

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

| | |
|--|---|
| (51) Int. Cl. ⁶ C08G 59/30 | (11) 공개번호 특 1999-0077861 |
| | (43) 공개일자 1999년 10월 25일 |
| (21) 출원번호 | 10-1999-0008527 |
| (22) 출원일자 | 1999년 03월 13일 |
| (30) 우선권주장 | 1998-63402 1998년 03월 13일 일본(JP) 1999-30246 1999년 02월 08일 일본(JP) |
| (71) 출원인 | 미쓰이카가쿠 가부시기가이샤 사토 아키오 일본국 도오교오도 지요다구 가스미가세끼 3쵸오메 2반 5고 |
| (72) 발명자 | 모리지리히로유키 일본국 후쿠오카켄 오오무타시 야마시타마찌35 코바야시세이이치 일본국 후쿠오카켄 오오무타시 히라바루마찌300-312 오카자키코주 일본국 후쿠오카켄 오오무타시 히라바루마찌300-112 시마카와치토시 일본국 후쿠오카켄 오오무타시 쇼잔마찌107 류아키노리 일본국 후쿠오카켄 쿠루메시 미야노진마찌미야세473-2-101 카네무라요시노부 일본국 후쿠오카켄 오오무타시 히라바루마찌300-311 |
| (74) 대리인 | 신중훈, 임옥순 |

심사청구 : 있음

(54) 종합성 조성물

요약

적어도 1개의 분자내디술피드결합을 지닌 (티오)에폭시화합물을 함유한 종합성 조성물은 양호한 광학특성 및 높은 압베수를 유지하면서 상당히 높은 굴절률을 나타낸다. 또, 황변억제제로서의 1차 및/또는 2차 아민을, 적어도 1개의 분자내디술피드결합을 지닌 (티오)에폭시화합물중의 티오에폭시기 및 에폭시기의 총몰수에 대한 상기 아민중의 NH₂기 및 NH기의 총몰수비가 0.001 내지 0.5가 되도록 첨가시킨 상기 종합성 조성물은, 높은 굴절률을 유지하면서 황변 및 이와 관련된 내열성의 저감이 적절하게 방지된 투명한 수지를 제공할 수 있다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 고굴절률 및 고투명성을 지닐 것이 요구되는 플라스틱렌즈, 프리즘, 광섬유, 정보기록매체 및 발광다이오드를 포함하는 광학재료 등의 수지분야에 적합하게 사용되는 (티오)에폭시화합물과 이로부터 제조된 수지에 관한 것이다.

본 발명은 또 안경용 플라스틱렌즈의 출발물질로서 적합하게 사용되는 종합성 조성물에 관한 것이다. 플라스틱렌즈는 무기렌즈보다도 경량이고 덜 무르기 때문에, 안경렌즈나 카메라렌즈 등의 광학소자의 분야에서 급속히 널리 보급되고 있다. 이러한 플라스틱렌즈는 고굴절률 및 고압베수를 포함하는 광학특성과 높은 내열성 및 낮은 비중을 포함하는 물성을 나타낼 것이 요구되고 있다.

이들중, 높은 내열성 및 낮은 비중은 고굴절률을 지닌 현재의 플라스틱렌즈에 의해 상당히 달성되어 있다. 현재, 이들 용도에 널리 사용되는 수지로서는 디에틸렌글리콜비스(알릴카보네이트)(이하, 'D.A.C.'라 칭함)의 라디칼중합에 의해 제조된 것을 들 수 있다. 이들 수지는 우수한 내충격성, 경량

성, 우수한 염색성 및 기계가공성과 연마성을 포함한 우수한 가공성 등의 각종 특성을 지닌다. 그러나, 이들 수지는 1.50정도의 낮은 굴절률(nd)을 지니므로 두꺼운 중앙부와 주변부를 지닌 렌즈로 되어 버린다. 따라서, 높은 굴절률을 지닌 렌즈용의 수지가 요구되고 있다.

D.A.C.수지보다도 고굴절률의 수지로서는 예를 들면, 황원자가 도입된 폴리티오우레탄수지(예를 들면, JP-A 63-46213); 황 함유 0-(메타)아크릴레이트수지(예를 들면, JP-A 1-128966, 3-217412 및 4-16141); 및 티오(메타)아크릴레이트수지(예를 들면, JP-A 63-188660 및 JP-B 3-59060)가 공지되어 있다. 폴리티오우레탄수지는 그의 특성이 잘 균형을 이루고 있으며, 즉 고굴절률 및 양호한 내충격성 등의 적절한 특성을 지니고 있다.

