(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0130621
(43) 공개일자 2023년09월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 75/08 (2006.01) *G02B 1/04* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 75/08 (2013.01)
G02B 1/04 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-7019525
(22) 출원일자(국제) 2022년01월11일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2023년06월09일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/000467
(87) 국제공개번호 WO 2022/158324
국제공개일자 2022년07월28일
(30) 우선권주장
JP-P-2021-008742 2021년01월22일 일본(JP)

(71) 출원인
미츠비시 가스 가가쿠 가부시키가이샤
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 2쵸메 5반 2고
(72) 발명자
긴조 고타
일본 미에켄 욧카이치시 히나가히가시 2쵸메 4방 16고 미츠비시 가스 가가쿠 가부시키가이샤 욧카이치고죠 나이
나미키 고스케
일본 도쿄도 가츠시카쿠 니이주쿠 6쵸메 1방 1고 미츠비시 가스 가가쿠 가부시키가이샤 도쿄겡큐쇼 나이
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **광경화성 조성물 및 그 경화물 그리고 그 경화물을 포함하는 광학 재료**

(57) 요 약

본 발명에 의하면, 하기 식 (1) 로 나타내는 고리형 구조를 갖는 황 (a), 에피술파이드 화합물 (b) 및 광중합 개시제 (c) 를 함유하는 광경화성 조성물로서, 상기 황 (a) 및 에피술파이드 화합물 (b) 의 합계 100 질량부에 대해 황 (a) 의 함유량이 1 ~ 28 질량부인, 상기 광경화성 조성물을 제공할 수 있다.

(72) 발명자

후루카와 기쿠오

일본 도쿄도 가츠시카쿠 니이주쿠 6쵸메 1방 1고 미츠비시 가스 가가쿠 가부시키가이샤 도쿄겡큐쇼 나이

고시이시 에이지

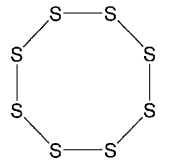
일본 이바라키켄 가미스시 도와다 35 미츠비시 가스 가가쿠 가부시키가이샤 가시마고죠 나이

명 세 서

청구범위

청구항 1

하기 식 (1) 로 나타내는 고리형 구조를 갖는 황 (a), 에피술파이드 화합물 (b) 및 광중합 개시제 (c) 를 함유하는 광경화성 조성물로서, 상기 황 (a) 및 에피술파이드 화합물 (b) 의 합계 100 질량부에 대해 황 (a) 의 함유량이 1 ~ 28 질량부인, 상기 광경화성 조성물.

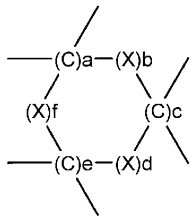


(1)

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 황 (a) 및 에피술파이드 화합물 (b) 의 합계 100 질량부에 대해, 하기 식 (2) 로 나타내는 고리형 화합물 (d) 를 80 질량부 이하 함유하는, 광경화성 조성물.



(2)

(식 중, C 는 탄소 원자, X 는 S, Se 또는 Te 를 나타낸다. a ~ f 는 0 ~ 3 의 정수를 나타내고, 8 ≥ (a + c + e) ≥ 1, 8 ≥ (b + d + f) ≥ 2, 및 (b + d + f) ≥ (a + c + e) 이다.)

청구항 3

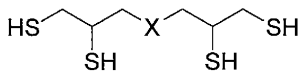
제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 황 (a) 및 에피술파이드 화합물 (b) 의 합계 100 질량부에 대해, 티올 화합물 (e) 를 0.1 ~ 20 질량부 함유하는, 광경화성 조성물.

청구항 4

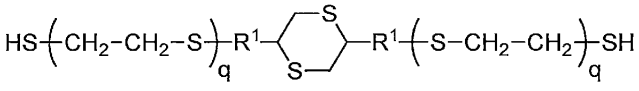
제 3 항에 있어서,

상기 티올 화합물 (e) 가, 하기 식 (3) ~ (5) 로 나타내는 화합물군에서 선택되는 적어도 1 종의 다관능 티올인 광경화성 조성물.



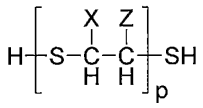
(3)

(식 (3) 중, X 는 술파이드 혹은 디술파이드를 나타낸다.)



(4)

(식 (4) 중, q 는 0 ~ 3 의 정수를 나타내고, R^1 은 탄소수 0 ~ 3 의 알킬렌기를 나타낸다.)



(5)

(식 (5) 중, p 는 2 ~ 4 의 정수를 나타낸다. X 및 Z 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 메르캅토기 또는 메틸티올기를 나타내고, 반복 단위마다 상이한 기여도 상관없다. 분자 중의 X 및 Z 중, 적어도 1 개는 메르캅토기 또는 메틸티올기이다.)

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 황 (a) 및 에피술파이드 화합물 (b) 의 합계 100 질량부에 대해, 산성 화합물 (f) 를 0.001 ~ 1 질량부 함유하는, 광경화성 조성물.

청구항 6

제 2 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 식 (2) 중, X 가 S 인 광경화성 조성물.

청구항 7

제 2 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 고리형 화합물 (d) 가, 1,2-디티에탄, 트리티에탄, 1,2-디티올란, 1,2,3-트리티올란, 1,2,4-트리티올란, 테트라티올란, 1,2-디티안, 1,2,3-트리티안, 1,2,4-트리티안, 1,3,5-트리티안, 1,2,3,4-테트라티안, 1,2,4,5-테트라티안, 펜타티안, 1,2,3-트리티에판, 1,2,4-트리티에판, 1,2,5-트리티에판, 1,2,3,4-테트라티에판, 1,2,3,5-테트라티에판, 1,2,4,5-테트라티에판, 1,2,4,6-테트라티에판, 1,2,3,4,5-펜타티에판, 1,2,3,4,6-펜타티에판, 1,2,3,5,6-펜타티에판, 및 헥사티에판으로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상인 광경화성 조성물.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 광중합 개시제 (c) 를 황 (a) 및 에피술파이드 화합물 (b) 의 합계 100 질량부에 대해 0.1 ~ 10 질량부 함유하는 광경화성 조성물.

청구항 9

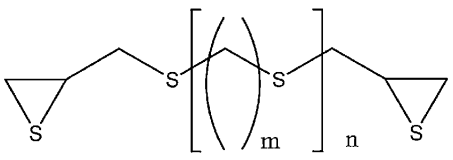
제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 광중합 개시제 (c) 가 광 염기 발생제인, 광경화성 조성물.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 에피술파이드 화합물 (b) 가, 하기 식 (6) 으로 나타내는 구조를 갖는 광경화성 조성물.



(6)

(식 중, m 은 0 ~ 4 의 정수를 나타내고, n 은 0 ~ 2 의 정수를 나타낸다.)

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

아민 화합물로 황의 일부 또는 전부를 반응시켜 이루어지는, 광경화성 조성물.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 기재된 광경화성 조성물을, 파장 360 ㎚ 이상의 광을 사용하여 광경화시켜 이루어지는 경화물.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

나트륨 D 선으로 측정한 굴절률이 1.72 이상인, 경화물.

청구항 14

제 13 항에 기재된 경화물을 포함하는 광학 재료.

청구항 15

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 기재된 광경화성 조성물에 대해, 파장 360 ㎚ 이상의 광을 사용하여 광경화시켜 경화물을 얻는 공정을 포함하는, 경화물의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 광학 소자 접착제, 광학 소자용 코팅제, 레지스트 재료, 프리즘, 광 파이버, 정보 기록 기반, 필터, 도광판 등의 광학 재료를 제조하는 데에 유용한 광경화성 조성물에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 플라스틱 재료는 경량이고 또한 인성이 풍부하고, 또 염색이 용이한 점에서, 각종 광학 재료에 최근 다용되고 있다. 광학 재료의 대부분에 요구되는 성능 중 하나로서, 고굴절률을 들 수 있다. 고굴절률의 광학 재료에 대해서는, 굴절률 1.7 이상의 광학 재료를 가능하게 하는 에피술파이드 화합물이 다수 발견되어 있다 (특허문헌 1, 2, 3 참조). 플라스틱 재료의 다른 고굴절률화 수법으로는 무기 입자를 유기 수지에 분산시키는 방법이 잘 알려져 있지만, 입자의 광 산란을 완전히는 피할 수 없어 흐림이 발생하기 때문에, 광투과성의 관점에서 에피술파이드 화합물을 사용하는 편이 바람직하다.

