



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0037428

(51)^{2020.01} C08G 18/38; G02B 1/04; C07C 319/14; (13) B
C07C 321/14

(21) 1-2020-03432

(22) 13/08/2013

(62) 1-2014-03747

(86) PCT/JP2013/071891 13/08/2013

(87) WO 2014/027665 A1 20/02/2014

(30) 2012-179899 14/08/2012 JP; PCT/JP2013/001201 28/02/2013 JP

(45) 27/11/2023 428

(43) 25/08/2020 389ASC

(73) MITSUI CHEMICALS, INC. (JP)

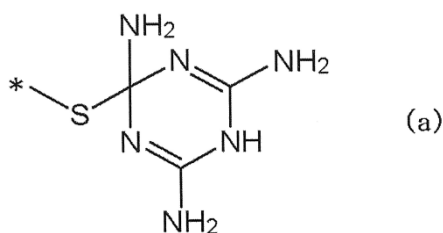
5-2, Higashi-Shimbashi 1-chome, Minato-ku, Tokyo 105-7117, Japan

(72) KAWAGUCHI Masaru (JP); NISHIMURA Takeshi (JP).

(74) Công ty TNHH một thành viên Sở hữu trí tuệ VCCI (VCCI-IP CO.,LTD)

(54) CHẾ PHẨM POLYTHIOL VÀ CHẾ PHẨM POLYME HOÁ DÙNG CHO VẬT
LIỆU QUANG HỌC

(57) Sáng chế đề cập đến chế phẩm polythiol chứa hợp chất polythiol (A) có ba hoặc nhiều nhóm mercapto và hợp chất chứa nito (B), trong đó một nhóm mercapto của hợp chất polythiol (A) được thế bằng nhóm được thể hiện bởi công thức (a) dưới đây và một nhóm mercapto khác của hợp chất polythiol (A) được thế bằng nhóm hydroxyl, trong đó diện tích đỉnh của hợp chất chứa nito (B) nhỏ hơn hoặc bằng 3,0 so với diện tích đỉnh của hợp chất polythiol (A) là 100 trong phép đo sắc ký lỏng hiệu năng cao.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến chế phẩm polythiol, chế phẩm polyme hoá dùng cho vật liệu quang học và ứng dụng của các chế phẩm này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Do thấu kính nhựa nhẹ hơn, khó vỡ và có thể nhuộm được, so với thấu kính vô cơ, nên gần đây thấu kính nhựa nhanh chóng được sử dụng một cách rộng rãi trong chi tiết quang học như thấu kính dùng cho kính mắt hoặc thấu kính camera.

Nhựa để làm thấu kính nhựa yêu cầu phải có tính năng cao hơn và chỉ số khúc xạ cao, trị số Abbe cao, tỷ trọng thấp, tính chịu nhiệt cao hoặc tính năng tương tự là cần phải có. Cho đến nay các loại vật liệu nhựa khác nhau dùng làm thấu kính đã được phát triển và sử dụng.

Trong số chúng, vật liệu quang học làm từ nhựa trên cơ sở polythiouretan có chỉ số khúc xạ cao và trị số Abbe cao, và có độ bền chống va đập, khả năng nhuộm, khả năng gia công hoặc các khả năng tương tự tuyệt vời. Nhựa trên cơ sở polythiouretan có thể thu được bằng cách cho polythiol phản ứng với hợp chất polyiso(thio)xyanat hoặc hợp chất tương tự.

Trong trường hợp sử dụng trong thấu kính nhựa, nhựa trên cơ sở polythiouretan đòi hỏi phải ít tạo màu, có màu nhựa và độ trong suốt tuyệt vời. Trong trường hợp nếu chất lượng của polythiol giảm, sẽ có trường hợp trong đó chất lượng của nhựa thu được cũng giảm.

Các tài liệu sáng chế liên quan đến phương pháp sản xuất polythiol bao gồm các tài liệu sáng chế sau.

Trong tài liệu sáng chế 1 hoặc tài liệu sáng chế 2, phương pháp được bộc lộ bao gồm các bước: cho 2-mercaptoetanol phản ứng với epichlorhydrin, cho hợp

chất thu được phản ứng với thioure để thu được muối isothiuroni, và tiếp theo thủy phân muối isothiuroni để thu được hợp chất polythiol đặc trưng đã được mô tả.

Trong tài liệu sáng chế 3, phương pháp sản xuất hợp chất polythiol, trong đó lượng các tạp chất cụ thể có trong 2-mercaptoetanol được thiết lập nằm trong khoảng định trước đã được mô tả.

Trong tài liệu sáng chế 4, phương pháp sản xuất hợp chất polythiol, trong đó hàm lượng canxi có trong thioure được thiết lập nằm trong khoảng định trước đã được mô tả.

Tài liệu trích dẫn

Tài liệu sáng chế

Tài liệu sáng chế 1: Công bố đơn yêu cầu cấp patent Nhật Bản chưa được thẩm định số 2-270859

Tài liệu sáng chế 2: Công bố đơn yêu cầu cấp patent Nhật Bản chưa được thẩm định số 7-252207

Tài liệu sáng chế 3: Công bố đơn quốc tế PCT số 2007/129449

Tài liệu sáng chế 4: Công bố đơn quốc tế PCT số 2007/129450.

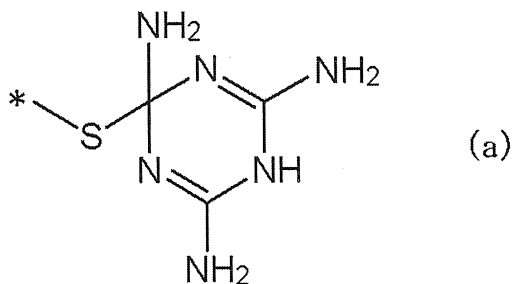
Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Tuy nhiên, trong trường hợp thấu kính nhựa làm từ nhựa trên cơ sở polythiouretan được sản xuất bằng cách sử dụng hợp chất polythiol thu được theo các phương pháp nêu trong các tài liệu nêu trên, còn cần phải cải thiện các tính chất quang học như màu sắc, độ trong suốt, vân.

Các tác giả sáng chế đã xác định được rằng vết của hợp phần đặc trưng có trong hợp chất polythiol, là kết quả của các nghiên cứu sâu rộng để cải thiện các tính chất quang học, và đã phát hiện thấy rằng hợp phần đặc trưng có mặt với lượng định trước ảnh hưởng đến khả năng phản ứng (polyme hoá) trong phản ứng (phản ứng polyme hoá) của hợp chất polythiol và hợp chất polyisoxyanat.

Sáng chế đề xuất các đối tượng bao gồm:

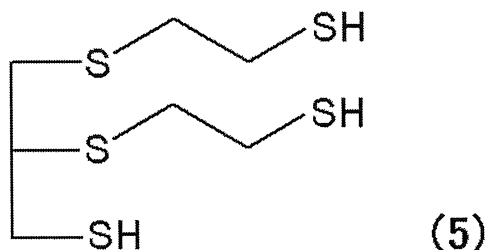
[1] Chế phẩm polythiol chứa hợp chất polythiol (A) có 3 hoặc nhiều nhóm mercapto, và hợp chất chứa nitơ (B), trong đó ít nhất một nhóm mercapto của hợp chất polythiol (A) được thế bằng nhóm được thể hiện bởi công thức (a) dưới đây



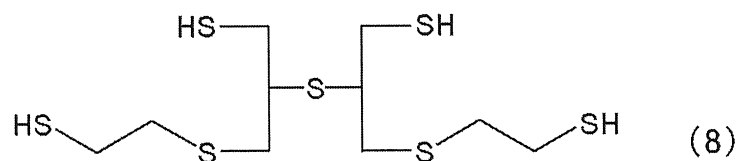
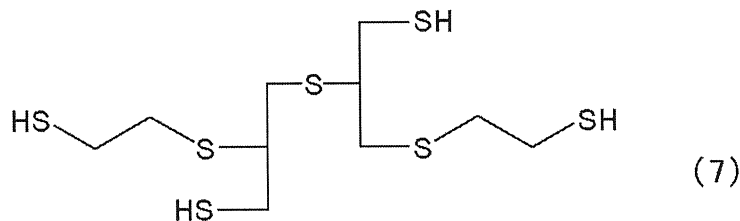
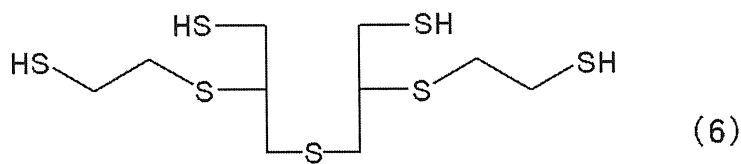
trong đó trong công thức này, * là liên kết nguyên tử,

và ít nhất một nhóm mercapto khác của hợp chất polythiol (A) được thế bằng nhóm hydroxyl, trong đó diện tích đỉnh của hợp chất chứa nitơ (B) nhỏ hơn hoặc bằng 3,0 so với diện tích đỉnh của hợp chất polythiol (A) là 100 trong phép đo sắc ký lỏng hiệu năng cao.

[2] Chế phẩm polythiol theo mục [1], trong đó hợp chất polythiol (A) được thể hiện bởi công thức (5) dưới đây.



[3] Chế phẩm polythiol theo mục [1], trong đó hợp chất polythiol (A) chủ yếu bao gồm ít nhất một loại được chọn từ các hợp chất được thể hiện bởi các công thức từ (6) đến (8) dưới đây.



[4] Chế phẩm polyme hoá được dùng cho vật liệu quang học, chế phẩm này chứa chế phẩm polythiol theo mục bất kỳ trong số các mục từ [1] đến [3] và hợp chất poly(thio)isoxyanat.

[5] Phương pháp sản xuất sản phẩm đúc bao gồm các bước:

trộn chế phẩm polythiol theo mục bất kỳ trong số các mục từ [1] đến [3] và hợp chất poly(thio)isoxyanat để thu được chế phẩm polyme hoá được dùng cho vật liệu quang học; và

cho chế phẩm polyme hoá thu được vào trong khuôn và hoá rắn chế phẩm này.

[6] Sản phẩm đúc thu được bằng cách hoá rắn chế phẩm polyme hoá được theo mục [4].

[7] Chi tiết quang học được làm từ sản phẩm đúc theo mục [6].

[8] Thấu kính được làm từ chi tiết quang học theo mục [7].

Có thể thu được thấu kính nhựa làm từ nhựa trên cơ sở polythiouretan có chất lượng tuyệt vời, chẳng hạn về màu sắc, độ trong suốt, vân bằng cách sử dụng chế phẩm polythiol theo sáng chế.

Tức là, theo sáng chế, bằng cách thiết lập hợp chất chứa nitơ (B) là thành

phần vết có trong chế phẩm polythiol nằm trong khoảng định trước, sản phẩm thấu kính nhựa chất lượng cao, chẳng hạn về màu sắc, độ trong suốt, vân hoặc tính chất tương tự đòi hỏi phải có thể sản xuất được ở quy mô công nghiệp với năng suất thoả đáng. Hơn nữa, khi chế phẩm polyme hoá được được tạo ra bằng cách điều chỉnh lượng hợp chất chứa nitơ (B) có trong chế phẩm polythiol, và tiếp theo xác định lượng này, có thể loại trừ sự xuất hiện các lỗi về chất lượng, chẳng hạn như về vân hoặc sự nhuộm màu của thấu kính nhựa, và do đó có thể cải thiện năng suất sản phẩm.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1 thể hiện đồ thị sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC, high performance liquid chromatography) của chế phẩm polythiol thu được ở ví dụ A-1.

Fig.2 thể hiện đồ thị sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC) của chế phẩm polythiol thu được ở ví dụ C-1.

Mô tả chi tiết sáng chế

Dưới đây, chế phẩm polythiol theo các phương án của sáng chế sẽ được mô tả.

Chế phẩm polythiol theo sáng chế chứa hợp chất polythiol (A) và hợp chất chứa nitơ (B). Dưới đây, mỗi thành phần này sẽ được mô tả.

Hợp chất polythiol (A)

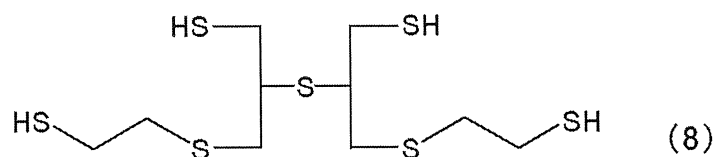
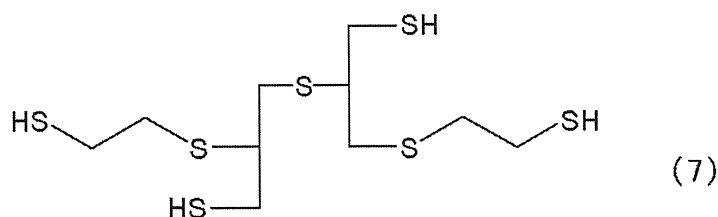
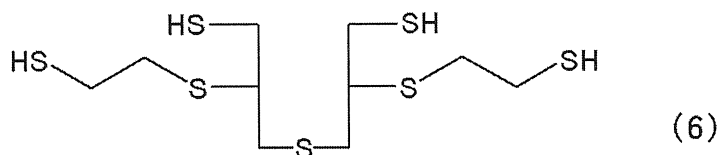
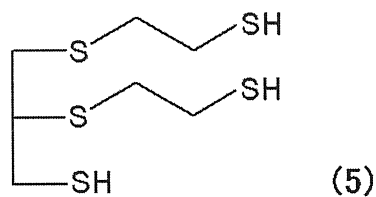
Hợp chất polythiol (A) là hợp chất polythiol có ba hoặc nhiều nhóm mercapto.

Hợp chất polythiol (A) bao gồm hợp chất polythiol béo như 1,2,3-propantrithiol, tetrakis(mercaptometyl)metan, trimetylolpropan tris(2-mercaptoaxetat), trimetylolpropan tris(3-mercaptopropionat), trimetyloletan tris(2-mercaptoaxetat), trimetyloletan tris(3-mercaptopropionat), pentaerytritol tetrakis(2-mercaptoaxetat), pentaerytritol tetrakis(3-mercaptopropionat), 1,2,3-tris(mercaptomethylthio)propan,

1,2,3-tris(2-mercaptoethylthio)propan, 1,2,3-tris(3-mercaptopropylthio)propan,
 4-mercaptometyl-1,8-dimercapto-3,6-dithiaoctan,
 5,7-dimercaptometyl-1,11-dimercapto-3,6,9-trithiaundecan,
 4,7-dimercaptometyl-1,11-dimercapto-3,6,9-trithiaundecan,
 4,8-dimercaptometyl-1,11-dimercapto-3,6,9-trithiaundecan,
 tetrakis(mercaptomethylthiometyl)metan, tetrakis(2-mercaptoethylthiometyl)metan,
 tetrakis(3-mercaptopropylthiometyl)metan, bis(2,3-dimercaptopropyl)sulfua,
 este của các polythiol này và các axit thioglycolic hoặc axit mercaptopropionic,
 1,1,3,3-tetrakis(mercaptomethylthio)propan,
 1,1,2,2-tetrakis(mercaptomethylthio)etan,
 4,6-bis(mercaptomethylthio)-1,3-dithiaxyclohexan, tris(mercaptomethylthio)metan,
 và tris(mercaptoethylthio)metan;
 hợp chất polythiol thơm như 1,3,5-trimercaptobenzen,
 1,3,5-tris(mercaptometyl)benzen, 1,3,5-tris(mercaptometylenoxy)benzen,
 1,3,5-tris(mercaptoetylenoxy)benzen.

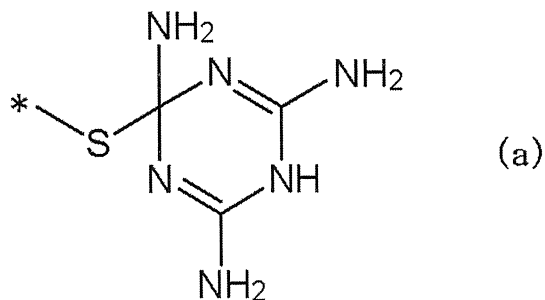
Tuy nhiên, hợp chất polythiol (A) không chỉ giới hạn ở các hợp chất để làm ví dụ này.

Theo sáng chế, để làm hợp chất polythiol (A), hợp chất polythiol mà chủ yếu bao gồm ít nhất một loại được chọn từ nhóm bao gồm 4-mercaptometyl-1,8-dimercapto-3,6-dithiaoctan được thể hiện bởi công thức (5) dưới đây,
 4,8-dimercaptometyl-1,11-dimercapto-3,6,9-trithiaundecan được thể hiện bởi công thức (6) dưới đây,
 4,7-dimercaptometyl-1,11-dimercapto-3,6,9-trithiaundecan được thể hiện bởi công thức (7) dưới đây, và
 5,7-dimercaptometyl-1,11-dimercapto-3,6,9-trithiaundecan được thể hiện bởi công thức (8) dưới đây có thể được ưu tiên sử dụng.



Hợp chất chứa nitơ (B)

Hợp chất chứa nitơ (B) có cấu trúc trong đó ít nhất một nhóm mercapto của hợp chất polythiol (A) có nhiều hơn hoặc bằng ba nhóm mercapto được thể bằng nhóm được thể hiện bởi công thức (a) dưới đây và ít nhất một nhóm mercapto khác của hợp chất polythiol (A) được thể bằng nhóm hydroxyl.



Trong công thức này, * là liên kết nguyên tử.

Hơn nữa, hợp chất chứa nitơ (B) có thể bao gồm muối của hợp chất có cấu trúc nêu trên. Muối này không bị giới hạn một cách cụ thể, tuy nhiên, ví dụ,

bao gồm axit carboxylic như axit axetic, axit hữu cơ như axit metansulfonic, hợp chất có nhóm mercapto (SH), axit vô cơ như axit clohydric, axit sulfuric hoặc axit phosphoric.

Trong chế phẩm polythiol theo sáng chế, diện tích đỉnh của hợp chất chứa nitơ (B) với diện tích đỉnh của hợp chất polythiol (A) là 100 (dưới đây, còn được gọi đơn giản là “tỷ lệ của diện tích đỉnh của hợp chất chứa nitơ (B)”) nhỏ hơn hoặc bằng 3,0, tốt hơn là nhỏ hơn hoặc bằng 1,5, và tốt hơn nữa là nhỏ hơn hoặc bằng 0,50 trong phép đo sắc ký lỏng hiệu năng cao. Giới hạn dưới của tỷ lệ của diện tích đỉnh của hợp chất chứa nitơ (B) không được quy định một cách cụ thể, tuy nhiên, tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng 0,01, xét về số bước tinh chế ở quy mô sản xuất công nghiệp.

Trong trường hợp thông thường, hợp chất chứa nitơ (B) là hỗn hợp của nhiều isome, và xuất hiện như đỉnh ở thời gian duy trì định trước trong phép sắc ký lỏng hiệu năng cao. Hơn nữa, các đỉnh của hợp chất chứa nitơ (B) mà là hỗn hợp của nhiều chất đồng phân có thể bị chồng lên nhau.

Bằng cách thiết lập tỷ lệ của diện tích đỉnh của hợp chất chứa nitơ (B) nằm khoảng nêu trên, có thể thu được thấu kính nhựa làm từ nhựa trên cơ sở polythiouretan có chất lượng tuyệt vời chẳng hạn về màu sắc, độ trong suốt, vân.