그러나, 굴절률과 압베수는 모순되는 특성을 지니는 바, 즉, 굴절률이 증가함에 따라, 압베수는 감소하므로, 이들 특성을 동시에 향상시키는 것은 상당히 곤란하다. 따라서, 압베수의 감소를 방지하면서 고굴절률을 얻는 것에 대해 예의 검토되고 있다.

이들 시도의 가장 대표적인 제안은 JP-A 9-110979, 9-71580 및 9-255781에 개시된 바와 같은 (티오)에폭시화합물을 사용하는 방법이다.

이들 방법에 의하면, 비교적 높은 압베수를 유지하면서 높은 굴절률을 얻을 수 있다. 이들 방법에 의해 제조된 수지는 굴절률 $nd \approx 1.70$ 을 나타내므로, $nd=1.67$ 인 시판되는 통상의 렌즈에 비해서, 높은 압베수를 유지하면서 안경의 주변부를 상당히 얇게 하는 데 충분한 정도로 개선된 굴절률에 대한 요구를 충족시킬 수 없는 것으로 여겨진다. 티오에폭시화합물로부터 제조된 티오에폭시수지는 부차적인 공정, 장기보존 또는 그 사용시 가열중에 황변하는 경향이 있다. 이러한 황변은 패션성을 필요로 하는 안경의 색조변화를 일으키므로, 일상의 안경 사용자의 요구에 대응할 수 없다. 이러한 문제를 해소하기 위한 방법으로서는 예를 들면, JP-A 10-298287에 있어서, 티오에폭시화합물에 티올화합물을 첨가하여 황변을 방지하는 것이 제안되어 있다. 이러한 방법은 황변을 방지할 수 있지만, 티올화합물, 특히 모노- 또는 비스-작용성 티올의 첨가에 의해, 내열성의 상당한 열화를 초래하여, 높은 내열성을 필요로 하는 용도를 위한 충분한 특성을 지닌 렌즈를 얻을 수는 없게 된다.

발명이 이루고자하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 높은 압베수를 유지하면서 매우 높은 굴절률 및 높은 투명도를 지닌, 특히 nd 가 1.71 이상인 수지를 제조하는 데 사용할 수 있는 중합성 조성물을 제공하는 데 있다.

본 발명의 다른 목적은 높은 굴절률과 높은 내열성을 유지하면서 황변을 방지할 수 있는 수지를 부여할 수 있는 중합성 조성물을 제공하는 데 있다.

본 발명자들은 상기 문제점을 해결하기 위해 예의 검토한 결과, 최종적으로 불안정한 것으로 여겨지고 있던 적어도 1개의 분자내디설피드결합을 지닌 (티오)에폭시화합물을 사용함으로써 고굴절률을 제공할 수 있다는 것을 발견하였다(예를 들면, Reid.E.E., Organic Chemistry of Bivalent Sulfur Vol.3).

특히, 본 발명의 제 1 양상은 적어도 1개의 분자내디설피드결합을 지닌 (티오)에폭시화합물을 함유한 중합성 조성물이다. 본 발명자들은 상기 중합성 조성물을 경화시켜 굴절률 $nd=1.71$ 이상인 수지를 얻을 수 있다는 것을 발견하였다.

적어도 1개의 분자내디설피드결합을 지닌 (티오)에폭시화합물을 함유한 중합성 조성물을 경화시켜 제조한 폴리설피드중합체의 물성 또는 기타 특성에 대한 정보는 없었다.

본 발명의 제 2 양상은, 황변억제제로서 분자당 적어도 1개의 NH_2 기 및/또는 적어도 1개의 NH 기를 지닌 화합물군으로부터 선택된 1종이상의 화합물을, 상기 적어도 1개의 분자내디설피드결합을 지닌 (티오)에폭시화합물중의 티오에폭시기 및 에폭시기에 대한 상기 억제제중의 NH_2 기 및 NH 기의 총몰비가 0.001 내지 0.5가 되도록 함유한 중합성 조성물이다. 본 발명자들은 상기 제 2중합성 조성물로부터 얻어진 수지가 내열성 저하나 황변을 일으키는 일없이 높은 굴절률 및 높은 압베수를 나타내는 것을 발견하였다.

발명의 구성 및 작용

이하, 본 발명의 제 1 양상에 대해 상세히 설명한다.

