

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2024년 10월 3일 (03.10.2024)



(10) 국제공개번호
WO 2024/205379 A1

(51) 국제특허분류:

C07C 263/18 (2006.01) C08G 18/72 (2006.01)
C07C 265/14 (2006.01) C08G 18/08 (2006.01)
C08G 18/79 (2006.01) C08K 5/134 (2006.01)
C09J 175/04 (2006.01) C08K 5/52 (2006.01)
G02B 1/04 (2006.01)

ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(21) 국제출원번호: PCT/KR2024/095635

(22) 국제출원일: 2024년 3월 27일 (27.03.2024)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:

10-2023-0039896 2023년 3월 27일 (27.03.2023) KR
10-2024-0041057 2024년 3월 26일 (26.03.2024) KR

(71) 출원인: 한화솔루션 주식회사 (HANWHA SOLUTIONS CORPORATION) [KR/KR]; 04541 서울특별시 중구 청계천로86, Seoul (KR).

(72) 발명자: 심유진 (SIM, Yujin); 34128 대전광역시 유성구 가정로76, Daejeon (KR). 김지연 (KIM, Jiyeon); 34128 대전광역시 유성구 가정로76, Daejeon (KR). 우은지 (WOO, Eun Ji); 34128 대전광역시 유성구 가정로76, Daejeon (KR). 김종진 (KIM, Jong Jin); 34128 대전광역시 유성구 가정로76, Daejeon (KR). 권도우 (KWON, Dowoo); 34128 대전광역시 유성구 가정로76, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM); 06134 서울특별시 강남구 테헤란로 115, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,

(54) Title: ISOCYANATE COMPOSITION

(54) 발명의 명칭: 이소시아네이트 조성물

(57) Abstract: The present invention provides an isocyanate composition which has improved storage stability by comprising an antioxidant, having a specific structure, for a diisocyanate-based compound, thus suppresses discoloration and white turbidity, and can improve transparency when applied to a product.

(57) 요약서: 본 발명에서는 디이소시아네이트계 화합물에 대해 특정 구조의 산화방지제를 포함함으로써, 저장 안정성이 향상되어 변색 및 백탁 발생이 억제되고, 제품 적용시 투명성을 개선시킬 수 있는 이소시아네이트 조성물이 제공된다.



명세서

발명의 명칭: 이소시아네이트 조성물

기술분야

- [1] 관련 출원(들)과의 상호 인용
- [2] 본 출원은 2023년 3월 27일자 한국 특허 출원 제10-2023-0039896호 및 2024년 3월 26일자 한국 특허 출원 제10-2024-0041057호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.
- [3] 본 발명은 보관 안정성이 향상되어 변색 및 백탁 발생이 억제되고, 또 필터 시간 단축 등 개선된 작업성을 나타낼 수 있는 이소시아네이트 조성물에 관한 것이다.

[4]

배경기술

- [5] 이소시아네이트계 화합물은 화학 공업, 수지 공업 분야뿐만 아니라, 광학 재료를 비롯한 정밀 화학 제품으로 활용 가치가 높은 화합물이다. 이소시아네이트계 화합물의 대표적인 예인 자일릴렌 디이소시아네이트(xyllylene diisocyanate, 이하 XDI)는 고급 광학 렌즈의 원료로서 고부가 가치 화학 소재로 수요가 증가하고 있다.
- [6] 그러나, 이소시아네이트계 화합물은 높은 반응성을 나타내기 때문에, 저장 과정에서 대기 중의 수분과 반응하여 변색되거나 또는 백탁이 발생되기 쉽다. 또 이소시아네이트계 화합물을 장기 보관할 경우에는 자기 중합에 의해 다이머(dimer) 이상의 올리고머(oligomer)를 형성함으로써, 변색 또는 백탁이 발생된다.
- [7] 이소시아네이트계 화합물은 폴리우레탄의 원료로서, 코팅, 점/접착제, 도료, 폼, 및 광학 재료 등으로 다양하게 사용되고 있는데, 이와 같이 변색 또는 백탁 현상이 발생된 이소시아네이트계 화합물을 이용하여 폴리우레탄 렌즈를 제조할 경우, 중합액 분자량의 급격한 증가로 인해 교반력 저하, 필터 시간 증가, 필터 막힘 등이 발생하여 작업성이 저하되고, 또 제조된 렌즈의 투명성 저하 및 변색이 발생하는 문제가 있다.
- [8] 이를 해결하기 위하여, 질소 가스로 충전 또는 시일(seal)하여 공기와 차단하여 제조하고 보관하는 방법이 이용되고 있지만, 이소시아네이트계 화합물을 완전 소진할 때까지는 여전히 변색 및 백탁의 우려가 있다.
- [9] 또 이소시아네이트계 화합물에 대해 페놀계 안정제를 처방하거나 염소계 물질을 첨가하여 저장 안정성을 개선하는 방법이 제안되었으나, 이들 첨가제가 이후 제품 제조시 착색의 원인이 되거나 또는 이소시아네이트계 화합물의 안정성을 저하시키는 문제가 있었다.

- [10] 또 다양한 산화방지제를 사용하여 안정성을 향상시키는 방법이 제안되었다. 산화방지제 중에서도 BHT를 주로 사용하였지만, BHT는 장기간 보관시 황변 현상을 유발하고, 환경규제 물질로서 그 사용이 점차적으로 제한되고 있는 추세이다.
- [11] 이에, 저장 안정성의 개선으로 장기 보관 시에도 변색 또는 백탁 발생의 우려가 없고, 또 렌즈 등 광학 물품의 제조시에는 우수한 투명성을 나타낼 수 있는 이소시아네이트 조성물의 제조에 대한 연구가 필요하다.

[12]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

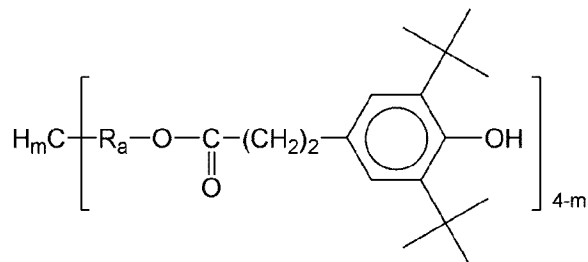
- [13] 본 발명은 저장 안정성이 향상되어 변색 및 백탁 발생이 억제되고, 결과 제품 적용시 투명성을 향상시킬 수 있는 이소시아네이트 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[14]

과제 해결 수단

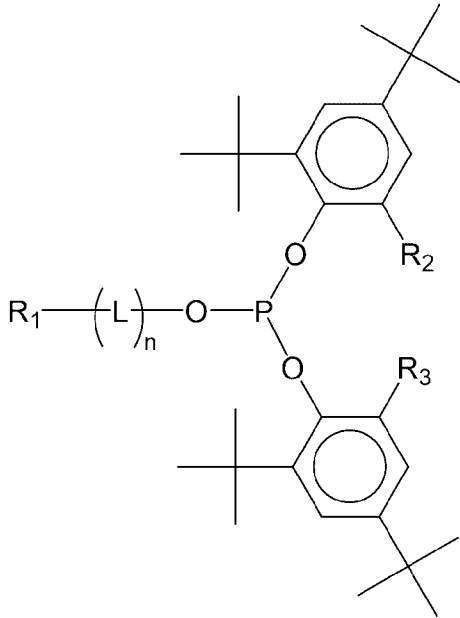
- [15] 이에, 본 발명에 따르면,
- [16] 디이소시아네이트 및 그 부가물 중 1 이상의 디이소시아네이트계 화합물;
- [17] 하기 화학식 1로 표시되는 페놀계 제1산화방지제;
- [18] 하기 화학식 2로 표시되는 인계 제2산화방지제;
- [19] 를 포함하는, 이소시아네이트 조성물이 제공된다:
- [20] [화학식 1]

[21]



- [22] 상기 화학식 1에서,
- [23] Ra는 C1 내지 C20의 알킬렌기이고,
- [24] m은 0 내지 3의 정수이며,
- [25] [화학식 2]

[26]



[27] 상기 화학식 2에서,

[28] L은 C1 내지 C20의 알킬렌기이고,

[29] R₁은 수소; C1 내지 C20의 알킬기; 또는 히드록시기 및 C1 내지 C20의 알킬기 중 1 이상의 치환기로 치환되거나 또는 비치환된, C6 내지 C30의 아릴기이며,[30] R₂ 및 R₃은 각각 독립적으로 수소 또는 C1 내지 C6의 알킬기이거나, 또는 서로 연결되어 헤테로 고리 구조를 형성하고,

[31] n은 0 또는 1의 정수이다.

[32] 또 본 발명에 따르면 상기 이소시아네이트 조성물; 및 다관능 싸이올계 화합물, 다관능 알코올계 화합물 및 다관능 에피설파이드계 화합물 중 어느 하나 이상;을 포함하는 중합용 조성물이 제공된다.

[33] 또한, 본 발명에 따르면, 상기 이소시아네이트 조성물; 및 다관능 싸이올계 화합물, 다관능 알코올계 화합물 및 다관능 에피설파이드계 화합물 중 어느 하나 이상;이 중합된 중합체를 포함하는 물품, 특히 광학용 접착제, 광학용 접착제, 또는 광학 렌즈가 제공된다.

[34]

발명의 효과

[35] 본 발명에 따른 이소시아네이트 조성물은, 안정성이 향상되어 점도 증가가 억제되고, 변색 또는 백탁 발생이 억제되며, 결과 제품 적용시 투명성을 개선시킬 수 있다.

[36] 또, 상기 이소시아네이트 조성물을 다관능 싸이올계 화합물, 다관능 알코올계 화합물 또는 다관능 에피설파이드계 화합물과 중합 반응시켜 제조한 중합체 또한 우수한 투명성을 나타내어, 광학용 접착제, 광학용 접착제, 광학 렌즈 등의 물품 제조에 유용하다.

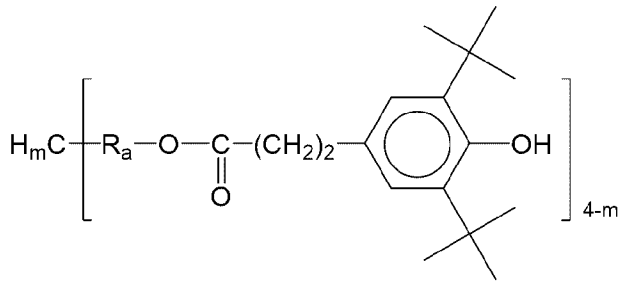
[37]

발명의 실시를 위한 형태

- [38] 본 명세서에서 사용되는 용어는 단지 예시적인 실시예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도는 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다", "구비하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 단계, 구성 요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 단계, 구성 요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [39] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 예시하고 하기에서 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [40] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [41]
- [42] 디이소시아네이트 및 그 부가물은 수분 또는 알코올과의 높은 반응성으로 인해, 제조 후 질소로 충전하고 완전 밀봉하여 냉장 보관된다. 그러나 사용을 위해 오픈 시 대기 중의 수분과 반응하거나, 또는 대기 온도에 따라 변색 또는 백탁 현상이 발생하였다. 또 밀폐 보관된 디이소시아네이트 또는 그 부가물을 오픈하여 사용시, 소진할 때 까지의 보관 시간 동안에 올리고머 함량이 증가하거나 황변 현상이 발생하였다. 결과 이 같은 디이소시아네이트계 화합물을 이용하여 폴리우레탄 렌즈를 제조할 경우, 조성물 점도의 급격한 증가로 인해 교반력 저하, 필터 시간 증가 또는 필터 막힘이 발생하여 작업성이 저하되고, 또 제조된 렌즈의 투명성이 저하되며 변색이 발생하였다.
- [43]
- [44] 이에, 본 발명자들은 디이소시아네이트계 화합물의 저장 안정성을 개선하여, 점도 증가 및 변색/백탁 발생을 억제할 수 있는 이소시아네이트 조성물에 대하여 연구하였으며, 그 결과 특정 구조의 폐놀계 산화방지제와 인계 산화방지제를 함께 사용함으로써, 이소시아네이트 화합물의 올리고머화 반응을 억제하고, 결과로서 상기 올리고머에 의해 초래되는 이소시아네이트 조성물의 점도 증가를 억제하고, 변색 및 백탁을 억제할 수 있으며, 또 광학 물품, 특히 광학 렌즈 제조시 투입되는 다양한 첨가제들에 의한 렌즈 색상 변화를 방지할 수 있음을 확인하고, 본 발명을 완성하였다.
- [45]
- [46] 구체적으로, 본 발명에 따른 이소시아네이트 조성물은,
- [47] (i) 디이소시아네이트 및 그 부가물 중 1 이상을 포함하는 디이소시아네이트계 화합물;

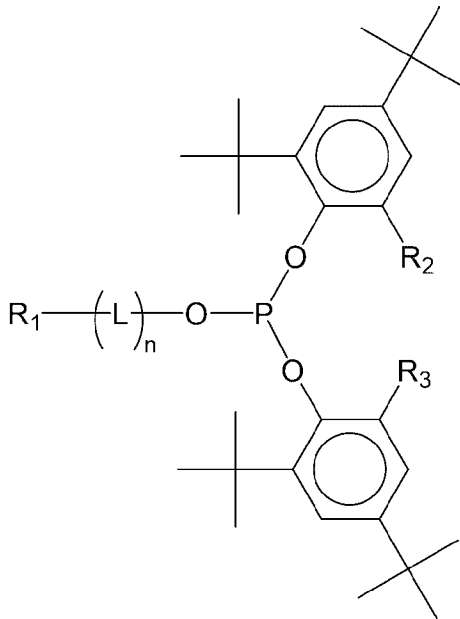
- [48] (ii) 하기 화학식 1로 표시되는 페놀계 제1산화방지제; 및
 [49] (iii) 하기 화학식 2로 표시되는 인계 제2산화방지제;를 포함한다:
 [50] [화학식 1]

[51]



- [52] 상기 화학식 1에서,
 [53] Ra는 C1 내지 C20의 알킬렌기이고,
 [54] m은 0 내지 3의 정수이며,
 [55] [화학식 2]

[56]



- [57] 상기 화학식 2에서,
 [58] L은 C1 내지 C20의 알킬렌기이고,
 [59] R1은 수소; C1 내지 C20의 알킬기; 또는 히드록시기 및 C1 내지 C20의 알킬기 중 1 이상의 치환기로 치환되거나 또는 비치환된, C6 내지 C30의 아릴기이며,
 [60] R2 및 R3은 각각 독립적으로 수소 또는 C1 내지 C6의 알킬기이거나, 또는 서로 연결되어 헥테로 고리 구조를 형성하고,
 [61] n은 0 또는 1의 정수이다.