[0003] 에피술파이드 화합물을 사용한 조성물의 경화 방법은, 대부분이 열경화이기 때문에 용도에 큰 제약이 있다. 또, 생산성을 향상시키기 위해서도 광경화 가능한 조성물이 강하게 요망되고 있다. 예를 들어, 란탄 유리 혹은 사파이어 유리 등의 굴절률 1.73 을 초과하는 투명 기판 상에 광학 기능을 부여하기 위해, 1.73 을 초과하는 굴절률이고 또한 미세 구조 부형 (付形) 가능한 광경화성 조성물이 요망되고 있다.

[0004] 특허문헌 4 에서는 광 염기 발생제를 함유시킨 에피술파이드 조성물의 광경화에 의한 고굴절률 수지 경화물이 보고되어 있다.

[0005] 보다 고굴절률의 수지 경화물을 얻는 방법으로서, 황과 에피술파이드 화합물을 공중합시키는 수법이 알려져 있다. 특허문헌 5 에서는 황을 함유시킨 에피술파이드 화합물을 열경화시킴으로써, 굴절률 1.73 을 초과하는 투명 수지가 얻어지는 것이 보고되어 있다. 그러나, 황을 고굴절률의 광경화 조성물에 사용하는 것은 일반적으로 곤란하였다. 황은 그 강한 UV 흡수에 의해 광경화를 저해하기 때문이다. 특허문헌 6 에서는 황의 사용을 피하고, UV 흡수가 작은 고리형 폴리술파이드 화합물을 대체 이용함으로써 고굴절률의 광경화 조성물이 얻어지는 것이 보고되어 있지만, 굴절률은 특허문헌 5 에서 얻어지는 수지보다 떨어진다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 평9-71580호

(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 평9-110979호

(특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 평9-255781호

(특허문헌 0004) 일본 공개특허공보 2011-38050호

(특허문헌 0005) 일본 특허공보 제3738817호

(특허문헌 0006) 일본 공개특허공보 2015-255호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은, 보다 고굴절률의 광경화성 조성물 및 그 경화물 그리고 그 경화물을 포함하는 광학 재료를 제공하는 것을 과제로 한다.

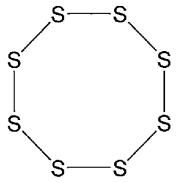
과제의 해결 수단

[0008] 본 발명자들은 이 과제를 해결하기 위해 연구를 실시한 결과, 특정량의 황 함유량이면, 굴절률 향상에 대한 기여가 크고, 또한, 광경화에 대한 저해성이 작은 것, 황 (a), 에피술파이드 화합물 (b) 및 광중합 개시제 (c) 를 함유하는 광경화성 조성물이 광경화성을 나타내고, 그 광경화물이 높은 굴절률을 나타내는 것을 알아냈다. 또한 파장 360 ㎚ 이상의 장파장 광을 사용함으로써, 광경화성 조성물을 보다 단시간에 광경화 가능한 것을 알아냈다.

[0009] 즉, 본 발명은 이하와 같다.

[0010] [1] 하기 식 (1) 로 나타내는 황 (a), 에피술파이드 화합물 (b), 및 광중합 개시제 (c) 를 함유하는 광경화성 조성물로서, 상기 황 (a) 및 에피술파이드 화합물 (b) 의 합계 100 질량부에 대해 황 (a) 의 함유량이 1 ~ 28 질량부인, 상기 광경화성 조성물.

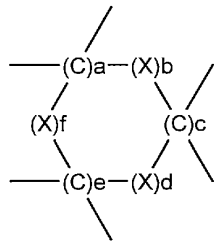
[0011] [화학식 1]



[0012] (1)

[0013] [2] 상기 황 (a) 및 에피술파이드 화합물 (b) 의 합계 100 질량부에 대해, 하기 식 (2) 로 나타내는 고리형 화합물 (d) 를 80 질량부 이하 함유하는, [1] 에 기재된 광경화성 조성물.

[0014] [화학식 2]



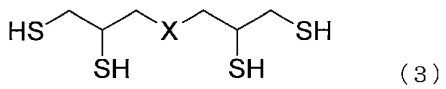
[0015] (2)

[0016] (식 (2) 중, C 는 탄소 원자, X 는 S, Se 또는 Te 를 나타낸다. a ~ f 는 0 ~ 3 의 정수를 나타내고, 8 ≥ (a + c + e) ≥ 1, 8 ≥ (b + d + f) ≥ 2, 및 (b + d + f) ≥ (a + c + e) 이다.)

[0017] [3] 상기 황 (a) 및 에피술파이드 화합물 (b) 의 합계 100 질량부에 대해, 티올 화합물 (e) 를 0.1 ~ 20 질량부 함유하는, [1] 또는 [2] 에 기재된 광경화성 조성물.

[0018] [4] 상기 티올 화합물 (e) 가, 하기 식 (3) ~ (5) 로 나타내는 화합물군에서 선택되는 적어도 1 종의 다관능 티올인 [3] 에 기재된 광경화성 조성물.

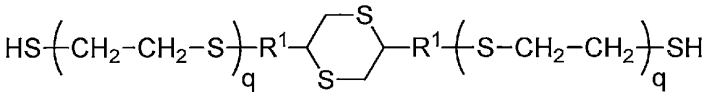
[0019] [화학식 3]

[0020] 

(3)

[0021] (식 (3) 중, X 는 술파이드 혹은 디술파이드를 나타낸다.)

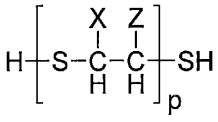
[0022] [화학식 4]

[0023] 

(4)

[0024] (식 (4) 중, q 는 0 ~ 3 의 정수를 나타내고, R^1 은 탄소수 0 ~ 3 의 알킬렌기를 나타낸다.)

[0025] [화학식 5]

[0026] 

(5)

[0027] (식 (5) 중, p 는 2 ~ 4 의 정수를 나타낸다. X 및 Z 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 메르캅토기 또는 메틸티올기를 나타내고, 반복 단위마다 상이한 기여도 상관없다. 분자 중의 X 및 Z 중, 적어도 1 개는 메르캅토기 또는 메틸티올기이다.)

[0028] [5] 상기 황 (a) 및 에피술파이드 화합물 (b) 의 합계 100 질량부에 대해, 산성 화합물 (f) 를 0.001 ~ 1 질량부 함유하는, [1] 내지 [4] 중 어느 하나에 기재된 광경화성 조성물.

[0029] [6] 상기 식 (2) 중, X 가 S 인 [2] 내지 [5] 중 어느 하나에 기재된 광경화성 조성물.

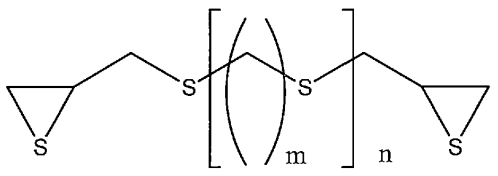
[0030] [7] 상기 고리형 화합물 (d) 가, 1,2-디티에탄, 트리티에탄, 1,2-디티올란, 1,2,3-트리티올란, 1,2,4-트리티올란, 테트라티올란, 1,2-디티안, 1,2,3-트리티안, 1,2,4-트리티안, 1,3,5-트리티안, 1,2,3,4-테트라티안, 1,2,4,5-테트라티안, 펜타티안, 1,2,3-트리티에판, 1,2,4-트리티에판, 1,2,5-트리티에판, 1,2,3,4-테트라티에판, 1,2,3,5-테트라티에판, 1,2,4,5-테트라티에판, 1,2,4,6-테트라티에판, 1,2,3,4,5-펜타티에판, 1,2,3,4,6-펜타티에판, 1,2,3,5,6-펜타티에판, 및 헥사티에판으로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상인 [2] 내지 [6] 중 어느 하나에 기재된 광경화성 조성물.