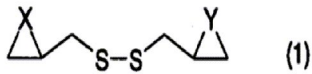
본 발명의 제 1 양상에 의한 적어도 1개의 분자내디설피드결합을 지닌 (티오)에폭시화합물을 함유한 중합성 조성물은, 디설피드결합과 에폭시기 또는 티오에폭시기를 지닌 적어도 1종의 에폭시 또는 티오에폭시화합물을 함유한다. 이 조성물은 폴리에테르 또는 그의 다이머, 트리머, 테트라머 등의 폴리설피드 올리고머를 포함한 무기 및/또는 유기화합물류, 중합억제제로서 첨가되는 무기 및 유기산류, 유해하지 않은 용매 또는 기타 부산물을 함유해도 된다.

본 명세서에 있어서, '(티오)에폭시'란 티오에폭시 또는 에폭시를 의미한다. 티오에폭시는 다음 구조로 표시된다. 즉,



적어도 1개의 분자내디설피드결합을 지닌 (티오)에폭시화합물은 비스(2,3-에폭시프로필)디설피드 및 비스(2,3-에피티오프로필)디설피드 등의 1개의 분자내디설피드결합을 지닌 (티오)에폭시화합물; 비스(2,3-에피티오프로필디티오)에탄, 비스(2,3-에피티오프로필디티오)에탄, 비스(6,7-에피티오-3,4-디티아헵탄)

술피드, 1,4-디티안-2,5-비스(2,3-에피티오프로필디티오메틸), 1,3-비스(2,3-에피티오프로필디티오메틸)벤젠, 1,6-비스(2,3-에피티오프로필디티오)-2-(2,3-에피티오프로필디티오에틸티오)-4-티아핵산 및 1,2,3-트리스(2,3-에피티오프로필디티오)프로판 등의 2개 이상의 분자내디술피드결합을 지닌 (티오)에폭시화합물을 포함한다. 이들 화합물중에서, 식(1)로 표시되는 적어도 1개의 분자내디술피드결합을 지닌 (티오)에폭시화합물이 바람직하다. 전술한 문헌에 기재된 방법외에, 비스(2,3-에피티오프로필)디술피드는 비스(2,3-에피티오프로필)디술피드를 티오시아네이트, 티오우레아, 트리페닐포스핀술피드 및 3-메틸벤조티아졸-2-티온, 바람직하게는 티오시아네이트 및 티오우레아 등의 황화제와 반응시킴으로써 제조할 수 있다.



(식중, X 및 Y는 독립적으로 산소 또는 황이며, 동일 또는 상이해도 됨)

적어도 1개의 분자내디술피드결합을 지닌 가장 바람직한 (티오)에폭시화합물은 비스(2,3-에피티오프로필)디술피드이다.

적어도 1개의 분자내디술피드결합을 지닌 (티오)에폭시화합물은 (티오)에폭시화합물을 함유한 중합성 조성물을 경화시켜 제조한 수지의 굴절률을 향상시키는 데 사용할 수 있다.

본 발명의 제 1 양상에 의한 적어도 1개의 분자내디술피드결합을 지닌 (티오)에폭시화합물을 함유한 중합성 조성물은, 해당 조성물의 점도 등의 특성을 조절할 뿐만 아니라, 수지특성을 주로 향상, 예를 들면, 굴절률 등의 광학특성 및 내충격성이나 비중 등의 물성을 조절하는 수지변조제(modifier)를 함유해도 된다.

사용가능한 수지변조제로는 본 발명의 제 1 양상에 의한 적어도 1개의 분자내디술피드결합을 지닌 (티오)에폭시화합물에 포함된 것이외의 (티오)에폭시화합물, 티올류, 유기메르캅토산류, 유기산류 및 산무수물류, 아미노산류, 메르캅토아민류, 아민류 및 (메타)아크릴레이트류를 포함한 올레핀류 등이 있다.