[62]

- [63] 이하 본 발명에 따른 이소시아네이트 조성물의 구성성분들에 대해 상세히 설명한다.

- [64] (i) 디이소시아네이트계 화합물

- [65] 상기 이소시아네이트 조성물에 있어서, 디이소시아네이트계 화합물 (diisocyanate-based compound)은 디이소시아네이트(diisocyanates), 그 부가물 (adduct) 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 또, 상기 디이소시아네이트는 분자내 이소시아네이트기(NCO기)를 2개 포함하는 것이면, 특별히 한정되지 않는다.
- [66] 상기 디이소시아네이트의 구체예로는 파라페닐렌 디이소시아네이트, 톨릴렌 디이소시아네이트(TDI), 나프탈렌 디이소시아네이트(NDI), 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트(4,4'-MDI), 2,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트(2,4'-MDI) 및 톨리던 디이소시아네이트(TODI) 등의 방향족 디이소시아네이트; 테트라메틸렌 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트(HDI), 트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트(TMHD), 라이신 디이소시아네이트, 노보네인 디이소시아네이트(NBDI) 및 옥타데실 디이소시아네이트 등의, 방향족 고리를 포함하지 않는 지방족 디이소시아네이트; 트랜스시클로헥산-1,4-디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트(IPDI) 및 디시클로헥실메탄 디이소시아네이트(H12MDI) 등의 지환족 디이소시아네이트; 자일릴렌 디이소시아네이트(XDI), 수소첨가 자일릴렌 디이소시아네이트(HXDI) 및 테트라메틸자일릴렌 디이소시아네이트(TMXDI) 등의 방향족 고리를 포함하는 지방족 디이소시아네이트; 또는 상기 각 이소시아네이트의 변성 이소시아네이트 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [67] 이중에서도, 방향족 고리를 포함하는 지방족 디이소시아네이트, 보다 구체적으로는 *o*-자일릴렌 디이소시아네이트, *m*-자일릴렌 디이소시아네이트, 또는 *p*-자일릴렌 디이소시아네이트와 같은 자일릴렌 디이소시아네이트가 바람직하게 사용될 수 있다.
- [68] 또, 상기 디이소시아네이트의 부가물(adduct)은, 디이소시아네이트의 화학 반응에 의해 형성되는 반응 생성물이다. 구체적으로는 디이소시아네이트의 중합 반응으로 형성되는 폴리이소시아네이트일 수도 있고, 또는 상기 디이소시아네이트와 트리메틸올프로판 또는 글리세린과의 반응으로 형성되는 부가물일 수도 있다.
- [69] 상기 부가물의 구체예로는 디이소시아네이트로부터 유래된 폴리이소시아네이트 올리고머; 자일릴렌 디이소시아네이트(XDI)와 트리메틸올프로판(TMP)을 반응시켜 얻어지는 반응 생성물인 자일릴렌 디이소시아네이트-트리메틸올프로판 부가물(XDI-TMP 부가물); XDI와 글리세린의 반응 생성물인 자일릴렌 디이소시아네이트-글리세린 부가물; 톨릴렌 디이소시아네이트(TDI)와 TMP의 반응 생성물인 톨릴렌 디이소시아네이트-트리메틸올프로판 부가물; TDI와 글리세린의 반응 생성물인 톨릴렌 디이소시아네이트-글리세린 부가물; 테트라메틸자일릴렌 디이소시아네이트(TMXDI)와 TMP의 반응 생성물인 테트라메틸자일릴렌 디이소시아네이트-트리메틸올프로판 부가물; TMXDI와 글리세린과의 반응 생성물인 테트라메틸자일릴렌 디이소시아네이트-글리세린 부가물; 수소첨가 자일릴렌 디이소시아네이트(HXDI)와 TMP의 반응 생성물인 수소첨가 자일릴렌 디이소

시아네이트-트리메틸올프로판 부가물, HXDI와 글리세린의 반응 생성물인 수소 첨가 자일릴렌다이소시아네이트-글리세린 부가물; 헥사메틸렌 다이소시아네이트(HDI)과 TMP의 반응 생성물인 헥사메틸렌 다이소시아네이트-트리메틸올프로판 부가물(HDI-TMP 부가물); HDI와 글리세린과의 반응 생성물인 헥사메틸렌 다이소시아네이트-글리세린 부가물; 이소포론 다이소시아네이트(IPDI)과 TMP의 반응 생성물인 이소포론 다이소시아네이트-트리메틸올프로판 부가물(IPDI-TMP 부가물); IPDI와 글리세린과의 반응 생성물인 이소포론 다이소시아네이트-글리세린 부가물; 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

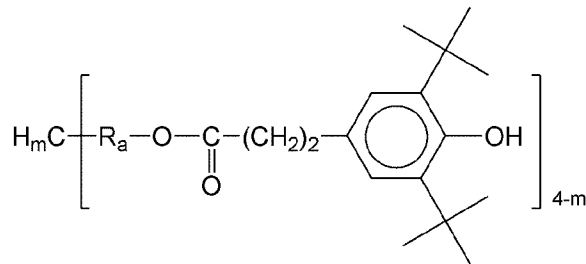
[70]

[71] (ii) 페놀계 제1산화방지제

[72] 본 발명에 따른 이소시아네이트 조성물은 하기 화학식 1로 표시되는 페놀계 제1산화방지제를 포함한다:

[73] [화학식 1]

[74]



[75] 상기 화학식 1에서,

[76] Ra는 C1 내지 C20의 알킬렌기이고, 보다 구체적으로는 C1 이상, 또는 C5 이상, 또는 C7 이상이고, C20 이하, 또는 C18 이하, 또는 C17 이하의 알킬렌기이며,

[77] m은 0 내지 3의 정수, 보다 구체적으로는 0 또는 3의 정수이다.

[78] 상기 페놀계 제1산화방지제의 구체적인 예로는 옥타데실-3-[3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐]프로피오네이트(octadecyl 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate, CAS No. 2082-79-3); 벤젠프로피온산, 3,5-비스(1,1-디메틸-에틸)-4-히드록시-C7-C9 분지형 알킬 에스테르(benzenepropanoic acid, 3,5-bis(1,1-dimethyl-ethyl)-4-hydroxy-C7-C9 branched alkyl ester, CAS No. 125643-61-0); 또는 펜타에리쓰리톨 테트라키스(3-3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트(Pentaerythritol Tetrakis(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate, CAS No. 6683-19-8) 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 또, IRGANOX 1010(BASF 사제), IRGANOX 1135(BASF 사제), IRGANOX 1076(BASF 사제) 또는 SONGGNOX 1076(SONGWON 사제)의 제품을 상업적으로 입수하여 사용할 수도 있다.

[79] 일반적으로 이소시아네이트 조성물에서의 변색 및 백탁은 이소시아네이트의 올리고머화, 및 분자내 벤젠 고리의 퀴노이드(Quinoid)화, 또는 합성 및 정제 과정

에서 산소나 수분, 또는 고열로 인한 부반응으로 생성된 부가 생성물로 인해 발생한다.

- [80] 통상의 페놀계 산화방지제 중에서도 상기 화학식 1로 표시되는 제1페놀계 산화방지제는 이소시아네이트의 올리고머화 반응 속도를 지연시키고, 또 라디칼 포착 반응에 의해 상기한 부반응들을 억제함으로써, 이소시아네이트 조성물의 착색과 백탁을 방지할 수 있다.
- [81] 또, 상기 페놀계 제1산화방지제는 BHT에 비해 입체장애가 큰 치환기를 포함하기 때문에 공명 효과 및 전자유도 효과가 극대화되어 보다 우수한 산화 방지 효과를 나타낼 수 있으며, 결과 이소시아네이트 조성물에 대한 저장안정성 개선 효과가 우수하다.
- [82] 또, 이하에서 설명하는 인계 제2산화방지제와 혼합 사용할 경우, 이들 인계 산화방지제의 사용에 따른, 렌즈 제조시의 착색 발생을 방지할 수 있다. 또, 상기 인계 제2산화방지제가 분자내 t-부틸 치환된 페닐 구조를 포함함에 따라, 상기 페놀계 제1산화방지제는 높은 구조 유사성으로 인해 우수한 혼화성을 나타낼 수 있으며, 그 결과 산화방지제로서 보다 증진된 효과를 나타낼 수 있다.
- [83] 상기 페놀계 제1산화방지제는, 디이소시아네이트계 화합물 총 중량 기준 10 내지 3000ppm으로 포함될 수 있다.
- [84] 상기 페놀계 제1산화방지제의 함량이 지나치게 작으면 충분한 변색 또는 백탁 방지 효과를 나타내기 어렵고, 반대로 일정 수준을 초과하여 과량으로 포함될 경우에는 페놀계 제1산화방지제 자체가 착색 및 백탁의 요인이 될 수 있다. 이에 따라 본 발명에서는 상기 페놀계 제1산화방지제를 상기한 함량 범위로 포함함으로써 보다 증진된 착색 및 백탁 억제 효과를 구현할 수 있다. 보다 구체적으로 상기 페놀계 제1산화방지제는, 디이소시아네이트계 화합물 총 중량 기준, 10ppm 이상, 또는 20ppm 이상, 또는 25ppm 이상이고, 3000ppm 이하, 또는 2000 ppm 이하, 또는 1500ppm 이하의 함량으로 포함될 수 있다.
- [85] 한편, 상기 페놀계 제1산화방지제는, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 외에, 이소시아네이트 조성물의 제조시 통상적으로 사용되는 기타 페놀계 산화방지제 중 1 이상을 선택적으로 더 포함할 수도 있다.
- [86] 상기 기타 페놀계 산화방지제의 구체예로는, 페놀; 디부틸히드록시톨루엔; t-부틸히드로퀴논; 부틸히드록시아니솔; 펜타에리트리톨 테트라키스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트]; 티오디에틸렌 비스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트]; N,N'-헥산-1,6-디일비스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피온아미드]; 벤젠 프로판산 3,5-비스(1,1-디메틸에틸)-4-히드록시 C7-C9 결사슬 알킬 에스테르; 3,3',3'',5,5',5''-헥사-tert-부틸-a,a',a''-(메시틸렌-2,4,6-트리일) 트리p-크레졸; 에틸렌 비스(옥시에틸렌) 비스[3-(5-tert-부틸-4-히드록시-m-톨릴)프로피오네이트]; 헥사메틸렌 비스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트]; 1,3,5-트리스(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시벤질)-1,3,5-트리아진-2,4,6-(1H,3H,5H)-트리온; 2-[1-(2-히드록시-3,5-디-tert-펜틸페닐)에

틸]-4,6-디-tert-펜틸페닐 아크릴레이트; 2,6-디-tert-부틸-p-크레졸; 2,6-디페닐-4-옥타데실옥시페놀; 스테아릴(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트; 디스테아릴(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시벤질)포스페이트; 티오디에틸렌 글리콜 비스[(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트]; 1,6-헥사메틸렌 비스[(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트]; 1,6-헥사메틸렌 비스[(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오나미드]; 4,4'-티오비스(6-tert-부틸-m-크레졸); 2,2'-메틸렌 비스(4-메틸-6-tert-부틸페놀); 2,2'-메틸렌비스(4-에틸-6-tert-부틸페놀); 비스[3,3-비스(4-히드록시-3-tert-부틸페닐)부티르산]글리콜에스테르; 4,4'-부틸리덴 비스(6-tert-부틸-m-크레졸); 2,2'-에틸리덴 비스(4,6-디-tert-부틸페놀); 2,2'-에틸리덴 비스(4-sec-부틸-6-tert-부틸페놀); 1,1,3-트리스(2-메틸-4-히드록시-5-tert-부틸페닐)부탄; 비스[2-tert-부틸-4-메틸-6-(2-히드록시-3-tert-부틸-5-메틸벤질)페닐]테레프탈레이트; 1,3,5-트리스(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시벤질)-2,4,6-트리메틸벤젠; 테트라키스[메틸렌-3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트]메탄; 2-tert-부틸-4-메틸-6-(2-아크릴로일옥시-3-tert-부틸-5-메틸벤질)페놀; 또는 3,9-비스{2-[3-(3-tert-부틸-4-히드록시-5-메틸페닐)프로피오닐옥시]-1,1-디메틸에틸}-2,4,8,10-테트라옥사스피로[5.5]운데칸; 트리에틸렌글리콜 비스[(3-tert-부틸-4-히드록시-5-메틸페닐)프로피오네이트]; 일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[87] 상기 기타 페놀계 산화방지제는 이소시아네이트 조성물의 효과를 저해하지 않는 양으로 포함될 수 있다. 구체적으로는 상기 기타 페놀계 산화방지제는 페놀계 제1산화방지제 100중량부 기준 5 내지 1000중량부로 포함될 수 있다.

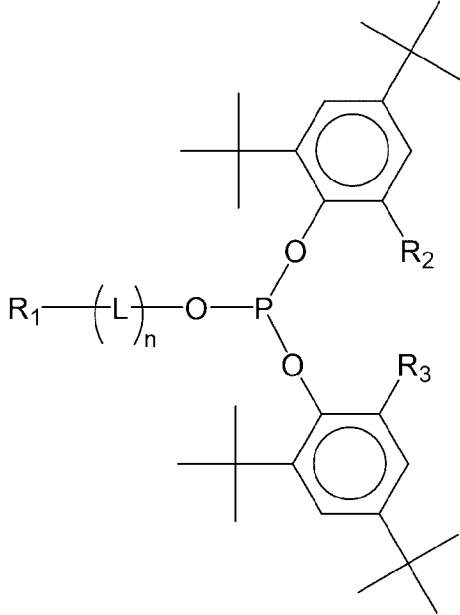
[88]

[89] (iii) 인계 제2산화방지제

[90] 또 상기 이소시아네이트 조성물은, 하기 화학식 2로 표시되는 인계 제2산화방지제를 포함한다:

[91] [화학식 2]

[92]



[93] 상기 화학식 2에서,

[94] L은 C1 내지 C20의 알킬렌기, 보다 구체적으로는 C1 이상, 또는 C2 이상이고, C20 이하, 또는 C12 이하, 또는 C6 이하, 또는 C4 이하의 알킬렌기이고,

[95] R₁은 수소; C1 내지 C20의 알킬기; 또는 히드록시기 및 C1 내지 C20의 알킬기 중 1 이상의 치환기로 치환되거나 또는 비치환된, C6 내지 C30의 아릴기이며,[96] R₂ 및 R₃은 각각 독립적으로 수소 또는 C1 내지 C6의 알킬기이거나, 또는 서로 연결되어 헤테로 고리 구조를 형성하고,

[97] n은 0 또는 1의 정수이다.