Tỷ lệ của diện tích đỉnh của hợp chất chứa nitơ (B) có thể tính được từ biểu thức dưới đây dựa trên diện tích đỉnh của phép sắc ký lỏng hiệu năng cao.

Biểu thức: $\{[\text{diện tích đỉnh của hợp chất chứa nitơ (B)}]/[\text{diện tích đỉnh của hợp chất polythiol (A)}]\} \times 100$

Hơn nữa, các điều kiện của phép sắc ký lỏng hiệu năng cao được lựa chọn thích hợp theo các cấu trúc, các tính chất, hoặc tương tự của hợp chất polythiol (A) và hợp chất chứa nitơ (B).

Tỷ lệ của diện tích đỉnh của hợp chất chứa nitơ (B) theo sáng chế, ví dụ, có thể được mô tả, trong trường hợp trong đó hợp chất polythiol (A) là “4-mercaptometyl-1,8-dimercapto-3,6-dithiaoctan” và hợp chất chứa nitơ (B) là

“hợp chất trong đó một nhóm mercapto của hợp chất polythiol (A) được thế bằng nhóm được thể hiện bởi công thức (a) nêu trên và một nhóm mercapto khác được thế bằng nhóm hydroxyl.

Trong trường hợp đo bằng phép sắc ký lỏng hiệu năng cao dưới các điều kiện dưới đây và tính tỷ lệ của diện tích đỉnh của hợp chất chứa nitơ (B) dựa trên biểu thức nêu trên, diện tích đỉnh của hợp chất chứa nitơ (B) mà xuất hiện ở thời gian duy trì từ 4,3 phút đến 5,6 phút nhỏ hơn hoặc bằng 3,0, tốt hơn là nhỏ hơn hoặc bằng 1,0, và tốt hơn nữa là nhỏ hơn hoặc bằng 0,50, so với diện tích đỉnh 100 của hợp chất polythiol (A) mà xuất hiện ở thời gian duy trì từ 12,0 phút đến 13,5 phút. Giới hạn dưới của tỷ lệ của diện tích đỉnh của hợp chất chứa nitơ (B) không được quy định một cách cụ thể, tuy nhiên, tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng 0,01, xét về số bước tinh chế ở quy mô sản xuất công nghiệp.

Hơn nữa, trong trường hợp đo dưới các điều kiện dưới đây, đỉnh bất kỳ của hợp chất chứa nitơ (B) mà là hỗn hợp của nhiều chất đồng phân xuất hiện trong thời gian duy trì nêu trên và mỗi đỉnh có thể bị chồng lên nhau.

Các điều kiện đo của phép sắc ký lỏng hiệu năng cao

Cột: YMC-Pack ODS-A A-312 (S5 Φ 6mm $\times$ 150mm)

Pha dịch chuyển: axetonitril/0,01 mol-dung dịch kali dihydro phosphat trong nước=60/40 (thể tích/thể tích)

Nhiệt độ cột: 40°C

Lưu lượng: 1,0ml/phút

Bộ dò: bộ dò UV, bước sóng 230nm

Điều chế dung dịch đo: 160mg mẫu được hoà tan và được trộn trong 10ml axetonitril.

Thể tích bơm: 2 μ L

Hơn nữa, tỷ lệ của diện tích đỉnh của hợp chất chứa nitơ (B) theo sáng chế, ví dụ, cũng có thể được mô tả trong trường hợp trong đó hợp chất polythiol (A) là “hợp chất polythiol mà chủ yếu bao gồm ít nhất một loại được chọn từ

nhóm bao gồm 5,7-dimercaptometyl-1,11-dimercapto-3,6,9-trithiaundecan, 4,7-dimercaptometyl-1,11-dimercapto-3,6,9-trithiaundecan, và 4,8-dimercaptometyl-1,11-dimercapto-3,6,9-trithiaundecan” và hợp chất chứa nitơ (B) là “hợp chất trong đó một nhóm mercapto của hợp chất polythiol (A) được thế bằng nhóm được thể hiện bởi công thức (a) nêu trên và một nhóm mercapto khác được thế bằng nhóm hydroxyl”.

Trong trường hợp đo bằng phép sắc ký lỏng hiệu năng cao dưới các điều kiện dưới đây và tính tỷ lệ của diện tích đỉnh của hợp chất chứa nitơ (B) dựa trên biểu thức nêu trên, diện tích đỉnh của hợp chất chứa nitơ (B) mà xuất hiện ở thời gian duy trì từ 6,5 phút đến 8,0 phút nhỏ hơn hoặc bằng 3,0, tốt hơn là nhỏ hơn hoặc bằng 2,0, và tốt hơn nữa là nhỏ hơn hoặc bằng 1,5 so với diện tích đỉnh 100 của hợp chất polythiol (A) mà xuất hiện ở thời gian duy trì từ 22,0 phút đến 28,0 phút. Giới hạn dưới của tỷ lệ của diện tích đỉnh của hợp chất chứa nitơ (B) không được quy định một cách cụ thể, tuy nhiên, tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng 0,01, xét về số bước tinh chế ở quy mô sản xuất công nghiệp.

Hơn nữa, trong trường hợp đo dưới các điều kiện dưới đây, đỉnh bất kỳ của hợp chất chứa nitơ (B) mà là hỗn hợp của nhiều chất đồng phân xuất hiện trong thời gian duy trì nêu trên và mỗi đỉnh có thể bị chồng lên nhau.

Các điều kiện đo của phép sắc ký lỏng hiệu năng cao

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

Pha dịch chuyển: axetonitril/0,01 mol-dung dịch kali dihydro phosphat trong nước=60/40 (thể tích/thể tích)

Nhiệt độ cột: 40°C

Lưu lượng: 1,0ml/phút

Bộ dò: Bộ dò UV, bước sóng 230nm

Điều chế dung dịch đo: 160mg mẫu được hoà tan và được trộn trong 10ml axetonitril.

Thể tích bơm: 2μL

Bằng cách thiết lập tỷ lệ của diện tích đỉnh của hợp chất chứa nito (B) nằm trong khoảng nêu trên, có thể thu được thấu kính nhựa làm từ nhựa trên cơ sở polythiouretan có chất lượng tuyệt vời chẳng hạn về màu sắc, độ trong suốt và vân.

Như nêu trên, theo phương án của sáng chế, bằng cách đưa ra hai loại hợp chất polythiol nêu trên làm hợp chất polythiol (A), ví dụ, trường hợp trong đó hợp chất chứa nito (B) là “hợp chất trong đó một nhóm mercapto của hai loại hợp chất polythiol nêu trên được thế bằng nhóm được thể hiện bởi công thức (a) nêu trên và một nhóm mercapto khác được thế bằng nhóm hydroxyl” đã được mô tả, tuy nhiên, cũng có thể bao gồm các khía cạnh trong đó hợp chất chứa nito (B) là (1) hoặc (2) nêu dưới đây.

(1) Hợp chất chứa nito (B) trong đó ít nhất một nhóm mercapto của hai loại hợp chất polythiol nêu trên được thế bằng nhóm được thể hiện bởi công thức (a) nêu trên và ít nhất hai nhóm mercapto được thế bằng nhóm hydroxyl.

(2) Hợp chất chứa nito (B) trong đó ít nhất hai nhóm mercapto của hai loại hợp chất polythiol nêu trên được thế bằng nhóm được thể hiện bởi công thức (a) nêu trên và ít nhất một nhóm mercapto được thế bằng nhóm hydroxyl.

Ngoài ra, theo sáng chế, trường hợp trong đó hợp chất polythiol (A) là hai loại hợp chất polythiol nêu trên được đưa ra để làm ví dụ đã được mô tả, tuy nhiên, hợp chất polythiol từ hai loại này được chọn từ hợp chất polythiol để làm ví dụ nêu trên cũng có thể được sử dụng.

Quy trình sản xuất chế phẩm polythiol

Chế phẩm polythiol theo sáng chế có thể được sản xuất theo các bước sau.

Bước A: Hợp chất rượu đa chức thu được.

Bước B: cho hợp chất rượu đa chức thu được ở bước A phản ứng với thioure với sự có mặt của hydroclorua để thu được muối isothiuroni.

Bước C: trong khi dung dịch phản ứng chứa muối isothiuroni thu được ở

bước B được duy trì ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 20°C đến 60°C, dung dịch nước amoniac được bổ sung vào dung dịch phản ứng trong 80 phút và muối isothiuronit được thủy phân ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 20°C đến 60°C để thu được chế phẩm polythiol.

Bước D: Tinh chế chế phẩm polythiol thu được ở bước C.

Theo phương án của sáng chế, các trường hợp trong đó các chế phẩm polythiol bao gồm hai loại hợp chất polythiol được nêu dưới đây thu được sẽ được mô tả.

Để làm hợp chất polythiol, trường hợp sản xuất “hợp chất polythiol mà chủ yếu bao gồm 4-mercaptometyl-1,8-dimercapto-3,6-dithiaoctan” được thiết lập theo phương án I và trường hợp sản xuất “hợp chất polythiol mà chủ yếu bao gồm ít nhất một loại được chọn từ nhóm bao gồm

4,8-dimercaptometyl-1,11-dimercapto-3,6,9-trithiaundecan,

4,7-dimercaptometyl-1,11-dimercapto-3,6,9-trithiaundecan, và

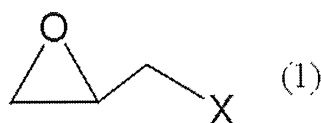
5,7-dimercaptometyl-1,11-dimercapto-3,6,9-trithiaundecan” được thiết lập theo phương án II được mô tả.

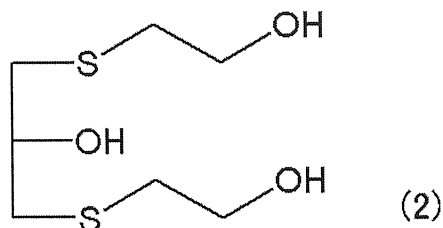
Phương án I

Dưới đây, mỗi bước sẽ được mô tả theo trình tự.

Bước A

Ở bước A, 2-mercaptoetanol phản ứng với hợp chất epihalohydrin được thể hiện bởi công thức (1) dưới đây, do đó có thể thu được hợp chất triol được thể hiện bởi công thức (2) dưới đây để làm hợp chất rượu đa chức.





Trong công thức (1), X là nguyên tử halogen, cụ thể là nguyên tử flo, nguyên tử clo, nguyên tử brom, hoặc nguyên tử iot, và tốt hơn là nguyên tử clo.

Theo sáng chế, phản ứng có thể được tiến hành trong khoảng nhiệt độ từ 10°C đến 50°C, tốt hơn là từ 15°C đến 50°C, và tốt hơn nữa là từ 25°C đến 45°C. Nhiệt độ phản ứng thấp hơn 10°C, do phản ứng không tiến triển ở nửa đầu của phản ứng, nên các chất không phản ứng bị giữ lại trong hệ thống phản ứng, và do đó sẽ có các trường hợp trong đó phản ứng tiến triển một cách nhanh chóng. Khi nhiệt độ cao hơn 50°C, sẽ có các trường hợp trong đó màu sắc của thấu kính giảm. tức là, khi nằm trong khoảng nhiệt độ nêu trên, khả năng không chế phản ứng là tuyệt vời, hơn nữa màu sắc của thấu kính nhựa thu được cũng tuyệt vời.

Phản ứng có thể được tiến hành từ 2 giờ đến 12 giờ, và tốt hơn là từ 3 giờ đến 10 giờ.

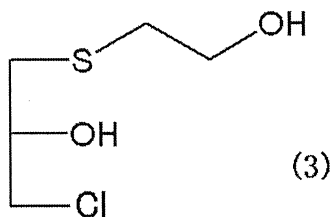
Phản ứng nêu trên, ví dụ, có thể được tiến hành như sau. Đầu tiên, sau khi 2-mercaptoetanol và bazơ được bổ sung vào trong nước hoặc dung môi rượu bậc thấp như metanol, hoặc etanol nếu cần, epihalohydrin được bổ sung nhỏ giọt để tiến hành phản ứng. Tốt hơn nếu điều chỉnh sao cho nhiệt độ phản ứng và thời gian phản ứng nằm trong các khoảng nêu trên. Hơn nữa, thời gian phản ứng bao gồm thời gian bổ sung nhỏ giọt epihalohydrin, và nhiệt độ của dung dịch phản ứng cần được điều chỉnh đến nhiệt độ phản ứng nêu trên khi tiến hành việc bổ sung nhỏ giọt. Lượng dùng của 2-mercaptoetanol tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng 1,9 mol và nhỏ hơn hoặc bằng 2,1 mol, với 1 mol epihalohydrin.

Về bazơ, bao gồm hydroxit kim loại như natri hydroxit, kali hydroxit, cacbonat kim loại như natri cacbonat, kali cacbonat, và amin bậc ba như

triethylamin, tributylamin, tuy nhiên, natri hydroxit là thích hợp nhất, xét về khả năng phản ứng và hiệu quả kinh tế. Trong trường hợp của bazơ một hóa trị, lượng dùng của bazơ này lớn hơn hoặc bằng 0,5 mol và nhỏ hơn hoặc bằng 2 mol, và tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng 0,9 mol và nhỏ hơn hoặc bằng 1,1 mol, với 1 mol epihalohydrin. Trong trường hợp của bazơ hoá trị hai, một nửa lượng của lượng bazơ một hóa trị cần dùng là thích hợp. Bazơ này có thể được dùng dưới dạng dung dịch nước, dung dịch rượu, hoặc dung dịch tương tự, và trong trường hợp sử dụng dưới dạng dung dịch, nồng độ của bazơ này có thể được lựa chọn một cách thích hợp.

Ngoài ra, ngoại trừ phương pháp nêu trên, bằng phản ứng hai giai đoạn trong đó đôi khi tạo ra diol được thể hiện bởi công thức (3) dưới đây, sau đó 2-mercaptoetanol được bổ sung nhỏ giọt, nên cũng có thể thu được hợp chất triol được thể hiện bởi công thức (2).

Trong phương pháp này, đầu tiên, 2-mercaptoetanol phản ứng với hợp chất epihalohydrin được thể hiện bởi công thức (1) nêu trên để thu được hợp chất được thể hiện bởi công thức (3) dưới đây.



Nhiệt độ phản ứng nằm trong khoảng từ 10°C đến 20°C. Thời gian phản ứng nằm trong khoảng từ gần 2 giờ đến 10 giờ.

Tiếp theo, hợp chất nêu trên được thể hiện bởi công thức (3) phản ứng với 2-mercaptoetanol để thu được hợp chất triol được thể hiện bởi công thức (2). Nhiệt độ phản ứng nằm trong khoảng từ 10°C đến 50°C, tốt hơn là 15°C đến 50°C, và tốt hơn nữa là 20°C đến 45°C. Thời gian phản ứng nằm trong khoảng từ gần 2 giờ đến 12 giờ.

Bằng cách thực hiện các bước với nhiệt độ nằm trong khoảng nêu trên,

khả năng không chế phản ứng là tuyệt vời.

Cụ thể, phương pháp này có thể được tiến hành như sau.

Đầu tiên, epihalohydrin được bổ sung nhỏ giọt vào trong dung dịch chứa 2-mercaptoetanol, và nước hoặc dung dịch rượu bậc thấp như metanol hoặc etanol nếu cần, và dung dịch nước của bazơ của lượng chất xúc tác hoặc rượu bậc thấp như dung dịch metanol hoặc etanol của bazơ của lượng chất xúc tác. Tốt hơn nếu điều chỉnh sao cho nhiệt độ phản ứng và thời gian phản ứng nằm trong các khoảng nêu trên. Trong dung dịch mà epihalohydrin được bổ sung nhỏ giọt vào đó, lượng dùng của 2-mercaptoetanol lớn hơn hoặc bằng 1 mol và nhỏ hơn hoặc bằng 3 mol, và tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng 1 mol và nhỏ hơn hoặc bằng 2 mol, với 1 mol epihalohydrin. Ngoài ra, bazơ nêu trên của lượng chất xúc tác được dùng, và trong trường hợp của bazơ một hóa trị, lượng dùng của bazơ này lớn hơn hoặc bằng 0,001 mol và nhỏ hơn hoặc bằng 0,1 mol, với epihalohydrin. Trong trường hợp của bazơ hoá trị hai, một nửa lượng của lượng bazơ một hóa trị cần dùng là thích hợp. Bazơ này có thể được dùng dưới dạng dung dịch nước, dung dịch rượu, hoặc dung dịch tương tự, và trong trường hợp sử dụng dưới dạng dung dịch, nồng độ của bazơ này có thể được lựa chọn một cách thích hợp. Bằng cách bổ sung nhỏ giọt epihalohydrin vào dung dịch nêu trên, có thể thu được diol được thể hiện bởi công thức (3).

Sau đó, bằng cách tiếp tục bổ sung 2-mercaptoetanol sao cho nồng độ của 2-mercaptoetanol lớn hơn hoặc bằng 1,5 mol và nhỏ hơn hoặc bằng 3,0 mol, với 1 mol epihalohydrin nếu trong trường hợp bất kỳ bị thiếu, và bằng cách tiếp tục bổ sung lượng bazơ thiếu sao cho nồng độ của bazơ này lớn hơn hoặc bằng 1,0 mol và nhỏ hơn hoặc bằng 2,0 mol, với epihalohydrin, có thể thu được hợp chất rượu đa chức được thể hiện bởi công thức (2). Tốt hơn nếu điều chỉnh sao cho nhiệt độ phản ứng và thời gian phản ứng nằm trong các khoảng nêu trên.

Trong quy trình tổng hợp diol được thể hiện bởi công thức (3), trong trường hợp trong đó bazơ mạnh như natri hydroxit được sử dụng, sẽ thích hợp

nếu nhiệt độ phản ứng được thiết lập lớn hơn hoặc bằng 10°C và nhỏ hơn hoặc bằng 50°C . Nhiệt độ phản ứng quá cao, do bazơ được bổ sung với lượng chất xúc tác bị tiêu hao trong phản ứng tạo ra hợp chất rượu đa chức từ diol, sẽ có khả năng là làm giảm hiệu suất của diol.

Bước B

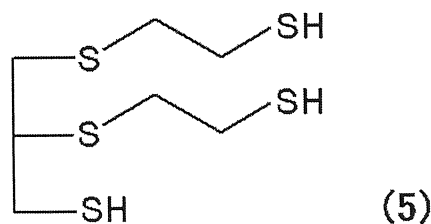
Tiếp theo, hợp chất rượu đa chức được thể hiện bởi công thức (2) thu được ở bước A phản ứng với thioure với sự có mặt của hydroclorua để thu được muối isothiuroni.

Cụ thể là, thioure với lượng lớn hơn hoặc bằng 2,7 mol, tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng 2,7 mol và nhỏ hơn hoặc bằng 6,0 mol, và tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 2,9 mol và nhỏ hơn hoặc bằng 3,2 mol, với 1 mol hợp chất rượu đa chức, được bổ sung vào hợp chất rượu đa chức được thể hiện bởi công thức (2) để phản ứng. Phản ứng được tiến hành với sự có mặt của hydroclorua với lượng lớn hơn hoặc bằng 3 mol, tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng 3 mol và nhỏ hơn hoặc bằng 12 mol, và tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 3 mol và nhỏ hơn hoặc bằng 5 mol, với 1 mol hợp chất rượu đa chức, trong khoảng nhiệt độ từ nhiệt độ phòng đến nhiệt độ hồi lưu, và tốt hơn là ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 90°C đến 120°C , trong gần 1 giờ đến 10 giờ. Nhờ có phản ứng của hợp chất rượu đa chức và thioure, hợp chất muối isothiuroni được tạo ra. Bằng cách sử dụng hydro clorua, có thể thu được tốc độ phản ứng thích hợp, hơn nữa, có thể không chế sự nhuộm màu của hợp chất thiol và màu sắc của thấu kính nhựa thu được. Về hydro clorua, dung dịch axit clohydric trong nước và khí hydro clorua có thể được sử dụng. Trong trường hợp sử dụng dung dịch axit clohydric trong nước, nồng độ của nó có thể được lựa chọn một cách thích hợp.