[0031] [8] 상기 광중합 개시제 (c) 를 황 (a) 및 에피술파이드 화합물 (b) 의 합계 100 질량부에 대해 0.1 ~ 10 질량부 함유하는 [1] 내지 [7] 중 어느 하나에 기재된 광경화성 조성물.

[0032] [9] 상기 광중합 개시제 (c) 가 광 염기 발생제인, [1] 내지 [8] 중 어느 하나에 기재된 광경화성 조성물.

[0033] [10] 상기 에피술파이드 화합물 (b) 가, 하기 식 (6) 으로 나타내는 구조를 갖는 [1] 내지 [9] 중 어느 하나에 기재된 광경화성 조성물.

[0034] [화학식 6]

[0035] 

(6)

[0036] (식 중, m 은 0 ~ 4 의 정수를 나타내고, n 은 0 ~ 2 의 정수를 나타낸다.)

[0037] [11] 아민 화합물로 황의 일부 또는 전부를 반응시켜 이루어지는, [1] 내지 [10] 중 어느 하나에 기재된 광경화 조성물.

[0038] [12] [1] 내지 [11] 중 어느 하나에 기재된 광경화성 조성물을, 파장 360 ㎚ 이상의 광을 사용하여 광경화시켜 이루어지는 경화물.

[0039] [13] 나트륨 D 선으로 측정한 굴절률이 1.72 이상인, [12] 에 기재된 경화물.

[0040] [14] [13] 에 기재된 경화물을 포함하는 광학 재료.

[0041] [15] [1] 내지 [11] 중 어느 하나에 기재된 광경화성 조성물에 대해, 파장 360 ㎚ 이상의 광을 사용하여 광경화시켜 경화물을 얻는 공정을 포함하는, 경화물의 제조 방법.

발명의 효과

[0042] 본 발명의 광경화성 조성물은 충분한 광경화성을 갖고, 그 경화물은 굴절률 (nD) 이 1.72 이상으로 고굴절률이기 때문에, 고성능의 광학 재료를 제공하는 것이 가능해졌다.

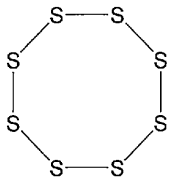
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0043] 본 발명의 경화성 조성물은, 황 (a), 에피술파이드 화합물 (b) 및 광중합 개시제 (c) 를 함유한다.

[0044] 이하, 본 발명에 사용하는 원료인 황 (a), 에피술파이드 화합물 (b), 광중합 개시제 (c) 및 광경화성 조성물로서 첨가할 수 있는 화합물에 대해 상세하게 설명한다.

[0045] 본 발명에서 사용하는 황 (a) 는, 하기 식 (1) 로 나타내는 고리형 구조를 갖는 황이다. 황 (a) 의 입수 방법은 특별히 제한되지 않는다. 시판품을 사용해도 되고, 또는 공지된 방법으로 합성해도 상관없다.

[0046] [화학식 7]

[0047]  (1)

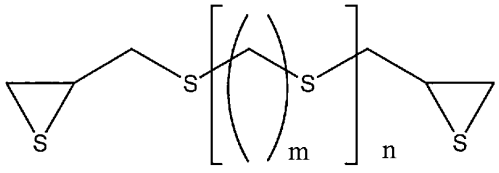
[0048] 광경화성 조성물 중의 황 (a) 의 비율은, 황 (a) 및 에피술파이드 화합물 (b) 의 합계 100 질량부에 대해 1 ~ 28 질량부이고, 바람직하게는 3 ~ 20 질량부이고, 특히 바람직하게는 5 ~ 18 질량부이다. 황 (a) 의 함유량이 28 질량부를 초과하는 경우에는 얻어지는 광경화물이 황착색되는 경우가 있다.

[0049] 본 발명에서 사용하는 에피술파이드 화합물 (b) 는, 모든 에피술파이드 화합물을 포함한다.

[0050] 이하, 에피술파이드 화합물 (b) 의 구체예로서 사슬형 지방족 골격, 지방족 고리형 골격, 방향족 골격을 갖는 화합물로 나누어 열거하지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0051] 사슬형 지방족 골격을 갖는 화합물로는, 하기 식 (6) 으로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

[0052] [화학식 8]

[0053]  (6)

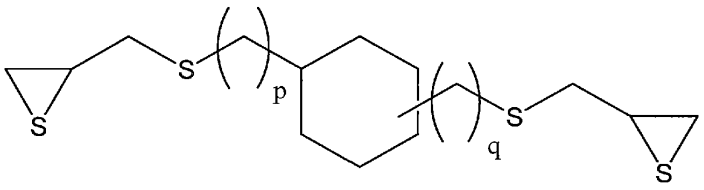
[0054] (식 (6) 중, m 은 0 ~ 4 의 정수를 나타내고, n 은 0 ~ 2 의 정수를 나타낸다.)

[0055] 구체예로는, 비스(β-에피티오프로필)술파이드 (상기 식 (6) 에서 n = 0), 비스(β-에피티오프로필)디술파이드 (상기 식 (6) 에서 m = 0, n = 1), 비스(β-에피티오프로필티오)메탄 (상기 식 (6) 에서 m = 1, n = 1), 1,2-비스(β-에피티오프로필티오)에탄 (상기 식 (6) 에서 m = 2, n = 1), 1,3-비스(β-에피티오프로필티오)프로판 (상기 식 (6) 에서 m = 3, n = 1), 1,4-비스(β-에피티오프로필티오)부탄 (상기 식 (6) 에서 m = 4, n

= 1), 비스(β-에피티오프로필티오에틸)술파이드 (상기 식 (6) 에서 m = 2, n = 2) 를 들 수 있다.

[0056] 지방족 고리형 골격을 갖는 화합물로는, 하기 식 (7) 또는 (8) 로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

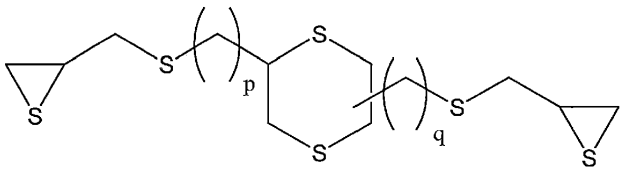
[0057] [화학식 9]

[0058] 
(7)

[0059] (식 (7) 중, p, q 는 각각 독립적으로 0 ~ 4 의 정수를 나타낸다.)

[0060] 구체예로는, 1,3 및 1,4-비스(β-에피티오프로필티오)시클로헥산 (상기 식 (7) 에서 p = 0, q = 0), 1,3 및 1,4-비스(β-에피티오프로필티오메틸)시클로헥산 (상기 식 (7) 에서 p = 1, q = 1) 을 들 수 있다.

[0061] [화학식 10]

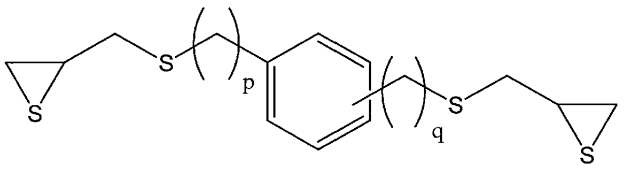
[0062] 
(8)

[0063] (식 (8) 중, p, q 는 각각 독립적으로 0 ~ 4 의 정수를 나타낸다.)

[0064] 구체예로는, 2,5-비스(β-에피티오프로필티오)-1,4-디티안 (상기 식 (8) 에서 p = 0, q = 0), 2,5-비스(β-에피티오프로필티오에틸티오메틸)-1,4-디티안 (상기 식 (8) 에서 p = 1, q = 1) 을 들 수 있다.

[0065] 방향족 골격을 갖는 화합물로는, 하기 식 (9), (10) 또는 (11) 로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

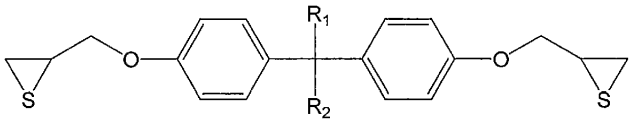
[0066] [화학식 11]

[0067] 
(9)

[0068] (식 (9) 중, p, q 는 각각 독립적으로 0 ~ 4 의 정수를 나타낸다.)