[98] 보다 구체적으로, 상기 화학식 2에서, L은 C1 이상, 또는 C2 이상이고, C20 이하, 또는 C12 이하, 또는 C6 이하, 또는 C4 이하의 알킬렌기일 수 있다.

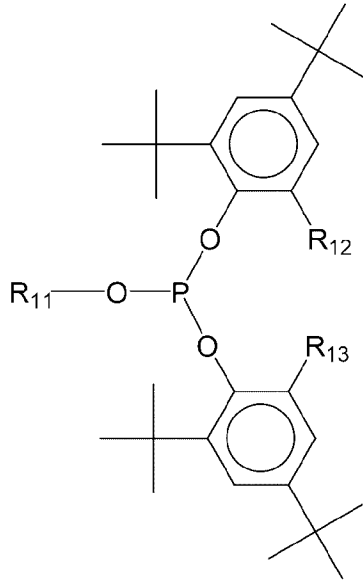
[99] 또, R₁은 보다 구체적으로, 수소; C1 내지 C12의 알킬기; 또는 히드록시기 및 C1 내지 C6의 알킬기 중 1 이상의 치환기로 치환되거나 또는 비치환된, C6 내지 C18의 아릴기, 보다 더 구체적으로는 R₁은 C3 내지 C6의 알킬기 중 1 이상의 치환기로 치환된 페닐기일 수 있다.[100] 또, 보다 구체적으로, R₂ 및 R₃은 각각 독립적으로 수소 또는 C1 내지 C4의 알킬기이거나, 또는 서로 연결되어 헤테로 고리 구조를 형성할 수 있다.

[101] 또, 보다 구체적으로 n은 0의 정수 있다.

[102] 구체적으로, 상기 인계 산화방지제는 하기 화학식 3 또는 화학식 4로 표시되는 화합물일 수 있다:

[103] [화학식 3]

[104]



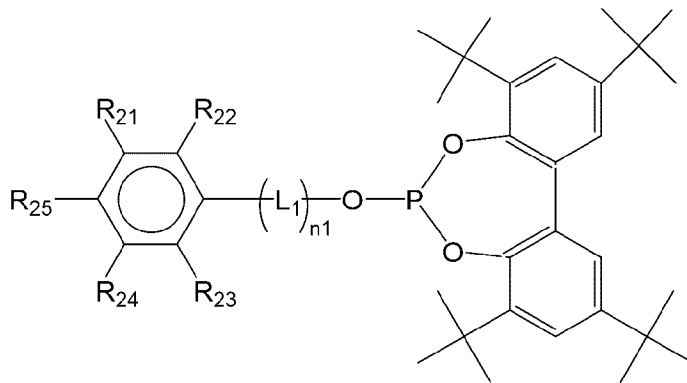
[105] 상기 화학식 3에서,

[106] R_{11} 은 수소; C1 내지 C12의 알킬기; 또는 히드록시기 및 C1 내지 C6의 알킬기 중 1 이상의 치환기로 치환되거나 또는 비치환된, C6 내지 C18의 아릴기일 수 있고, 보다 더 구체적으로는 R_{11} 은 이소프로필기, t-부틸기 등과 같은 C3 내지 C6의 알킬기 중 1 이상의 치환기로 치환된 페닐기일 수 있으며

[107] R_{12} 및 R_{13} 은 각각 독립적으로 수소 또는 C1 내지 C6의 알킬기일 수 있고, 보다 구체적으로는 R_{12} 및 R_{13} 은 각각 독립적으로 수소 또는 C1 내지 C4의 알킬기일 수 있으며, 보다 더 구체적으로는 R_{12} 및 R_{13} 은 각각 수소일 수 있다.

[108] [화학식 4]

[109]



[110] 상기 화학식 4에서,

[111] L_1 은 C1 내지 C20의 알킬렌기일 수 있고, 보다 구체적으로, L_1 은 C1 이상, 또는 C2 이상, 또는 C3 이상이고, C20 이하, 또는 C12 이하, 또는 C6 이하, 또는 C4 이하의 알킬렌기일 수 있으며, 보다 더 구체적으로는 에틸렌, 프로필렌, 또는 부틸렌기일 수 있고,

[112] R_{21} 내지 R_{25} 는 각각 독립적으로 수소, 히드록시기, 또는 C1 내지 C12의 알킬기일 수 있고, 보다 구체적으로는 R_{21} 및 R_{24} 는 각각 독립적으로 메틸, 에틸, t-부틸과

같은 C1 내지 C6의 알킬기이고, R₂₅는 히드록시기이며, R₂₂ 및 R₂₃은 수소일 수 있고,

[113] n₁은 0 또는 1의 정수이다.

[114] 상기 인계 제2산화방지제는 고온에서 포스파이트의 히드로퍼옥시드 분해로 인해 가공 안정성을 향상시킬 수 있다. 결과 이를 포함하는 이소시아네이트 조성물을 이용한 고온에서의 광학 제품 제조 가공시, 우수한 변색 방지 특성을 나타낼 수 있다.

[115] 보다 구체적으로 상기 인계 제2산화방지제로는, 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트(tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphite, CAS No. 31570-04-4), 2-(tert-부틸)-6-메틸-4-(3-((2,4,8,10-테트라키스(tert-부틸)디벤조[d,f][1,3,2]디옥사포스페핀-6-일)옥시)프로필)페놀(2-(tert-butyl)-6-methyl-4-(3-((2,4,8,10-tetarakis(tert-butyl)dibenzo[d,f][1,3,2]dioxaphosphepin-6-yl)oxy)propyl)phenol, CAS No. 203255-81-6), 또는 이들의 혼합물이 사용될 수 있다. 또, IRGAFOS 168(BASF 사제), ETHAPHOS 368(Albemarle Corp), ALKANOX 240(Great Lakes Chemical Corp. (Headquarters), SONGNOX 1680(송원산업), SUMILIZER GP(Sumitomo 사제)의 제품을 사용할 수 있다.

[116] 상기 인계 제2산화방지제는, 디이소시아네이트계 화합물 총 중량 기준 10 내지 3000 ppm으로 포함될 수 있다.

[117] 인계 제2산화방지제의 함량이 10ppm 미만으로 지나치게 작으면 변색 또는 백탁 방지 효과를 나타내기 어렵고, 반대로 일정 수준을 초과하여 과량으로 포함될 경우에는 인계 제2산화방지제 자체가 착색 및 백탁의 요인이 될 수 있다. 보다 구체적으로는 상기 인계 제2산화방지제는, 디이소시아네이트계 화합물 총 중량 기준, 10ppm 이상, 또는 20 ppm 이상, 또는 25ppm 이상이고, 3000 ppm이하, 또는 2000 ppm 이하, 또는 1500 ppm 이하의 함량으로 포함될 수 있다.

[118] 또, 상기 인계 제2산화방지제 또한 상기 화합물 외에, 이소시아네이트 조성물의 제조시 통상적으로 사용되는 기타 인계 산화방지제 중 1 이상을 선택적으로 더 포함할 수도 있다.

[119] 상기 기타 인계 산화방지제의 구체예로는 디옥틸 포스포네이트, 트리부틸포스파이트, 트리페닐 포스파이트 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[120] 상기 기타 인계 산화방지제는 이소시아네이트 조성물의 효과를 저해하지 않는 양으로 포함될 수 있으며, 구체적으로는 상기 기타 인계 산화방지제는 인계 제2산화방지제 100중량부 기준 5 내지 50중량부로 포함될 수 있다.

[121] 또, 본 발명에 따른 이소시아네이트 조성물에 있어서, 상기 페놀계 제1산화방지제와 인계 제2산화방지제는 상호 보완적 작용하기 때문에 그 혼합비를 최적화함으로써 상기한 효과를 더욱 개선시킬 수 있다. 구체적으로, 상기 이소시아네이트 조성물은 페놀계 제1산화방지제와 인계 제2산화방지제는 1:1 내지 5:1의 중량비

로 포함할 수 있다. 보다 구체적으로는 1:1 내지 4:1 또는 2:1 내지 4:1의 중량비로 포함할 수 있다.

- [122] 또, 상기 이소시아네이트 조성물은, 디이소시아네이트계 화합물 총 중량을 기준으로 상기 페놀계 제1산화방지제와 인계 제2산화방지제의 합계 중량이 20 내지 4000ppm이 되도록 포함할 수 있다. 보다 구체적으로는 20ppm 이상, 또는 50ppm 이상이고, 4000ppm 이하, 또는 3000ppm 이하, 또는 1500ppm 이하가 되도록 포함할 수 있다.
- [123] 일례로, 본 발명에 따른 이소시아네이트 조성물은 디이소시아네이트계 화합물로서 자일릴렌 디이소시아네이트; 상기 화학식 1로 표시되는 페놀계 제1산화방지제; 그리고 상기 화학식 3으로 표시되는 인계 제2산화방지제를 포함하는 것일 수 있다. 보다 더 구체적으로, 상기 이소시아네이트 조성물은 디이소시아네이트계 화합물로서, 자일릴렌 디이소시아네이트; 페놀계 제1산화방지제로서, 옥타데실-3-[3,5-디-*tert*-부틸-4-히드록시페닐]프로피오네이트(예를 들면, IRGANOX 1076, BASF 사제); 벤젠프로피온산, 3,5-비스(1,1-디메틸-에틸)-4-히드록시-C7-C9 분지형 알킬 에스테르; 또는 펜타에리쓰리톨 테트라키스(3-3,5-디-*tert*-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트(예를 들면, IRGANOX 1010, BASF 사제); 그리고 인계 제2산화방지제로서, 트리스(2,4-디-*tert*-부틸페닐)포스파이트(IRGAFOS 168, BASF 사제)를 포함하는 것일 수 있다.
- [124] 이때 상기 페놀계 제1산화방지제 및 인계 제2산화방지제는, 디이소시아네이트계 화합물 총 중량 기준, 각각 10 내지 500ppm, 보다 구체적으로는 각각 10 내지 100ppm, 보다 더 구체적으로는 각각 10 내지 50ppm으로 포함될 수 있다. 상기한 함량 범위 조건을 만족할 때, 보관 안정성 효과가 증대될 수 있다. 또, 상기 페놀계 제1산화방지제는 디이소시아네이트계 화합물 총 중량 기준 10 내지 50ppm, 보다 구체적으로는 25 내지 50ppm, 또는 25 내지 40ppm, 또는 40 내지 50ppm으로 포함되고, 상기 인계 제2산화방지제는 디이소시아네이트계 화합물 총 중량 기준, 10 내지 50ppm, 보다 구체적으로는 10 내지 25ppm, 또는 25 내지 50ppm으로 포함될 수 있다.
- [125] 또 상기 페놀계 제1산화방지제 및 인계 제2산화방지제는, 1:1 내지 4:1의 혼합 중량비로 포함될 수 있다.
- [126] 또 다른 일례로, 본 발명에 따른 이소시아네이트 조성물은, 디이소시아네이트계 화합물로서 자일릴렌 디이소시아네이트-트리메틸올프로판(XDI-TMP) 부가물; 상기 화학식 1로 표시되는 페놀계 제1산화방지제; 그리고 인계 제2산화방지제로서, 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물 및 상기 화학식 4로 표시되는 화합물 중 1종 포함하는 것일 수 있다. 보다 구체적으로는 상기 이소시아네이트 조성물은, 디이소시아네이트계 화합물로서 자일릴렌 디이소시아네이트-트리메틸올프로판(XDI-TMP) 부가물; 페놀계 제1산화방지제로서, 옥타데실-3-[3,5-디-*tert*-부틸-4-히드록시페닐]프로피오네이트; 인계 제2산화방지제로서, 2-(*tert*-부틸)-6-메틸-4-(3-((2,4,8,10)-테트라키스(*tert*-부틸)디벤조[d,f][1,3,2]디옥사포스페핀-6-일)

옥시)프로필)페놀(예를 들면, SUMILIZER GP, Sumitomo 사제)을 포함하는 것일 수 있다.