변조제로서의 티오에폭시화합물의 구체예로는, 비스(2,3-에피티오프로필)술피드, 비스(2,3-에피티오프로필)메탄, 1,2-비스(2,3-에피티오프로필티오)에탄, 1,2-비스(2,3-에피티오프로필티오)프로판, 1,3-비스(2,3-에피티오프로필티오)프로판, 1,3-비스(2,3-에피티오프로필티오)-2-메틸프로판, 1,4-비스(2,3-에피티오프로필티오)부탄, 1,4-비스(2,3-에피티오프로필티오)-2-메틸부탄, 1,3-비스(2,3-에피티오프로필티오)부탄, 1,5-비스(2,3-에피티오프로필티오)펜탄, 1,5-비스(2,3-에피티오프로필티오)-2-메틸펜탄, 1,5-비스(2,3-에피티오프로필티오)-3-티아펜탄, 1,6-비스(2,3-에피티오프로필티오)핵산, 1,6-비스(2,3-에피티오프로필티오)-2-메틸핵산, 1,8-비스(2,3-에피티오프로필티오)-3,6-디티아옥탄, 1,2,3-트리스(2,3-에피티오프로필티오)프로판, 2,2-비스(2,3-에피티오프로필티오)-1,3-비스(2,3-에피티오프로필티오메틸)프로판, 2,2-비스(2,3-에피티오프로필티오메틸)-1-(2,3-에피티오프로필티오)부탄, 1,5-비스(2,3-에피티오프로필티오)-2-(2,3-에피티오프로필티오메틸)-3-티아펜탄, 1,5-비스(2,3-에피티오프로필티오)-2,4-비스(2,3-에피티오프로필티오메틸)-3-티아펜탄, 1-3-티아펜탄, 1-(2,3-에피티오프로필티오)-2,2-비스(2,3-에피티오프로필티오메틸)-4-티아핵산, 1,5,6-트리스(2,3-에피티오프로필티오)-4-(2,3-에피티오프로필티오메틸)-3-티아핵산, 1,8-비스(2,3-에피티오프로필티오)-4-(2,3-에피티오프로필티오메틸)-3,6-디티아옥탄, 1,8-비스(2,3-에피티오프로필티오)-4,5-비스(2,3-에피티오프로필티오메틸)-3,6-디티아옥탄, 1,8-비스(2,3-에피티오프로필티오)-4,4-비스(2,3-에피티오프로필티오메틸)-3,6-디티아옥탄, 1,8-비스(2,3-에피티오프로필티오)-2,5-비스(2,3-에피티오프로필티오메틸)-3,6-디티아옥탄, 1,8-비스(2,3-에피티오프로필티오)-2,4,5-트리스(2,3-에피티오프로필티오메틸)-3,6-디티아옥탄, 1,1,1-트리스{2-(2,3-에피티오프로필티오)에틸}티오메틸}-2-(2,3-에피티오프로필티오)에탄, 1,1,2,2-테트라키스{2-(2,3-에피티오프로필티오)에틸}티오메틸}에탄, 1,11-비스(2,3-에피티오프로필티오)-4,8-비스(2,3-에피티오프로필티오메틸)-3,6,9-트리티아운데칸, 1,11-비스(2,3-에피티오프로필티오)-4,7-비스(2,3-에피티오프로필티오메틸)-3,6,9-트리티아운데칸 및 1,11-비스(2,3-에피티오프로필티오)-5,7-비스(2,3-에피티오프로필티오메틸)-3,6,9-트리티아운데칸 등의 선형 지방족 2,3-에피티오프로필티오화합물류; 1,3-비스(2,3-에피티오프로필티오)시클로핵산, 1,4-비스(2,3-에피티오프로필티오)시클로핵산, 1,3-비스(2,3-에피티오프로필티오메틸)시클로핵산, 1,4-비스(2,3-에피티오프로필티오메틸)시클로핵산, 2,5-비스(2,3-에피티오프로필티오메틸)-1,4-디티안, 2,5-비스{2-(2,3-에피티오프로필티오)에틸}티오메틸}-1,4-디티안 및 2,5-비스(2,3-에피티오프로필티오메틸)-2,5-디메틸-1,4-디티안 등의 지환식 2,3-에피티오프로필티오화합물류; 1,2-비스(2,3-에피티오프로필티오)벤젠, 1,3-비스(2,3-에피티오프로필티오)벤젠, 1,4-비스(2,3-에피티오프로필티오)벤젠, 1,2-비스(2,3-에피티오프로필티오메틸)벤젠, 1,3-비스(2,3-에피티오프로필티오메틸)벤젠, 1,4-비스(2,3-에피티오프로필티오메틸)벤젠, 비스[4-(2,3-에피티오프로필티오)페닐]메탄, 2,2-비스[4-(2,3-에피티오프로필티오)페닐]프로판, 비스[4-(2,3-에피티오프로필티오)페닐]술피드, 비스[4-(2,3-에피티오프로필티오)페닐]술폰 및 4,4'-비스(2,3-에피티오프로필티오)비페닐 등의 방향족 2,3-에피티오프로필티오화합물류; 에틸렌술피드 및 프로필렌술피드 등의 단작용성 에피티오화합물류; 및 3-메르캅토프로필렌술피드 및 4-메르캅토프로필렌술피드 등의 메르캅토기를 함유한 에피티오화합물류 등이 있으나, 이들로 한정되는 것은 아니다.