[0069] 구체예로는, 1,3 및 1,4-비스(β-에피티오프로필티오)벤젠 (상기 식 (9) 에서 p = 0, q = 0), 1,3 및 1,4-비스(β-에피티오프로필티오메틸)벤젠 (상기 식 (9) 에서 p = 1, q = 1) 을 들 수 있다.

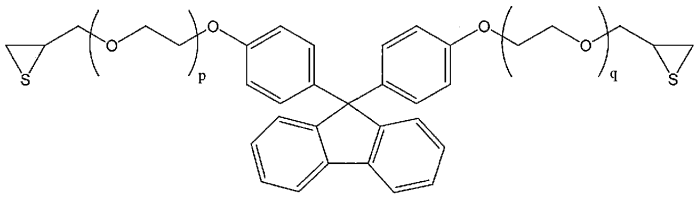
[0070] [화학식 12]

[0071] 
(10)

[0072] (식 (10) 중, R_1, R_2 는 각각 독립적으로 수소 원자, 메틸기, 에틸기 또는 페닐기를 나타낸다.)

[0073] 구체예로는, R_1, R_2 가 모두 수소 원자인 비스페놀 F 형 에피술파이드 화합물, 모두 메틸기인 비스페놀 A 형 에피술파이드 화합물을 들 수 있다.

[0074] [화학식 13]



(11)

[0075]

[0076] (식 (11) 중, p, q 는 각각 독립적으로 0 또는 1 의 정수를 나타낸다.)

[0077] 구체예로는, 상기 식 (11) 에서 p = 0, q = 0 인 화합물, 상기 식 (11) 에서 p = 1, q = 1 인 화합물을 들 수 있다.

[0078] 이들은 단독으로 사용해도, 2 종류 이상을 혼합하여 사용해도 상관없다. 입수성의 관점에서 바람직한 화합물은, 사슬형 지방족 골격을 갖는 상기 식 (6) 으로 나타내는 화합물이고, 특히 바람직한 화합물은, 비스(β-에피티오프로필)술파이드 (상기 식 (6) 에서 n = 0), 및 비스(β-에피티오프로필)디술파이드 (상기 식 (6) 에서 m = 0, n = 1) 이다.

[0079] 에피술파이드 화합물 (b) 의 입수 방법은 특별히 제한되지 않는다. 시판품을 사용해도 되고, 또는 공지된 방법으로 합성해도 상관없다. 예를 들어 비스(β-에피티오프로필)술파이드 (상기 식 (6) 에서 n = 0) 는, 공지 기술 (일본 특허공보 제3491660호) 에 따라 합성하는 것이 가능하다.

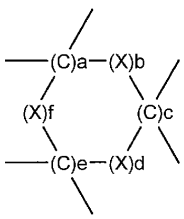
[0080] 광경화성 조성물 중의 에피술파이드 화합물 (b) 의 비율은, 황 (a) 및 에피술파이드 화합물 (b) 의 합계 100 질량부에 대해 바람직하게는 72 질량부 이상이고, 보다 바람직하게는 80 ~ 97 질량부이고, 특히 바람직하게는 82 ~ 95 질량부이다. 에피술파이드 화합물 (b) 가 72 질량부 미만이면 황 (a) 와의 반응이 불충분해지는 경우가 있다.

[0081] 본 발명에서 사용하는 광중합 개시제 (c) 는, 에피술파이드 화합물 (b) 를 광경화 가능한 것이면 특별히 제한은 없다. 예를 들어, 라디칼 발생제, 산 발생제, 염기 발생제 등을 사용 가능하다. 에피술파이드 화합물 (b) 의 중합에 대해서는 염기 촉매가 가장 활성이 높기 때문에, 염기 발생제의 사용이 가장 바람직하다. 광중합 개시제 (c) 의 바람직한 구체예로는, 테트라부틸암모늄=부틸트리페닐보레이트, 테트라부틸암모늄=부틸트리(4-t-부틸페닐)보레이트, 테트라부틸암모늄=부틸트리(1-나프틸)보레이트, 테트라부틸암모늄=부틸트리(4-메틸-1-나프틸)보레이트 등을 들 수 있다. 에피술파이드 화합물 (b) 에 대한 용해성이나, 에피술파이드 화합물 (b) 의 중합성이나, 조성물의 포트 라이프의 밸런스가 양호한, 테트라부틸암모늄=부틸트리(1-나프틸)보레이트가 가장 바람직하다. 또, 다른 바람직한 광중합 개시제 (c) 로서, DBN (디아자비시클로노넨) 나 DBU (디아자비시클로운데센) 등의 아미딘류 등의 염기를 발생시키는 화합물 (광 염기 발생제) 을 들 수 있다. 또, 본 발명에 있어서의 에피술파이드 화합물 (b) 에 증감제를 첨가하여 사용할 수 있다. 증감제의 첨가에 의해 저에너지량의 자외선 조사로 경화가 가능해진다.

[0082] 광경화성 조성물 중의 광중합 개시제 (c) 의 비율은, 황 (a) 및 에피술파이드 화합물 (b) 의 합계 100 질량부에 대해 바람직하게는 0.1 ~ 10 질량부이고, 보다 바람직하게는 0.1 ~ 3.0 질량부이고, 특히 바람직하게는 0.2 ~ 1.0 질량부이다. 광중합 개시제 (c) 가 0.1 질량부보다 적은 경우에는 광경화성이 낮아지고, 10 질량부를 초과하는 경우에는 경화물의 굴절률이 크게 저하되는 경우가 있다.

[0083] 본 발명에서 바람직하게 사용되는 고리형 화합물 (d) 는, 하기 식 (2) 로 나타내는 구조를 갖는다.

[0084] [화학식 14]



(2)

[0085]

[0086] (식 (2) 중, C 는 탄소 원자, X 는 S, Se 또는 Te 를 나타낸다. a ~ f 는 0 ~ 3 의 정수를 나타내고, 8

≥ (a + c + e) ≥ 1, 8 ≥ (b + d + f) ≥ 2, 및 (b + d + f) ≥ (a + c + e) 이다.)

[0087] 상기 식 (2) 중의 X 는, 입수성, 독성의 관점에서 바람직하게는 S 또는 Se 이고, 보다 바람직하게는 S 이다.

[0088] a ~ f 는, 입수성, 굴절률, 광 활성에 대한 저저해성의 관점에서 바람직하게는 8 ≥ (a + c + e) ≥ 1, 7 ≥ (b + d + f) ≥ 2 이고, 보다 바람직하게는 5 ≥ (a + c + e) ≥ 1, 7 ≥ (b + d + f) ≥ 2 이다. 더욱 바람직한 것은, (b + d + f) ≥ (a + c + e) 의 관계도 만족한다.

[0089] 또, 고굴절률을 얻기 위해, 고리형 화합물 (d) 중의 S, Se 및 Te 의 합계가, 50 질량% 이상인 것이 바람직하다.

[0090] 고리형 화합물 (d) 의 구체예로는 다음의 것을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0091] 디티이란, 1,2-디티에탄, 1,3-디티에탄, 트리티에탄, 1,2-디티올란, 1,3-디티올란, 1,2,3-트리티올란, 1,2,4-트리티올란, 테트라티올란, 1,2-디티안, 1,3-디티안, 1,4-디티안, 1,2,3-트리티안, 1,2,4-트리티안, 1,3,5-트리티안, 1,2,3,4-테트라티안, 1,2,4,5-테트라티안, 비스(1,2,3,5,6-펜타티에파노)메탄, 트리스(1,2,3,5,6-펜타티에파노)메탄, 1,2-디티에판, 1,3-디티에판, 1,4-디티에판, 1,2,3-트리티에판, 1,2,4-트리티에판, 1,2,5-트리티에판, 1,3,5-트리티에판, 1,2,3,4-테트라티에판, 1,2,3,5-테트라티에판, 1,2,4,5-테트라티에판, 1,2,4,6-테트라티에판, 1,2,3,4,5-펜타티에판, 1,2,3,4,6-펜타티에판, 1,2,3,5,6-펜타티에판, 헥사티에판, 디셀레시클로부탄, 트리셀레시클로부탄, 디셀레시클로펜탄, 트리셀레시클로펜탄, 테트라셀레시클로펜탄, 디셀레시클로헥산, 트리셀레시클로헥산, 테트라셀레시클로헥산, 펜타셀레시클로헥산, 디셀레시클로헵탄, 트리셀레시클로헵탄, 테트라셀레시클로헵탄, 펜타셀레시클로헵탄, 헥사셀레시클로헵탄, 디텔루로시클로부탄, 트리텔루로시클로부탄, 디텔루로시클로펜탄, 트리텔루로시클로펜탄, 테트라텔루로시클로펜탄, 디텔루로시클로헥산, 트리텔루로시클로헥산, 테트라텔루로시클로헥산, 펜타텔루로시클로헥산, 디텔루로시클로헵탄, 트리텔루로시클로헵탄, 테트라텔루로시클로헵탄, 펜타텔루로시클로헵탄, 헥사텔루로시클로헵탄 및 이들의 고리형 골격 구조를 갖는 유도체 (수소 원자 대신에 여러 가지 치환기로 변환된 화합물) 를 들 수 있다.