Bước C

Dung dịch nước amoniac được bổ sung vào dung dịch phản ứng chứa muối isothiuroni thu được ở bước B, và muối isothiuroni được thủy phân để thu được hợp chất polythiol. Để làm hợp chất polythiol, có thể thu được chế phẩm

polythiol mà chủ yếu bao gồm 4-mercaptometyl-1,8-dimercapto-3,6-dithiaoctan được thể hiện bởi công thức (5) dưới đây.



Cụ thể là, trong khi dung dịch phản ứng chứa muối isothiuronit được duy trì trong khoảng nhiệt độ từ 15°C đến 60°C, tốt hơn là từ 31°C đến 55°C, tốt hơn nữa là từ 31°C đến 45°C, dung dịch nước amoniac được bổ sung vào dung dịch phản ứng trong thời gian nhỏ hơn hoặc bằng 80 phút, tốt hơn là trong thời gian nhỏ hơn hoặc bằng 70 phút, và tốt hơn nữa là từ 20 phút đến 60 phút. Tốt hơn nếu thời gian bổ sung dung dịch nước ngắn hơn, tuy nhiên, thời gian này được thiết lập trong khoảng nêu trên, xét về khả năng của thiết bị như khả năng làm nguội, hoặc khả năng tương tự.

Trước khi bổ sung dung dịch nước amoniac, tốt hơn là bổ sung dung môi hữu cơ. Bằng cách bổ sung dung môi hữu cơ, chất lượng như màu sắc của thấu kính nhựa thu được được cải thiện. Lượng dung môi hữu cơ bổ sung được lựa chọn một cách thích hợp theo sự phân loại của dung môi, hoặc tương tự, tuy nhiên, có thể bổ sung với lượng nằm trong khoảng từ 0,1 lần đến 3,0 lần, và tốt hơn là từ 0,2 lần đến 1,0 lần, với dung dịch phản ứng chứa muối thiuronit. Về dung môi hữu cơ, bao gồm toluen, xylen, clobenzen, diclobenzen, và dung môi tương tự. Toluene là thích hợp xét về hiệu quả nêu trên.

Nước amoniac có thể được bổ sung trong thời gian bổ sung nêu trên sao cho nồng độ của amoniac (NH₃) lớn hơn hoặc bằng 1 mol, tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng 1 mol và nhỏ hơn hoặc bằng 3 mol, và tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 1,1 mol và nhỏ hơn hoặc bằng 2 mol, với 1 mol hydro clorua cần dùng nêu trên. Nồng độ của nước amoniac có thể được thiết lập nằm trong khoảng từ 10% đến 25%. Ngoài ra, khí amoniac có thể được sử dụng thay vì sử dụng nước

amoniac. Trong trường hợp khí amoniac được bổ sung thay cho tất cả hoặc một phần nước amoniac, có thể tiến hành ở các điều kiện (lượng dùng, thời gian bổ sung, nhiệt độ bổ sung) giống như đối với nước amoniac.

Theo sáng chế, amoniac (NH_3) được bổ sung sao cho tốc độ bổ sung lớn hơn hoặc bằng 1,25% mol/phút, tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng 1,25% mol/phút và nhỏ hơn hoặc bằng 3,75% mol/phút, và tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 1,38% mol/phút và nhỏ hơn hoặc bằng 2,5% mol/phút, với 1 mol hydro clorua. Ở bước này, không nhất thiết phải bổ sung một cách liên tục với tốc độ nêu trên, và tốc độ bổ sung trung bình trong thời gian bổ sung nêu trên chỉ cần nằm trong khoảng này.

Và, sau khi nước amoniac được bổ sung, phản ứng thủy phân được thực hiện liên tục trong khoảng nhiệt độ từ nhiệt độ phòng đến nhiệt độ hồi lưu, và tốt hơn là từ 30°C đến 80°C, trong gần 1 giờ đến 8 giờ.

Bước D

Theo sáng chế, chế phẩm polythiol thu được ở bước C được tinh chế bằng cách rửa.

Cụ thể là, có thể tiến hành rửa bằng axit và sau đó rửa nhiều lần bằng nước. Có thể tiến hành rửa bằng nước trước khi rửa bằng axit và rửa bằng kiềm sau khi rửa bằng axit. Có thể giảm số lần rửa bằng nước bằng cách rửa bằng kiềm. Nhờ có bước rửa, có thể loại bỏ một cách hiệu quả các tạp chất, hoặc tương tự. Bằng việc tinh chế bằng cách rửa, có thể tạo ra thấu kính nhựa có chất lượng cao trong đó màu sắc của thấu kính nhựa thu được từ chế phẩm polythiol được cải thiện, hơn nữa sự xuất hiện của vết vân đục và vân giảm, về năng suất mong muốn, và hiệu suất cũng được cải thiện. Ví dụ về khía cạnh được ưu tiên, sau khi thủy phân, có thể có phương pháp tiến hành theo thứ tự rửa bằng nước, rửa bằng axit, rửa bằng nước, rửa bằng kiềm và rửa bằng nước, phương pháp tiến hành theo thứ tự rửa bằng axit, rửa bằng nước, rửa bằng kiềm và rửa bằng nước, phương pháp tiến hành theo thứ tự rửa bằng axit và rửa bằng nước, và

phương pháp tương tự. Mỗi bước rửa có thể được lặp lại nhiều lần.

Việc rửa bằng axit có thể được tiến hành bằng cách bổ sung axit clohydric vào dung dịch chứa chế phẩm polythiol thu được. Nồng độ của axit clohydric có thể được thiết lập nằm trong khoảng từ 25% đến 36%, và tốt hơn là từ 30% đến 36%. Khi nồng độ của axit clohydric thấp hơn 25%, sẽ có các trường hợp trong đó vết vẩn đục xuất hiện trong thấu kính nhựa do các tạp chất hoặc chất tương tự. Ngoài ra, nhiệt độ tiến hành rửa bằng axit có thể được thiết lập nằm trong khoảng từ 10°C đến 50°C, tốt hơn là từ 15°C đến 50°C, tốt hơn nữa là từ 20°C đến 50°C, và còn tốt hơn nữa là từ 30°C đến 45°C.

Đối với bước rửa bằng nước, nước đã loại khí trong đó nồng độ của oxy nhỏ hơn hoặc bằng 7mg/L có thể được sử dụng.

Về quy trình sản xuất nước đã loại khí, có phương pháp thổi nitơ để loại bỏ oxy hòa tan, phương pháp đuổi oxy hòa tan bằng cách xử lý nhiệt, phương pháp đuổi oxy hòa tan bằng cách loại khí chân không, và phương pháp tương tự, tuy nhiên, phương pháp này không bị giới hạn một cách cụ thể, miễn là phương pháp có thể khiến cho nồng độ của oxy nhỏ hơn hoặc bằng 5mg/L.

Theo cách này, có thể loại trừ một cách hiệu quả màu sắc hoặc độ đục mà trở thành vấn đề đối với vật liệu quang học như thấu kính nhựa.

Ngoài ra, việc rửa bằng kiềm có thể được tiến hành bằng cách bổ sung dung dịch nước kiềm và khuấy trong khoảng nhiệt độ từ 20°C đến 50°C trong 10 phút đến 3 giờ. Về dung dịch nước kiềm, nước amoniac là thích hợp. Ngoài ra, nồng độ của nước amoniac có thể được thiết lập nằm trong khoảng từ 0,1% đến 10%, tốt hơn là từ 0,1% đến 1%, tốt hơn nữa là từ 0,1% đến 0,5%.

Hơn nữa, cũng trong quá trình rửa bằng axit và rửa bằng kiềm, bằng cách sử dụng nước có nồng độ của oxy nhỏ hơn hoặc bằng 7mg/L, có thể loại trừ một cách hiệu quả màu sắc hoặc độ đục mà trở thành vấn đề đối với vật liệu quang học như thấu kính nhựa.

Sau bước D, bằng cách thực hiện bước loại bỏ dung môi, bước loại bỏ

hợp chất có điểm sôi thấp nếu cần, bước lọc, và bước chưng cất, có thể thu được chế phẩm polythiol bao gồm 4-mercaptometyl-1,8-dimercapto-3,6-dithiaoctan làm hợp chất polythiol.

Bước loại bỏ dung môi là bước loại bỏ dung môi hữu cơ dưới áp suất thường hoặc áp suất giảm, và mức giảm áp và nhiệt độ được lựa chọn thích hợp theo dung môi sử dụng hoặc tương tự, tuy nhiên, tốt hơn nếu bước này được tiến hành tại 100°C hoặc thấp hơn, và tốt hơn là 85°C hoặc thấp hơn, dưới áp suất giảm.

Bước loại bỏ hợp chất có điểm sôi thấp là bước loại bỏ hợp chất có điểm sôi thấp chứa trong hợp chất đích dưới áp suất thường hoặc áp suất giảm sau bước loại bỏ dung môi, và mức giảm áp và nhiệt độ được lựa chọn thích hợp theo dung môi sử dụng hoặc tương tự, tuy nhiên, tốt hơn nếu bước này được tiến hành tại nhiệt độ nhỏ hơn hoặc bằng 100°C, và tốt hơn là nhỏ hơn hoặc bằng 85°C, dưới áp suất giảm. Làm như vậy, bước này có thể được tiến hành đồng thời với việc thông gió bằng khí trơ như khí nitơ.

Bước lọc là bước loại bỏ bằng cách lọc vật liệu rắn như muối, và phương pháp lọc và phương pháp tương tự có thể được lựa chọn một cách thích hợp, tuy nhiên, việc lọc dưới áp suất giảm hoặc lọc áp lực sử dụng thiết bị lọc màng hoặc hộp lọc và thiết bị lọc tương tự có thể được sử dụng. Tốt hơn nếu bước lọc được tiến hành bằng thiết bị lọc có kích thước lỗ hồng của bộ lọc nhỏ hơn hoặc bằng 5µm, và tốt hơn là nhỏ hơn hoặc bằng 2µm.

Bước chưng cất là bước tinh chế hợp chất polythiol bằng cách chưng cất, và mức giảm áp và nhiệt độ được lựa chọn thích hợp theo dung môi sử dụng hoặc tương tự, tuy nhiên, tốt hơn nếu bước chưng cất được tiến hành tại nhiệt độ nhỏ hơn hoặc bằng 250°C, và tốt hơn là nhỏ hơn hoặc bằng 200°C, dưới áp suất giảm.

Ngoài ra, để điều chỉnh tỷ lệ của diện tích đỉnh của hợp chất chứa nitơ (B), bước khử hợp chất chứa nitơ (B) nhờ việc tinh chế bằng cách rửa bằng axit

đôi khi được sử dụng. Trong trường hợp này, cần phải xác định lượng hợp chất chứa nitơ (B) chứa trong chế phẩm polythiol và thiết lập một cách thích hợp các điều kiện của bước rửa bằng axit sao cho lượng của hợp chất chứa nitơ (B) nằm trong khoảng định trước.

Tỷ lệ của diện tích đỉnh của hợp chất chứa nitơ (B) được cho là được xác định tăng lên nhiều lần do sự kết hợp của các điều kiện qua nhiều bước trong quá trình tổng hợp hoặc tinh chế. Mặt khác, các điều kiện sản xuất nêu trong sáng chế có tính lặp lại cực tốt và có thể tạo ra chế phẩm polythiol chứa hợp chất chứa nitơ (B) trong khoảng định trước.

Hơn nữa, quy trình sản xuất theo phương án của sáng chế cũng có thể được tiến hành trong không khí, tuy nhiên, tốt hơn nếu toàn bộ quy trình sản xuất được tiến hành trong môi trường nitơ xét về khía cạnh màu sắc.

Bằng quy trình sản xuất như vậy, có thể thu được một cách thích hợp chế phẩm polythiol bao gồm hợp chất polythiol (A) và hợp chất chứa nitơ (B) nằm trong khoảng định trước theo phương án của sáng chế.

Phương án II

Trong phương án II, trường hợp sản xuất “hợp chất polythiol mà chủ yếu bao gồm ít nhất một loại được chọn từ nhóm bao gồm 4,8-dimercaptometyl-1,11-dimercapto-3,6,9-trithiaundecan, 4,7-dimercaptometyl-1,11-dimercapto-3,6,9-trithiaundecan, và 5,7-dimercaptometyl-1,11-dimercapto-3,6,9-trithiaundecan” sẽ được mô tả dưới đây. Hơn nữa, các bước giống như ở phương án I sẽ không được mô tả lặp lại.

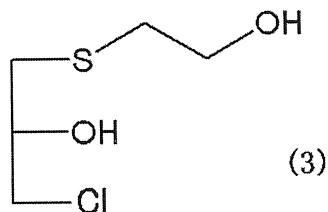
Dưới đây, mỗi bước sẽ được mô tả theo thứ tự.

Bước A

Theo phương án của sáng chế, đầu tiên, cho 2–mercaptoetanol phản ứng với hợp chất epihalohydrin được thể hiện bởi công thức (1) dưới đây,



Có thể thu được hợp chất diol được thể hiện bởi công thức (3) dưới đây.



Trong công thức (1) nêu trên, X là nguyên tử halogen, cụ thể là nguyên tử flo, nguyên tử clo, nguyên tử brom, hoặc nguyên tử iot, và tốt hơn là nguyên tử clo.

Theo phương án của sáng chế, phản ứng có thể được tiến hành trong khoảng nhiệt độ từ 2°C đến 30°C, tốt hơn là từ 5°C đến 20°C, và tốt hơn nữa là từ 5°C đến 15°C. Phản ứng có thể được tiến hành trong 2 giờ đến 10 giờ.

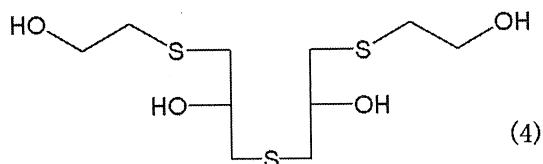
Cụ thể là, phản ứng có thể được tiến hành như sau.

Đầu tiên, epihalohydrin được bổ sung nhỏ giọt vào trong dung dịch chứa 2-mercaptoetanol, và nước hoặc dung dịch rượu bậc thấp như metanol hoặc etanol nếu cần, và dung dịch nước của bazơ nêu trên hoặc rượu bậc thấp như dung dịch metanol hoặc etanol của bazơ nêu trên. Tốt hơn nếu điều chỉnh sao cho nhiệt độ phản ứng và thời gian phản ứng nằm trong các khoảng nêu trên. Trong dung dịch mà epihalohydrin được bổ sung nhỏ giọt vào, lượng dùng của 2-mercaptoetanol là lớn hơn hoặc bằng 0,5 mol và nhỏ hơn hoặc bằng 3 mol, tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng 0,7 mol và nhỏ hơn hoặc bằng 2 mol, và tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 0,9 mol và nhỏ hơn hoặc bằng 1,1 mol, với 1 mol epihalohydrin. Ngoài ra, bazơ nêu trên của lượng chất xúc tác được dùng, và trong trường hợp của bazơ một hóa trị, lượng dùng của bazơ nêu trên tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng 0,001 mol và nhỏ hơn hoặc bằng 0,1 mol, với 1 mol epihalohydrin. Trong trường hợp của bazơ hoá trị hai, một nửa lượng của lượng

bazơ một hóa trị cần dùng là thích hợp. Bazơ này có thể được dùng dưới dạng dung dịch nước, dung dịch rượu, hoặc dung dịch tương tự, và trong trường hợp sử dụng dưới dạng dung dịch, nồng độ của bazơ này có thể được lựa chọn một cách thích hợp. Bằng cách bổ sung nhỏ giọt epihalohydrin vào dung dịch nêu trên, có thể thu được diol được thể hiện bởi công thức (3).

Bước B

Tiếp theo, cho hợp chất diol được thể hiện bởi công thức (3) nêu trên phản ứng với natri sulfua, có thể thu được hợp chất tetraol được thể hiện bởi công thức (4) dưới đây.



Theo sáng chế, phản ứng có thể được tiến hành trong khoảng nhiệt độ từ 10°C đến 50°C, và tốt hơn là từ 20°C đến 40°C. Phản ứng có thể được tiến hành trong 1 giờ đến 10 giờ.

Cụ thể là, phản ứng có thể được tiến hành như sau.

Dung dịch natri sulfua trong nước được bổ sung nhỏ giọt hoặc natri sulfua rắn được nạp vào dung dịch phản ứng bao gồm hợp chất diol sau phản ứng nêu trên. Tốt hơn nếu điều chỉnh sao cho nhiệt độ phản ứng và thời gian phản ứng nằm trong các khoảng nêu trên. Natri sulfua có thể được sử dụng với lượng nằm trong khoảng từ 0,4 mol đến 0,6 mol, tốt hơn là 0,45 mol đến 0,57 mol, tốt hơn nữa là 0,48 mol đến 0,55 mol, với 1 mol hợp chất diol.

Bước C

Tiếp theo, cho hợp chất tetraol thu được ở bước B và được thể hiện bởi công thức (4) phản ứng với thioure với sự có mặt của hydroclorua để thu được muối isothiuronium.

Cụ thể là, thioure mà có nồng độ lớn hơn hoặc bằng 3 mol, tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng 3 mol và nhỏ hơn hoặc bằng 6 mol, và tốt hơn nữa là lớn hơn

hoặc bằng 4,6 mol và nhỏ hơn hoặc bằng 5,0 mol, với 1 mol hợp chất tetraol được bổ sung vào hợp chất tetraol để phản ứng. Phản ứng được tiến hành với sự có mặt của hydroclorua mà có nồng độ lớn hơn hoặc bằng 3,0 mol, và tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng 3 mol và nhỏ hơn hoặc bằng 12 mol, với 1 mol hợp chất tetraol trong khoảng nhiệt độ từ nhiệt độ phòng đến nhiệt độ hồi lưu, và tốt hơn là ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 90°C đến 120°C, trong gần 1 giờ đến 10 giờ. Nhờ có phản ứng của hợp chất tetraol và thioure, hợp chất muối isothiuroni được tạo ra. Bằng cách sử dụng hydro clorua, có thể thu được tốc độ phản ứng thích hợp, hơn nữa, có thể không chế sự nhuộm màu của sản phẩm. Về hydro clorua, dung dịch axit clohydric trong nước và khí hydro clorua có thể được sử dụng.