사용가능한 구체적인 에폭시화합물류로는, 에피할로히드린을 비스페놀A 글리시딜에테르를 포함하는 폴리페놀과 축합시켜 제조한 페놀성 에폭시화합물류; 에피할로히드린을 할로겐화 비스페놀A 글리시딜에테르를 포함하는 폴리알콜과 축합시켜 제조한 알콜성 에폭시화합물류; 에피할로히드린을 3,4-에폭시시클로헥실메틸-3',4'-에폭시시클로헥산카복실레이트 및 글리시딜 1,2-핵사히드로프탈레이트를 포함하는 유기 다가산유도체와 축합시켜 제조한 글리시딜에스테르에폭시화합물류; 에피할로히드린을 2차아민과 축합시켜 제조한 아미노에폭시화합물류; 및 비닐시클로헥센디에폭시드 등의 지방족 폴리에폭시화합물류 등이 있으나, 이들로 한정되는 것은 아니다.

사용가능한 구체적인 티올류로는, 메틸메르캅탄, 에틸메르캅탄, 1,2-에탄디티올, 1,2-프로판디티올, 1,3-프로판디티올, 2,2-프로판디티올, 1,4-부탄디티올, 1,2,3-트리메르캅토프로판, 테트라키스(메르캅토메틸)메탄, 1,2-디메르캅토시클로hex산, 비스(2-메르캅토에틸)술피드, 2,3-디메르캅토-1-프로판올, 에틸렌글리콜 비스(3-메르캅토프로피오네이트), 디에틸렌글리콜 비스(3-메르캅토프로피오네이트), 디에틸렌글리콜 비스(2-메르캅토글리콜레이트), 펜타에트리톨 테트라키스(2-메르캅토티오글리콜레이트), 펜타에트리톨 테트라키스(3-메르캅토프로피오네이트), 트리메틸올프로판 트리스(2-메르캅토티오글리콜레이트), 트리에틸올프로판 트리스(3-메르캅토프로피오네이트), 1,1,1-트리메틸메르캅토에탄, 1,1,1-트리메틸메르캅토프로판, 2,5-디메르캅토메틸티오판, 4-메르캅토메틸-1,8-디메르캅토-3,6-디티아옥탄, 2,5-디메르캅토메틸-1,4-디티안, 2,5-[(2-메르캅토에틸)티오메틸]-1,4-디티안, 1,3-시클로hex산디티올, 1,4-시클로hex산디티올, 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-트리티아운데칸 등의 지방족 티올류; 및 벤질티올, 티오페놀, 1,2-디메르캅토벤젠, 1,3-디메르캅토벤젠, 1,4-디메르캅토벤젠, 1,2-비스(메르캅토메틸)벤젠, 1,3-비스(메르캅토메틸)벤젠, 1,4-비스(메르캅토메틸)벤젠, 2,2'-디메르캅토비페닐, 4,4'-디메르캅토비페닐, 비스(4-메르캅토펜일)메탄, 비스(4-메르캅토펜일)술피드, 비스(4-메르캅토펜일)술폰, 2,2-비스(4-메르캅토펜일)프로판, 1,2,3-트리메르캅토벤젠, 1,2,4-트리메르캅토벤젠 및 1,2,5-트리메르캅토벤젠 등의 방향족 티올류 등이 있으나, 이들로 한정되는 것은 아니다.

사용가능한 유기메르캅토산류로는, 티오글리콜산, 3-메르캅토프로피온산, 티오아세트산, 티오락트산, 티오말산 및 티오살리실산 등이 있으나, 이들로 한정되는 것은 아니다. 사용가능한 유기산류 및 그들의 무수물로는 상기 중합억제제뿐만 아니라, 티오글리콜산, 티오디프로피온산, 디티오디프로피온산, 프탈산 무수물, 헥사히드로프탈산무수물, 메틸헥사히드로프탈산무수물, 메틸테트라히드로프탈산무수물, 메틸노르보르넨산무수물, 메틸노르보르넨산무수물, 말레산무수물, 트리멜리트산무수물 및 피로멜리트산2무수물 등이 있으나, 이들로 한정되는 것은 아니다.