[0092] 바람직한 것의 구체예는, 입수나 합성이 용이하고, 고굴절률이 되는 조성물인 점에서, 1,2-디티에탄, 트리티에탄, 1,2-디티올란, 1,2,3-트리티올란, 1,2,4-트리티올란, 테트라티올란, 1,2-디티안, 1,2,3-트리티안, 1,2,4-트리티안, 1,3,5-트리티안, 1,2,3,4-테트라티안, 1,2,4,5-테트라티안, 펜타티안, 1,2,3-트리티에판, 1,2,4-트리티에판, 1,2,5-트리티에판, 1,2,3,4-테트라티에판, 1,2,3,5-테트라티에판, 1,2,4,5-테트라티에판, 1,2,4,6-테트라티에판, 1,2,3,4,5-펜타티에판, 1,2,3,4,6-펜타티에판, 1,2,3,5,6-펜타티에판, 헥사티에판 및 이들의 고리형 골격 구조를 갖는 유도체 (수소 원자 대신에 여러 가지 치환기가 붙은 화합물) 이고, 에피술파이드 화합물 (b) 에 대한 용해성의 관점에서 특히 바람직하게는 1,2,4,5-테트라티안, 1,2,3,5,6-펜타티에판이다.

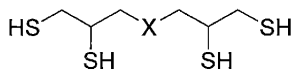
[0093] 고리형 화합물 (d) 의 입수 방법은 특별히 제한되지 않는다. 시판품을 사용해도 되고, 원유나 동식물 등의 천연물로부터 채취 추출해도 되고, 또는 공지된 방법으로 합성해도 상관없다.

[0094] 합성법의 일례로는, N. Takeda 등, Bull. Chem. Soc. Jpn., 68, 2757 (1995), F. Feher 등, Angew. Chem. Int. Ed., 7, 301 (1968), G. W. Kutney 등, Can. J. Chem, 58, 1233 (1980) 을 들 수 있다.

[0095] 광경화성 조성물 중의 고리형 화합물 (d) 의 비율은, 황 (a) 및 에피술파이드 화합물 (b) 의 합계 100 질량부에 대해 바람직하게는 80 질량부 이하이고, 보다 바람직하게는 12 ~ 75 질량부이고, 특히 바람직하게는 20 ~ 70 질량부이다. 고리형 화합물 (d) 의 비율이 80 질량부를 초과하는 경우에는 얻어지는 광경화물이 황착색되는 경우가 있다.

[0096] 본 발명에 있어서 바람직하게 사용되는 티올 화합물 (e) 의 구조는 특별히 한정되지 않지만, 입수성과 광경화성 조성물의 고굴절률화의 관점에서, 하기 식 (3) 내지 (5) 로 나타내는 다관능 티올 화합물이 바람직하다.

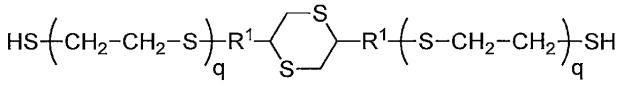
[0097] [화학식 15]

[0098] 

(3)

[0099] (식 (3) 중, X 는 술파이드 혹은 디술파이드를 나타낸다.)

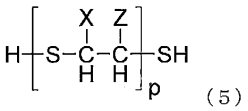
[0100] [화학식 16]

[0101] 

(4)

[0102] (식 (4) 중, q 는 0 ~ 3 의 정수를 나타내고, R^1 은 탄소수 0 ~ 3 의 알킬렌기를 나타낸다.)

[0103] [화학식 17]

[0104] 

(5)

[0105] (식 (5) 중, p 는 2 ~ 4 의 정수를 나타내고, X 및 Z 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 메르캅토기 또는 메틸티올기를 나타내고, 반복 단위마다 상이한 기여도 상관없다. 분자 중의 X 및 Z 중, 적어도 1 개는 메르캅토기 또는 메틸티올기이다.)

[0106] 식 (3) 으로 나타내는 화합물의 예로는, 1,2,6,7-테트라메르캅토-4-티아헵탄, 비스(2,3-디메르캅토프로파닐)디술파이드를 들 수 있다.

[0107] 식 (4) 로 나타내는 화합물의 예로는, 2,5-디메르캅토-1,4-디티안, 2,5-디메르캅토메틸-1,4-디티안, 2,5-디메르캅토에틸-1,4-디티안 등을 들 수 있다.

[0108] 식 (5) 로 나타내는 화합물의 예로는, 1,5-디메르캅토-3-티아펜탄, 2-메르캅토메틸-1,5-디메르캅토-3-티아펜탄, 2,4-비스(메르캅토메틸)-1,5-디메르캅토-3-티아펜탄, 4-메르캅토메틸-1,8-디메르캅토-3,6-디티아옥탄, 4,8-비스(메르캅토메틸)-1,11-디메르캅토-3,6,9-트리티아운데칸, 4,7-비스(메르캅토메틸)-1,11-디메르캅토-3,6,9-트리티아운데칸, 5,7-비스(메르캅토메틸)-1,11-디메르캅토-3,6,9-트리티아운데칸 등을 들 수 있다.

[0109] 본 발명에 있어서 티올 화합물 (e) 를 첨가함으로써 광경화물의 색조를 양화 (良化) 시키는 것이 가능하다 (특허문헌 6). 티올 화합물 (e) 의 첨가량은, 황 (a) 및 에피술파이드 화합물 (b) 의 합계 100 질량부에 대해 바람직하게는 0.1 ~ 20 질량부이고, 보다 바람직하게는 1 ~ 10 질량부이다. 0.1 질량부 미만인 경우에는 색조가 충분히 양화되지 않고, 20 질량부를 초과하는 경우에는 얻어지는 경화물이 연질이 되는 경우가 있다.

[0110] 또, 본 발명에 있어서 광경화성 조성물에 산성 화합물 (f) 를 첨가할 수 있다. 산성 화합물 (f) 의 첨가에 의해 광경화성 조성물의 가사용 (可使用) 시간이 길어진다. 본 발명에서 사용되는 산성 화합물 (f) 는, 광경화성 조성물에 용해되는 것이면 특별히 제한은 없다.

[0111] 산성 화합물 (f) 로는, 각종 프로톤산이나 루이스산을 사용 가능하다.

[0112] 프로톤산으로는, 조성액에 대한 용해성의 관점에서, 특히 술폰산기, 카르복실산기, 혹은 인산기를 갖는 유기산이 바람직하다. 특히 바람직한 화합물의 구체예는, 메탄술폰산, 트리플루오로메탄술폰산, 벤젠술폰산, 톨루엔술폰산, 도데실벤젠술폰산, 캠퍼술폰산, 포름산, 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 벤조산, 프탈산, 옥살산, 인산에틸, 인산디에틸, 인산부틸, 인산디부틸, 인산부톡시에틸, 인산디부톡시에틸이다.

[0113] 루이스산으로서 바람직한 화합물의 구체예는, 디부틸주석디클로라이드, 부틸주석트리클로라이드, 디옥틸주석디클로라이드, 옥틸주석트리클로라이드, 디부틸디클로로게르마늄, 부틸트리클로로게르마늄, 디페닐디클로로게르마늄, 페닐트리클로로게르마늄, 트리페닐안티몬디클로라이드이고, 특히 바람직한 화합물은, 디부틸주석디클로라이드이다. 산성 화합물 (f) 는, 단독이어도 되고, 2 종류 이상을 혼합하여 사용해도 된다.