Bước D

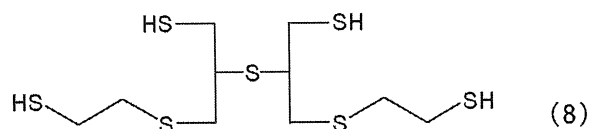
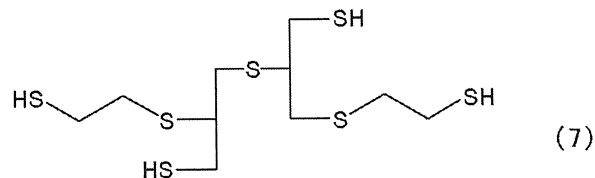
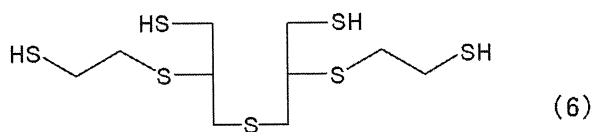
Dung dịch nước amoniac được bổ sung vào dung dịch phản ứng bao gồm muối isothiuroni thu được ở bước C để thủy phân muối isothiuroni và thu được chế phẩm polythiol.

Theo sáng chế, về hợp chất polythiol, có thể thu được chế phẩm polythiol bao gồm hợp chất polythiol mà chủ yếu bao gồm ít nhất một loại được chọn từ nhóm bao gồm

4,8-dimercaptometyl-1,11-dimercapto-3,6,9-trithiaundecan được thể hiện bởi công thức (6) dưới đây,

4,7-dimercaptometyl-1,11-dimercapto-3,6,9-trithiaundecan được thể hiện bởi công thức (7) dưới đây, và

5,7-dimercaptometyl-1,11-dimercapto-3,6,9-trithiaundecan được thể hiện bởi công thức (8) dưới đây.



Cụ thể là, trong khi dung dịch phản ứng bao gồm muối isothiuronit được duy trì trong khoảng nhiệt độ từ 20°C đến 60°C, tốt hơn là từ 25°C đến 55°C, và tốt hơn nữa là từ 25°C đến 50°C, dung dịch nước amoniac được bổ sung vào dung dịch phản ứng trong thời gian nhỏ hơn hoặc bằng 80 phút, tốt hơn là nhỏ hơn hoặc bằng 70 phút, tốt hơn nữa là từ 20 phút đến 60 phút, và còn tốt hơn nữa là từ 20 phút đến 30 phút. Tốt hơn nếu thời gian bổ sung dung dịch nước ngắn hơn, tuy nhiên, thời gian này được thiết lập nằm trong khoảng nêu trên, xét về khả năng của thiết bị như khả năng làm nguội, hoặc khả năng tương tự.

Trước khi bổ sung dung dịch nước amoniac, tốt hơn nếu bổ sung dung môi hữu cơ. Bằng cách bổ sung dung môi hữu cơ, có thể loại trừ việc tạo ra sản phẩm phụ. Lượng dung môi hữu cơ bổ sung được lựa chọn một cách thích hợp theo sự phân loại của dung môi, hoặc tương tự, tuy nhiên, có thể bổ sung với lượng nằm trong khoảng từ 0,1 lần đến 3,0 lần, và tốt hơn là từ 0,2 lần đến 2,0 lần, với dung dịch phản ứng chứa muối thiuronit. Về dung môi hữu cơ, có toluen, xylen, clorobenzen, diclorobenzen, và tương tự. Toluene là thích hợp, xét về hiệu quả nêu trên.

Nước amoniac có thể được bổ sung trong thời gian bổ sung nêu trên sao cho nồng độ amoniac (NH₃) lớn hơn hoặc bằng 1 mol, tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng 1 mol và nhỏ hơn hoặc bằng 3 mol, và tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng

1,1 mol và nhỏ hơn hoặc bằng 2 mol, với 1 mol hydro clorua cần dùng nêu trên. Nồng độ của nước amoniac có thể được thiết lập nằm trong khoảng từ 10% đến 25%. Ngoài ra, khí amoniac cũng có thể được sử dụng thay vì sử dụng nước amoniac. Trong trường hợp khí amoniac được bổ sung thay cho tất cả hoặc một phần nước amoniac, có thể tiến hành ở các điều kiện (lượng dùng, thời gian bổ sung, nhiệt độ bổ sung) giống như đối với nước amoniac.

Theo phương án của sáng chế, amoniac (NH_3) được bổ sung sao cho tốc độ bổ sung lớn hơn hoặc bằng 1,25% mol/phút, tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng 1,25% mol/phút và nhỏ hơn hoặc bằng 3,75% mol/phút, và tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 1,38% mol/phút và nhỏ hơn hoặc bằng 2,5% mol/phút, với 1 mol hydro clorua. Ở bước này, không nhất thiết phải bổ sung một cách liên tục với tốc độ nêu trên, và chỉ cần tốc độ bổ sung trung bình trong thời gian bổ sung nêu trên nằm trong khoảng này.

Và, sau khi nước amoniac được bổ sung, phản ứng thủy phân được tiến hành liên tục trong khoảng nhiệt độ từ nhiệt độ phòng đến nhiệt độ hồi lưu, và tốt hơn là ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 30°C đến 80°C, trong gần 1 giờ đến 8 giờ.

Bước E

Theo phương án của sáng chế, chế phẩm polythiol thu được ở bước D được tinh chế. Bước E theo sáng chế có thể được tiến hành theo cách giống như ở phương án I.

Ngoài ra, bước sau bước E cũng có thể được tiến hành theo cách giống như ở phương án I.

Bằng quy trình sản xuất như vậy, có thể thu được một cách thích hợp chế phẩm polythiol bao gồm hợp chất polythiol (A) và hợp chất chứa nitơ (B) có mặt với lượng định trước theo sáng chế.

Như nêu trên, theo sáng chế, cụ thể là, việc mô tả quy trình sản xuất chế phẩm polythiol bao gồm hai loại hợp chất polythiol để làm hợp chất polythiol

(A) được đưa ra để làm ví dụ, tuy nhiên, phương pháp khác có thể được áp dụng nếu tỷ lệ của diện tích đỉnh của hợp chất chứa nitơ (B) có thể được thiết lập nằm trong khoảng định trước.

Ngoài ra, ngay cả đối với hợp chất polythiol ngoại trừ hai loại được lựa chọn từ các hợp chất polythiol để làm ví dụ nêu trên, bằng cách thay đổi một cách thích hợp các điều kiện sản xuất, tỷ lệ của diện tích đỉnh của hợp chất chứa nitơ (B) có thể được thiết lập nằm trong khoảng định trước.

Chế phẩm polyme hoá được dùng cho vật liệu quang học

Chế phẩm polyme hoá được dùng cho vật liệu quang học theo sáng chế chứa chế phẩm polythiol dùng cho vật liệu quang học thu được nhờ phương pháp nêu trên và hợp chất polyiso(thio)xyanat.

Hợp chất polyiso(thio)xyanat không bị giới hạn một cách cụ thể miễn là hợp chất polyiso(thio)xyanat là hợp chất có ít nhất hai hoặc nhiều hơn hai nhóm iso(thio)xyanat trong một phân tử. Tuy nhiên, cụ thể là, polyiso(thio)xyanat bao gồm hợp chất polyisoxyanat béo như hexametylen diisoxyanat, 1,5-pentan diisoxyanat, 2,2-dimethylpentan diisoxyanat, 2,2,4-trimethylhexan diisoxyanat, buten diisoxyanat, 1,3-butadien-1,4-diisoxyanat, 2,4,4-trimethylhexametylen diisoxyanat, 1,6,11-undecan triisoxyanat, 1,3,6-hexametylen triisoxyanat, 1,8-diisoxyanato-4-isoxyanatometyloctan, bis(isoxyanatoetyl)cacbonat, bis(isoxyanatoetyl)ete, lysin diisoxyanatometyl este, hoặc lysin triisoxyanat; hợp chất polyisoxyanat vòng béo như isophoron diisoxyanat, bis(isoxyanatometyl)xyclohexan, dixyclohexylmetan diisoxyanat, xyclohexan diisoxyanat, methylxyclohexan diisoxyanat, dixyclohexyldimethylmetan isoxyanat, 2,5-bis(isoxyanatometyl)-bixyclo[2.2.1]heptan, 2,6-bis(isoxyanatometyl)-bixyclo[2.2.1]heptan, 3,8-bis(isoxyanatometyl)trixyclodecan, 3,9-bis(isoxyanatometyl)trixyclodecan, 4,8-bis(isoxyanatometyl)trixyclodecan, 4,9-bis(isoxyanatometyl)trixyclodecan, bis(4-isoxyanatoxyclohexyl)metan, 1,3-bis(isoxyanatometyl)xyclohexan, hoặc

1,4-bis(isoxyanatometyl)xyclohexan;

hợp chất polyisoxyanat có hợp chất vòng thơm như 1,2-diisoxyanatobenzen,

1,3-diisoxyanatobenzen, 1,4-diisoxyanatobenzen, tolylen diisoxyanat,

2,4-diisoxyanatotoluen, 2,6-diisoxyanatotoluen, etylphenylen diisoxyanat,

isopropylphenylen diisoxyanat, dimethylphenylen diisoxyanat, diethylphenylen

diisoxyanat, diisopropylphenylen diisoxyanat, trimetylbenzen triisoxyanat,

benzen triisoxyanat, biphenyl diisoxyanat, toluidin diisoxyanat,

4,4'-metylenbis(phenyl isoxyanat), 4,4'-metylenbis(2-metylphenyl isoxyanat),

bibenzyl-4,4'-diisoxyanat, bis(isoxyanatophenyl)etylen,

bis(isoxyanatometyl)benzen, m-xylylen diisoxyanat, bis(isoxyanatoetyl)benzen,

bis(isoxyanatopropyl)benzen, $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametylxlylylen diisoxyanat,

bis(isoxyanatobutyl)benzen, bis(isoxyanatometyl)naphtalen,

bis(isoxyanatometylphenyl)ete, bis(isoxyanatoetyl)phtalat, hoặc

2,5-di(isoxyanatometyl)furan;

hợp chất polyisoxyanat béo chứa lưu huỳnh như bis(isoxyanatometyl)sulfua,

bis(isoxyanatoetyl)sulfua, bis(isoxyanatopropyl)sulfua,

bis(isoxyanatohexyl)sulfua, bis(isoxyanatometyl)sulfon,

bis(isoxyanatometyl)disulfua, bis(isoxyanatoetyl)disulfua,

bis(isoxyanatopropyl)disulfua, bis(isoxyanatometylthio)metan,

bis(isoxyanatoetylthio)metan, bis(isoxyanatometylthio)etan,

bis(isoxyanatoetylthio)etan, 1,5-diisoxyanato-2-isoxyanatometyl-3-thiapentan,

1,2,3-tris(isoxyanatometylthio)propan, 1,2,3-tris(isoxyanatoetylthio)propan,

3,5-dithia-1,2,6,7-heptantetra isoxyanat,

2,6-diisoxyanatometyl-3,5-dithia-1,7-heptan diisoxyanat, 2,5-diisoxyanat metyl

thiophen, hoặc 4-isoxyanatoetylthio-2,6-dithia-1,8-octan diisoxyanat;

hợp chất polyisoxyanat thơm trên cơ sở sulfua như

2-isoxyanatophenyl-4-isoxyanatophenyl sulfua, bis(4-isoxyanatophenyl)sulfua,

hoặc bis(4-isoxyanatometylphenyl)sulfua;

hợp chất polyisoxyanat thơm trên cơ sở disulfua như

bis(4-isoxyanatophenyl)disulfua, bis(2-metyl-5-isoxyanatophenyl)disulfua,

bis(3-metyl-5-isoxyanatophenyl)disulfua,

bis(3-metyl-6-isoxyanatophenyl)disulfua,

bis(4-metyl-5-isoxyanatophenyl)disulfua, hoặc

bis(4-methoxy-3-isoxyanatophenyl)disulfua;

hợp chất polyisoxyanat vòng béo chứa lưu huỳnh như 2,5-diisoxyanato

tetrahydrothiophen, 2,5-diisoxyanatometyl tetrahydrothiophen,

3,4-diisoxyanatometyl tetrahydrothiophen, 2,5-diisoxyanato-1,4-dithian,

2,5-diisoxyanatometyl-1,4-dithian, 4,5-diisoxyanato-1,3-dithiolan,

4,5-bis(isoxyanatometyl)-1,3-dithiolan, hoặc

4,5-diisoxyanatometyl-2-metyl-1,3-dithiolan;

hợp chất polyisothioxyanat béo như 1,2-diisothioxyanatoetan hoặc

1,6-diisothioxyanatohexan;

hợp chất polyisothioxyanat vòng béo như xyclohexan diisothioxyanat;

hợp chất polyisothioxyanat thơm như 1,2-diisothioxyanato benzen,

1,3-diisothioxyanato benzen, 1,4-diisothioxyanato benzen, 2,4-diisothioxyanato

toluen, 2,5-diisothioxyanato-m-xylene, 4,4'-metylenbis(phenyl isothioxyanat),

4,4'-metylenbis(2-metylphenyl isothioxyanat), 4,4'-metylenbis(3-metylphenyl

isothioxyanat), 4,4'-diisothioxyanato benzophenon,

4,4'-diisothioxyanato-3,3'-dimetyl benzophenon, hoặc

bis(4-isothioxyanatophenyl)ete;

hơn nữa, hợp chất polyisothioxyanat chứa carbonyl như 1,3-benzen dicarbonyl

diisothioxyanat, 1,4-benzen dicarbonyl diisothioxyanat, hoặc

(2,2-pyridin)-4,4-dicarbonyl diisothioxyanat;

hợp chất polyisothioxyanat béo chứa lưu huỳnh như

thiobis(3-isothioxyanatopropan), thiobis(2-isothioxyanatoetan), hoặc

dithiobis(2-isothioxyanatoetan);

hợp chất polyisothioxyanat thơm chứa lưu huỳnh như

1-isothioxyanato-4-[(2-isothioxyanato)sulfonyl]benzen,

thiobis(4-isothioxyanatobenzen), sulfonyl(4-isothioxyanatobenzen), hoặc

dithiobis(4-isothioxyanatobenzen);

hợp chất polyisothioxyanat vòng béo chứa lưu huỳnh như

2,5-diisothioxyanatothiophen, hoặc 2,5-diisothioxyanato-1,4-dithian;

hợp chất có nhóm isoxyanato và nhóm isothioxyanato như

1-isoxyanato-6-isothioxyanatohexan, 1-isoxyanato-4-isothioxyanatoxyclohexan,

1-isoxyanato-4-isothioxyanatobenzen,

4-metyl-3-isoxyanato-1-isothioxyanatobenzen,

2-isoxyanato-4,6-diisothioxyanat-1,3,5-triazin,

4-isoxyanatophenyl-4-isothioxyanatophenyl sulfua, hoặc

2-isoxyanatoetyl-2-isothioxyanatoetyl disulfua, và hợp chất tương tự.

Hợp chất polyiso(thio)xyanat tốt hơn là bao gồm hợp chất polyisoxyanat béo như hexametylen diisoxyanat, 1,5-pentandiisoxyanat, isophoron diisoxyanat, bis(isoxyanatometyl)xyclohexan, dixyclohexylmetan diisoxyanat,

2,5-bis(isoxyanatometyl)-bixyclo[2.2.1]heptan,

2,6-bis(isoxyanatometyl)-bixyclo[2.2.1]heptan,

bis(4-isoxyanatoxyclohexyl)metan, 1,3-bis(isoxyanatometyl)xyclohexan, hoặc

1,4-bis(isoxyanatometyl)xyclohexan;

hợp chất polyisoxyanat bao gồm hợp chất vòng thơm như

bis(isoxyanatometyl)benzen, m-xylylen diisoxyanat, 1,3-diisoxyanatobenzen,

tolylen diisoxyanat, 2,4-diisoxyanatotoluen, 2,6-diisoxyanatotoluen,

4,4'-metylenbis(phenylisoxyanat).

Ngoài ra, có thể sử dụng hợp chất thế halogen của nó như hợp chất thế clo hoặc hợp chất thế brom, hợp chất thế alkyl của nó, hợp chất thế alkoxy của nó, hợp chất thế nitro của nó, sản phẩm cải biến loại tiền trùng hợp với rượu đa chức, sản phẩm cải biến carbodiimit, sản phẩm cải biến ure, sản phẩm cải biến

buret, sản phẩm của phản ứng dime hóa hoặc trime hóa, và hợp chất tương tự. Các hợp chất này có thể được dùng riêng rẽ hoặc kết hợp hai hoặc nhiều loại với nhau.

Về hợp chất polythiol được dùng trong chế phẩm polyme hoá được dùng cho vật liệu quang học, ngoài hợp chất polythiol dùng cho vật liệu quang học thu được nhờ phương pháp nêu trên, hợp chất polythiol khác dùng cho vật liệu quang học có thể được sử dụng.

Tốt hơn nếu hợp chất polythiol khác dùng cho vật liệu quang học bao gồm hợp chất polythiol béo như metan dithiol, 1,2-etandithiol, 1,2,3-propantrithiol, pentaerytritol tetrakis(2-mercaptoacetat), pentaerytritol tetrakis(3-mercaptopropionat), bis(mercaptoethyl)sulfua, 2,5-dimercaptometyl-1,4-dithian, tetrakis(mercaptomethylthio metyl)metan, tetrakis(2-mercaptoethylthio metyl)metan, tetrakis(3-mercaptopropylthio metyl)metan, bis(2,3-dimercaptopropyl)sulfua, 2,5-dimercaptometyl-1,4-dithian, 2,5-dimercapto-1,4-dithian, 2,5-dimercaptometyl-2,5-dimetyl-1,4-dithian, 1,1,3,3-tetrakis(mercaptomethylthio)propan, 1,1,2,2-tetrakis(mercaptomethylthio)etan, hoặc 4,6-bis(mercaptomethylthio)-1,3-dithian.

Tỷ lệ sử dụng của hợp chất polythiol và hợp chất polyiso(thio)xyanat không bị giới hạn một cách cụ thể, tuy nhiên, tỷ số mol của nhóm SH/nhóm NCO này thường nằm trong khoảng từ 0,5 đến 3,0, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,6 đến 2,0, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,8 đến 1,3. Nếu tỷ lệ sử dụng nằm trong khoảng nêu trên, có thể thỏa mãn sự cân bằng thích hợp giữa các loại tính năng khác nhau như chỉ số khúc xạ hoặc tính chịu nhiệt mà là bắt buộc đối với vật liệu quang học như thấu kính nhựa và vật liệu trong suốt.

Đối với mục đích cải thiện các tính chất khác nhau, khả năng phản ứng trùng hợp, hoặc tương tự của nhựa trên cơ sở polythiouretan theo sáng chế, các chất khác có thể được bổ sung, ngoài hợp chất polythiol và hợp chất

iso(thio)xyanat mà tạo ra nhựa uretan. Ví dụ, ít nhất một loại hợp chất hydro hoạt hóa mà được typified bởi amin hoặc hợp chất tương tự, hợp chất cacbonat, hợp chất este, kim loại, oxit kim loại, hợp chất kim loại hữu cơ, chất vô cơ, hoặc hợp chất tương tự có thể được bổ sung, ngoài vật liệu tạo ra uretan.

Ngoài ra, phù hợp với mục đích này, các loại chất khác nhau như chất kéo dài mạch, chất liên kết ngang, chất ổn định dưới ánh sáng, chất hấp thụ tia tử ngoại, chất chống oxy hóa, màu sắc dầu, chất độn, hoặc chất tách khuôn có thể được bổ sung theo cách giống như ở quy trình tạo hình đã biết. Để điều chỉnh tốc độ phản ứng mong muốn, chất xúc tác phản ứng đã biết được dùng trong việc sản xuất s-alkyl este của axit thiocarbamic hoặc nhựa trên cơ sở polythiouretan có thể được bổ sung một cách thích hợp. Về chất xúc tác phản ứng, chất xúc tác phản ứng đã biết được dùng trong việc sản xuất s-alkyl este của axit thiocarbamic hoặc nhựa trên cơ sở polythiouretan có thể được bổ sung một cách thích hợp.