- [127] 이때, 상기 페놀계 제1산화방지제 및 인계 제2산화방지제는, 디이소시아네이트계 화합물 총 중량 기준, 각각 500 내지 1500ppm으로 포함될 수 있다. 보다 구체적으로는, 상기 페놀계 제1산화방지제 및 인계 제2산화방지제는, 디이소시아네이트계 화합물 총 중량 기준, 각각 500 내지 1000ppm 또는 1000 내지 1500ppm으로 포함될 수 있다. 또 상기 페놀계 제1산화방지제 및 인계 제2산화방지제는, 1:1 내지 2:1의 혼합 중량비로 포함될 수 있다.
- [128] 상기한 이소시아네이트 조성물은 디이소시아네이트계 화합물에 대해 페놀계 제1산화방지제 및 인계 제2산화방지제를 첨가하고, 혼합함으로써 제조될 수 있다.
- [129] 이때 페놀계 제1산화방지제와 인계 제2산화방지제의 첨가 순서는 특별히 한정되지 않는다. 페놀계 제1산화방지제의 첨가 후 인계 제2산화방지제를 첨가할 수도 있고, 또는 인계 제2산화방지제의 첨가 후 페놀계 제1산화방지제를 첨가할 수도 있다. 또는 페놀계 제1산화방지제와 인계 제2산화방지제를 먼저 혼합한 후, 디이소시아네이트계 화합물에 첨가할 수도 있다.
- [130] 또, 상기 혼합은 통상의 혼합 방법에 따라 수행될 수 있다.
- [131] 상기와 같은 구성을 갖는 본 발명의 이소시아네이트 조성물은 최적 조합된 산화방지제의 사용으로, 제조 직후 및 제조 이후에도 올리고머의 발생을 억제하여 이소시아네이트 조성물의 점도 증가, 및 변색 또는 백탁 발생을 효과적으로 제어할 수 있다.
- [132] 구체적으로, 상기 이소시아네이트 조성물은, 질소 충전 하여 25°C에서 1년간 보관한 후 ASTM D1209에 따라 측정된 APHA값이 25 이하, 보다 구체적으로는 20 이하이다. APHA값은 낮을수록 내변색성이 우수함을 의미하기 때문에 하한 값은 한정되지 않지만, 일례로 0 초과 또는 1 이상일 수 있다.
- [133] 또, 상기 이소시아네이트 조성물은 하기 (i) 및 (ii)의 조건 중 1개 이상, 또는 2개 모두를 만족하는 것일 수 있다:
- [134] (i) 이소시아네이트 조성물을 질소 충전 하여 25°C에서 7일간 보관한 후, ASTM D1209에 따라 측정된 APHA값: 10 이하, 또는 8 이하이고, 0초과 또는 1 이상;
- [135] (ii) 이소시아네이트 조성물을 질소 충전 하여 25°C에서 24주간 보관한 후, ASTM D1209에 따라 측정된 APHA값: 25 이하, 또는 20 이하, 또는 18 이하, 또는 15 이하이고, 0 초과, 또는 1 이상.
- [136] 또, 상기 이소시아네이트 조성물은, 공기 분위기 하에 25°C에서 1년간 보관한 후에도 백탁 현상은 나타나지 않는다.
- [137] 보다 구체적으로, 상기 이소시아네이트 조성물이 디이소시아네이트를 포함하는 경우, 하기 (a1) 및 (a2)의 조건을 만족할 수 있다.
- [138] (a1) 이소시아네이트 조성물을 질소 충전 하여 25°C에서 1년간 보관한 후, 겔 투과 크로마토그래피로 분석하여 수득한 그래프(x축: 머무름 시간(min), y축: 검출

기의 감응도(intensity))에서, 머무름 시간 15분 내지 17분의 범위에 위치하는 피크의 면적이 전체 피크 면적의 0.5 면적% 이하, 보다 구체적으로는 0.5 면적% 이하, 0.4면적% 이하, 또는 0.36면적% 이하이고, 0면적% 초과 또는 0.01면적% 이상, 또는 0.05면적% 이상, 또는 0.08면적% 이상,

- [139] (a2) 이소시아네이트 조성물을 질소 충전 하여 25°C 온도에서 1년 동안 보관한 후 ASTM D1209의 방법에 따라 측정된 APHA가 20 이하, 보다 구체적으로는 20 이하, 또는 18 이하, 또는 15 이하이고, 0 초과, 또는 1 이상.
- [140] 또, 상기 이소시아네이트 조성물은 (a3) 질소 충전 하여 25°C에서 7일간 보관한 후 ASTM D1209에 따라 측정된 APHA값이 10 이하, 보다 구체적으로는 10 이하, 또는 8 이하이고, 0초과 또는 1 이상의 조건을 더 만족할 수 있다.
- [141] 또, 상기 이소시아네이트 조성물이 디이소시아네이트의 부가물을 포함하는 경우, 하기 (b1) 내지 (b4)의 조건을 만족할 수 있다:
- [142] (b1) 이소시아네이트 조성물을 질소 충전 하여 25°C에서 24주 동안 보관한 후 측정된 점도: 500 내지 1000cps, 보다 구체적으로는 500cps 이상, 또는 600cps 이상, 또는 650 cps 이상이고, 1000 cps 이하, 또는 850 cps 이하, 또는 750 cps 이하;
- [143] (b2) 이소시아네이트 조성물을 질소 충전 하여 25°C에서 24주간 보관한 후 ASTM D1209에 따라 측정된 APHA값: 20 이하, 보다 구체적으로는 20 이하, 또는 19 이하, 또는 18 이하이고, 0초과 또는 1 이상;
- [144] (b3) 이소시아네이트 조성물을 질소 충전 하여 25°C에서 24주 동안 보관 후, 하기 수학식 1에 따라 계산한 점도 증가율 50% 이하, 보다 구체적으로는 50% 이하, 또는 40% 이하, 또는 36% 이하이고, 0% 이상, 또는 5% 이상, 또는 10% 이상, 또는 18% 이상;
- [145] (b4) 질소 충전 하여 25°C에서 24주 동안 보관 후, 하기 수학식 2에 따라 계산된 APHA 증가율 50% 이하, 보다 구체적으로는 50% 이하, 또는 45% 이하, 또는 43% 이하이고, 0% 이상, 또는 5% 이상, 또는 29% 이상.
- [146] [수학식 1]
- [147] 점도 증가율 = $[(24주 후 점도 - 초기 점도) / 초기 점도] \times 100$
- [148] (상기 수학식 1에서, 초기 점도는 25°C 및 분당 회전 후 5rpm의 조건에서 측정된, 상기 이소시아네이트 조성물의 제조에 사용된 디이소시아네이트계 화합물의 점도이고,
- [149] 24주 후 점도는 이소시아네이트 조성물을 질소 충전 하여 25°C에서 24주 동안 보관 후, 25°C 및 분당 회전수 5rpm의 조건에서 측정된 점도이다)
- [150] [수학식 2]
- [151] APHA 증가율 = $[(24주 후 APHA - 초기 APHA) / 초기 APHA] \times 100$
- [152] (상기 수학식 2에서, 초기 APHA는 상기 이소시아네이트 조성물의 제조에 사용된 디이소시아네이트계 화합물에 대해 ASTM D1209에 따라 측정된 APHA이고,
- [153] 24주 후 APHA는 이소시아네이트 조성물을 질소 충전 하여 25°C에서 24주 동안 보관 후, ASTM D1209에 따라 측정된 이소시아네이트 조성물의 APHA이다)

- [154] 상술한 바와 같이 본 발명에 따른 이소시아네이트 조성물은 안정성이 우수하고 투명도가 높기 때문에, 광학 물품을 제조하기 위한 중합용 조성물에 적합하게 사용될 수 있다.
- [155]
- [156] 이에 본 발명에 따르면, 상기한 이소시아네이트 조성물과 함께, 다관능 싸이올계 화합물, 다관능 알코올계 화합물 및 다관능 에피설파이드계 화합물 중 어느 하나 이상;을 포함하는 중합용 조성물이 제공된다.
- [157] 상기 중합용 조성물은, 상기 이소시아네이트 조성물과; 다관능 싸이올계 화합물, 다관능 알코올계 화합물 및 다관능 에피설파이드계 화합물 중 어느 하나 이상;을 혼합한 상태로 포함할 수도 있고, 서로 분리된 상태로 포함할 수도 있다. 즉, 상기 중합용 조성물 내에서, 상기 이소시아네이트 조성물과, 다관능 싸이올계 화합물, 다관능 알코올계 화합물 또는 다관능 에피설파이드계 화합물은 서로 접촉하여 배합된 상태이거나, 또는 서로 접촉하지 않도록 분리된 상태일 수 있다.
- [158] 상기 중합용 조성물에 있어서, 다관능 싸이올계 화합물은 1 분자 중에 싸이올기(-SH)를 2개 이상 함유하는 화합물로서, 구체적으로는 분자내 2개 이상, 혹은 3개 이상이고, 8개 이하, 혹은 5개 이하의 싸이올기를 갖는 화합물일 수 있다.
- [159] 상기 다관능 싸이올계 화합물은, 예를 들어, 2,3-비스(2-설파닐에틸설파닐)프로판-1-싸이올(2,3-bis(2-sulfanylethylsulfanyl)propane-1-thiol), 1,9-디메르캅토-3,7-디티아노난(1,9-dimercapto-3,7-dithianonane), 1,13-디메르캅토-3,7,11-트리티아트리데칸(1,13-dimercapto-3,7,11-trithiatridecane), 글리콜 디(3-메르캅토 프로피오네이트)(glycol di(3-mercaptopropionate)), 1,4-디티안-2,5-디일메탄싸이올(1,4-Dithiane-2,5-diyldimethanethiol), 2-메르캅토메틸-1,5-디메르캅토-3-티아펜탄(2-mercaptomethyl-1,5-dimercapto-3-thiapentane), 트리메틸올프로판 트리(3-메르캅토프로피오네이트) (trimethylolpropane tri(3-mercaptopropionate)), 4,8-디(메르캅토메틸)-1,11-디메르캅토-3,6,9-트리티아운데칸(4,8-di(mercaptomethyl)-1,11-dimercapto-3,6,9-trithiaundecane), 5,9-디(메르캅토에틸)-1,12-디메르캅토-3,7,10-트리티아도데칸(5,9-di(mercaptoethyl)-1,12-dimercapto-3,7,10-trithiadodecane), 펜타에리트리톨 테트라(3-메르캅토프로피오네이트)(pentaerythritol tetra(3-mercaptopropionate)), 펜타에리트리톨 테트라(메르캅토아세테이트)(pentaerythritol tetra(mercaptoacetate)), 3,6,9,12-테트라티아테트라데칸-1,14-디싸이올(3,6,9,12-Tetrathiatetradecane-1,14-dithiol), 또는 3,6,10,13-테트라티아펜타에칸-1,8,15-트리싸이올(3,6,10,13-Tetrathiapentadecane-1,8,15-trithiol)일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [160] 또, 상기 다관능 알코올계 화합물은 1 분자 중에 히드록시기를 2개 이상 포함하는 화합물로서, 구체적으로는 분자내 2개 이상, 혹은 3개 이상이고, 8개 이하, 혹은 4개 이하의 히드록시기를 갖는 화합물일 수 있다. 구체적인 예로는 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,2-

부탄디올, 2-메틸-2,3-부탄디올, 1,6-헥산디올, 1,2-헥산디올, 등의 2가 알코올; 글리세롤, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판(TMP) 등의 3가 알코올; 디글리세린, 디트리메틸올프로판, 펜타에리쓰리톨, 디펜타에리쓰리톨, 등의 4가 알코올; L-아라비니톨, 리비톨, 자일리톨 등의 5가 알코올; D-글루시톨, D-만니톨, 갈락티톨 등의 6가 알코올, 트레할로스 등의 7가 알코올; 슈크로스, 말토스 등의 8가 알코올, 또는 저분자량 폴리올 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

- [161] 또, 상기 다관능 에피설파이드계 화합물은 분자 내 2 이상의 에피설파이드, 즉 티오에폭시 기를 포함하는 화합물일 수 있고, 지방족, 지환족, 또는 방향족 골격을 가질 수 있다. 일 예에 따르면, 상기 다관능 에피설파이드계 화합물은 비스(β -에피티오프로필티오)메탄, 1,2-비스(β -에피티오프로필티오)에탄, 1,3-비스(β -에피티오프로필티오)프로판, 1,2-비스(β -에피티오프로필티오)프로판, 1-(β -에피티오프로필티오)-2-(β -에피티오프로필티오메틸)프로판, 1,4-비스(β -에피티오프로필티오)부탄, 1,3-비스(β -에피티오프로필티오)부탄, 1-(β -에피티오프로필티오)-3-(β -에피티오프로필티오메틸)부탄, 1,5-비스(β -에피티오프로필티오)펜탄, 1-(β -에피티오프로필티오)-4-(β -에피티오프로필티오메틸)펜탄, 1,6-비스(β -에피티오프로필티오)헥산, 1-(β -에피티오프로필티오)-5-(β -에피티오프로필티오메틸)헥산, 1-(β -에피티오프로필티오)-2-[(2- β -에피티오프로필티오에틸)티오]에탄, 1-(β -에피티오프로필티오)-2-[[2-(2- β -에피티오프로필티오에틸)티오에틸]티오]에탄, 테트라키스(β -에피티오프로필티오메틸)메탄, 1,1,1-트리스(β -에피티오프로필티오메틸)프로판, 1,5-비스(β -에피티오프로필티오)-2-(β -에피티오프로필티오메틸)-3-티아펜탄, 1,5-비스(β -에피티오프로필티오)-2,4-비스(β -에피티오프로필티오메틸)-3-티아펜탄, 1-(β -에피티오프로필티오)-2,2-비스(β -에피티오프로필티오메틸)-4-티아헥산, 1,5,6-트리스(β -에피티오프로필티오)-4-(β -에피티오프로필티오메틸)-3-티아헥산, 1,8-비스(β -에피티오프로필티오)-4-(β -에피티오프로필티오메틸)-3,6-디티아옥탄, 1,8-비스(β -에피티오프로필티오)-4,5-비스(β -에피티오프로필티오메틸)-3,6-디티아옥탄, 1,8-비스(β -에피티오프로필티오)-4,4-비스(β -에피티오프로필티오메틸)-3,6-디티아옥탄, 1,8-비스(β -에피티오프로필티오)-2,4,5-트리스(β -에피티오프로필티오메틸)-3,6-디티아옥탄, 1,8-비스(β -에피티오프로필티오)-2,5-비스(β -에피티오프로필티오메틸)-3,6-디티아옥탄, 1,9-비스(β -에피티오프로필티오)-5-(β -에피티오프로필티오메틸)-5-[(2- β -에피티오프로필티오에틸)티오메틸]-3,7-디티아노난, 1,10-비스(β -에피티오프로필티오)-5,6-비스[(2- β -에피티오프로필티오에틸)티오]-3,6,9-트리티아운데칸, 1,11-비스(β -에피티오프로필티오)-4,8-비스(β -에피티오프로필티오메틸)-3,6,9-트리티아운데칸, 1,11-비스(β -에피티오프로필티오)-5,7-비스(β -에피티오프로필티오메틸)-3,6,9-트리티아운데칸, 1,11-비스(β -에피티오프로필티오)-5,7-[(2- β -에피티오프로필티오에틸)티오메틸]-3,6,9-트리티아운데칸, 1,11-비스(β -에피티오프로필티오)-4,7-비스(β -에피티오프로필티오메틸)-3,6,9-트리티아운데칸, 1,3-비스(β -에피티오프로필티오)