사용가능한 올레핀류로는, 벤질아크릴레이트, 벤질메타크릴레이트, 부톡시에틸아크릴레이트, 부톡시메틸메타크릴레이트, 시클로hex실아크릴레이트, 시클로hex실메타크릴레이트, 2-히드록시에틸아크릴레이트, 2-히드록시메틸메타크릴레이트, 글리시딜아크릴레이트, 글리시딜메타크릴레이트, 페녹시에틸아크릴레이트, 페녹시메틸메타크릴레이트, 페닐메타크릴레이트, 3-페녹시-2-히드록시프로필아크릴레이트, 에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 디에틸렌글리콜디아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 네오펜틸글리콜디아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디메타크릴레이트, 에틸렌글리콜 비스글리시딜디아크릴레이트, 에틸렌글리콜비스글리시딜디메타크릴레이트, 비스페놀A 디아크릴레이트, 비스페놀A 디메타크릴레이트, 2,2-비스(4-아크릴옥시에톡시페닐)프로판, 2,2-비스(4-메타크릴옥시에톡시페닐)프로판, 2,2-비스(4-아크릴옥시디에톡시페닐)프로판, 2,2-비스(4-메타크릴옥시디에톡시페닐)프로판, 비스페놀F 디아크릴레이트, 비스페놀F 디메타크릴레이트, 1,1-비스(4-아크릴옥시에톡시페닐)메탄, 1,1-비스(4-메타크릴옥시에톡시페닐)메탄, 1,1-비스(4-아크릴옥시디에톡시페닐)메탄, 1,1-비스(4-메타크릴옥시디에톡시페닐)메탄, 디메틸올트리시클로데칸 디아크릴레이트, 트리에틸올프로판 트리아크릴레이트, 트리에틸올프로판 트리에타크릴레이트, 글리세롤 디아크릴레이트, 글리세롤 디메타크릴레이트, 펜타에트리톨 트리아크릴레이트, 펜타에트리톨 테트라아크릴레이트, 펜타에트리톨 테트라메타크릴레이트, 메틸티오 아크릴레이트, 메틸티오 메타크릴레이트, 페닐티오 아크릴레이트, 벤질티오 메타크릴레이트, 크실렌티올 디아크릴레이트, 크실렌티올 디메타크릴레이트, 메르캅토에틸술피드 디아크릴레이트 및 메르캅토에틸술피드 디메타크릴레이트 등의 (메타)아크릴레이트류; 알릴글리시딜에테르, 디알릴프탈레이트, 디알릴테레프탈레이트, 디알릴이소프탈레이트, 디알릴카보네이트 및 디에틸렌글리콜-비스알릴카보네이트 등의 알릴화합물류; 스티렌, 클로로스티렌, 메틸스티렌, 브로모스티렌, 디브로모스티렌, 디비닐벤젠 및 3,9-디비닐-스피로-비스(m-디옥산) 등의 비닐화합물류; 및 디이소프로페닐벤젠 등이 있으나, 이들로 한정되는 것은 아니다.

이들 수지변조제는 단독 또는 2종이상 조합해서 사용해도 된다.

본 발명의 제 1 양상에서 사용가능한 경화촉매로는 대표적으로, 3차아민류, 포스핀류, 루이스산류, 라디칼중합촉매 및 양이온성 중합촉매 등을 들 수 있다.

바람직한 경화촉매로는 트리에틸아민, 트리-n-부틸아민, 트리-n-헥실아민, N,N-디이소프로필에틸아민, 트리에틸렌디아민, 트리페닐아민, N,N-디메틸에탄올아민, N,N-디에틸에탄올아민, N,N-디부틸에탄올아민, 트리에탄올아민, N-에틸디에탄올아민, N,N-디메틸벤질아민, N,N-디에틸벤질아민, 트리벤질아민, N-메틸디벤질아민, N,N-디메틸시클로hex실아민, N,N-디에틸시클로hex실아민, N,N-디메틸부틸아민, N-디메틸디시클로hex실아민, N-메틸모르폴린, N-이소프로필모르폴린, 피리딘, 퀴놀린, N,N-디메틸아닐린, N,N-디에틸아닐린, α-, β- 또는 γ-피콜린, 2,2'-비피리딜, 1,4-디메틸피페라진, 디시안디아미드, 테트라메틸에틸렌디아민, 헥사메틸렌테트라민, 1,8-디아자비시클로[5.4.0.]7-운데센 및 2,4,6,-트리스(N,N-디메틸아미노메틸)페놀 등의 지방족 및 방향족 3차아민류; 트리에틸포스핀, 트리에틸포스핀, 트리-n-프로필포스핀, 트리아이소프로필포스핀, 트리-n-부틸포스핀, 트리페닐포스핀, 트리벤질포스핀, 1,2-비스(디페닐포스피노)-에탄 및 1,2-비스(디메틸포스피노)에탄 등의 포스핀류; 디메틸주석디클로라이드, 디부틸주석디클로라이드, 디부틸주석디라우라이드, 테트라클로로주석 산화디부틸주석, 염화아연, 아세트아세토네이트아연, 염화알루미늄, 불화알루미늄, 트리페닐알루미늄, 4염화티탄 및 아세트산칼슘 등의 루이스산류; 2,2'-아조비스(2-시클로프로필프로피오니트릴), 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴), 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴), t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, n-부틸-4,4'-비스(t-부틸퍼옥시)발레레이트 및 t-부틸퍼옥시벤조에이트 등의 라디칼중합촉매; 및 디페닐요도늄헥사플루오로포스페이트, 디페닐요도늄헥사플루오로아르세네이트, 디페닐요도늄헥사플루오로안티몬, 트리페닐술포늄테트라플루오로포스페이트 및 트리페닐술포늄헥사플루오로아르세네이트 등의 라디칼중합촉매 등이 있으나, 이