[0114] 산성 화합물 (f) 의 사용량은, 황 (a) 및 에피술파이드 화합물 (b) 의 합계 100 질량부에 대해 0.001 ~ 1 질량부가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.001 ~ 0.2 질량부이다. 첨가량이 0.001 질량부보다 적은 경우에는 안정화 효과가 작고, 1 질량부보다 많은 경우에는 광경화성이 저하되는 경우가 있다.

[0115] 또, 본 발명에 있어서 광경화성 조성물에 증감제 (g) 를 첨가할 수 있다. 광경화성 조성물에 증감제 (g) 를 배합함으로써, 광중합 개시제 (c) 로부터 보다 효율적으로 염기를 유리시키는 것이 가능해진다. 그 결과, 노광 시간의 단축화나 광경화성 조성물의 중합 촉진을 도모할 수 있다.

[0116] 바람직한 증감제 (g) 는, 치환 또는 비치환의 벤조페논, 티오크산톤, 안트라퀴논 등의 방향족 케톤 또는

옥사진, 아크리딘, 페나진 및 로다민 등의 염료, 및 플루오렌, 플루오레논, 나프탈렌 등의 공액 복소 고리를 갖는 화합물이다. 특히 바람직하게는 치환 또는 비치환의 벤조페논, 티오크산톤, 및 플루오렌이다.

[0117] 구체적으로는, 벤조페논, 4,4'-비스(디메틸아미노)벤조페논, 4,4'-비스-(디에틸아미노)벤조페논, 4,4'-비스(에틸메틸아미노)벤조페논, 4,4'-디페닐벤조페논, 4,4'-디페녹시벤조페논, 4,4'-비스(p-이소프로필페녹시)벤조페논, 4-메틸벤조페논, 2,4,6-트리메틸벤조페논, 4-페닐벤조페논, 2-메톡시카르보닐벤조페논, 4-벤조일-4'-메틸디페닐술파이드, 4-메톡시-3,3'-메틸벤조페논, 이소프로필티오크산톤, 클로로티오크산톤, 1-클로로-4-프로폭시티오크산톤, 2-(트리플루오로메틸)티오크산톤, 2,4-디메틸티오크산톤, 2,4-디에틸티오크산톤, 1,3-디메틸-2-(2-에틸헥실옥시)티오크산톤, 플루오렌, 9,9-디메틸플루오렌, 9,9-비스[4-(2-하이드록시에톡시)페닐]플루오렌을 들 수 있고, 이들은 단독으로 사용해도 2 종류 이상을 혼합하여 사용해도 상관없다.

[0118] 증감제 (g) 의 사용량은, 황 (a) 및 에피술파이드 화합물 (b) 의 합계 100 질량부에 대해 0.05 ~ 10 질량부가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.05 ~ 3 질량부이고, 가장 바람직하게는 0.1 ~ 1 질량부이다.

[0119] 또, 본 발명의 광경화성 조성물에는, 내후성, 내산화성, 강도, 표면 경도, 기재와의 밀착성, 굴절률, 염색성 등의 각종 성능 개량을 목적으로 하여, 에폭시 화합물류, 이소(티오)시아네이트류, 페놀류, 아민류 등을 첨가해도 상관없다. 이 경우에는, 필요에 따라 공지된 중합 경화 촉매를 별도 첨가할 수 있다. 또한, 본 발명의 광학 재료를 제조하기 위해, 필요에 따라 열경화 촉매, 산화 방지제, 블루잉제, 자외선 흡수제, 각종 성능 개량 첨가제 등을 첨가할 수 있다. 이들 첨가제의 첨가량은 통상적으로, 광경화성 조성물 전체량에 대해 0.0001 ~ 5 질량부이다.

[0120] 황 (a) 및 에피술파이드 화합물 (b) 의 합계 100 질량부에 대해 황 (a) 가 7 질량% 이상인 경우에는, 광경화성 조성물에 아민계 화합물을 첨가하여 황을 예비 반응시켜, 황의 용해성을 향상시키는 것이 바람직하다. 첨가하는 아민 화합물로는, 힌더드 아민 화합물이나 이미다졸 화합물이 바람직하고, 구체예로서 1-메틸-2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜메타크릴레이트나 2-메르캅토-1-메틸-4,5-디하이드로이미다졸과 같은 화합물을 들 수 있다.

[0121] 본 발명의 광경화성 조성물은, 자외선이나 가시광선을 조사함으로써 경화된다. 그 때에 사용하는 광원은, 자외선이나 가시광선을 발생시키는 장치이면 특별히 제한은 없다. 구체적으로는, 고압 수은 램프, 초고압 수은 램프, 메탈 할라이드 램프, 하이파워 메탈 할라이드 램프, 크세논 램프, 발광 다이오드 (자외선 LED) 등을 들 수 있다. 360 ~ 410 ㎚ 의 발광 강도가 높은 광원을 사용하면 광경화 조성물의 경화 속도가 빨라 바람직하고, 380 ㎚ 이상의 광원이 보다 바람직하다. 또, 360 ㎚ 미만의 광을 롱 패스 필터 등으로 컷함으로써, 광경화물의 색조를 양화시키는 것이 가능하다.

[0122] 본 발명의 광경화성 조성물은, 광경화시킬 때에, 공기 중의 산소의 영향으로 중합 저해를 받는 경우가 있다. 따라서, 노광 시간을 단축시키기 위해서나 광경화성 조성물을 충분히 중합시키기 위해 저산소 농도의 분위기에서 노광을 실시하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 질소 가스나 아르곤 가스, 헬륨 가스 등의 불활성 가스로 치환하여 노광을 실시하는 방법이나, 감압하에서 노광을 실시하는 방법을 들 수 있다. 그 때의 산소 농도로는 10 % 이하가 바람직하고, 5 % 이하가 더욱 바람직하다.

[0123] 또, 광경화성 조성물의 표면을 폴리프로필렌 필름 등의 투명한 필름으로 피복하여 노광을 실시하는 방법이나 광경화성 조성물을 유리 등으로 구성되는 투명한 몰드 내에 밀봉 주입하여 노광을 실시하는 방법도 들 수 있다.

[0124] 광경화성 조성물에 자외선이나 가시광을 조사한 후, 가열 처리를 실시함으로써, 경화를 더욱 촉진시킬 수 있다. 자외선 조사 후에, 광학 재료에 요구되는 경화도에 따라 가열 온도 그리고 시간을 적절히 선택할 수 있지만, 가열 온도는 실온 내지 150 ℃, 가열 시간은 1 분 내지 3 일이 바람직하다.

[0125] 본 발명의 경화물은, 나트륨 D 선으로 측정한 굴절률 (nD) 이, 1.72 이상인 것이 바람직하고, 1.73 이상인 것이 보다 바람직하고, 1.74 이상인 것이 더욱 바람직하고, 1.75 이상인 것이 특히 바람직하다. 본 발명에 있어서의 굴절률의 측정 방법은, 후술하는 실시예에서 기재된 방법을 채용할 수 있다.

[0126] 실시예

[0127] 이하, 실시예 등에 의해 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0128] 또한, 실시예 중에 있어서, 1,2,3,5,6-펜타티에판은 문헌 (H. C. Hansen 등, Tetrahedron, 41, 5145 (1985)) 에 기재된 방법에 준하여, 비스(β-에피티오프로필)술파이드는 일본 특허공보 제3491660호에 기재된 방법에 준하여, 1,2,6,7-테트라메르캅토-4-티아헵탄은 일본 특허공보 제4645979호에 준하여, 2,5-비스(메르캅토메틸)-

1,4-디티안은 일본 특허공보 제2895987호에 준하여, 4,8-디메르캅토메틸-1,11-디메르캅토-3,6,9-트리티아운데칸, 4,7-디메르캅토메틸-1,11-디메르캅토-3,6,9-트리티아운데칸, 및 5,7-디메르캅토메틸-1,11-디메르캅토-3,6,9-트리티아운데칸을 주성분으로 하는 폴리티올은 WO2007/129450호 공보에 준하여 각각 합성하였다. 테트라부틸암모늄=부틸트리(1-나프틸)보레이트는 쇼와 전공 주식회사로부터 입수하여, 그대로 사용하였다. 4-벤조일-4'-메틸디페닐술파이드는, DKSH 재팬사로부터 제품명 Lunacure BMS 를 입수하여, 그대로 사용하였다. 황은 호소이 화학 공업 주식회사로부터 입수하여, 그대로 사용하였다.