오)시클로헥산, 1,4-비스(β -에피티오프로필티오)시클로헥산, 1,3-비스(β -에피티오프로필티오메틸)시클로헥산, 1,4-비스(β -에피티오프로필티오메틸)시클로헥산, 비스[4-(β -에피티오프로필티오)시클로헥실]메탄, 2,2-비스[4-(β -에피티오프로필티오)시클로헥실]프로판, 비스[4-(β -에피티오프로필티오)시클로헥실] 설피드, 2,5-비스(β -에피티오프로필티오메틸)-1,4-디티안, 2,5-비스(β -에피티오프로필티오에틸티오메틸)-1,4-디티안, 1,3-비스(β -에피티오프로필티오)벤젠, 1,4-비스(β -에피티오프로필티오)벤젠, 1,3-비스(β -에피티오프로필티오메틸)벤젠, 1,4-비스(β -에피티오프로필티오메틸)벤젠, 비스[4-(β -에피티오프로필티오)페닐]메탄, 2,2-비스[4-(β -에피티오프로필티오)페닐]프로판, 비스[4-(β -에피티오프로필티오)페닐] 설피드, 비스[4-(β -에피티오프로필티오)페닐] 술폰, 4,4'-비스(β -에피티오프로필티오)비페닐, 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

- [162] 상기 중합용 조성물 내에서, 이소시아네이트 기에 대한 싸이올기의 몰비는, 약 0.5 내지 약 1.5, 또는 약 0.8 내지 약 1.2, 또는 약 0.9 내지 약 1.1일 수 있으나, 본 발명이 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [163] 또, 상기 중합용 조성물은 필요에 따라, 내부 이형제, 자외선 흡수제, 우레탄 반응 촉매, 중합개시제, 열안정제, 색상보정제, 사슬연장제, 가교제, 광안정제, 충전제, 감광제 등의 첨가제를 더 포함할 수 있으며, 그 함량은 조성물의 변색 및 변색 억제 특성을 저해하지 않는 범위 내에서 적절히 결정될 수 있다.
- [164] 일례로 상기 중합용 조성물은, 이후 제품 성형시 몰드와의 이형성 개선을 위하여 내부 이형제를 더 포함할 수 있다.
- [165] 상기 내부 이형제로는 구체적으로 인산 에스테르(phosphate)계 이형제, 알킬 인산에스테르(alkyl phosphate release)계 이형제, 지방산 에스테르(fatty acid ester)계 이형제 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 이 중에서도 인산 에스테르계 이형제가 바람직하게 사용될 수 있다.
- [166] 상기 인산 에스테르계 이형제로는 ZELEC UN™ (Stepan Company 사제)와 같은 제품을 상업적으로 입수하여 사용할 수도 있다.
- [167] 상기 내부 이형제는 중합용 조성물 총 중량에 대하여 0.01중량% 이상, 또는 0.05중량% 이상이고, 10중량% 이하, 또는 5중량% 이하의 양으로 포함될 수 있다.
- [168] 또 다른 일례로, 상기 중합용 조성물은 자외선 흡수제를 더 포함할 수 있다. 상기 자외선 흡수제는 구체적으로, 벤조티아졸(benzotriazole)계 자외선 흡수제, 포름아미딘(formamidine)계 자외선 흡수제등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 이 중에서도 포름아미딘계 자외선 흡수제가 바람직하게 사용될 수 있다.
- [169] 상기 포름아미딘계 자외선 흡수제로는 Zikasorb R, Zikasorb BS, ZIKA-FA02, ZIKA-FUA, ZIKA-FLS', ZIKA-UVS3, 및 ZIKA-UVS4 (ZIKO 사제); 및 Biosorb 583 (SAKAI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD. 사제) 등과 같은 제품을 상업적으로 입수하여 사용할 수도 있다.

- [170] 상기 자외선 흡수제는 중합용 조성물 총 중량에 대하여 0.01중량% 이상, 또는 0.05중량% 이상이고, 0.1중량% 이하, 또는 0.08중량% 이하의 양으로 포함될 수 있다.
- [171] 또, 상기 우레탄 반응 촉매로는, 디부틸주석 디클로라이드(dibutyltin dichloride), 디메틸주석 디클로라이드 등의 디알킬주석 할로겐화물 계 화합물; 디메틸주석 디아세테이트, 디부틸주석 디옥타노에이트, 디부틸주석 디라우레이트 등의 디알킬주석 디카르복실레이트 계 화합물; 디부틸주석 디부톡사이드, 디옥틸주석 디부톡사이드 등의 디알킬주석 디알콕사이드 계 화합물; 디부틸주석 디(티오부톡사이드) 등의 디알킬주석 디티오알콕사이드 계 화합물; 디(2-에틸헥실)주석 옥사이드, 디옥틸주석 옥사이드, 비스(부톡시디부틸주석) 옥사이드 등의 디알킬주석 산화물 계 화합물; 또는 디알킬주석 황화물 계 화합물 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [172] 상기 우레탄 반응 촉매는 중합용 조성물 총 중량에 대하여 0.001중량% 이상, 또는 0.002중량% 이상, 또는 0.004중량% 이상이고, 0.1중량% 이하, 또는 0.05중량% 이하, 또는 0.01중량% 이하, 또는 0.008중량% 이하의 양으로 포함될 수 있다.
- [173] 상기한 중합용 조성물은 이소시아네이트 조성물 내 포함된 포스포네이트계 화합물로 인해, 이소시아네이트의 반응 속도 및 올리고머화가 지연 또는 억제됨으로써 우수한 내변색성을 나타낼 수 있고, 렌즈 제조시 작업성 개선을 위해 투입되는 다양한 첨가제들에 의한 렌즈 색상 변색을 방지할 수 있으며, 또 중합용 조성물의 점도 증가가 억제됨으로써 제품 제조시 필터 시간 단축 등 개선된 작업성을 나타낼 수 있다.
- [174] 이와 같이 상기 중합용 조성물은 우수한 물성적 특성으로 인해 폭넓은 분야에 이용될 수 있으며, 안경 렌즈, 카메라 렌즈, 플라스틱 렌즈, 프리즘 등 우수한 외관 특성, 특히 투명성이 요구되는 광학 재료로 사용될 수 있다.
- [175]
- [176] 본 발명에 따르면, 상기한 중합용 조성물에서의 이소시아네이트 조성물과; 다관능 싸이올계 화합물, 다관능 알코올계 화합물 및 다관능 에피설파이드 중 어느 하나 이상;이 중합된 중합체를 포함하는 광학 물품이 제공된다.
- [177] 일례로 상기 중합용 조성물이 다관능 싸이올계 화합물을 포함하는 경우, 상기 중합 반응은 이소시아네이트 화합물에서의 이소시아네이트기와 다관능 싸이올계 화합물내 싸이올기 간의 우레탄화 반응으로 이루어진다. 이와 같이 다관능 싸이올계 화합물과의 반응에 의해 제조되는 폴리우레탄은 우수한 투명성을 나타내기 때문에 광학 물품, 특히 안경 렌즈, 카메라 렌즈 등의 광학 렌즈의 제조에 특히 유용하다.
- [178] 또 다른 일례로, 상기 중합용 조성물이 다관능 알코올계 화합물을 포함하는 경우, 상기 중합 반응은 방향족 디이소시아네이트 내 이소시아네이트와 다관능 알코올 내 히드록시기 간의 우레탄화 반응(또는 축합 중합 반응)으로 이루어진다. 이와 같이 다관능 알코올계 화합물과의 반응에 의해 제조되는 폴리우레탄은 우

수한 투명성과 함께 우수한 점/접착 특성을 나타내기 때문에, 광학용 점착제 또는 광학용 점착제로서 유용할 수 있다.

- [179] 또, 상기 중합 반응은 상압의 조건 및 질소, 아르곤 등 불활성 가스 분위기 하에서 수행될 수 있다.
- [180] 또, 상기 중합 반응은 -15°C 이상, 또는 0°C 이상이고, 150°C 이하, 또는 120°C 이하의 온도 범위에서 수행되는 것이 변색 발생에 대한 우려 없이 반응 속도를 용이하게 제어할 수 있고, 반응 효율 또한 높일 수 있어 바람직하다.
- [181] 상기 중합 반응은 무촉매의 조건에서 수행될 수도 있고, 전술한 바와 같은 우레탄화 반응 촉매의 존재 하에서 수행될 수도 있다. 촉매 존재 하에 수행될 경우, 상기 촉매는 이소시아네이트 조성물에 대해, 다관능 사이올계 화합물, 다관능 알코올계 화합물, 또는 다관능 에피설파이드계 화합물을 혼합시 투입될 수 있다.
- [182] 또, 상기 중합 반응은, 전위차 적정 장치를 이용한 n-디부틸 아민법으로 중합 반응물 내 이소시아네이트기의 농도를 측정하거나, 또는 굴절율을 측정함으로써 진행 정도를 예상할 수 있으며, 본 발명에서는 중합 반응물 내 이소시아네이트기의 농도가, 다관능 사이올계 화합물과 반응한 후 잔존하는 이소시아네이트기의 계산 값에 도달할 때까지 수행할 수 있다.
- [183] 상기와 같은 중합 반응의 결과로, 중합체, 구체적으로는 폴리티오우레탄이 제조되게 된다.
- [184] 한편, 상기 중합체를 포함하는 물품은, 구체적으로 플라스틱용 도료 또는 자동차용 도료와 같은 도료; 필름 코팅제와 같은 코팅제; 각종 잉크; 실링제; 각종 마이크로 캡슐; 인공 및 합성 피혁과 같은 인조 피혁; 반응 사출 성형(RIM)품; 슬러시 파우더; 탄성 성형품(스판덱스); 우레탄폼; 또는 광학용 점착제, 광학용 점착제, 또는 광학 렌즈(안경 렌즈, 카메라 렌즈, 플라스틱 렌즈, 프리즘 등)의 광학 물품일 수 있다. 상기 중합용 조성물의 우수한 투명성을 고려할 때, 광학 물품, 특히 안경 렌즈, 카메라 렌즈 등의 광학 렌즈일 수 있다.
- [185] 상기 물품은 상기한 중합용 조성물에서의 중합 반응 후 성형 공정을 수행함으로써 제조될 수도 있고, 또는 상기 중합용 조성물을 이용한 성형 공정을 통해 제조될 수도 있다. 후자의 경우, 성형 공정 동안에 중합 반응이 동시에 일어나게 된다.
- [186] 일례로, 광학 렌즈의 경우 상기 중합용 조성물을 렌즈 성형용 몰드에 주입한 후, 몰드의 온도를 높여 이소시아네이트계 화합물과, 다관능 사이올계 화합물 또는 다관능 에피설파이드계 화합물과의 중합 반응을 수행한다. 이때 몰드는 전술한 바와 같이 우레탄 중합 반응이 일어나는 온도 범위로까지 승온한다. 중합 반응이 완료된 후, 제조된 중합체, 구체적으로는 폴리티오우레탄을 몰드에서 분리하여 광학 렌즈를 얻을 수 있다.
- [187] 본 발명에 따른 중합용 조성물로부터 제조된 중합체, 구체적으로는 폴리티오우레탄은 우수한 투명성과 함께 개선된 작업성을 나타냄에 따라, 광학 물품, 특히 광학용 점착제, 광학용 점착제 또는 광학 렌즈의 제조에 특히 유용하다.

[188] 일례로, 본 발명에 따른 중합용 조성물로부터 제조된 중합체를 포함하는 광학 렌즈는 ASTM E313에 따른 측정시 2 이하, 또는 1.8 이하의 YI 값을 나타낸다. YI 값은 낮을수록 우수한 내변색성을 가짐을 의미하기 때문에 하한은 특별히 한정되지 않지만, 구체적으로는 0 초과 또는 0.1 이상일 수 있다.

[189]

[190] 이하 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변경 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

[191]

[192] <다이소시아네이트계 화합물의 제조>

[193] 제조예 1

[194] 플라스크에 1,2-디클로로벤젠 471 g과 순도 99.4%인 m-XDA (m-Xylylenediamine) 32.5 g, 4-hydroxy TEMPO (4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine 1-oxyl) 0.24 g을 담고 상온($23\pm 5^{\circ}\text{C}$)에서 무수 염산을 20 g/hr 속도로 주입하며 교반하였다. 무수 염산을 주입하며 온도가 50°C 까지 상승하였다. 4시간 주입 후 형성된 염을 상온으로 냉각하고 포스젠 43 g을 반응기 내로 투입 후, 반응기 온도를 130°C 가 되도록 가열하였다. 포스젠 투입시점부터 반응 종료시점까지 드라이아이스-아세톤 냉각기로 포스젠이 외부로 유출되지 않도록 하였다. 반응기 온도가 130°C 에 도달한 후, 반응 용액이 투명해지도록 2시간 동안 반응기 온도를 $125\sim 135^{\circ}\text{C}$ 로 유지하였다. 용액이 투명해진 뒤 반응기 내부를 80°C 로 냉각하고, 질소를 불어넣으며 포스젠을 배출, 제거하였다. 포스젠이 제거된 반응 용액을 진공 증류를 통해 용매를 제거하고, 생성물을 160°C 고온에서 감압 하에 정제하여 m-XDI를 얻었다.

[195]

[196] 제조예 2

[197] 질소 분위기 하에서 상기 제조예 1에서 제조한 m-XDI를 둥근 플라스크에 1500g 투입하고 교반하였다. 상기 플라스크의 온도를 70°C 로 승온한 후 유지하면서 트리메틸올프로판(trimethylolpropane; TMP) 133g을 적하하였다. 적하 종료 후, 70°C 를 유지하면서 이소시아네이트기 농도가 계산 값 33%에 도달할 때까지 반응 온도를 유지하였다. 반응 종료 후, 결과의 반응물을 박막 증류 장치(Thin film evaporator; TFE)를 이용하여 정제하여, 미반응 XDI를 분리하여 XDI-TMP 부가물을 수득하였다.

[198] 수득된 XDI-TMP 부가물은 에틸아세테이트(Ethyl acetate)를 넣어 희석한 후, 사용하였다(고형분 함량 75중량%).