Chất xúc tác phản ứng bao gồm các dialkyl thiếc halogenua như dibutyl thiếc diclorua, hoặc dimetyl thiếc diclorua, các dialkyl thiếc dicarboxylat như dimetyl thiếc diacetat, dibutyl thiếc dioctanoat, hoặc dibutyl thiếc dilaurat, dialkyl thiếc dialkoxit như dibutyl thiếc dibutoxit, dioctyl thiếc dibutoxit, hoặc các dialkyl thiếc dithioalkoxit như dibutyl thiếc di(thiobutoxit), các dialkyl thiếc oxit như di(2-ethylhexyl) thiếc oxit, dioctyl thiếc oxit, hoặc bis(butoxy dibutyl thiếc) oxit, các dialkyl thiếc sulfua như dibutyl thiếc sulfua. Các dialkyl thiếc halogenua như dibutyl thiếc diclorua, dimetyl thiếc diclorua là ví dụ được ưu tiên.

Hơn nữa, đối với mục đích cải biến nhựa, chất cải biến nhựa như hợp chất hydroxyl, hợp chất epoxy, hợp chất episulfua, axit hữu cơ và anhydrit của chúng, hợp chất olefin bao gồm hợp chất (meta)acrylat hoặc hợp chất tương tự có thể được bổ sung. Ở đây, chất cải biến nhựa là hợp chất điều chỉnh hoặc cải thiện các tính chất của vật liệu làm từ nhựa trên cơ sở thiouretan như chỉ số khúc

xạ, trị số Abbe, tính chịu nhiệt và trọng lượng riêng, và độ bền cơ học của nó như độ bền chống va đập, hoặc tính chất tương tự.

Ngoài ra, chế phẩm polyme hoá được dùng cho vật liệu quang học theo sáng chế có thể chứa chất nhuộm xanh, nếu cần. Chất nhuộm xanh có dải hấp thụ ở khoảng bước sóng từ màu cam tới màu vàng trong vùng ánh sáng nhìn thấy được và có chức năng điều chỉnh màu sắc của vật liệu quang học làm từ nhựa. Cụ thể hơn, chất nhuộm xanh bao gồm chất mà biểu thị từ màu xanh tới màu đỏ tía.

Chất nhuộm xanh được dùng trong chế phẩm polyme hoá được dùng cho vật liệu quang học theo sáng chế không bị giới hạn một cách cụ thể, cụ thể là, bao gồm thuốc nhuộm, chất làm sáng huỳnh quang, chất màu huỳnh quang, chất màu vô cơ và chất tương tự, tuy nhiên, trong số các chất có thể được sử dụng để làm chất nhuộm xanh, chất nhuộm xanh được lựa chọn một cách thích hợp, theo các tính chất vật lý mà cần có đối với các thành phần quang, màu sắc của nhựa, hoặc tính chất tương tự. Các chất nhuộm xanh có thể được sử dụng riêng rẽ hoặc theo cách kết hợp hai hoặc nhiều loại với nhau.

Trong số các chất nhuộm xanh, phẩm nhuộm là thích hợp, xét về khả năng hoà tan với chế phẩm polyme hoá được và xét về độ trong suốt của vật liệu quang học thu được.

Xét về sự hấp thụ bước sóng, tốt hơn là phẩm nhuộm có bước sóng hấp thụ lớn nhất lớn hơn hoặc bằng 520nm và nhỏ hơn hoặc bằng 600nm được sử dụng. Tốt hơn nữa nếu phẩm nhuộm có bước sóng hấp thụ lớn nhất lớn hơn hoặc bằng 540nm và nhỏ hơn hoặc bằng 580nm được sử dụng.

Ngoài ra, phẩm nhuộm trên cơ sở anthraquinon là thích hợp, xét về cấu trúc của hợp chất.

Phương pháp bổ sung chất nhuộm xanh không bị giới hạn một cách cụ thể, và mong muốn được bổ sung vào hệ thống monome từ trước. Về phương pháp, có nhiều phương pháp khác nhau như phương pháp hoà tan trong monome

hoặc phương pháp trong đó dung dịch nước cái chứa chất nhuộm xanh với nồng độ cao được tạo ra và dung dịch nước cái này được pha loãng trong monome hoặc chất phụ gia khác mà được dùng để bổ sung có thể được sử dụng.

Chế phẩm polyme hoá được dùng cho vật liệu quang học theo sáng chế thu được dưới dạng chất lỏng hỗn hợp, cụ thể là, bằng cách trộn chế phẩm polythiol thu được bởi quy trình sản xuất nêu trên và hợp chất polyiso(thio)xyanat, hơn nữa các thành phần khác nếu cần. Chất lỏng hỗn hợp này được đưa vào trong khuôn và thông thường được gia nhiệt một cách từ từ từ nhiệt độ thấp đến nhiệt độ cao để được trùng hợp sau khi khử khí bằng phương pháp thích hợp nếu cần.

Theo cách này, sản phẩm đúc làm từ nhựa trên cơ sở polythiouretan thu được bằng cách hoá rắn chế phẩm polyme hoá được theo sáng chế có các đặc trưng là chỉ số khúc xạ cao, độ phân tán thấp, tính chịu nhiệt và độ bền tuyệt vời, trọng lượng nhẹ, và độ bền chống va đập tuyệt vời, hơn nữa, màu sắc thích hợp và thích hợp để làm vật liệu quang học như thấu kính dùng cho kính mắt, thấu kính camera và chi tiết trong suốt.

Ngoài ra, thấu kính nhựa thu được bằng cách sử dụng nhựa trên cơ sở polythiouretan theo sáng chế có thể được xử lý vật lý hoặc hoá học như đánh bóng bề mặt, xử lý chống tĩnh điện, xử lý phủ cứng, xử lý phủ chống phản xạ, xử lý nhuộm, xử lý độ sáng nếu cần, để cải thiện sự chống phản xạ, tạo độ cứng cao, nâng cao độ bền mài mòn, nâng cao tính trơ hoá học, tạo các tính chất chống sương mù, tạo tính hợp thời trang, hoặc tương tự.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Dưới đây, sáng chế sẽ được mô tả chi tiết hơn thông qua các ví dụ, tuy nhiên, sáng chế không chỉ giới hạn ở các ví dụ này.

Hơn nữa, trong các ví dụ dưới đây, các tính chất được đo theo các phương pháp đo dưới đây.

- Trọng lượng riêng: được đo tuân theo JIS K 0061.

- APHA: APHA là phương pháp hiển thị màu sắc và được xác định bằng cách sử dụng dung dịch chuẩn được chuẩn bị bằng cách hoà tan thuốc thử chứa platin và coban và so sánh dung dịch chuẩn đã được pha loãng có nồng độ tương đương màu sắc của các mẫu, “tần số” được thiết lập với giá trị đo được.

- Lượng nước: monome được hoà tan trong toluen, và việc đo lượng nước được tiến hành theo Karl Fischer Moisture Titrate.

- Độ nhớt: được đo theo JIS K 7117.

- Chỉ số khúc xạ: được đo ở nhiệt độ 20°C bằng khúc xạ kế kỹ thuật số RA-600 được sản xuất bởi KYOTO ELECTRONICS MANUFACTURING CO., LTD.

- Nồng độ amoni: monome được hoà tan trong cloroform, được chiết bằng nước và được đo bằng phép sắc ký ion.

- Nồng độ axit: monome được hoà tan trong dung môi, được tính là hàm lượng HCl nhờ việc chuẩn độ bằng dung dịch metanol chứa KOH.

- Mức độ suy giảm độ trong suốt của nhựa: Tấm phẳng 9mm được tạo ra dưới các điều kiện sản xuất các thấu kính nhựa của các ví dụ để đo mức độ suy giảm bằng thiết bị đo độ trong suốt (được sản xuất bởi HAYASHI WATCH-WORKS: LUMINAR ACE LA-150SE).

- IY của nhựa: Đây là chỉ số vàng trong việc đánh giá màu sắc. YI được đo bằng máy đo sự chênh lệch màu sắc. Tấm phẳng 9mm được tạo ra dưới các điều kiện sản xuất các thấu kính nhựa của các ví dụ để đo giá trị YI sử dụng máy đo sự chênh lệch màu sắc (CR-400) được sản xuất bởi KONICA MINOLTA, INC.

- Vân: thấu kính được tạo ra dưới các điều kiện sản xuất các thấu kính nhựa của các ví dụ và được quan sát bằng mắt dưới đèn thuỷ ngân cao áp, và thấu kính trong đó nền dạng sọc không xuất hiện được đánh giá là O và thấu kính trong đó nền dạng sọc xuất hiện được đánh giá là X.

Ngoài ra, oxy hòa tan bị tách ra khỏi nước bằng cách thổi hydro vào

trong nước để thu được nước đã loại khí có nồng độ oxy hòa tan bằng 2ppm.

Ví dụ A-1

Tổng hợp chế phẩm polythiol mà chủ yếu bao gồm
4-mercaptometyl-1,8-dimercapto-3,6-dithiaoctan

124,6 phần trọng lượng 2-mercaptoetanol và 18,3 phần trọng lượng nước đã loại khí (nồng độ của oxy hòa tan bằng 2ppm) được nạp vào thùng phản ứng. Sau đó 101,5 phần trọng lượng dung dịch natri hydroxit trong nước 32% trọng lượng được bổ sung nhỏ giọt và được nạp ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 12°C đến 35°C sau 40 phút, 73,6 phần trọng lượng epiclohydrin được bổ sung nhỏ giọt và được nạp ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 29°C đến 36°C sau 4,5 giờ, và tiến thành khuấy liên tục trong 40 phút. Từ dữ liệu NMR, sản lượng của 1,3-bis(2-hydroxyetylthio)-2-propanol được xác định.

331,5 phần trọng lượng axit clohydric 35,5% được nạp, và sau đó, 183,8 phần trọng lượng thioure có độ tinh khiết 99,90% được nạp và được khuấy tại 110°C trong 3 giờ dưới điều kiện hồi lưu để chuyển hoá thành muối thiuroni. Sau khi làm nguội đến 45°C, 320,5 phần trọng lượng toluen được bổ sung và được làm nguội đến 31°C, 243,1 phần trọng lượng dung dịch nước amoniac 25% trọng lượng được nạp tại nhiệt độ nằm trong khoảng từ 31°C đến 41°C sau 44 phút và được khuấy tại nhiệt độ nằm trong khoảng từ 54°C đến 62°C trong 3 giờ, và thu được dung dịch toluen của chế phẩm polythiol mà chủ yếu bao gồm 4-mercaptometyl-1,8-dimercapto-3,6-dithiaoctan. 162,8 phần trọng lượng axit clohydric 35,5% được bổ sung vào dung dịch toluen và tiến hành rửa bằng axit ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 35°C đến 43°C trong 1 giờ. 174,1 phần trọng lượng nước đã loại khí (nồng độ của oxy hòa tan bằng 2ppm) được bổ sung và tiến hành rửa tại nhiệt độ nằm trong khoảng từ 35°C đến 45°C trong 30 phút hai lần. 162,1 phần trọng lượng nước amoniac 0,1% được bổ sung để rửa trong 30 phút. 174,2 phần trọng lượng nước đã loại khí được bổ sung và tiến hành rửa ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 35°C đến 45°C trong 30 phút hai lần. Sau khi

toluen và nước với hàm lượng vết được loại bỏ dưới điều kiện gia nhiệt và áp suất giảm, tiến hành lọc dưới áp suất giảm bằng thiết bị lọc màng loại PTFE 1,2 μm để thu được 205,0 phần trọng lượng chế phẩm polythiol mà chủ yếu bao gồm 4-mercaptometyl-1,8-dimercapto-3,6-dithiaoctan. Các tính chất vật lý của chế phẩm polythiol thu được được thể hiện ở Bảng-1.

Các kết quả phân tích cơ bản và phân tích NMR của 4-mercaptometyl-1,8-dimercapto-3,6-dithiaoctan được đưa ra.

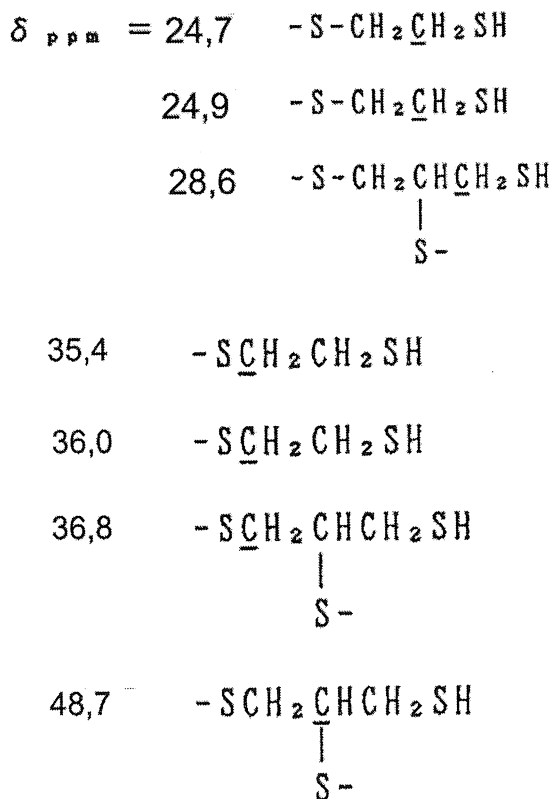
Phân tích cơ bản (đối với $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{S}_5$)

Giá trị phân tích CHS 32,12 6,19 61,69; giá trị tính được 32,27 6,19 61,53 ^1H NMR (CDCl_3)

$\delta_{\text{ppm}} = 1,74$ đến $1,91$ (3H, m, SH)

$2,70$ đến $3,00$ (13H, m, CH)

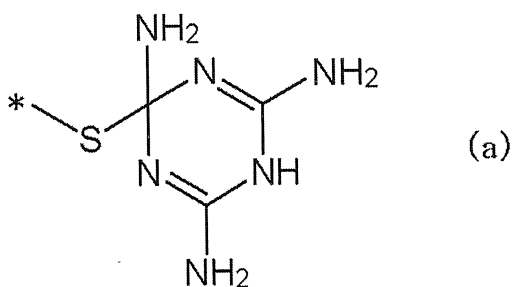
^{13}C NMR (trong CDCl_3)



Tinh chế và xác định cấu trúc

Nhờ phép sắc ký cột silicagel (toluen-metanol, phương pháp phân đoạn) được tiến hành lặp đi lặp lại, hợp chất chứa nitơ (được gọi là B-1) được cất phân đoạn và được tinh chế từ chế phẩm polythiol mà chủ yếu bao gồm 4-mercaptometyl-1,8-dimercapto-3,6-dithiaoctan.

Từ các kết quả của phân tích dụng cụ, đã xác định được rằng hợp chất chứa nitơ (B-1) có cấu trúc trong đó một nhóm mercapto của 4-mercaptometyl-1,8-dimercapto-3,6-dithiaoctan được thế bằng nhóm được thể hiện bởi công thức (a) dưới đây, hơn nữa một nhóm mercapto khác được thế bằng nhóm hydroxyl. Trong công thức (a) dưới đây, * là liên kết nguyên tử.



(1) Phổ khối

FAB-MS: m/z 370 (M^+) (Matrix m-NBA)

(2) IR (Phương pháp ATR phổ biến):

3300 cm^{-1} : NH kéo dài, 2541 cm^{-1} : SH kéo dài, 1606 cm^{-1} : C=N kéo dài, 1520 cm^{-1} : NH thương mại.

(3) ^1H -NMR (DMSO- d_6):

δ ppm 2,3-2,9 (11H (-CH₂-, SH)), 3,1-3,45 (3H (-CH-, CH₂OH)), 6,6-6,8 (6H (NH₂)).

(4) ^{13}C -NMR (DMSO- d_6):

δ ppm 24-40 (CH₂), 46-48 (CH), 70,3 (C-OH (C liền kề O)), 166,5, 178,1 (-C-N- (khung melamin)).

Tỷ lệ của diện tích đỉnh của hợp chất chứa nitơ (B-1) với 4-mercaptometyl-1,8-dimercapto-3,6-dithiaoctan (được gọi là hợp chất polythiol (A-1)) được xác định theo cách sau.

1. Các điều kiện đo của phép sắc ký lỏng hiệu năng cao

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

Pha dịch chuyển: axetonitril/0,01 mol-dung dịch kali dihydro phosphat trong nước=60/40 (thể tích/thể tích)

Nhiệt độ cột: 40°C

Lưu lượng: 1,0ml/phút

Bộ dò: bộ dò UV, bước sóng 230nm

Điều chế dung dịch đo: 160mg mẫu được hoà tan và được trộn trong 10ml axetonitril.

Thể tích bơm: 2μL

2. Tỷ lệ của diện tích đỉnh của hợp chất chứa nitơ (B-1)

Trong chế phẩm polythiol được tạo ra ở ví dụ A-1, tỷ lệ của diện tích đỉnh của hợp chất chứa nitơ (B-1) với hợp chất polythiol (A-1) được tính bằng cách sử dụng biểu thức sau.

Biểu thức: $\{[\text{diện tích đỉnh của hợp chất chứa nitơ (B-1)}]/[\text{diện tích đỉnh của hợp chất polythiol (A-1)}]\} \times 100$

Các kết quả tính được sử dụng biểu thức nêu trên là 0,21.

Hơn nữa, các thời gian duy trì của hợp chất polythiol (A-1) và hợp chất chứa nitơ (B-1) là như sau. Đồ thị của phép sắc ký lỏng hiệu năng cao được thể hiện trên Fig. 1.

Hợp chất polythiol (A-1): từ 12,0 phút đến 13,5 phút.

Hợp chất chứa nitơ (B-1): Từ 4,3 phút đến 5,6 phút.

Sản xuất thấu kính nhựa

52 phần trọng lượng m-xylylen diisoxyanat, 0,015 phần trọng lượng dibutyl thiếc diclorua làm chất xúc tác hoá rắn, 0,10 phần trọng lượng ZELEC UN (tên thương mại, sản phẩm được sản xuất bởi Stepan Company; este của axit phosphoric), 0,05 phần trọng lượng Viosorb 583 (tên thương mại, được sản xuất bởi CHEMICAL CO., LTD.; chất hấp thụ tia cực tím) được trộn và được hoà tan

tại nhiệt độ 20°C. 48 phần trọng lượng chế phẩm polythiol thu được mà chủ yếu bao gồm hợp chất polythiol (A-1) được nạp và được trộn để thiết lập chất lỏng đồng nhất hỗn hợp. Sau khi chất lỏng đồng nhất này được khử khí tại 600 Pa trong 1 giờ, chất lỏng đồng nhất này được đưa vào trong khuôn đúc làm từ khuôn thủy tinh và dải sau khi lọc sử dụng thiết bị lọc Teflon (nhãn hiệu đã được đăng ký) 1µm. Khuôn đúc được đưa vào trong lò, thường được gia nhiệt đến nhiệt độ nằm trong khoảng từ 10°C đến 120°C, và được trùng hợp trong 20 giờ. Sau khi kết thúc quá trình trùng hợp, khuôn đúc được lấy ra khỏi lò để thu được nhựa bằng cách tách khỏi khuôn đúc. Nhựa thu được tiếp tục được ủ tại nhiệt độ 120°C trong 3 giờ. Các tính chất vật lý của thấu kính nhựa thu được được thể hiện ở Bảng-1.