들로 한정되는 것은 아니다.

이들 경화촉매는 단독으로 또는 조합해서 사용해도 된다.

경화촉매의 첨가율은 (티오)에폭시화합물을 함유한 중합성 조성물의 총량에 대해 0.001 내지 10중량%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.01 내지 5중량%이다. 이 첨가율이 0.001중량%미만이면, 촉매의 너무 적은 효과로 인해 중합이 불충분해진다. 한편, 촉매는 10중량%보다 많은 비율로 함유해도 되나, 보존수명의 단축, 투명성, 광학특성 또는 방수성의 열화 등의 문제를 초래한다.

본 발명의 제 1 양상에 의한 수지(예를 들면, 플라스틱렌즈)를 제조하기 위한 대표적인 중합법은 주형중합이다. 구체적으로는, 단량체혼합물이라고도 불리는, (티오)에폭시화합물과 경화촉매로 이루어진 중합성 조성물을, 가스킷이나 테이프 등의 고정수단에 의해 유지된 금형사이에 주입하고, 그 사이에, 필요시, 탈포 등의 소정의 처리를 행해도 된다.

다음에, 물속이나 오븐 등의 가열장치속에서 가열함으로써 경화처리한 후, 금형으로부터 중합생성물을 꺼내면 된다.

본 발명의 제 1 양상에 의한 수지를 제조하기 위한 중합법 또는 중합조건은, 단량체의 종류 및 비율뿐만 아니라, 경화촉매 등의 성분의 양 및 종류에 의존하므로 일반화시킬 수 없다.

금형에 주입한 본 발명의 제 1 양상에 의한 중합성 조성물에 대한 열경화성조건은, (티오)에폭시화합물을 구성하는 조성물의 종류, 경화촉매의 종류 및 금형의 형상 등의 각종 요인에 따라 상당히 다르므로, 특히 한정되지는 않지만, 해당 조성물은 대표적으로 1~100시간 동안 -50~200℃에서 경화시키면 된다. 또, 1~80시간동안 10~150℃범위내에서, 온도를 유지하거나 서서히 승온시켜서 경화시켜도 양호한 결과를 얻을 수 있다.

또한, 적어도 1개의 분자내 디술피드결합을 지닌 (티오)에폭시화합물, 특히 1개의 분자내 디술피드결합을 지닌 (티오)에폭시화합물을 함유한 조성물은, UV조사에 의해 단축된 시간에 경화시켜도 되며, 이 때, 라디칼중합촉매 등의 경화촉매를 첨가해도 된다.

본 발명의 제 1 양상에 의한 수지를 성형하기 위해서는 공지의 성형법과 마찬가지로, 목적에 따라, 사출 연장제, 가교제, 광안정제, UV흡수제, 산화방지제, 착색방지제, 염료, 충전제, 내부금형이형제 등의 각종 물질을 첨가해도 된다.

금형으로부터 꺼낸 수지는, 필요에 따라 어닐링해도 된다.

본 발명의 제 1 양상에 의한 적어도 1개의 분자내 디술피드결합을 지닌 (티오)에폭시화합물을 함유한 중합성 조성물을 경화시켜 얻어진 수지는 높은 굴절률, 저감된 분산성 및 높은 내열성, 특히 극히 높은 굴절률을 지닌다. 또, 이것은, 바람직하게는 $nd \geq 1.71$, 보다 바람직하게는 $nd \geq 1.72$, 가장 바람직하게는 $nd \geq 1.73$ 의 굴절률을 지닌 투명한 수지이다. 또한, 본 발명의 수지는, 주형중합시에 금형을 교체함으로써 각종 형태로 형성될 수 있으므로, 각종 용도용의 투명한 수지만 아니라 안경렌즈, 카메라렌즈 및 발광다이오드(LED)등의 광학소자재료로서 사용될 수 있고, 특히, 안경렌즈나 카메라렌즈용의 광학소자재료용으로 적합하다.