[199]

[200] <이소시아네이트 조성물의 제조>

[201] 실시예 1-1

[202] 상기 제조예 1에서 제조한 m-XDI에 대해 제1산화방지제로서 IRGANOX 1076 (BASF사제)과 제2산화방지제로서 IRGAFOS 168(BASF사제)을 첨가하고, 혼합하여 이소시아네이트 조성물을 제조하였다. 이때 상기 제1 및 제2 산화방지제는 m-XDI 총 중량 기준 25ppm의 양으로 각각 첨가하였다.

[203]

[204] 실시예 1-2 내지 1-5

[205] 상기 제조예 1에서 제조한 m-XDI에 대해 산화방지제로서 하기 표 1에 기재된 화합물을 기재된 함량으로 첨가하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1-1에서와 동일한 방법으로 수행하여 이소시아네이트 조성물을 각각 제조하였다.

[206]

[207] 비교예 1-1

[208] 산화방지제를 첨가하지 않고, 상기 제조예 1에서 제조한 m-XDI를 그대로 사용하였다.

[209]

[210] 비교예 1-2 내지 1-17

[211] 상기 제조예 1에서 제조한 m-XDI에 대해 산화방지제로서 하기 표 1에 기재된 화합물을 기재된 함량으로 첨가하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1-1에서와 동일한 방법으로 수행하여 이소시아네이트 조성물을 각각 제조하였다.

[212]

[213] [표1]

	산화방지제 종류	산화방지제 투입량 (제1산화방지제/제2산화방지제, m-XDI 총 중량 기준, ppm)
실시예 1-1	IRGANOX 1076 / IRGAFOS 168	25/25
실시예 1-2	IRGANOX 1076 / IRGAFOS 168	50/50
실시예 1-3	IRGANOX 1076 / IRGAFOS 168	40/10
실시예 1-4	IRGANOX 1010 / IRGAFOS 168	25/25
실시예 1-5	IRGANOX 1010 / IRGAFOS 168	40/10
비교예 1-1	-	0
비교예 1-2	IRGANOX 1076	50
비교예 1-3	IRGANOX 1010	50
비교예 1-4	BHT	50
비교예 1-5	IRGANOX 1135	50
비교예 1-6	LOWINOX TBM-6	50

비교예 1-7	IRGAFOS 168	50
비교예 1-8	TPP	50
비교예 1-9	IRGANOX 1010 / TPP	25/25
비교예 1-10	IRGANOX 1076 / TPP	25/25
비교예 1-11	IRGANOX 1010 / IRGANOX OPH	25/25
비교예 1-12	IRGANOX 1135 / TBP	25/25
비교예 1-13	BHT / TBP	25/25
비교예 1-14	Propyl gallate	50
비교예 1-15	Butylated hydroxyanisole	50
비교예 1-16	4-tert-butylprocatechol	50
비교예 1-17	4-Methoxyphenol	50

[214]

[215] 상기 표 1에서 사용된 물질의 구체적인 화합물명은 하기와 같다:

[216] IRGANOX 1076 (BASF 사제): 옥타데실-3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐) 프로피오네이트

[217] IRGANOX 1010 (BASF 사제): 펜타에리쓰리톨-테트라키스(3-3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)-프로피오네이트

[218] IRGANOX 1135 (BASF 사제): 이소옥틸 3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트

[219] IRGAFOS 168 (BASF 사제): 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트

[220] BHT: Butylated Hydroxytoluene

[221] LOWINOX TBM-6 (SI Group): Thiobis(2-t-butyl-5-methylphenol)

[222] TPP: 트리페닐 포스파이트(triphenyl phosphite)

[223] IRGANOX OPH (BASF 사제): 디옥틸 포스포네이트(dioctyl phosphonate)

[224] TBP 트리부틸포스파이트(tributyl phosphite)

[225]

[226] **실시예 2-1**

[227] 상기 제조예 2에서 제조한 XDI-TMP 부가물에 대해 페놀계 제1산화방지제로서 IRGANOX 1076 (BASF사제)과 인계 제2산화방지제로서 SUMILIZER GP(Sumitomo 사제)을 첨가하고, 혼합하여 이소시아네이트 조성물을 제조하였다. 이때 상기 제1 및 제2산화방지제는 XDI 부가물 총 중량 기준 각각 500ppm의 양으로 첨가하였다.

[228]

[229] **실시예 2-2 내지 2-4**

[230] 상기 제조예 2에서 제조한 XDI-TMP 부가물에 대해 산화방지제로서 하기 표 2에 기재된 화합물을 기재된 함량으로 첨가하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 2-1에서와 동일한 방법으로 수행하여 이소시아네이트 조성물을 각각 제조하였다.

[231]

[232] **비교예 2-1**

[233] 산화방지제를 첨가하지 않고, 상기 제조예 2에서 제조한 XDI-TMP 부가물을 그대로 사용하였다.

[234]

[235] **비교예 2-2 내지 2-6**

[236] 상기 제조예 2에서 제조한 XDI-TMP 부가물에 대해 산화방지제로서 하기 표 2에 기재된 화합물을 기재된 함량으로 첨가하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 2-1에서와 동일한 방법으로 수행하여 이소시아네이트 조성물을 각각 제조하였다.

[237]

[238] [표2]

	산화방지제 종류	산화방지제 투입량 (제1산화방지제/제2산화방지제, XDI 부가물 총 중량 기준, ppm)
실시예 2-1	IRGANOX 1076 / SUMILIZER GP	500/500
실시예 2-2	IRGANOX 1076 / SUMILIZER GP	1500/1500
실시예 2-3	IRGANOX 1076 / SUMILIZER GP	1000/500
실시예 2-4	IRGANOX 1010 / IRGAFOS 168	500/500
비교예 2-1	-	0
비교예 2-2	BHT	1000
비교예 2-3	IRGANOX 1076	1000
비교예 2-4	SUMILIZER GP	1000
비교예 2-5	LOWINOX TBM-6	1000
비교예 2-6	BHT/ SUMILIZER GP	500/500

[239]

[240] 상기 표 2에서 사용된 물질의 구체적인 화합물명은 하기와 같다:

- [241] IRGANOX 1076 (BASF 사제): 옥타데실-3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐) 프로피오네이트
- [242] SUMILIZER GP (Sumitomo 사제): 2-(tert-부틸)-6-메틸-4-(3-((2,4,8,10)-테트라키스(tert-부틸)디벤조[d,f][1,3,2]디옥사포스페핀-6-일)옥시)프로필)페놀
- [243] BHT: Butylated Hydroxytoluene
- [244] LOWINOX TBM-6 (SI Group): Thiobis(2-t-butyl-5-methylphenol)
- [245]
- [246] **실험예 1**
- [247] 상기 실시예 1-1 내지 1-5, 및 비교예 1-1 내지 1-17에서 제조한 이소시아네이트 조성물에 대해, 하기와 같은 방법으로 백탁 현상 및 APHA 값을 측정하였다. 또 상기 이소시아네이트 조성물을 이용하여 렌즈를 제조하고, YI(Yellowness Index)를 측정하였다.
- [248]
- [249] (1) 백탁 현상
- [250] 상기 실시예 1-1 내지 1-5, 및 비교예 1-1 내지 1-17에서 이소시아네이트 조성물을 공기 분위기 하에 25°C 온도에서 1년 동안 보관한 후, 백탁 현상 발생 여부를 육안으로 확인하였다.
- [251] 관찰 결과 하기 기준에 따라 평가하여 표 3에 나타내었다.
- [252] <평가 기준>
- [253] X: 백탁 현상 없음
- [254] Δ: 백탁 현상이 약하게 나타남
- [255] O: 백탁 현상이 명확하게 나타남
- [256]
- [257] (2) APHA
- [258] 상기 실시예 1-1 내지 1-5, 및 비교예 1-1 내지 1-17에서 제조한 이소시아네이트 조성물에 대해 질소 충전 하여(질소 충전량: 100%), 25°C 온도에서 7일 동안 보관한 후, HunterLab사의 Ultrascan Pro를 이용하여 ASTM D1209의 방법에 따라 하기의 측정 조건에서 APHA를 측정하였다.
- [259] 또, 상기 실시예 1-1 내지 1-5, 및 비교예 1-1 내지 1-17에서 제조한 이소시아네이트 조성물에 대해 질소 충전 하여(질소 충전량: 100%), 25°C 온도에서 1년 동안 보관한 후, 상기와 동일한 방법으로 APHA를 측정하였다. 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.
- [260] APHA 값이 작을수록 내변색성이 우수함을 의미한다.
- [261] <APHA 측정 조건>
- [262] 색차계: Ultrascan Pro
- [263] 광원: C/2
- [264] Cell: 10mm 석영
- [265]

[266] (3) GPC 분석

[267] 상기 실시예 1-1 내지 1-5, 및 비교예 1-1 내지 1-17에서 제조한 이소시아네이트 조성물을 질소 충전 하여(질소 충전량: 100%) 25°C에서 1년간 보관한 후, 하기와 같은 조건으로 겔 투과 크로마토그래피 UV 검출기(detector)를 이용하여 분석하였다.

[268] <GPC 분석 조건>

[269] 사용기기: Agilent

[270] 컬럼: Agilent PL Mixed D, Agilent PLgel 100Å, Agilent PLgel 50Å

[271] 시료 농도: 1wt/vol% in 테트라히드로푸란(THF)

[272] 캐리어: THF

[273] 검출방법: UV detector, 254nm

[274] 유출량: 1.0 ml/분

[275] 컬럼 온도: 25 °C

[276] 검량선 작성시, 분자량 104~24,600 g/mol의 폴리스티렌 표준품을 이용하였다.

[277]

[278] GPC UV detector 분석 결과로, X축이 머무름 시간(retention time; RT (min))이고, Y축이 검출기의 감응도(intensity)인 그래프를 수득하였다.

[279] 그래프에서는, 머무름 시간 24.3분에서 XDI에 해당하는 피크가 나타나고, 머무름 시간 15분 내지 17분의 범위에서 고분자량을 의미하는 피크(이하 '고분자량 피크'라 함)가 나타난다. 또 고분자량 피크의 최고 피크일 때의 머무름 시간은 16.3분이었다.

[280] 전체 피크 면적 기준, 머무름 시간 15분 내지 17분의 범위에서 나타난 고분자량 피크의 면적 비를 구하고 백분율로 나타내었다(면적%). 한편, 상기 피크 면적은 적분을 통해 구하였다.

[281]

[282] (4) 렌즈의 YI

[283] (4-1) 광학 렌즈의 제조

[284] 상기 실시예 1-1 내지 1-5, 및 비교예 1-1 내지 1-17에서 제조한 이소시아네이트 조성물 20.8g, 내부 이형제로서 ZELEC™ UN(Stepan 사제) 0.04 g 및 자외선 흡수제로서 Biosorb™ 583(Sakai Chemical industry Co., Ltd 사제) 0.04 g를 상온의 플라스크에서 약 20분간 교반하며 혼합하였다.

[285] 결과의 혼합물에 dibutyltin dichloride 0.002 g를 첨가하고 10분간 교반하여 혼합한 후, 다관능 사이올계 화합물로서, 2,3-bis(2-sulfanyl ethyl sulfanyl)propane-1-thiol 19.2g(이소시아네이트 화합물 내 이소시아네이트기 1몰 기준, 상기 다관능 사이올계 화합물 내 사이올기의 몰비가 1.0에 해당함)를 첨가하고, 5 mbar 조건에서 탈포하며 1시간 교반하고, 중합용 조성물을 제조하였다.

[286] 또, 상기에서 제조한 중합용 조성물을 1μm PTFE 필터에서 여과한 후, 유리 몰드와 테이프로 구성되는 몰드형으로 주입했다. 이 몰드형을 오븐에 투입하고

10°C에서 120°C까지 서서히 승온하며 20 시간 중합 반응을 수행하였다. 중합 종료 후 오븐에서 몰드형을 꺼내 이형하여 플라스틱 렌즈를 얻었다. 얻어진 렌즈를 120°C에서 6 시간 어닐링했다.

[287]

[288] (4-2) 렌즈의 YI

[289] 상기 실시예 1-1 내지 1-5, 및 비교예 1-1 내지 1-17에서 제조한 이소시아네이트 조성물을 이용하여 제조한 렌즈에 대해, 하기 기재된 방법으로 YI(Yellowness Index)를 측정하였다.

[290] <YI 측정방법>

[291] 장비: Ultrascan Pro, HunterLab

[292] 광원: D65/10

[293] 측정 규격: ASTM E313

[294]

[295] [표3]

	25°C, 7일 보관 후 , APHA	25°C, 1년 보관 후 , APHA	25°C, 1년 보관 후, 백탁 여부	고분자량 피크의 면적비 (면적%)	렌즈 YI
실시예 1-1	7	15	X	0.19	1.61
실시예 1-2	8	13	X	0.003	1.56
실시예 1-3	8	12	X	0.08	1.58
실시예 1-4	7	12	X	0.36	1.61
실시예 1-5	7	11	X	0.12	1.60
비교예 1-1	9	70	Δ	5.36	1.81
비교예 1-2	8	15	X	0.59	1.73
비교예 1-3	8	15	X	0.80	1.73
비교예 1-4	13	-	O	4.97	1.68
비교예 1-5	9	-	O	7.69	1.72
비교예 1-6	10	27	X	0.52	1.75
비교예 1-7	8	-	O	7.16	1.77
비교예 1-8	9	-	O	8.78	1.78
비교예 1-9	8	-	O	4.50	1.64
비교예 1-10	11	-	O	3.18	1.66

비교예 1-11	10	-	O	6.47	1.89
비교예 1-12	12	-	O	8.11	1.75
비교예 1-13	16	-	O	9.21	1.65
비교예 1-14	62	-	-	-	-
비교예 1-15	50	-	-	-	-
비교예 1-16	85	-	-	-	-
비교예 1-17	31	-	-	-	-

[296]

[297] 상기 표 3에서 "-"는 정확한 측정이 불가능하거나, 또는 25°C, 7일 보관 후 APHA 값이 20 이상인 경우에는 적합하지 않다고 판단하여 추가 보관하지 않았음을 의미한다.

[298] 실험결과, 실시예 1-1 내지 1-5의 이소시아네이트 조성물은 백탁과 변색 현상이 나타나지 않았으며, 이와 동시에 고분자량에 해당하는 16분대 peak의 면적비가 0.5% 이하이었다. 이로부터 장기 보관 안정성의 개선으로 인해, 25°C 조건에서 자가 중합되는 고분자량 중합체의 함량이 적음을 확인할 수 있다. 또, 보관 안정성 및 렌즈 YI 역시 비교예 1-1 내지 1-17에 비해 개선된 효과를 나타내었다.