[0129] [평가 방법]

[0130] 광경화성 조성물에 노광을 실시할 때의 광원에는 UV-LED 광 조사 장치 365 (포세온 테크놀로지 재팬 주식회사 제조, 피크 파장 365 ㎚, 광 강도 600 ㎽/㎠), UV-LED 광 조사 장치 385 (포세온 테크놀로지 재팬 주식회사 제조, 피크 파장 385 ㎚, 광 강도 600 ㎽/㎠), UV-LED 광 조사 장치 395 (CCS 주식회사 제조, 피크 파장 395 ㎚, 광 강도 720 ㎽/㎠), 및 UV-LED 광 조사 장치 405 (CCS 주식회사 제조, 피크 파장 405 ㎚, 광 강도 720 ㎽/㎠) 를 사용하였다. UV-LED 광 조사 장치 315 에 관해서는, 구입한 피크 파장 315 ㎚ 의 LED (THORLABS, LED315W) 를 기반에 배열, 직류 전류를 흐르게 하여, UV 조사기로서 사용하였다.

[0131] 광경화성 조성물의 경화 속도는, 광경화성 조성물을 2 장의 슬라이드 글라스 (마츠나미 유리 공업 주식회사 제조 S9213) 로 끼우고 두께 400 ~ 500 ㎛ 로 하여, UV-LED 광 조사 장치로 조사했을 때, 미반응 모노머를 5 % 미만으로 하기 위해 요하는 조사 시간으로 평가하였다. 미반응 모노머량은 FT/IR 측정 장치 (JASCO Corporation 제조, FT/IR-4200) 로 얻어진 스펙트럼의, 파수 610 cm^{-1} 의 피크 면적으로부터 산출하였다. 조사 시간이 1 분 미만은 경화 속도「A」, 1 분 이상 3 분 미만은「B」, 3 분 이상은「C」로 하여 평가하였다.

[0132] 경화물의 굴절률 (nD) 은, 아베 굴절계 (아타고사 제조「NAR-4T」) 를 사용하여, 나트륨 D 선으로의 값을 측정하였다. 측정용의 경화물은, 광경화성 조성물을 스페이서와 함께 2 장의 슬라이드 글라스로 끼우고 두께 400 ~ 500 ㎛ 로 하여, UV-LED 광 조사 장치로 5 분간 광 조사하여 제조하였다. 측정 온도는 20 ℃ 로 하였다.

[0133] [실시예 1]

[0134] 황 (a) 로서, 황을 5 질량부 (이하, a-1 화합물), 에피술파이드 화합물 (b) 로서 비스(β-에피티오프로필)술파이드 95 질량부 (이하, b-1 화합물), 이들의 합계 100 질량부에 대해, 광중합 개시제로서 테트라부틸암모늄=부틸트리(1-나프틸)보레이트 (이하, c-1 화합물) 0.5 질량부, 증감제로서 4-벤조일-4'-메틸디페닐술파이드 (이하, g-1 화합물) 0.5 질량부를 첨가하고 30 ℃ 에서 교반하여, 균일액으로 하였다. 이것을 공경 0.45 ㎛ 의 PTFE 필터로 여과시켜 광경화성 조성물을 얻었다. 이것을 두께 0.50 ㎜ 의 스페이서를 개재하여 대향시킨 2 장의 유리판으로 끼우고, UV-LED 광 조사 장치 365 로 광 조사하여 경화시키고, 유리판을 제거하여 수지 경화물을 얻었다. 평가 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0135] [실시예 2]

[0136] 황으로서 a-1 화합물 5.3 질량부, 에피술파이드 화합물로서 b-1 화합물 94.7 질량부, 이들의 합계 100 질량부에 대해, 티올 화합물 (e) 로서, 4,8-비스(메르캅토메틸)-1,11-디메르캅토-3,6,9-트리티아운데칸, 4,7-비스(메르캅토메틸)-1,11-디메르캅토-3,6,9-트리티아운데칸, 및 5,7-비스(메르캅토메틸)-1,11-디메르캅토-3,6,9-트리티아운데칸의 혼합물 (이하, e-1 화합물) 5.3 질량부, 광중합 개시제로서 테트라부틸암모늄=부틸트리(1-나프틸)보레이트 (이하, c-1 화합물) 0.5 질량부, 증감제로서 4-벤조일-4'-메틸디페닐술파이드 (이하, g-1 화합물) 0.5 질량부를 첨가하고 30 ℃ 에서 교반하여, 균일액으로 하였다. 이것을 공경 0.45 ㎛ 의 PTFE 필터로 여과시켜 광경화성 조성물을 얻었다. 이것을 두께 0.50 ㎜ 의 스페이서를 개재하여 대향시킨 2 장의 유리판으로 끼우고, UV-LED 광 조사 장치 365 로 광 조사하여 경화시키고, 유리판을 제거하여 수지 경화물을 얻었다. 평가 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0137] [실시예 3]

[0138] 실시예 2 와 동일한 방법으로 광경화성 조성물을 제조하고, 평가하였다. 표 1 에 나타내는 경화 조건으로 하는 것 이외에는 실시예 2 와 동일한 방법으로 수지 경화물을 얻었다. 평가 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0139] [실시예 4]

[0140] 황으로서 a-1 화합물 12.6 질량부, 에피술파이드 화합물로서 b-1 화합물 87.4 질량부, 이들의 합계 100 질량부에 대해, 예비 반응 촉매로서 1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜메타크릴레이트 (이하, LA-82) 를 10 ppm 투입하고, 60 ℃ 에서 5 시간 교반하여 a-1 화합물과 b-1 화합물을 용해시켜 균일액으로 하였다. 그 후, 이 조성액을 30 ℃ 까지 냉각시키고, a-1 화합물과 b-1 화합물의 합계 100 질량부에 대해, 광중합 개시제로서 c-1 화합물 0.5 질량부, 증감제로서 g-1 화합물 0.5 질량부, 티올 화합물로서 e-1 화합물 5.3 질량부를 첨가하고 30 ℃ 에서 교반하여, 균일액으로 하였다. 이것을 공경 0.45 ㎛ 의 PTFE 필터로 여과시켜 광경화성 조성물을 얻었다. 이것을 두께 0.50 ㎜ 의 스페이서를 개재하여 대향시킨 2 장의 유리판으로 끼우고, UV-LED 광 조사 장치 365 로 광 조사하여 경화시키고, 유리판을 제거하여 수지 경화물을 얻었다. 평가 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0141] [실시예 5, 6]

[0142] 실시예 4 와 동일한 방법으로 광경화성 조성물을 제조하고, 평가하였다. 표 1 에 나타내는 경화 조건으로 하는 것 이외에는 실시예 4 와 동일한 방법으로 수지 경화물을 얻었다. 평가 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0143] [실시예 7]

[0144] 황으로서 a-1 화합물 10.8 질량부, 에피술파이드 화합물로서 b-1 화합물 89.2 질량부, 이들의 합계 100 질량부에 대해, 고리형 화합물 1,2,3,5,6-펜타티에판 화합물을 주성분으로 하는 폴리티올 (이하, d-1 화합물) 을 24.8 질량부, 광중합 개시제로서 c-1 화합물 0.5 질량부, 증감제로서 g-1 화합물 0.5 질량부, 티올 화합물로서 e-1 화합물 10.0 질량부를 첨가하고 30 ℃ 에서 교반하여, 균일액으로 하였다. 이것을 공경 0.45 ㎛ 의 PTFE 필터로 여과시켜 광경화성 조성물을 얻었다. 이것을 두께 0.50 ㎜ 의 스페이서를 개재하여 대향시킨 2 장의 유리판으로 끼우고, UV-LED 광 조사 장치 385 로 광 조사하여 경화시키고, 유리판을 제거하여 수지 경화물을 얻었다. 평가 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0145] [실시예 8]

