[0163] △: 观察到微细的部分条纹

[0164] X: 目视可清晰地观察到条纹

[0165] 2) 透镜的白浊的评价

[0166] 对于如上所述制备的实施例和比较例的透镜样品,在暗室中用来自投影仪的右光束照射各样品,并目视确认透镜是否有雾度或不透明材料。

[0167] 评价标准如下。

[0168] ○:没有雾度

[0169] △:观察到部分雾度

[0170] X:整体清晰地观察到雾度

[0171] 3) 聚合反应速率(反应性斜率)的测量

[0172] 使用EMS-1000 (KEM) 非接触式粘度计,首先用粘度标准溶液(Brookfield, 1000cps, 25℃) 确认标准粘度(标准cps)。此后,分别对于根据实施例和比较例的聚合性组合物在10℃下测量粘度24小时。使用测量值,以X轴作为时间,以Y轴作为粘度进行数学公式化(“数学化”),同时如下面的式1所示将Y轴转换为对数标度,然后从中导出反应速率。

[0173] [式1]

[0174] $Y = a \times \exp(b \times X)$

[0175] 在式1中,‘a’值表示初始粘度(cps),而‘b’值表示反应速率,测量值通过四舍五入到测量值的两位小数来表示。

[0176] 4) 颜色指数(黄色指数(YI))的测量

[0177] 对于实施例和比较例的透镜样品,分别使用UV/VIS光谱仪(PerkinElmer, UV/VIS Lambda 365型)测量YI。具体地,通过在塑料圆周的高度方向上透射光(r (半径) \times H (高度) = 16mm \times 45mm)来测量色度坐标 x 和 y 。YI根据 x 和 y 的测量值通过下式2来计算。

[0178] [式2]

[0179] $YI = (234 \times x + 106 \times y + 106) / y$

[0180] 测量结果和评价结果一起显示在下表1和2中。

[0181] [表1]

	XDI组合物酸度 (ppm)	酸度调节 剂的种类	酸度调节剂 的添加量	酸度调节剂的沸点 (°C)	氯含量 (ppm)
实施例1	115	E	1000	249	45
实施例2	228	E	2000	198	51
实施例3	133	G	500	158	67
实施例4	296	G	1000	158	58
实施例5	120	H	1000	118	55
实施例6	243	H	2000	118	62
实施例7	234	I	1000	203	78
实施例8	780	I	3000	203	76
[0182] 实施例9	125	D	500	225	125
实施例10	222	D	1000	225	241
实施例11	185	C	1000	198	286
比较例1	29	C	200	198	86
比较例2	1025	-	-	-	1366
比较例3	72	-	-	-	90
比较例4	527	A	1000	69	135
比较例5	279	B	1000	60	223
比较例6	108	F	1000	101	43
比较例7	225	F	2000	101	42
比较例8	942	-	-	-	1215

[0183] 表1中使用的酸度调节剂的具体化合物如下。

[0184] A: 磺酰氯

[0185] B: 三甲基氯硅烷

[0186] C: 苯甲酰氯

[0187] D: 苯基乙酰氯

[0188] E: 苯甲酸

[0189] F: 甲酸

[0190] G: 磷酸

[0191] H: 乙酸

[0192] I: 乙酸磷酸酯

[0193] [表2]

	在25℃贮存3个月后的酸度 (ppm)	酸度变化 (ppm)	在25℃贮存3个月后的射率 (%)	透镜的物理性质			
				条纹	白浊	反应速率 (b)	YI
实施例1	114	1	>99	○	○	0.21	20
实施例2	215	13	>99	○	○	0.20	20
实施例3	125	8	>99	○	○	0.21	21
实施例4	289	7	>99	○	○	0.19	21
实施例5	102	18	>99	○	○	0.21	21
实施例6	211	32	>99	○	○	0.20	21
实施例7	225	9	>99	○	○	0.20	20
[0194] 实施例8	768	12	>99	○	○	0.17	22
实施例9	110	15	>99	○	○	0.21	26
实施例10	202	20	>99	○	○	0.21	28
实施例11	178	7	>99	○	○	0.21	26
比较例1	28	1	57	×	○	0.24	23
比较例2	953	72	>99	○	×	0.14	28
比较例3	66	6	68	×	○	0.26	20
比较例4	338	189	>99	○	○	0.18	30
比较例5	125	154	>99	○	○	0.19	30
比较例6	45	63	77	△	○	0.23	20
比较例7	68	157	88	×	○	0.24	20
比较例8	899	43	>99	○	△	0.16	30

[0195] 参见表1和表2,发现在酸度大于100ppm且1000ppm以下的实施例中,防止组合物和透镜状态中的白浊,获得了适当的聚合反应速率,并且透镜条纹得到抑制。此外,作为酸度调节剂,添加沸点为110℃以上的化合物,以抑制长期贮存期间酸度的变化,并且组合物渗透性也得到改进。

[0196] 参见实施例1至8,组合物中的氯含量降低至小于100ppm,从而减少透镜的黄变,更有效地抑制因反应速率增加而产生的条纹。