[299]

[300] **실험예 2**

[301] 상기 실시예 2-1 내지 2-4, 및 비교예 2-1 내지 2-6에서 제조한 이소시아네이트 조성물을 질소 충전 하여(질소 충전량: 100%) 25°C의 온도에서 24주 동안 보관한 후, 하기와 같은 방법으로 점도 및 APHA 특성을 평가하였다.

[302]

[303] (1) 점도 및 점도 증가율

[304] 점도는 점도 측정 장치(DV1 Viscometer, Brookfield 사제)에 측정할 이소시아네이트 조성물 10ml를 위치시킨 후, 25°C 및 분당 회전수 5 rpm의 조건에서 측정하였다.

[305] 또, 상기 제조예 2에서 XDI-TMP 부가물의 제조 직후, 상기와 동일한 방법으로 점도를 측정하고, 이를 초기 점도라 하였다. 측정 결과, 초기 점도는 550cps이었다.

[306] 상기에서 측정한 24주 후 점도와 초기 점도 값을 이용하여, 하기 수학적 식 1에 따라 점도 증가율을 계산하였다.

[307] [수학적 식 1]

[308] 점도 증가율 (%) = [(24주 후 점도 - 초기 점도) / 초기 점도] x 100

[309] 상기 수학적 식 1에서, 초기 점도는 25°C 및 분당 회전수 5rpm의 조건에서 측정한, 이소시아네이트 조성물의 제조에 사용된 디이소시아네이트계 화합물의 점도이고,

[310] 24주 후 점도는 이소시아네이트 조성물을 질소 충전 하여(질소 충전량: 100%) 25°C에서 24주 동안 보관한 후, 25°C 및 분당 회전수 5rpm의 조건에서 측정된 점도이다.

[311]

[312] (2) APHA, 및 APHA 증가율

[313] APHA 측정은 HunterLab의 Ultrascan Pro를 이용하여 ASTM D1209의 방법에 따라 하기의 측정 조건에서 수행하였다.

[314] 구체적으로, 상기 실시예 2-1 내지 2-4, 및 비교예 2-1 내지 2-6에서 제조한 이소시아네이트 조성물이 들어있는 용기에 대해 질소 충전 하고(질소 충전량: 100%), 25°C의 온도에서 24주 동안 보관한 후, ASTM D1209의 방법에 따라 하기의 측정 조건에서 APHA를 측정하고, 이를 '24주 후 APHA'라고 하였다.

[315] <APHA 측정 조건>

[316] 색차계 : Ultrascan Pro

[317] 광원 : C/2

[318] Cell : 10mm 석영

[319]

[320] 또, 상기 제조예 2에서 XDI-TMP 부가물의 제조 직후, 상기와 동일한 방법으로 APHA를 측정하고, 이를 '초기 APHA'라 하였다. 측정 결과, 초기 APHA는 14 이었다.

[321] 상기에서 측정된 24주 후 APHA와 초기 APHA 값을 이용하여, 하기 수학적 2에 따라 APHA의 증가율을 계산하였다.

[322] [수학적 2]

[323] $APHA \text{ 증가율} (\%) = [(24\text{주 후 APHA} - \text{초기 APHA}) / \text{초기 APHA}] \times 100$

[324] (상기 수학적 2에서, 초기 APHA는 상기 이소시아네이트 조성물의 제조에 사용된 디이소시아네이트계 화합물에 대해 ASTM D1209에 따라 측정된 APHA이고,

[325] 24주 후 APHA는 이소시아네이트 조성물을 질소 충전 하여(질소 충전량 100%) 25°C에서 24주 동안 보관 후, ASTM D1209에 따라 측정된 이소시아네이트 조성물의 APHA이다)

[326] 그 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

[327] APHA 값이 작을수록 내변색성이 우수함을 의미하고, APHA 증가율이 작을수록 안정성이 우수함을 의미한다.

[328]

[329] [표4]

	24주 후 점도 (cps)	24주 후 APHA	점도 증가율 (%)	APHA 증가율 (%)
실시예 2-1	700	18	27	29
실시예 2-2	750	20	36	43

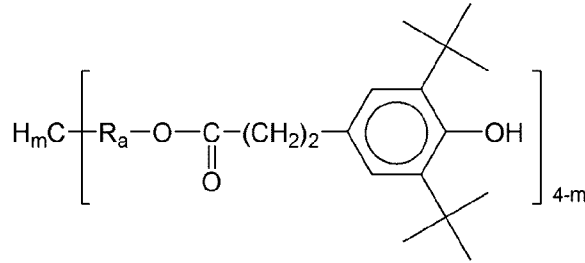
실시예 2-3	650	19	18	36
실시예 2-4	800	19	45	36
비교예 2-1	1150	120	109	757
비교예 2-2	750	30	36	114
비교예 2-3	750	23	36	64
비교예 2-4	900	27	64	93
비교예 2-5	950	80	73	471
비교예 2-6	840	29	53	107

[330]

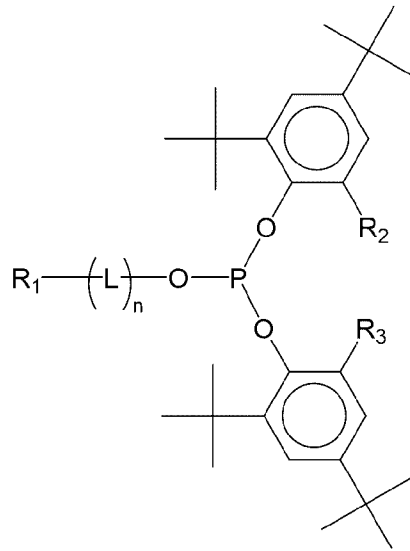
[331] 실험결과, 실시예 2-1 내지 2-4의 이소시아네이트 조성물은, 비교예와 비교하여 낮은 점도 증가율 및 APHA 증가율을 나타내었으며, 이로부터 우수한 안정성을 가짐을 확인할 수 있었다.

청구범위

- [청구항 1] 디이소시아네이트 및 그 부가물 중 1 이상의 디이소시아네이트계 화합물;
 하기 화학식 1로 표시되는 페놀계 제1산화방지제;
 하기 화학식 2로 표시되는 인계 제2산화방지제;
 를 포함하는, 이소시아네이트 조성물:
 [화학식 1]



- 상기 화학식 1에서,
 Ra는 C1 내지 C20의 알킬렌기이고,
 m은 0 내지 3의 정수이며,
 [화학식 2]



- 상기 화학식 2에서,
 L은 C1 내지 C20의 알킬렌기이고,
 R1은 수소; C1 내지 C20의 알킬기; 또는 히드록시기 및 C1 내지 C20의 알킬기 중 1 이상의 치환기로 치환되거나 또는 비치환된 C6 내지 C30의 아릴기이며,
 R2 및 R3은 각각 독립적으로 수소 또는 C1 내지 C6의 알킬기이거나, 또는 서로 연결되어 헤테로 고리 구조를 형성하고,
 n은 0 또는 1의 정수이다.

- [청구항 2] 제1항에 있어서,

상기 페놀계 제1산화방지제는, 디이소시아네이트계 화합물 총 중량 기준 10 내지 3000ppm으로 포함되는, 이소시아네이트 조성물.

[청구항 3]

제1항에 있어서,

상기 페놀계 제1산화방지제는, 옥타데실-3-[3,5-디-*tert*-부틸-4-히드록시페닐]프로피오네이트, 벤젠프로피온산, 3,5-비스(1,1-디메틸-에틸)-4-히드록시-C7-C9 분지형 알킬 에스테르, 펜타에리쓰리톨 테트라키스(3-3,5-디-*tert*-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트, 또는 이들의 혼합물을 포함하는,

이소시아네이트 조성물.

[청구항 4]

제1항에 있어서,

상기 인계 제2산화방지제는, 디이소시아네이트계 화합물 총 중량 기준 10 내지 3000ppm으로 포함되는,

이소시아네이트 조성물.

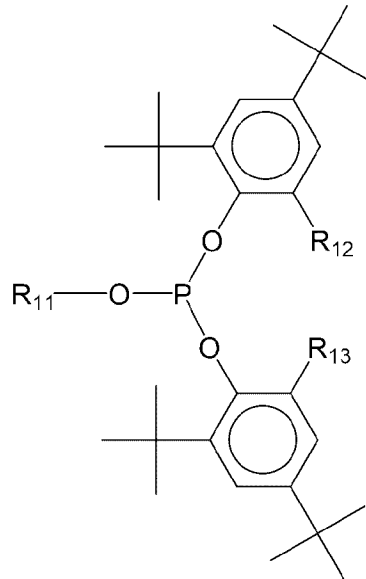
[청구항 5]

제1항에 있어서,

상기 인계 제2산화방지제는 하기 화학식 3 또는 화학식 4로 표시되는 화합물인,

이소시아네이트 조성물.

[화학식 3]

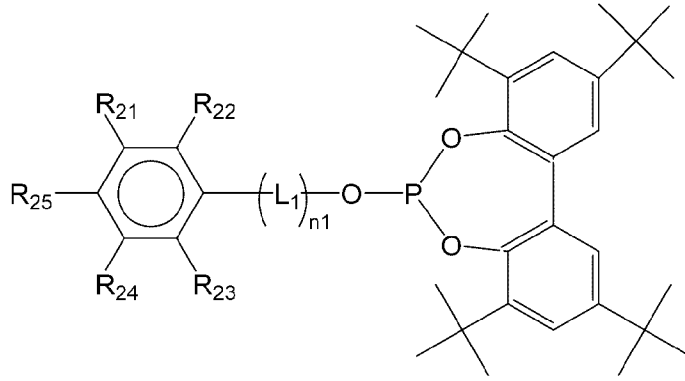


상기 화학식 3에서,

R₁₁은 수소; C1 내지 C12의 알킬기; 또는 히드록시기 및 C1 내지 C6의 알킬기 중 1 이상의 치환기로 치환되거나 또는 비치환된 C6 내지 C18의 아릴기이고,

R₁₂ 및 R₁₃은 각각 독립적으로 수소 또는 C1 내지 C6의 알킬기이며,

[화학식 4]



상기 화학식 4에서,

L_1 은 C1 내지 C20의 알킬렌기이고,

R_{21} 내지 R_{25} 는 각각 독립적으로 수소, 히드록시기, 또는 C1 내지 C12의 알킬기이며,

n_1 은 0 또는 1의 정수이다.

[청구항 6]

제1항에 있어서,

상기 인계 제2산화방지제는, 트리스(2,4-디-*tert*-부틸페닐)포스파이트, 2-(*tert*-부틸)-6-메틸-4-(3-((2,4,8,10)-테트라키스(*tert*-부틸)디벤조[d,f][1,3,2]디옥사포스페핀-6-일)옥시)프로필)페놀, 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 이소시아네이트 조성물.

[청구항 7]

제1항에 있어서,

상기 페놀계 제1산화방지제와 인계 제2산화방지제는 1:1 내지 5:1의 중량비로 포함되는,

이소시아네이트 조성물.

[청구항 8]

제1항에 있어서,

상기 이소시아네이트 조성물 내 디이소시아네이트계 화합물 총 중량을 기준으로, 상기 페놀계 제1산화방지제와 인계 제2산화방지제의 합계 중량이 20 내지 4000ppm인,

이소시아네이트 조성물.

[청구항 9]

제1항에 있어서,

상기 디이소시아네이트는, 파라페닐렌 디이소시아네이트, 톨릴렌 디이소시아네이트, 나프탈렌 디이소시아네이트, 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 2,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 톨리딘 디이소시아네이트, 테트라메틸렌 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트, 라이신 디이소시아네이트, 노보네인 디이소시아네이트, 옥타데실 디이소시아네이트, 트랜스시클로헥산-1,4-디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 디시클로헥실메탄 디이소시아네이트, 자일릴렌 디이소시아네이트, 수소첨가 자일릴렌 디이소시아네이트

트, 테트라메틸자일릴렌 디이소시아네이트 또는 이들의 변성 이소시아네이트인,

이소시아네이트 조성물.

[청구항 10]

제1항에 있어서,

상기 디이소시아네이트의 부가물은, 폴리이소시아네이트 올리고머, 자일릴렌 디이소시아네이트-트리메틸올프로판 부가물, 자일릴렌 디이소시아네이트-글리세린 부가물, 톨릴렌 디이소시아네이트-트리메틸올프로판 부가물, 톨릴렌 디이소시아네이트-글리세린 부가물, 테트라메틸자일릴렌 디이소시아네이트-트리메틸올프로판 부가물, 테트라메틸자일릴렌 디이소시아네이트-글리세린 부가물, 수소첨가 자일릴렌 디이소시아네이트-트리메틸올프로판 부가물, 수소첨가 자일릴렌 이소시아네이트-글리세린 부가물, 헥사메틸렌 디이소시아네이트-트리메틸올프로판 부가물, 헥사메틸렌 디이소시아네이트-글리세린 부가물, 이소포론 디이소시아네이트-트리메틸올프로판 부가물, 또는 이소포론 디이소시아네이트-글리세린 부가물인,

이소시아네이트 조성물.

[청구항 11]

제1항에 있어서,

상기 이소시아네이트 조성물은,

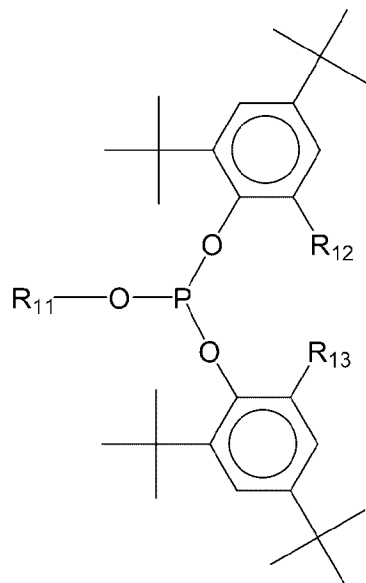
디이소시아네이트계 화합물로서, 자일릴렌 디이소시아네이트;

상기 화학식 1로 표시되는 페놀계 제1산화방지제; 그리고

하기 화학식 3으로 표시되는 인계 제2산화방지제를 포함하는,

이소시아네이트 조성물:

[화학식 3]



상기 화학식 3에서,

R_{11} 은 수소; C1 내지 C12의 알킬기; 또는 히드록시기 및 C1 내지 C6의 알킬기 중 1 이상의 치환기로 치환되거나 또는 비치환된 C6 내지 C18의 아릴기이고,

R_{12} 및 R_{13} 은 각각 독립적으로 수소 또는 C1 내지 C6의 알킬기이다.