Các ví dụ từ A-2 đến A-10

Chế phẩm polythiol mà chủ yếu bao gồm hợp chất polythiol (A-1) theo cách giống như ở ví dụ A-1 ngoại trừ việc thiết lập các điều kiện sản xuất nêu ở Bảng-1 được tạo ra và thấu kính nhựa được sản xuất. Các kết quả được thể hiện ở Bảng-1.

Ví dụ B-1

Tổng hợp chế phẩm polythiol mà chủ yếu bao gồm

4-mercaptomethyl-1,8-dimercapto-3,6-dithiaoctan

124,6 phần trọng lượng 2-mercaptoetanol và 18,3 phần trọng lượng nước đã loại khí (nồng độ của oxy hòa tan bằng 2ppm) được nạp vào thùng phản ứng. Sau đó 101,5 phần trọng lượng của dung dịch nước natri hydroxit 32% trọng lượng được bổ sung nhỏ giọt và được nạp ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 12°C đến 35°C sau 40 phút, 73,6 phần trọng lượng epichlorhydrin được bổ sung nhỏ giọt và được nạp ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 28°C đến 36°C sau 4,5 giờ, và tiến hành khuấy liên tục trong 40 phút. Từ dữ liệu NMR, sản lượng của 1, 3-bis(2-hydroxyethylthio)-2-propanol được xác định. Tiếp theo, nạp 183,7 phần trọng lượng thioure có độ tinh khiết 99,90%, 108,6 phần trọng lượng khí axit

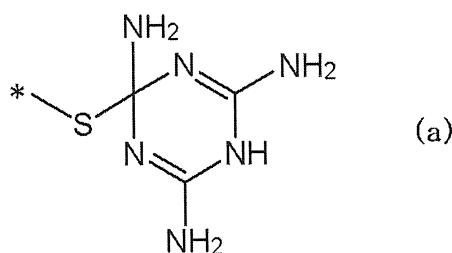
clohydric có độ tinh khiết 90,7% được thổi và được khuấy tại nhiệt độ 110°C trong 3 giờ dưới điều kiện hồi lưu để chuyển hoá thành muối thiuroni. Sau khi làm nguội đến 45°C, 320,5 phần trọng lượng toluen được bổ sung và được làm nguội đến 31°C, 216,7 phần trọng lượng dung dịch nước amoniac 25% trọng lượng được nạp tại nhiệt độ nằm trong khoảng từ 31°C đến 40°C sau 29 phút và được ủ ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 54°C đến 63°C trong 3 giờ, và thu được dung dịch toluen của chế phẩm polythiol mà chủ yếu bao gồm 4-mercaptometyl-1,8-dimercapto-3,6-dithiaoctan. 162,9 phần trọng lượng axit clohydric 35,5% được bổ sung vào dung dịch toluen và tiến hành rửa bằng axit tại nhiệt độ nằm trong khoảng từ 34°C đến 43°C trong 1 giờ. 174,2 phần trọng lượng nước đã loại khí (nồng độ của oxy hòa tan bằng 2ppm) được bổ sung và tiến hành rửa tại nhiệt độ nằm trong khoảng từ 35°C đến 45°C trong 30 phút hai lần. 162,8 phần trọng lượng nước amoniac 0,1% được bổ sung để rửa trong 30 phút. 174,2 phần trọng lượng nước đã loại khí (nồng độ của oxy hòa tan bằng 2ppm) được bổ sung và tiến hành rửa tại nhiệt độ nằm trong khoảng từ 34°C đến 43°C trong 30 phút hai lần. Sau khi toluen và nước với hàm lượng vết được loại bỏ dưới điều kiện gia nhiệt và áp suất giảm, tiến hành lọc dưới áp suất giảm bằng thiết bị lọc màng loại PTFE 1,2µm để thu được 205,0 phần trọng lượng chế phẩm polythiol mà chủ yếu bao gồm 4-mercaptometyl-1,8-dimercapto-3,6-dithiaoctan (hợp chất polythiol (A-1)). Các tính chất vật lý của chế phẩm polythiol thu được được thể hiện ở Bảng-1.

Việc xác định 4-mercaptometyl-1,8-dimercapto-3,6-dithiaoctan được tiến hành theo cách giống như ở ví dụ A-1 và thu được các kết quả tương tự.

Tinh chế và xác định cấu trúc

Nhờ phép sắc ký cột silicagel (toluen-metanol, phương pháp phân đoạn) được tiến hành lặp đi lặp lại, hợp chất chứa nito (B-1) được cất phân đoạn và được tinh chế từ chế phẩm polythiol mà chủ yếu bao gồm hợp chất polythiol (A-1).

Từ các kết quả phân tích dụng cụ, đã xác định được rằng hợp chất chứa nito (B-1) có cấu trúc trong đó một nhóm mercapto của 4-mercaptometyl-1,8-dimercapto-3,6-dithiaoctan được thế bằng nhóm được thể hiện bởi công thức (a) dưới đây, hơn nữa một nhóm mercapto khác được thế bằng nhóm hydroxyl. Trong công thức (a) dưới đây, * thể hiện liên kết nguyên tử.



(1) Phổ khối

FAB-MS: m/z 370 (M^+) (Matrix m-NBA)

(2) IR (Phương pháp ATR phổ biến):

3300 cm^{-1} : NH kéo dài, 2541 cm^{-1} : SH kéo dài, 1606 cm^{-1} : C=N kéo dài, 1520 cm^{-1} : NH thương mại.

(3) ^1H -NMR (DMSO- d_6):

δ ppm 2,3-2,9 (11H (-CH₂-, SH)), 3,1-3,45 (3H (-CH-, CH₂OH)), 6,6-6,8 (6H (NH₂)).

(4) ^{13}C -NMR (DMSO- d_6):

δ ppm 24-40 (CH₂), 46-48 (CH), 70,3 (C-OH (C gần với O)), 166,5, 178,1 (-C-N- (khung melamin)).

Tỷ lệ của diện tích đỉnh của hợp chất chứa nito (B-1) với 4-mercaptometyl-1,8-dimercapto-3,6-dithiaoctan (được gọi là hợp chất polythiol (A-1)) được xác định bằng cách tiến hành theo cách giống như ở ví dụ A-1.

Sản xuất thấu kính nhựa

52 phần trọng lượng m-xylylen diisoxyanat, 0,015 phần trọng lượng dibutyl thiếc diclorua làm chất xúc tác hoá rắn, 0,10 phần trọng lượng ZELEC UN (tên thương mại, sản phẩm được sản xuất bởi Stepan Company; este của axit

phosphoric), 0,05 phần trọng lượng Viosorb 583 (tên thương mại, được sản xuất bởi KYODO CHEMICAL CO., LTD.; chất hấp thụ tia cực tím) được trộn và được hoà tan tại nhiệt độ 20°C. 48 phần trọng lượng chế phẩm polythiol mà chủ yếu bao gồm hợp chất polythiol thu được (A-1) được nạp và được trộn để thiết lập chất lỏng đồng nhất hỗn hợp. Sau khi chất lỏng đồng nhất này được khử khí tại 600 Pa trong 1 giờ, chất lỏng đồng nhất này được đưa vào trong khuôn đúc làm từ khuôn thuỷ tinh và dải sau khi lọc sử dụng thiết bị lọc Teflon (nhãn hiệu đã được đăng ký) 1µm. Khuôn đúc được đưa vào trong lò, thường được gia nhiệt đến nhiệt độ nằm trong khoảng từ 10°C đến 120°C, và được trùng hợp trong 20 giờ. Sau khi kết thúc quá trình trùng hợp, khuôn đúc được lấy ra khỏi lò để thu được nhựa bằng cách tách khỏi khuôn đúc. Nhựa thu được tiếp tục được ủ tại nhiệt độ 120°C trong 3 giờ. Các tính chất vật lý của thấu kính thu được được thể hiện ở Bảng-1.

Các ví dụ từ B-2 đến B-10

Chế phẩm polythiol mà chủ yếu bao gồm hợp chất polythiol (A-1) được sản xuất theo cách giống như ở ví dụ B-1 ngoại trừ việc thiết lập các điều kiện sản xuất nêu ở Bảng-1 và thấu kính nhựa được sản xuất. Các kết quả được thể hiện ở Bảng-1.

Bảng-1

	Điều kiện I	Điều kiện II		Điều kiện III		Giá trị phân tích monome								Đánh giá về nhựa		
		Nhiệt độ nạp	Thời gian nạp	Nồng độ axit	Nhiệt độ rửa bằng axit	Màu sắc	Trọng lượng riêng	Độ axit	Nước	Độ nhớt	Chỉ số khúc xạ	NH ₄	Tỷ lệ diện tích đỉnh của hợp chất chứa nitơ	Màu sắc	Mức độ suy giảm độ trong suốt	Vân
	°C	°C	phút	%	°C			ppm	ppm	mPa.s		ppm		YI	%	
Ví dụ A-1	29-36	31-41	44	35,5	35-43	10	1,257	10	70	32	1,6310	0,02	0,21	4,2	15	○
Ví dụ 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	○
Ví dụ A-3	29-39	31-41	42	35,5	34-43	10	1,256	12	50	34	1,6308	0,02	0,18	4,3	18	○
Ví dụ 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	○
Ví dụ A-5	29-38	31-40	57	35,5	35-44	10	1,256	12	120	33	1,6308	0,05	0,26	4,0	17	○
Ví dụ A-6	29-32	31-42	53	35,5	34-43	10	1,255	13	80	33	1,6310	0,06	0,19	4,0	18	○
Ví dụ A-7	29-41	31-42	37	35,5	35-44	10	1,256	12	110	33	1,6309	0,04	0,24	3,9	17	○
Ví dụ A-8	29-37	31-41	55	35,5	34-44	10	1,257	7	20	33	1,6312	0,02	0,17	4,2	17	○

Vĩ độ 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	○
Vĩ độ 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	○

Bảng-1 (tiếp theo)

	Điều kiện I		Điều kiện II		Điều kiện III	Giá trị phân tích monome								Đánh giá về nhựa		
	Nhiệt độ bổ sung nhỏ giọt °C	Nhiệt độ nạp °C	Thời gian nạp phút	Nồng độ axit %	Nhiệt độ rửa bằng axit °C	Màu sắc	Trọng lượng riêng	Độ axit ppm	Nước ppm	Độ nhớt mPa.s	Chỉ số khúc xạ	NH ₄ ppm	Tỷ lệ diện tích đỉnh của hợp chất chứa nitơ	Màu sắc	Mức độ suy giảm độ trong suốt %	Vân
Ví dụ 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	○
Ví dụ 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	○
Ví dụ 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	○
Ví dụ 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	○
Ví dụ 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	○
Ví dụ 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	○
Ví dụ B-7	25-36	31-40	33	35,5	35-42	10	1,256	15	50	33	1,6309	0,04	0,29	4,2	18	○
Ví dụ B-8	29-38	31-39	32	35,5	35-42	10	1,256	17	60	33	1,6309	0,04	0,26	4,3	18	○

Ví dụ B-9	29-40	31-39	21	30	35-42	10	1,256	16	20	33	1,6312	0,02	0,30	4,3	18	○
Ví dụ B-10	29-39	31-38	38	30	35-43	10	1,256	16	20	33	1,6313	0,01	0,28	4,3	19	○

Điều kiện I: Các điều kiện của phản ứng giữa 2-mercaptoetanol với epiclohydrin.

Điều kiện II: Các điều kiện nạp dung dịch nước amoniac trong phản ứng thủy phân.

Điều kiện III: Các điều kiện rửa bằng axit clohydric.

Tỷ lệ diện tích đỉnh của hợp chất chứa nito:

Biểu thức $\{[\text{diện tích đỉnh của hợp chất chứa nito (B-1)}]/[\text{diện tích đỉnh của hợp chất polythiol (A-1)}]\} \times 100$

Các ví dụ từ I-1 đến I-4, ví dụ so sánh I-1

Điều chế chế phẩm thiol được bổ sung lượng định trước hợp chất chứa nito (B-1)

Lượng định trước hợp chất chứa nito (B-1) được cắt phân đoạn từ trước được bổ sung vào chế phẩm polythiol mà chủ yếu bao gồm hợp chất polythiol (A-1), tỷ lệ của diện tích đỉnh của hợp chất chứa nito (B-1) với hợp chất polythiol (A-1) được phân tích bằng phép sắc ký lỏng hiệu năng cao tuân theo các điều kiện nêu trên. Các kết quả được thể hiện ở Bảng-2.

Đo độ nhớt của chế phẩm polyme hoá được

Thời gian sản xuất chế phẩm polyme hoá được được thiết lập đến 0 giờ và độ nhớt sau 7 giờ được đánh giá như chỉ số.

52 phần trọng lượng m-xylylen diisoxyanat, 0,015 phần trọng lượng dibutyl thiếc diclorua làm chất xúc tác hoá rắn, 0,10 phần trọng lượng ZELEC UN (tên thương mại, sản phẩm được sản xuất bởi Stepan Company; este của axit phosphoric), 0,05 phần trọng lượng Viosorb 583 (tên thương mại, được sản xuất bởi KYODO CHEMICAL CO., LTD.; chất hấp thụ tia cực tím) được trộn và được hoà tan tại nhiệt độ 20°C. 48 phần trọng lượng chế phẩm polythiol mà chủ yếu bao gồm hợp chất polythiol thu được (A-1) được nạp và được trộn để thiết lập chất lỏng đồng nhất hỗn hợp. Thời gian sản xuất dung dịch đồng nhất hỗn hợp được thiết lập đến 0 giờ và độ nhớt sau 7 giờ được đánh giá bằng nhớt kế loại Brookfield. Các kết quả được thể hiện ở Bảng-2.

Sản xuất thấu kính nhựa

52 phần trọng lượng m-xylylen diisoxyanat, 0,015 phần trọng lượng dibutyl thiếc diclorua làm chất xúc tác hoá rắn, 0,10 phần trọng lượng ZELEC UN (tên thương mại, sản phẩm được sản xuất bởi Stepan Company; este của axit phosphoric), 0,05 phần trọng lượng Viosorb 583 (tên thương mại, được sản xuất bởi KYODO CHEMICAL CO., LTD.; chất hấp thụ tia cực tím) được trộn và được hoà tan tại nhiệt độ 20°C. 48 phần trọng lượng chế phẩm polythiol mà chủ yếu bao gồm hợp chất

polythiol thu được (A-1) được nạp và được trộn để thiết lập chất lỏng đồng nhất hỗn hợp. Sau đó, chất lỏng đồng nhất này được loại khí tại 600 Pa trong 1 giờ, chất lỏng đồng nhất này được đưa vào trong khuôn đúc làm từ khuôn thuỷ tinh và dải sau khi lọc sử dụng thiết bị lọc Teflon (nhãn hiệu đã được đăng ký) 1µm. Khuôn đúc được đưa vào trong lò, thường được gia nhiệt đến nhiệt độ nằm trong khoảng từ 10°C đến 120°C, và được trùng hợp trong 20 giờ. Sau khi kết thúc quá trình trùng hợp, khuôn đúc được lấy ra khỏi lò để thu được nhựa bằng cách tách khỏi khuôn đúc. Nhựa thu được tiếp tục được ủ ở nhiệt độ 120°C trong 3 giờ. Các tính chất vật lý của thấu kính nhựa thu được được thể hiện ở Bảng-2.

Bảng-2

		Tỷ lệ diện tích đỉnh của hợp chất chứa nito (B-1)	Độ nhớt sau 7 giờ (mPa·s)	Đánh giá về nhựa		
				Màu sắc	Mức độ suy giảm độ trong suốt	Vân
				YI	%	
Ví dụ	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	○
Ví dụ so sánh	I-1	3,2	1000<	4,3	25	x

Tỷ lệ của diện tích đỉnh của hợp chất chứa nito

Biểu thức: $\{[\text{diện tích đỉnh của hợp chất chứa nito (B-1)}]/[\text{diện tích đỉnh của hợp chất polythiol (A-1)}]\} \times 100$

Từ các kết quả nêu trên, trong trường hợp tỷ lệ của diện tích đỉnh của hợp chất chứa nito (B-1) với hợp chất polythiol (A-1) nhỏ hơn hoặc bằng 3,0 như các ví dụ từ I-1 đến I-4, màu sắc và mức độ suy giảm độ trong suốt là tuyệt vời và vân cũng không xuất hiện. Hơn nữa, độ nhớt của chế phẩm polyme hoá được sau 7 giờ là thấp và các tính chất xử lý là tuyệt vời.

Mặt khác, trong trường hợp tỷ lệ của diện tích đỉnh của hợp chất chứa nito (B-1) là quá 3,0 như ví dụ so sánh I-1, do độ nhớt của chế phẩm polyme hoá được sau 7 giờ quá 1000 mPa·s, rõ ràng là tính sản xuất ổn định của thấu kính nhựa cũng bị

ảnh hưởng.

Ví dụ C-1

Tổng hợp chế phẩm polythiol mà chủ yếu bao gồm
bis(mercaptometyl)-3,6,9-trithia-1,11-undecandithiol

51,2 phần trọng lượng 2-mercaptoetanol, 26,5 phần trọng lượng nước đã loại khí (nồng độ của oxy hòa tan bằng 2ppm), và 0,16 phần trọng lượng dung dịch nước natri hydroxit 49% trọng lượng được nạp vào thùng phản ứng. 61,99 phần trọng lượng epichlorhydrin được bổ sung nhỏ giọt và được nạp ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 9°C đến 11°C sau 6,5 giờ, và tiến hành khuấy liên tục trong 60 phút. Từ dữ liệu NMR, năng suất của 1-clo-3-(2-hydroxyetylthio)-2-propanol được xác định.

Tiếp theo, 150,0 phần trọng lượng dung dịch natri sulfua trong nước 17,3% được bổ sung nhỏ giọt và được nạp ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 7°C đến 37°C sau 5,5 giờ và được khuấy trong 120 phút. Từ dữ liệu NMR, năng suất của hợp chất tetraol có công thức (4) được xác định. Sau đó, 279,0 phần trọng lượng axit clohydric 35,5% được nạp, và sau đó 125,8 phần trọng lượng thioure có độ tinh khiết 99,90% được nạp và được khuấy tại 110°C trong 3 giờ dưới điều kiện hồi lưu để chuyển hoá thành muối thiuroni. Sau khi làm nguội đến 45°C, 214,0 phần trọng lượng toluen được bổ sung và được làm nguội đến 26°C, 206,2 phần trọng lượng dung dịch nước amoniac 25% trọng lượng được nạp tại nhiệt độ nằm trong khoảng từ 26°C đến 50°C sau 30 phút và được khuấy tại nhiệt độ nằm trong khoảng từ 50°C đến 65°C trong 1 giờ, và thu được dung dịch toluen của chế phẩm polythiol mà chủ yếu bao gồm 4,8-dimercaptometyl-1,11-dimercapto-3,6,9-trithiaundecan, 4,7-dimercaptometyl-1,11-dimercapto-3,6,9-trithiaundecan và 5,7-dimercaptometyl-1,11-dimercapto-3,6,9-trithiaundecan. Dung dịch toluen này được bổ sung vào 59,4 phần trọng lượng axit clohydric 36% và tiến hành rửa bằng axit ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 34°C đến 39°C trong 30 phút hai lần. 118,7 phần trọng lượng nước đã loại khí (nồng độ của oxy hòa tan bằng 2ppm) được bổ sung và tiến hành rửa ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 35°C đến 45°C trong 30 phút năm lần.