[0146] 황으로서 a-1 화합물 10.8 질량부, 에피술파이드 화합물로서 b-1 화합물 89.2 질량부, 이들의 합계 100 질량부에 대해, 고리형 화합물 1,2,3,5,6-펜타티에판 화합물을 주성분으로 하는 폴리티올 (이하, d-1 화합물) 을 24.8 질량부, 예비 반응 촉매로서 LA-82 를 1.0 ppm 투입하고, 60 ℃ 에서 5 시간 교반하여 a-1 화합물과 b-1 화합물과 d-1 화합물을 용해시켜 균일액으로 하였다. 그 후, 이 조성액을 30 ℃ 까지 냉각시키고, a-1 화합물과 b-1 화합물의 합계 100 질량부에 대해, 광중합 개시제로서 c-1 화합물 0.5 질량부, 증감제로서 g-1 화합물 0.5 질량부, 티올 화합물로서 e-1 화합물 10.0 질량부를 첨가하고 30 ℃ 에서 교반하여, 균일액으로 하였다. 이것을 공경 0.45 ㎛ 의 PTFE 필터로 여과시켜 광경화성 조성물을 얻었다. 이것을 두께 0.50 ㎜ 의 스페이서를 개재하여 대향시킨 2 장의 유리판으로 끼우고, UV-LED 광 조사 장치 385 로 광 조사하여 경화시키고, 유리판을 제거하여 수지 경화물을 얻었다. 평가 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0147] [실시예 9]

[0148] 표 1 에 나타내는 조성비로 하는 것 이외에는, 실시예 8 과 동일한 방법으로 광경화성 조성물을 제조하고, 평가하였다. 평가 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0149] [실시예 10, 11]

[0150] 실시예 9 와 동일한 방법으로 광경화성 조성물을 제조하고, 평가하였다. 표 1 에 나타내는 경화 조건으로 하는 것 이외에는 실시예 8 과 동일한 방법으로 수지 경화물을 얻었다. 평가 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0151] [실시예 12, 13]

[0152] 표 1 에 나타내는 화합물 및 조성비로 하는 것 이외에는, 실시예 8 과 동일한 방법으로 광경화성 조성물을 제조하고, 평가하였다. 표 1 에 나타내는 경화 조건으로 하는 것 이외에는 실시예 8 과 동일한 방법으로 수지 경화물을 얻었다. 평가 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0153] [실시예 14]

[0154] 표 1 에 나타내는 조성비로 하는 것 이외에는, 실시예 8 과 동일한 방법으로 광경화성 조성물을 제조하고, 평가하였다. 표 1 에 나타내는 경화 조건으로 하는 것 이외에는 실시예 8 과 동일한 방법으로 수지 경화물을 얻었다. 평가 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0155] [참고예 1]

[0156] 황으로서 a-1 화합물 5.0 질량부, 에피술파이드 화합물로서 b-1 화합물 95 질량부, 이들의 합계 100 질량부에 대해, 티올 화합물 (e) 로서 e-1 화합물 5.0 질량부, 광중합 개시제로서 c-1 화합물 0.5 질량부, 증감제로서 g-1 화합물 0.5 질량부를 첨가하고 30 ℃ 에서 교반하여, 균일액으로 하였다. 이것을 공경 0.45 ㎛ 의 PTFE 필터로 여과시켜 광경화성 조성물을 얻었다. 이것을 두께 0.50 ㎜ 의 스페이서를 개재하여 대향시킨 2 장의 유리판으로 끼우고, UV-LED 광 조사 장치 315 로 광 조사하여 경화시키고, 유리판을 제거하여 수지 경화물을 얻었다. 평가 결과를 표 1 에 나타낸다.

표 1

경화성 조성물의 조성							에비 반응 조건				경화 조건			경화 속도	경화 후 굴절률 (nD)
	황 (a)	에피술파이드 화합물 (b)	고리형 화합물 (d)	티올 화합물 (e)	경화제 (c)	증감제 (g)	에비 반응 온도 (℃)	에비 반응 시간 (h)	에비 반응 촉매	에비 반응 촉매 첨가량 (ppm)	조사 파장 (nm)	조사 강도 (mW/cm²)	기설 온도 (℃)		
실시예1	(a-1) 5.0	(b-1) 95.0			(c-1) 0.5	(g-1) 0.5	60	5	LA-82	10.0	365	300		C	1.72
실시예2	(a-1) 5.3	(b-1) 94.7		(e-1) 5.3	(c-1) 0.5	(g-1) 0.5					365	300		B	1.72
실시예3	(a-1) 5.3	(b-1) 94.7		(e-1) 5.3	(c-1) 0.5	(g-1) 0.5					365	300	100	A	1.72
실시예4	(a-1) 12.6	(b-1) 87.4		(e-1) 5.3	(c-1) 0.5	(g-1) 0.5	60	5	LA-82	10.0	365	300		C	1.73
실시예5	(a-1) 12.6	(b-1) 87.4		(e-1) 5.3	(c-1) 0.5	(g-1) 0.5	60	5	LA-82	10.0	365	300	100	B	1.73
실시예6	(a-1) 12.6	(b-1) 87.4		(e-1) 5.3	(c-1) 0.5	(g-1) 0.5	60	5	LA-82	10.0	385	300	100	A	1.73
실시예7	(a-1) 10.8	(b-1) 89.2	(d-1) 24.8	(e-1) 10.0	(c-1) 0.5	(g-1) 0.5					385	300	100	A	1.74
실시예8	(a-1) 10.8	(b-1) 89.2	(d-1) 24.8	(e-1) 10.0	(c-1) 0.5	(g-1) 0.5	60	5	LA-82	1.0	385	300	100	A	1.74
실시예9	(a-1) 17.9	(b-1) 82.1	(d-1) 14.9	(e-1) 4.2	(c-1) 0.5	(g-1) 0.5	60	5	LA-82	1.0	385	300	100	B	1.75
실시예10	(a-1) 17.9	(b-1) 82.1	(d-1) 14.9	(e-1) 4.2	(c-1) 0.5	(g-1) 0.5	60	5	LA-82	1.0	395	300	100	A	1.75
실시예11	(a-1) 17.9	(b-1) 82.1	(d-1) 14.9	(e-1) 4.2	(c-1) 0.5	(g-1) 0.5	60	5	LA-82	1.0	405	300	100	A	1.75
실시예12	(a-1) 17.9	(b-1) 82.1	(d-1) 14.9	(e-2) 4.2	(c-1) 0.5	(g-1) 0.5	60	5	LA-82	1.0	395	300	100	A	1.75
실시예13	(a-1) 17.9	(b-1) 82.1	(d-1) 14.9	(e-3) 4.2	(c-1) 0.5	(g-1) 0.5	60	5	LA-82	1.0	395	300	100	A	1.75
실시예14	(a-1) 18.2	(b-1) 81.8	(d-1) 72.7	(e-1) 9.1	(c-1) 0.5	(g-1) 0.5	60	5	LA-82	1.0	395	300	100	B	1.76
참고예1	(a-1) 5.0	(b-1) 95.0		(e-1) 5	(c-1) 0.5	(g-1) 0.5					315	300		불가	

[0157]

[0158] a-1 : 황

[0159] b-1 : 비스(β-에피티오프로필)술파이드

[0160] c-1 : 테트라부틸암모늄=부틸트리(1-나프틸)보레이트

[0161] d-1 : 1,2,3,5,6-펜타티에판을 주성분으로 하는 폴리티올

[0162] e-1 : 4,8-비스(메르캅토메틸)-1,11-디메르캅토-3,6,9-트리티아운데칸, 4,7-비스(메르캅토메틸)-1,11-디메르캅토-3,6,9-트리티아운데칸, 및 5,7-비스(메르캅토메틸)-1,11-디메르캅토-3,6,9-트리티아운데칸의 혼합물

[0163] e-2 : 2,5-비스(메르캅토메틸)-1,4-디티안

[0164] e-3 : 1,2,6,7-테트라메르캅토-4-티아헵탄

[0165] g-1 : 4-벤조일-4'-메틸디페닐술파이드