[청구항 12]

제11항에 있어서,

상기 페놀계 제1산화방지제 및 인계 제2산화방지제는, 디이소시아네이트계 화합물 총 중량 기준, 각각 10 내지 500ppm으로 포함되는, 이소시아네이트 조성물.

[청구항 13]

제1항에 있어서,

상기 이소시아네이트 조성물은,

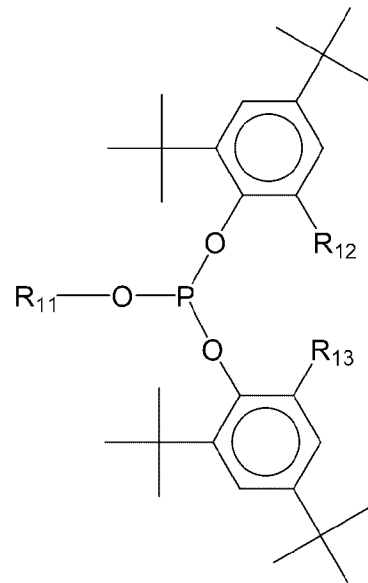
디이소시아네이트계 화합물로서, 자일릴렌 디이소시아네이트-트리메틸올프로판 부가물;

상기 화학식 1로 표시되는 페놀계 제1산화방지제; 그리고

인계 제2산화방지제로서, 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물 및 하기 화학식 4로 표시되는 화합물 중 1종 이상을 포함하는,

이소시아네이트 조성물:

[화학식 3]

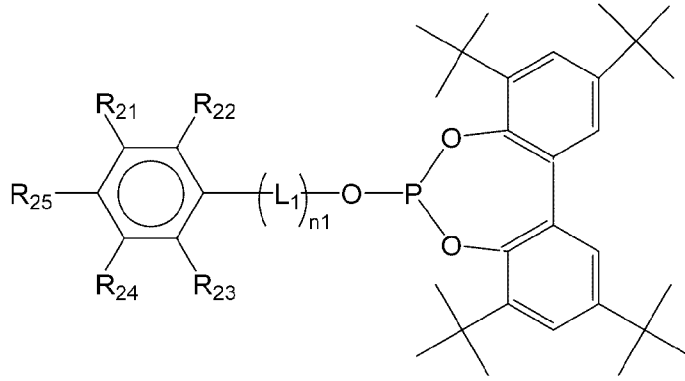


상기 화학식 3에서,

R_{11} 은 수소; C1 내지 C12의 알킬기; 또는 히드록시기 및 C1 내지 C6의 알킬기 중 1 이상의 치환기로 치환되거나 또는 비치환된 C6 내지 C18의 아릴기이고,

R_{12} 및 R_{13} 은 각각 독립적으로 수소 또는 C1 내지 C6의 알킬기이고,

[화학식 4]



상기 화학식 4에서,

L_1 은 C1 내지 C20의 알킬렌기이고,

R_{21} 내지 R_{25} 는 각각 독립적으로 수소, 히드록시기, 또는 C1 내지 C12의 알킬기이며,

n_1 은 0 또는 1의 정수이다.

[청구항 14]

제13항에 있어서,

상기 페놀계 제1산화방지제 및 인계 제2산화방지제는, 디이소시아네이트계 화합물 총 중량 기준, 각각 500 내지 1500ppm으로 포함되는, 이소시아네이트 조성물.

[청구항 15]

제1항에 있어서,

상기 이소시아네이트 조성물은 하기 (i) 및 (ii)의 조건 중 1개 이상을 만족하는 이소시아네이트 조성물:

(i) 이소시아네이트 조성물을 질소 충전하여 25°C에서 7일간 보관한 후, ASTM D1209에 따라 측정한 APHA값: 10 이하;

(ii) 이소시아네이트 조성물을 질소 충전하여 25°C에서 24주간 보관한 후, ASTM D1209에 따라 측정한 APHA값: 25 이하.

[청구항 16]

제1항에 있어서,

상기 이소시아네이트 조성물은 디이소시아네이트계 화합물로서 디이소시아네이트를 포함하며, 하기 (a1) 및 (a2)의 조건을 만족하는 이소시아네이트 조성물:

(a1) 이소시아네이트 조성물을 질소 충전 하여 25°C에서 1년간 보관한 후, 겔 투과 크로마토그래피로 분석하여 수득한, 머무름 시간(min)을 X축으로, 검출기의 감응도를 Y축으로 하는 그래프에서, 머무름 시간 15분 내지 17분의 범위에 위치하는 피크의 면적이 전체 피크 면적의 0.5 면적% 이하,

(a2) 이소시아네이트 조성물을 질소 충전 하여 25°C에서 1년 동안 보관한 후 ASTM D1209의 방법에 따라 측정한 APHA가 20 이하.

[청구항 17]

제16항에 있어서,

상기 이소시아네이트 조성물을 질소 충전 하여 25°C에서 7일간 보관한 후 ASTM D1209에 따라 측정한 APHA값이 10 이하인,

- 이소시아네이트 조성물.
- [청구항 18] 제1항에 있어서,
 상기 이소시아네이트 조성물은 디이소시아네이트계 화합물로서 디이소시아네이트의 부가물을 포함하며, 하기 (b1) 내지 (b4)의 조건을 만족하는, 이소시아네이트 조성물:
 (b1) 이소시아네이트 조성물을 질소 충전 하여 25°C에서 24주 동안 보관한 후 측정된 점도: 500 내지 1000cps
 (b2) 이소시아네이트 조성물을 질소 충전 하여 25°C에서 24주간 보관한 후 ASTM D1209에 따라 측정된 APHA값: 20 이하
 (b3) 이소시아네이트 조성물을 질소 충전 하여 25°C에서 24주 동안 보관 후, 하기 수학적 식 1에 따라 계산한 점도 증가율: 50% 이하
 (b4) 이소시아네이트 조성물을 질소 충전 하여 25°C에서 24주 동안 보관 후, 하기 수학적 식 2에 따라 계산된 APHA 증가율: 50% 이하
 [수학적 식 1]

$$\text{점도 증가율} = [(24\text{주 후 점도} - \text{초기 점도}) / \text{초기 점도}] \times 100$$
 상기 수학적 식 1에서,
 초기 점도는 25°C 및 분당 회전수 5rpm의 조건에서 측정된 디이소시아네이트계 화합물의 점도이고,
 24주 후 점도는 이소시아네이트 조성물을 질소 충전 하여 25°C에서 24주 동안 보관 후, 25°C 및 분당 회전수 5rpm의 조건에서 측정된 이소시아네이트 조성물의 점도이다
 [수학적 식 2]

$$\text{APHA 증가율} = [(24\text{주 후 APHA} - \text{초기 APHA}) / \text{초기 APHA}] \times 100$$
 상기 수학적 식 2에서,
 초기 APHA는 ASTM D1209에 따라 측정된 디이소시아네이트계 화합물의 APHA이고,
 24주 후 APHA는 이소시아네이트 조성물을 질소 충전 하여 25°C에서 24주 동안 보관 후, ASTM D1209에 따라 측정된 이소시아네이트 조성물의 APHA이다.
- [청구항 19] 제1항에 따른 이소시아네이트 조성물; 및
 다관능 싸이올계 화합물, 다관능 알코올계 화합물 및 다관능 에피설파이드계 화합물 중 어느 하나 이상;을 포함하는,
 중합용 조성물.
- [청구항 20] 제1항에 따른 이소시아네이트 조성물;과 다관능 싸이올계 화합물, 다관능 알코올계 화합물 및 다관능 에피설파이드계 화합물 중 어느 하나 이상;이 중합된 중합체를 포함하는, 물품.
- [청구항 21] 제20항에 있어서,
 상기 물품은 광학용 점착제, 광학용 접착제, 또는 광학 렌즈인, 물품.

[청구항 22] 제21항에 있어서,
상기 광학 렌즈는 ASTM E313에 따른 측정시 YI 값이 2 이하인, 물품.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2024/095635

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
C07C 263/18(2006.01)i; C07C 265/14(2006.01)i; C08G 18/79(2006.01)i; C09J 175/04(2006.01)i; G02B 1/04(2006.01)i; C08G 18/72(2006.01)i; C08G 18/08(2006.01)i; C08K 5/134(2006.01)i; C08K 5/52(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07C 263/18(2006.01); B29D 11/00(2006.01); C07C 265/14(2006.01); C08G 18/08(2006.01); C08G 18/32(2006.01); C08G 18/66(2006.01); C08G 18/72(2006.01)		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models: IPC as above Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS (KIPO internal), STN (Registry, Caplus) & keywords: 디소시아네이트(diisocyanate), 페놀계 산화방지제 (phenolic antioxidant), 인계 산화방지제(phosphorus antioxidant), 저장 안정성(storage stability)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2005-298365 A (MITSUI TAKEDA CHEMICALS INC.) 27 October 2005 (2005-10-27) See abstract; claims 1 and 6-9; paragraphs [0025]-[0030]; and example 9.	1-18
Y		19-22
Y	KR 10-2021-0023483 A (HANWHA SOLUTIONS CORPORATION) 04 March 2021 (2021-03-04) See claims 14-16; and paragraphs [0015]-[0018] and [0066].	19-22
X	JP 2005-170793 A (MITSUI TAKEDA CHEMICALS INC.) 30 June 2005 (2005-06-30) See claims 1 and 4-8; paragraphs [0027]-[0032]; and example 8.	1-18
Y		19-22
A	KR 10-1935032 B1 (SKC CO., LTD.) 03 January 2019 (2019-01-03) See entire document.	1-22
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 15 July 2024		Date of mailing of the international search report 15 July 2024
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208 Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2024/095635

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2005-298365	A	27 October 2005	None			
KR	10-2021-0023483	A	04 March 2021	CN	114269805	A	01 April 2022
				EP	4019564	A1	29 June 2022
				EP	4019564	A4	13 September 2023
				JP	2022-546351	A	04 November 2022
				JP	7383130	B2	17 November 2023
				TW	202112862	A	01 April 2021
				TW	I782315	B	01 November 2022
				US	2022-0306835	A1	29 September 2022
				WO	2021-040316	A1	04 March 2021
JP	2005-170793	A	30 June 2005	CN	100516031	C	22 July 2009
				CN	1626509	A	15 June 2005
KR	10-1935032	B1	03 January 2019	None			
KR	10-2021-0151127	A	13 December 2021	BR	112021022846	A2	22 March 2022
				CN	110183843	A	30 August 2019
				CN	110183843	B	14 December 2021
				EP	3950842	A1	09 February 2022
				EP	3950842	A4	21 December 2022
				JP	2022-533060	A	21 July 2022
				JP	7361415	B2	16 October 2023
				US	2022-0213253	A1	07 July 2022
				WO	2020-228540	A1	19 November 2020

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C07C 263/18(2006.01)i; C07C 265/14(2006.01)i; C08G 18/79(2006.01)i; C09J 175/04(2006.01)i; G02B 1/04(2006.01)i; C08G 18/72(2006.01)i; C08G 18/08(2006.01)i; C08K 5/134(2006.01)i; C08K 5/52(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C07C 263/18(2006.01); B29D 11/00(2006.01); C07C 265/14(2006.01); C08G 18/08(2006.01); C08G 18/32(2006.01); C08G 18/66(2006.01); C08G 18/72(2006.01)		
조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC		
국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템), STN(Registry, Caplus) & 키워드: 디이소시아네이트(diisocyanate) , 페놀계 산화방지제(phenolic antioxidant), 인계 산화방지제(phosphorus antioxidant), 저장 안정성(storage stability)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JP 2005-298365 A (MITSUI TAKEDA CHEMICALS INC.) 2005.10.27 요약; 청구항 1, 6-9; 단락 [0025]-[0030]; 실시예 9	1-18
Y		19-22
Y	KR 10-2021-0023483 A (한화솔루션 주식회사) 2021.03.04 청구항 14-16; 단락 [0015]-[0018], [0066]	19-22
X	JP 2005-170793 A (MITSUI TAKEDA CHEMICALS INC.) 2005.06.30 청구항 1, 4-8; 단락 [0027]-[0032]; 실시예 8	1-18
Y		19-22
A	KR 10-1935032 B1 (에스케이씨 주식회사) 2019.01.03 전체 문헌	1-22
<input checked="" type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. "&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일	
2024년07월15일 (15.07.2024)	2024년07월15일 (15.07.2024)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소	심사관	
대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)	허주형	
팩스 번호 +82-42-481-8578	전화번호 +82-42-481-5373	

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2021-0151127 A (미래클 케미컬스 씨오., 엔티디.) 2021.12.13 전체 문헌	1-22

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2005-298365 A	2005/10/27	없음	
KR 10-2021-0023483 A	2021/03/04	CN 114269805 A	2022/04/01
		EP 4019564 A1	2022/06/29
		EP 4019564 A4	2023/09/13
		JP 2022-546351 A	2022/11/04
		JP 7383130 B2	2023/11/17
		TW 202112862 A	2021/04/01
		TW I782315 B	2022/11/01
		US 2022-0306835 A1	2022/09/29
		WO 2021-040316 A1	2021/03/04
JP 2005-170793 A	2005/06/30	CN 100516031 C	2009/07/22
		CN 1626509 A	2005/06/15
KR 10-1935032 B1	2019/01/03	없음	
KR 10-2021-0151127 A	2021/12/13	BR 112021022846 A2	2022/03/22
		CN 110183843 A	2019/08/30
		CN 110183843 B	2021/12/14
		EP 3950842 A1	2022/02/09
		EP 3950842 A4	2022/12/21
		JP 2022-533060 A	2022/07/21
		JP 7361415 B2	2023/10/16
		US 2022-0213253 A1	2022/07/07
		WO 2020-228540 A1	2020/11/19