Sau khi toluen và nước với hàm lượng vết được loại bỏ dưới điều kiện gia nhiệt và áp suất giảm, tiến hành lọc dưới áp suất giảm bằng thiết bị lọc màng loại PTFE 1,2 μ m để thu được 115,9 phần trọng lượng chế phẩm polythiol mà chủ yếu bao gồm 4,8-dimercaptometyl-1,11-dimercapto-3,6,9-trithiaundecan (dưới đây gọi là hợp chất A), 4,7-dimercaptometyl-1,11-dimercapto-3,6,9-trithiaundecan (dưới đây gọi là hợp chất B), và 5,7-dimercaptometyl-1,11-dimercapto-3,6,9-trithiaundecan (dưới đây gọi là hợp chất C) (hỗn hợp chất đồng phân của hợp chất A/B/C=85/5/10 (tỷ số mol)). Các tính chất vật lý của chế phẩm polythiol thu được được thể hiện ở Bảng-3.

Polythiol làm từ các isome được tách riêng rẽ và được xác định bằng phép sắc ký đảo pha. Đầu tiên, các kết quả của sự phân tích cơ bản, IR, MS và NMR của hợp chất được đưa ra.

Phân tích nguyên tố

	Giá trị đo được (%)	Giá trị tính được (%)
C	32,7	32,8
H	6,2	6,1
S	61,1	61,2

<IR $\nu_{\max}$ (KBr) cm^{-1} > 2543 (SH)

<MS> $m/z=366$ (M^+)

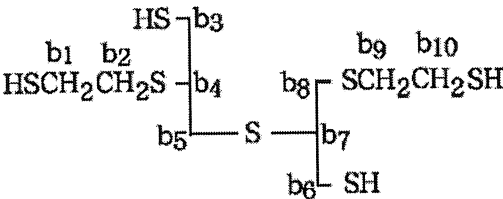
< ^{13}C – NMR CDCl_3 >

	δ p p m
$ \begin{array}{c} \text{HS} \text{---} \text{a}_3 \quad \text{a}_3 \text{---} \text{SH} \\ \text{a}_1 \text{ a}_2 \quad \text{a}_2 \text{ a}_1 \\ \text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{S} \text{---} \text{a}_4 \quad \text{a}_4 \text{---} \text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SH} \\ \text{a}_5 \text{---} \text{S} \text{---} \text{a}_5 \end{array} $	$ \begin{array}{l} \text{a}_1 = 24,9 \\ \text{a}_2 = 35,1 \\ \text{a}_3 = 28,5 \\ \text{a}_4 = 48,7 \\ \text{a}_5 = 35,9 \end{array} $

Tiếp theo, các kết quả NMR của hợp chất C được đưa ra. Các kết quả của phân tích cơ bản, IR và MS là giống như hợp chất A.

< ^{13}C - NMR CDCl_3 >		δ p p m
$ \begin{array}{c} \text{c}_1 \quad \text{c}_2 \\ \text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{S} - \text{c}_3 \\ \\ \text{c}_4 - \text{S} - \text{c}_4 \\ \quad \\ \text{HS} - \text{c}_5 \quad \text{c}_5 - \text{SH} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{c}_2 \quad \text{c}_1 \\ \text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SH} \\ \\ \text{c}_3 - \text{S} - \text{c}_4 \\ \quad \\ \text{c}_5 - \text{SH} \quad \text{HS} \end{array} $	$ \begin{array}{l} \text{c}_1 = 24,7 \\ \text{c}_2 = 35,5 \\ \text{c}_3 = 36,8 \\ \text{c}_4 = 49,4 \\ \text{c}_5 = 28,6 \end{array} $

Cuối cùng, các kết quả NMR của hợp chất B được đưa ra. Các kết quả của sự phân tích cơ bản, IR và MS là giống như hợp chất A.

< ^{13}C - NMR CDCl_3 >		δ p p m
		$\begin{array}{l} \text{b}_1 = 24,9 \\ \text{b}_2 = 35,1 \\ \text{b}_3 = 28,5 \\ \text{b}_4 = 48,7 \\ \text{b}_5 = 35,9 \\ \text{b}_6 = 28,6 \\ \text{b}_7 = 49,4 \\ \text{b}_8 = 36,8 \\ \text{b}_9 = 35,5 \\ \text{b}_{10} = 24,7 \end{array}$

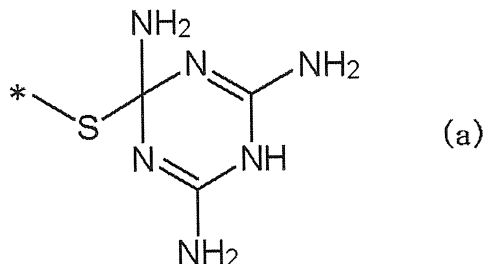
Sự cắt phân đoạn và xác định cấu trúc

Hợp chất chứa nitơ (được gọi là B-2) chứa trong chế phẩm polythiol được cắt phân đoạn khỏi chế phẩm polythiol mà chủ yếu bao gồm hợp chất polythiol (được gọi là A-2) làm từ 5,7-dimercaptometyl-1,11-dimercapto-3,6,9-trithiaundecan, 4,7-dimercaptometyl-1,11-dimercapto-3,6,9-trithiaundecan, và 4,8-dimercaptometyl-1,11-dimercapto-3,6,9-trithiaundecan bằng cách tiến hành phép sắc ký lỏng hiệu năng cao.

Từ các kết quả của sự phân tích dụng cụ, đã chứng minh rằng hợp chất chứa nitơ (B-2) có cấu trúc trong đó một nhóm mercapto của hợp chất polythiol (A-2) chứa 5,7-dimercaptometyl-1,11-dimercapto-3,6,9-trithiaundecan, 4,7-dimercaptometyl-1,11-dimercapto-3,6,9-trithiaundecan, và 4,8-dimercaptometyl-1,11-dimercapto-3,6,9-trithiaundecan được thế bằng nhóm

được thể hiện bởi công thức (a) dưới đây, hơn nữa, một nhóm mercapto khác được thế bằng nhóm hydroxyl. Trong công thức (a) dưới đây, * là liên kết nguyên tử.

Các kết quả phân tích của hợp chất chứa nito (B-2) chứa trong chế phẩm polythiol được đưa ra.



(1) Phổ khối

FAB-MS: m/z 476 (M^+) (Matrix m-NBA)

(2) IR (Phương pháp ATR phổ biến):

3329, 3198 cm^{-1} : NH kéo dài, 2539 cm^{-1} : SH kéo dài, 1606 cm^{-1} : C=N kéo dài, 1525 cm^{-1} : NH thương mại.

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

δ ppm 1,6-1,8 (4H (SH)), 2,5-3,5 (33H (-CH₂-, -CH-)), 3,8-3,9 (3H (-CHOH, CH₂OH)).

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

δ ppm 25-39 (CH₂), 48-50 (CH), 61 (CH₂-OH (C liền kề O)), 69-70 (CH-OH (C liền kề O)), 166, 180 (-C-N- (C của khung triazin)).

Tỷ lệ của diện tích đỉnh của hợp chất chứa nito (B-2) với hợp chất polythiol (A-2) được xác định theo cách sau.

1. Các điều kiện đo của phép sắc ký lỏng hiệu năng cao

Cột: YMC-Pack ODS-A A-312 (S5 Φ 6mm $\times$ 150mm)

Pha dịch chuyển: axetonitril/0,01 mol-dung dịch kali dihydro phosphat trong nước=60/40 (thể tích/thể tích)

Nhiệt độ cột: 40°C

Lưu lượng: 1,0ml/phút

Bộ dò: bộ dò UV, bước sóng 230nm

Điều chế dung dịch đo: 160mg mẫu được hoà tan và được trộn trong 10ml axetonitril.

Thể tích bơm: 2 μ L

2. Tỷ lệ diện tích đỉnh của hợp chất chứa nitơ (B-2)

Tỷ lệ chế phẩm của chế phẩm polythiol được tạo ra ở ví dụ C-1 được tính bằng cách sử dụng biểu thức sau.

Biểu thức: $\{[\text{diện tích đỉnh của hợp chất chứa nitơ (B-2)}]/[\text{diện tích đỉnh của hợp chất polythiol (A-2)}]\} \times 100$

Các kết quả tính được sử dụng biểu thức nêu trên là 1,16.

Hơn nữa, các thời gian duy trì của hợp chất polythiol (A-2) và hợp chất chứa nitơ (B-2) là như sau. Đồ thị của phép sắc ký lỏng hiệu năng cao được thể hiện trên Fig. 2.

Hợp chất polythiol (A-2): từ 22,0 phút đến 28,0 phút

Hợp chất chứa nitơ (B-2): từ 6,5 phút đến 8,0 phút

Sản xuất thấu kính nhựa

50,7 phần trọng lượng m-xylylen diisoxyanat, 0,01 phần trọng lượng dibutyl thiếc diclorua làm chất xúc tác hoá rắn, 0,10 phần trọng lượng ZELEC UN (tên thương mại, sản phẩm được sản xuất bởi Stepan Company; este của axit phosphoric), 0,05 phần trọng lượng Viosorb 583 (tên thương mại, được sản xuất bởi KYODO CHEMICAL CO., LTD.; chất hấp thụ tia cực tím) được trộn và được hoà tan ở nhiệt độ 20°C. 49,3 phần trọng lượng chế phẩm polythiol mà chủ yếu bao gồm hợp chất polythiol thu được (A-2) được nạp và được trộn để thiết lập chất lỏng đồng nhất hỗn hợp. Sau khi chất lỏng đồng nhất này được khử khí tại 600 Pa trong 1 giờ, chất lỏng đồng nhất này được đưa vào trong khuôn đúc làm từ khuôn thuỷ tinh và dải sau khi lọc sử dụng thiết bị lọc Teflon (nhãn hiệu đã được đăng ký) 1 μ m. Khuôn đúc được đưa vào trong lò, thường được gia nhiệt đến nhiệt độ nằm trong khoảng từ 10°C đến 120°C, và được trùng hợp trong 20 giờ. Sau khi kết thúc quá trình trùng hợp, khuôn đúc được lấy ra khỏi lò để thu được nhựa bằng cách tách khỏi khuôn đúc. Nhựa thu

được tiếp tục được ủ ở nhiệt độ 130°C trong 4 giờ. Các tính chất vật lý của thấu kính thu được được thể hiện ở Bảng-3.

Các ví dụ từ C-2 đến C-10

Chế phẩm polythiol mà chủ yếu bao gồm hợp chất polythiol (A-2) được sản xuất theo cách giống như ở ví dụ C-1 ngoại trừ việc thiết lập các điều kiện sản xuất nêu ở Bảng-3 và thấu kính nhựa được sản xuất. Các kết quả được thể hiện ở Bảng-3.

Ví dụ D-1

Tổng hợp chế phẩm polythiol mà chủ yếu bao gồm
bis(mercaptometyl)-3,6,9-trithia-1,11-undecandithiol

51,2 phần trọng lượng 2-mercaptoetanol, 26,5 phần trọng lượng nước đã loại khí (nồng độ của oxy hòa tan bằng 2ppm), và 0,16 phần trọng lượng dung dịch natri hydroxit trong nước 49% trọng lượng được nạp vào thùng phản ứng. 61,99 phần trọng lượng epichlorhydrin được bổ sung nhỏ giọt và được nạp ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 9°C đến 13°C sau 6,5 giờ, và tiến thành khuấy liên tục trong 40 phút. Từ dữ liệu NMR, năng suất của 1-clo-3-(2-hydroxyetylthio)-2-propanol được xác định.

Tiếp theo, 150,0 phần trọng lượng dung dịch natri sulfua trong nước 17,3% được bổ sung nhỏ giọt và được nạp ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 5°C đến 42°C sau 4,5 giờ, và tiến thành khuấy liên tục trong 40 phút. Từ dữ liệu NMR, năng suất của hợp chất tetraol có công thức (4) được xác định. Tiếp theo 117,4 phần trọng lượng thioure có độ tinh khiết 99,90% được nạp, 84,3 phần trọng lượng khí axit clohydric có độ tinh khiết 90,7% được thổi và được khuấy ở nhiệt độ 110°C trong 3 giờ dưới điều kiện hồi lưu để chuyển hoá thành muối thiuroni. Sau khi làm nguội đến 45°C, 214,0 phần trọng lượng toluen được bổ sung và được làm nguội đến nhiệt độ 26°C, 158,4 phần trọng lượng dung dịch nước amoniac 25% trọng lượng được nạp tại nhiệt độ nằm trong khoảng từ 26°C đến 46°C sau 25 phút và được ủ ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 54°C đến 62°C trong 1 giờ, và thu được dung dịch toluen của chế phẩm polythiol mà chủ yếu bao gồm hợp chất polythiol (A-2) chứa 5,7-dimercaptometyl-1,11-dimercapto-3,6,9-trithiaundecan,

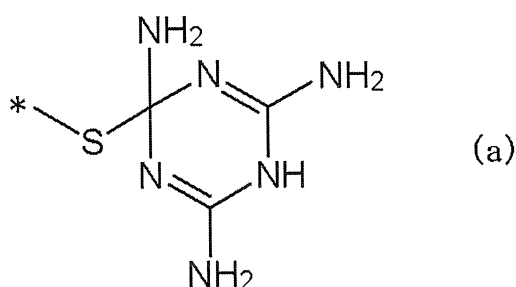
4,7-dimercaptometyl-1,11-dimercapto-3,6,9-trithiaundecan và 4,8-dimercaptometyl-1,11-dimercapto-3,6,9-trithiaundecan. 59,4 phần trọng lượng axit clohydric 36% được bổ sung vào dung dịch toluen và tiến hành rửa bằng axit ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 33°C đến 40°C trong 30 phút hai lần. 118,7 phần trọng lượng nước đã loại khí (nồng độ của oxy hòa tan bằng 2ppm) được bổ sung và tiến hành rửa ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 35°C đến 45°C trong 30 phút năm lần. Sau khi toluen và nước ở hàm lượng vết được loại bỏ dưới điều kiện gia nhiệt và áp suất giảm, tiến hành lọc dưới áp suất giảm bằng thiết bị lọc màng loại PTFE 1,2μm để thu được 115,0 phần trọng lượng chế phẩm polythiol mà chủ yếu bao gồm hợp chất polythiol (A-2). Các tính chất vật lý của chế phẩm polythiol thu được được thể hiện ở Bảng-3. Việc xác định các hợp chất polythiol được tiến hành bằng NMR, và thu được các kết quả giống như ở ví dụ C-1.

Sự cắt phân đoạn và xác định cấu trúc

Hợp chất chứa nitơ (được gọi là B-2) có trong chế phẩm polythiol được cắt phân đoạn khỏi chế phẩm polythiol mà chủ yếu bao gồm hợp chất polythiol (A-2) bằng cách tiến hành phép sắc ký lỏng hiệu năng cao.

Từ các kết quả của sự phân tích dụng cụ, đã chứng minh rằng hợp chất chứa nitơ (B-2) có cấu trúc trong đó một nhóm mercapto của hợp chất polythiol (A-2) được thế bằng nhóm được thể hiện bởi công thức (a) dưới đây, hơn nữa, một nhóm mercapto khác được thế bằng nhóm hydroxyl. Trong công thức (a) dưới đây, * là liên kết nguyên tử.

Các kết quả phân tích của hợp chất chứa nitơ (B-2) chứa trong chế phẩm polythiol được đưa ra.



(1) Phổ khối

FAB-MS: m/z 476 (M^+) (Matrix m-NBA)

(2) IR (Phương pháp ATR phổ biến):

3329, 3198 cm^{-1} : NH kéo dài, 2539 cm^{-1} : SH kéo dài, 1606 cm^{-1} : C=N kéo dài, 1525 cm^{-1} : NH thương mại.

(3) ^1H -NMR (CDCl_3):

δ ppm 1,6-1,8 (4H (SH)), 2,5-3,5 (33H ($-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}-$)), 3,8-3,9 (3H ($-\text{CHOH}$, CH_2OH)).

(4) ^{13}C -NMR (CDCl_3):

δ ppm 25-39 (CH_2), 48-50 (CH), 61 ($\text{CH}_2\text{-OH}$ (C liền kề O)), 69-70 (CH-OH (C liền kề O)), 166, 180 ($-\text{C-N-}$ (C của khung triazin)).

Tỷ lệ của diện tích đỉnh của hợp chất chứa nitơ (B-2) với hợp chất polythiol (A-2) được xác định bằng cách tiến hành theo cách giống như ở ví dụ C-1.

Sản xuất thấu kính nhựa

50,7 phần trọng lượng m-xylylen diisoxyanat, 0,01 phần trọng lượng dibutyl thiếc diclorua làm chất xúc tác hoá rắn, 0,10 phần trọng lượng ZELEC UN (tên thương mại, sản phẩm được sản xuất bởi Stepan Company; este của axit phosphoric), 0,05 phần trọng lượng Viosorb 583 (tên thương mại, được sản xuất bởi KYODO CHEMICAL CO., LTD.; chất hấp thụ tia cực tím) được trộn và được hoà tan ở nhiệt độ 20°C. 49,3 phần trọng lượng chế phẩm polythiol mà chủ yếu bao gồm hợp chất polythiol thu được (A-2) được nạp và được trộn để thiết lập chất lỏng đồng nhất hỗn hợp. Sau khi chất lỏng đồng nhất này được khử khí tại 600 Pa trong 1 giờ, chất lỏng đồng nhất này được đưa vào trong khuôn đúc làm từ khuôn thuỷ tinh và dải sau khi lọc sử dụng thiết bị lọc Teflon (nhãn hiệu đã được đăng ký) 1 μm . Khuôn đúc được đưa vào trong lò, thường được gia nhiệt đến nhiệt độ nằm trong khoảng từ 10°C đến 120°C, và được trùng hợp trong 20 giờ. Sau khi kết thúc quá trình trùng hợp, khuôn đúc được lấy ra khỏi lò để thu được nhựa bằng cách tách khỏi khuôn đúc. Nhựa thu được tiếp tục được ủ ở nhiệt độ 130°C trong 4 giờ. Các tính chất vật lý của thấu kính

thu được được thể hiện ở Bảng-3.

Các ví dụ từ D-2 đến D-10

Chế phẩm polythiol mà chủ yếu bao gồm hợp chất polythiol (A-2) được sản xuất theo cách giống như ở ví dụ D-1 ngoại trừ việc thiết lập các điều kiện sản xuất nêu ở Bảng-3 và thấu kính nhựa được sản xuất. Các kết quả được thể hiện ở Bảng-3.

Bảng-3

	Điều kiện I	Điều kiện II		Điều kiện III		Giá trị phân tích của monome								Đánh giá về nhựa		
		Nhiệt độ nạp °C	Thời gian nạp phút	Nồng độ axit ở bước rửa %	Nhiệt độ rửa bằng axit °C	Màu sắc	Trọng lượng riêng	Độ axit ppm	Nước ppm	Độ nhớt mPa.s	Chi số khúc xạ	NH ₄	Tỷ lệ diện tích đỉnh của hợp chất chứa nitơ	Màu sắc	Mức độ suy giảm độ trong suốt %	Vân
Ví dụ 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	O
Ví dụ 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	O
Ví dụ 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	O
Ví dụ 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	O
Ví dụ 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	O
Ví dụ 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	O
Ví dụ 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	O
Ví dụ 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	O
Ví dụ 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	O
Ví dụ 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	O

Bảng-3 (tiếp)

		Giá trị phân tích của monome											Đánh giá về nhựa		
Điều kiện I	Điều kiện II		Điều kiện III		Màu sắc	Trọng lượng riêng	Độ axit	Nước	Độ nhớt	Chỉ số khúc xạ	NH ₄	Tỷ lệ diện tích đỉnh của hợp chất chứa nitơ	Màu sắc	mức độ suy giảm độ trong suốt	Ván
Nhiệt độ diol hóa °C	Nhiệt độ nạp °C	Thời gian nạp	Nồng độ axit ở bước rửa %	Nhiệt độ rửa bằng axit °C			ppm	ppm	mPa.s		ppm		YI	%	
Ví dụ D-1	9-13	26-46	25	36	33-40	10	1,290	12	20	206	1,6474	0,02	4,0	18	O
Ví dụ D-2	9-15	26-47	25	36	31-37	10	1,290	11	20	206	1,6474	0,03	4,0	18	O
Ví dụ D-3	9-13	26-47	25	36	31-37	10	1,290	14	40	208	1,6474	0,02	4,2	18	O
Ví dụ D-4	8-13	26-47	25	36	32-37	10	1,290	14	30	208	1,6474	0,04	4,2	17	O
Ví dụ D-5	9-14	26-47	25	36	32-37	10	1,290	12	40	208	1,6474	0,02	4,0	17	O
Ví dụ D-6	9-12	26-48	25	36	31-37	10	1,290	19	60	213	1,6474	0,03	4,2	18	O
Ví dụ D-7	9-14	26-49	25	36	31-37	10	1,290	19	40	215	1,6474	0,03	4,2	18	O
Ví dụ D-8	9-13	26-47	25	36	33-37	10	1,290	17	50	213	1,6473	0,02	4,1	19	O
Ví dụ D-9	5-15	26-47	25	30	32-36	10	1,290	14	60	208	1,6472	0,02	4,1	19	O
Ví dụ D-10	9-13	26-48	25	30	32-39	10	1,290	14	20	208	1,6471	0,02	4,2	20	O

Điều kiện I: Các điều kiện của phản ứng giữa 2-mercaptoetanol với epichlorhydrin.

Điều kiện II: Các điều kiện nạp dung dịch nước amoniác trong phản ứng thủy phân.

Điều kiện III: Các điều kiện rửa bằng axit clohydric.

Tỷ lệ diện tích đỉnh của hợp chất chứa nitơ: Biểu thức $\{[\text{diện tích đỉnh của hợp chất chứa nitơ (B-2)}]/[\text{diện tích đỉnh của hợp chất polythiol (A-2)}]\} \times 100$

Các ví dụ từ II-1 đến II-3, ví dụ so sánh II-1

Điều chế chế phẩm thiol được bổ sung lượng định trước hợp chất chứa nitơ (B-2)

Lượng định trước của hợp chất chứa nitơ (B-2) được cắt phân đoạn từ trước được bổ sung vào chế phẩm polythiol mà chủ yếu bao gồm hợp chất polythiol (A-2), tỷ lệ của diện tích đỉnh của hợp chất chứa nitơ (B-2) được phân tích bằng phép sắc ký lỏng hiệu năng cao tuân theo các điều kiện nêu trên. Các kết quả được thể hiện ở Bảng-4.

Đo độ nhớt của chế phẩm polyme hoá được

Thời gian sản xuất chế phẩm polyme hoá được được thiết lập đến 0 giờ và độ nhớt sau 7 giờ được đánh giá như chỉ số.

50,7 phần trọng lượng m-xylylen diisoxyanat, 0,015 phần trọng lượng dibutyl thiếc diclorua làm chất xúc tác hoá rắn, 0,10 phần trọng lượng ZELEC UN (tên thương mại, sản phẩm được sản xuất bởi Stepan Company; este của axit phosphoric), 0,05 phần trọng lượng Viosorb 583 (tên thương mại, được sản xuất bởi KYODO CHEMICAL CO., LTD.; chất hấp thụ tia cực tím) được trộn và được hoà tan ở nhiệt độ 20°C. 49,3 phần trọng lượng chế phẩm polythiol mà chủ yếu bao gồm hợp chất polythiol thu được (A-2) được nạp và được trộn để thiết lập chất lỏng đồng nhất hỗn hợp. Thời gian sản xuất dung dịch đồng nhất hỗn hợp được thiết lập đến 0 giờ và độ nhớt sau 7 giờ được đánh giá bằng nhớt kế loại Brookfield. Các kết quả được thể hiện ở Bảng-4.

Sản xuất thấu kính nhựa

50,7 phần trọng lượng m-xylylen diisoxyanat, 0,01 phần trọng lượng dibutyl thiếc diclorua làm chất xúc tác hoá rắn, 0,10 phần trọng lượng ZELEC UN (tên thương mại, sản phẩm được sản xuất bởi Stepan Company; este của axit phosphoric), 0,05 phần trọng lượng Viosorb 583 (tên thương mại, được sản xuất bởi CHEMICAL CO., LTD.; chất hấp thụ tia cực tím) được trộn và được hoà tan tại nhiệt độ 20°C. 49,3 phần trọng lượng chế phẩm polythiol mà chủ yếu bao gồm

hợp chất polythiol thu được (A-2) được nạp và được trộn để thiết lập chất lỏng đồng nhất hỗn hợp. Sau khi chất lỏng đồng nhất này được khử khí tại 600 Pa trong 1 giờ, chất lỏng đồng nhất này được đưa vào trong khuôn đúc làm từ khuôn thủy tinh và dải sau khi lọc sử dụng thiết bị lọc Teflon (nhãn hiệu đã được đăng ký) 1 μm . Khuôn đúc được đưa vào trong lò, thường được gia nhiệt đến nhiệt độ nằm trong khoảng từ 10°C đến 120°C, và được trùng hợp trong 20 giờ. Sau khi kết thúc quá trình trùng hợp, khuôn đúc được lấy ra khỏi lò để thu được nhựa bằng cách tách khỏi khuôn đúc. Nhựa thu được tiếp tục được ủ ở nhiệt độ 130°C trong 4 giờ. Các tính chất vật lý của thấu kính nhựa thu được được thể hiện ở Bảng-4.

Bảng-4

		Tỷ lệ diện tích đỉnh của hợp chất chứa nito (B-2)	Độ nhớt sau 7 giờ (mPa.s)	Đánh giá về nhựa		
				Màu sắc	Mức độ suy giảm độ trong suốt	Vân
				YI	%	
Ví dụ	II-1	0,75	175	4,1	23	O
	II-2	1,50	209	4,1	22	O
	II-3	2,80	569	4,3	30	O
Ví dụ so sánh	II-1	3,20	1000<	4,3	28	X

Tỷ lệ diện tích đỉnh của hợp chất chứa nito

Biểu thức: $\{[\text{diện tích đỉnh của hợp chất chứa nito (B-2)}]/[\text{diện tích đỉnh của hợp chất polythiol (A-2)}]\} \times 100$

Từ các kết quả nêu trên, trong trường hợp tỷ lệ của diện tích đỉnh của hợp chất chứa nito (B-2) với hợp chất polythiol (A-2) bằng 3,0 hoặc thấp hơn như các ví dụ từ II-1 đến II-3, màu sắc và mức độ suy giảm độ trong suốt là tuyệt vời và vân cũng không xuất hiện. Hơn nữa, độ nhớt của chế phẩm polyme hoá được sau 7 giờ thấp và các tính chất xử lý là tuyệt vời.

Mặt khác, trong trường hợp tỷ lệ của diện tích đỉnh của hợp chất chứa nito (B-2) lớn hơn 3,0 như ví dụ so sánh II-1, do độ nhớt của chế phẩm polyme hoá được sau 7 giờ lớn hơn 1000 mPa.s, rõ ràng là tính sản xuất ổn định của thấu kính

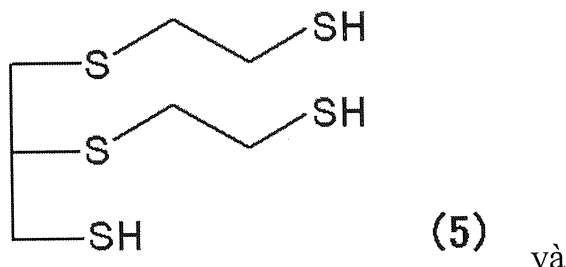
nhựa cũng bị ảnh hưởng.

Đơn này yêu cầu hưởng quyền ưu tiên trên cơ sở đơn yêu cầu cấp patent Nhật Bản số 2012-179899, nộp ngày 14/08/2012 và yêu cầu hưởng quyền ưu tiên trên cơ sở đơn PCT/JP2013/001201, nộp ngày 28/02/2013, và toàn bộ nội dung của các tài liệu này được kết hợp vào trong bản mô tả sáng chế.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Chế phẩm polythiol chứa:

hợp chất polythiol (a) có công thức (5) sau đây



hợp chất (b)

trong đó, trong phép đo sắc ký lỏng hiệu năng cao của chế phẩm polythiol dưới các điều kiện sau đây, diện tích đỉnh của hợp chất (b) mà xuất hiện ở thời gian lưu trú từ 4,3 phút đến 5,6 phút là bằng hoặc nhỏ hơn 3,0, so với diện tích đỉnh của hợp chất polythiol (a) là 100 mà xuất hiện ở thời gian lưu trú từ 12,0 phút đến 13,5 phút,

(Các điều kiện đo)

Cột: YMC-Pack ODS-A A-312 (S5Φ6 mm×150 mm)

Pha động: axetonitril/dung dịch nước kali dihydro phosphat-0,01mol =

60/40 (thể tích/ thể tích)

Nhiệt độ cột: 40°C

Tốc độ dòng: 1,0ml/phút

Bộ dò: bộ dò UV, bước sóng 230nm

Điều chế dung dịch đo: 160mg mẫu được hòa tan và được trộn trong 10ml axetonitril

Thể tích bơm: 2μL.

2. Chế phẩm polythiol theo điểm 1,

trong đó diện tích đỉnh của hợp chất (b) mà xuất hiện ở thời gian lưu trú từ 4,3 phút đến 5,6 phút là từ 0,01 đến 3,0, so với diện tích đỉnh của hợp chất

polythiol (a) là 100 mà xuất hiện ở thời gian lưu trú từ 12,0 phút đến 13,5 phút.

3. Chế phẩm polythiol theo điểm 1,

trong đó diện tích đỉnh của hợp chất (b) mà xuất hiện ở thời gian lưu trú từ 4,3 phút đến 5,6 phút là bằng hoặc nhỏ hơn 1,0, so với diện tích đỉnh của hợp chất polythiol (a) là 100 mà xuất hiện ở thời gian lưu trú từ 12,0 phút đến 13,5 phút.

4. Chế phẩm polythiol theo điểm 1,

trong đó diện tích đỉnh của hợp chất (b) mà xuất hiện ở thời gian lưu trú từ 4,3 phút đến 5,6 phút là bằng hoặc nhỏ hơn 0,50, so với diện tích đỉnh của hợp chất polythiol (a) là 100 mà xuất hiện ở thời gian lưu trú từ 12,0 phút đến 13,5 phút.

5. Chế phẩm polythiol theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4,

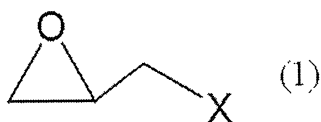
trong đó hợp chất (b) chứa hợp chất có kết quả đo IR bằng phương pháp Universal ATR sau đây

(Kết quả đo IR)

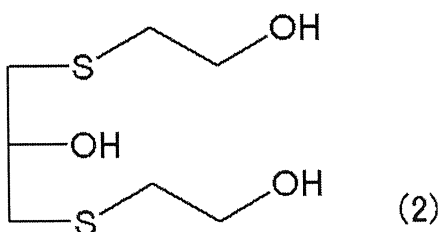
3300 cm^{-1} : NH kéo dài, 2541 cm^{-1} : SH kéo dài, 1606 cm^{-1} : C=N kéo dài, 1520 cm^{-1} : NH thương mại.

6. Quy trình sản xuất chế phẩm polythiol bao gồm:

bước cho 2-mercaptoetanol phản ứng với hợp chất epihalohydrin có công thức (1) sau đây để thu hợp chất rượu đa chức có công thức (2) sau đây,



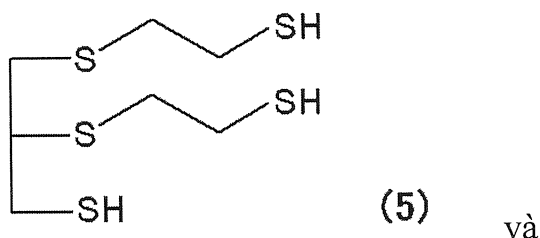
trong đó X là nguyên tử halogen,



bước cho hợp chất rượu đa chức có công thức (2) phản ứng với thioure để

thu muối isothiuroni,

bước thủy phân muối isothiuroni để thu chế phẩm polythiol chứa hợp chất polythiol (a) có công thức (5) sau đây và hợp chất (b),



bước rửa axit cho chế phẩm polythiol thu được ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 10°C đến 50°C để thu chế phẩm polythiol sau đây,

trong đó, trong phép đo sắc ký lỏng hiệu năng cao cho chế phẩm polythiol thu được bởi bước rửa axit trong các điều kiện sau đây, diện tích đỉnh của hợp chất (b) mà xuất hiện ở thời gian lưu trú từ 4,3 phút đến 5,6 phút là bằng hoặc nhỏ hơn 3,0, so với diện tích đỉnh của hợp chất polythiol (a) là 100 mà xuất hiện ở thời gian lưu trú từ 12,0 phút đến 13,5 phút,

(Các điều kiện đo)

Cột: YMC-Pack ODS-A A-312 (S5Φ6 mm×150 mm)

Pha động: axetonitril/dung dịch nước kali dihydro phosphat-0,01mol = 60/40 (thể tích/ thể tích)

Nhiệt độ cột: 40°C

Tốc độ dòng: 1,0ml/phút

Bộ dò: bộ dò UV, bước sóng 230nm

Điều chế dung dịch đo: 160mg mẫu được hòa tan và được trộn trong 10ml axetonitril.

7. Quy trình sản xuất chế phẩm polythiol theo điểm 6,

trong đó nhiệt độ là từ 15°C đến 50°C trong bước rửa axit.

8. Quy trình sản xuất chế phẩm polythiol theo điểm 6,

trong đó nhiệt độ là từ 20°C đến 50°C trong bước rửa axit.

9. Quy trình sản xuất chế phẩm polythiol theo điểm 6,
trong đó nhiệt độ là từ 30°C đến 45°C trong bước rửa axit.
10. Chế phẩm polyme hóa được dùng cho vật liệu quang học chứa:
chế phẩm polythiol theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5; và
hợp chất poly(thio)isoxyanat.
11. Phương pháp sản xuất sản phẩm đúc, bao gồm:
bước trộn chế phẩm polythiol theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến
5 và hợp chất poly(thio)isoxyanat để thu chế phẩm polyme hóa được dùng cho vật
liệu quang học; và
bước phun chế phẩm polyme hóa được vào trong khuôn và hóa rắn chế
phẩm này.
12. Sản phẩm đúc thu được bằng cách hóa rắn chế phẩm polyme hóa được theo
điểm 10.
13. Chi tiết quang học bao gồm sản phẩm đúc theo điểm 12.
14. Thấu kính bao gồm chi tiết quang học theo điểm 13.

Fig.1

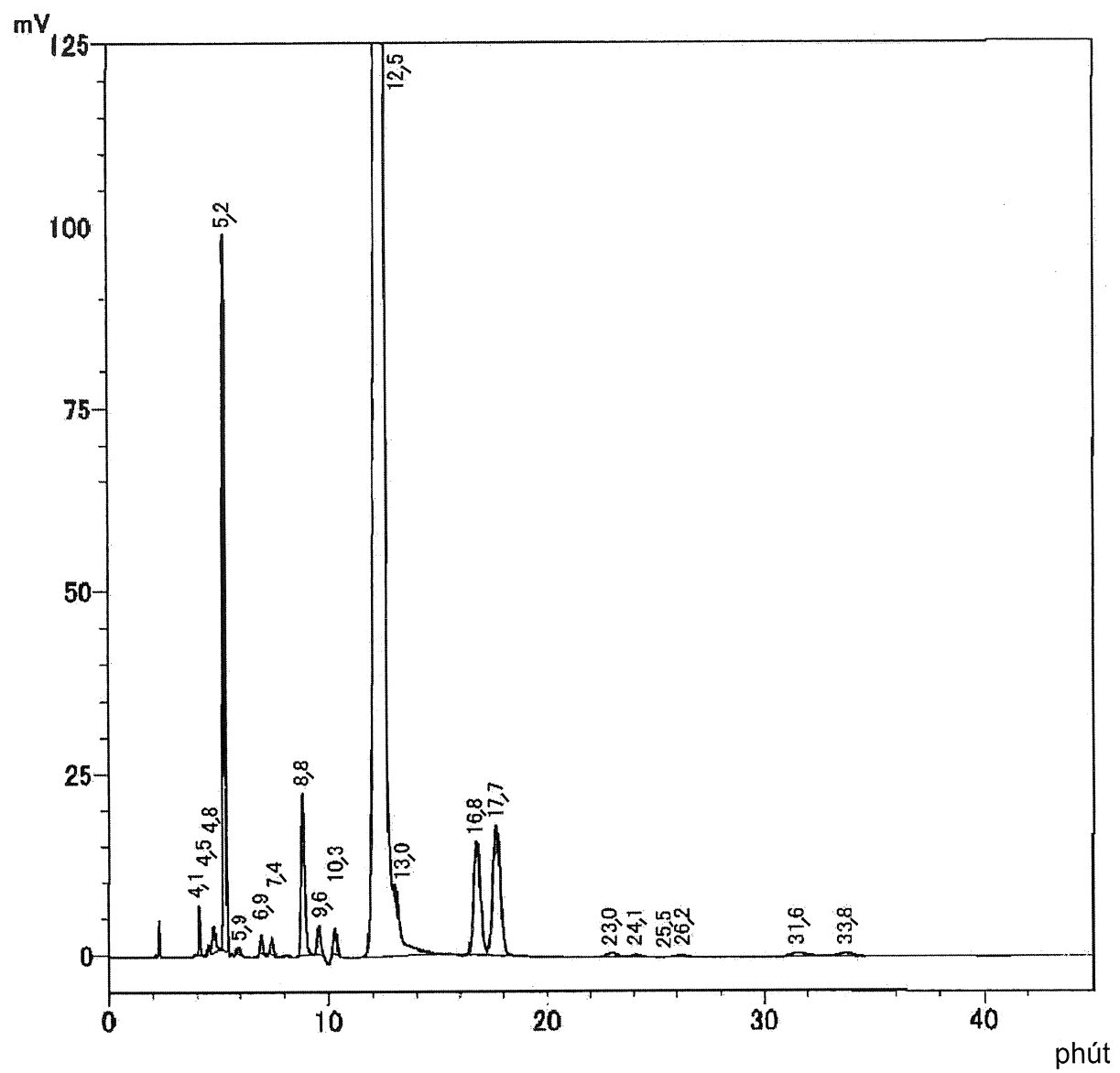


Fig.2