또, 본 발명의 제 1 양상에 의한 수지로부터의 렌즈는, 필요에 따라, 반사방지 등의 개량, 경도, 내마모성 또는 내약품성의 개량 및 흐림방지 또는 장식성의 부여를 위해, 표면연마, 대전방지처리, 하드코팅, 무반사코팅 및 염색 등의 물리적 또는 화학적 후처리를 실시해도 된다.

다음에, 본 발명의 제 2 양상에 대해 상세히 설명한다.

티오에폭시수지를 개시한 JP-A 9-110979, 9-71580, 9-255781 및 10-298287호에는, 본 발명의 제 2 양상에 따른 화합물(b)에 대응하는 1차아민 및 2차아민이 실려있으나, 이들은 그들의 실시예 및 비교예에 있어서 수소화 4,4'-디아미노디페닐메탄이 개시되어 있을 뿐이다. 본 발명자들의 연구에 있어서, 경화촉매로서 수소화 4,4'-디아미노디페닐메탄을 사용한 경우, 반응혼합물은, 4,4'-디아미노디페닐메탄을 티오에폭시화합물에 첨가한 직후 국소중합에 의해 탁해져 투명성을 상실하였다. 또, 가열후에도 중합을 종료할 수 없어 만족스러운 수지를 얻을 수 없었다. 3차아민을 제외하고 상기 공보에 실린 기타 아민중에서, 본 발명의 아미노기 및/또는 이미노기를 지닌 화합물에 대응하는 1차 및 2차아민은 경화촉매로서 충분한 효과를 발휘하지 못하므로, 중합이 종료되지 않아, 점성액체 혹은 고무질 수지가 얻어졌다. 따라서, 본 발명자들은, 1차 및 2차 아민을 티오에폭시수지용의 경화촉매로서가 아니라, 내열성의 열화를 방지할 수 있는 황변억제제로서 사용할 수 있다는 것을 발견하였다.

본 발명의 제 2 양상에 있어서, 상기 조성물은, 적어도 1개의 분자내디술피드결합을 지닌 (티오)에폭시화합물(화합물(a)라 칭함)중의 티오에폭시기 및 에폭시기의 총몰수에 대한 상기 1차 및 2차아민(화합물(b)라 칭함)중의 NH_2 기 및 NH 기의 총몰수의 비율을 0.001~0.5, 바람직하게는 0.01이상 0.3미만 지닌다.

총몰수비가 0.5보다 많으면, 중합후 얻어진 수지의 내열성이 저감되고 또 굴절률도 저하된다. 또 상기 총몰수비가 0.001미만인 경우에는, 본 발명의 제 2 양상에서 목적으로 하는 바와 같이 적절하게 황변을 방지할 수 없게 된다.

본 발명의 제 2 양상에 의한 중합성 조성물은, 화합물(a) 및 (b)를 구비하고, 또, 폴리에테르 또는 그의 다이머, 트리머 및 테트라머 등의 폴리술피도올리고머를 포함한 무기 및/또는 유기화합물류, 중합억제제로서 첨가되는 무기 및 유기산류, 유해하지 않은 용매 또는 기타 부산물을 함유해도 된다.

본 발명의 제 2 양상에 의한 중합성 조성물은, 해당 조성물의 점도 등의 특성을 조정할 뿐아니라, 수지특성을 주로 향상, 예를 들면, 굴절률 등의 광학특성 및 내충격성이나 비중 등의 물성을 조절하는 수지변조제를 함유해도 된다.

사용가능한 수지변조제는 전술한 바와 같다.

본 발명의 제 2양상에 있어서의 화합물(b)의 바람직한 예로서는,

(1) 에틸아민, n-프로필아민, 이소프로필아민, n-부틸아민, sec-부틸아민, tert-부틸아민, 펜틸아민, 헥실아민, 헵틸아민, 옥틸아민, 데실아민, 라우릴아민, 미리스틸아민, 3-펜틸아민, 2-에틸헥실아민, 1,2-디메틸헥실아민, 알릴아민, 아미노메틸비시클로헥탄, 시클로펜틸아민, 시클로헥실아민, 2,3-디메틸시클로헥실아민, 아미노메틸시클로헥산, 아닐린, 벤질아민, 페닐아민, 2- 또는 3- 또는 4-메틸벤질아민, o-, m- 또는 p-메틸아닐린, o-, m- 또는 p-에틸아닐린, 아미노모르폴린, 나프틸아민, 푸르푸릴아민, α-아미노디페닐메탄, 톨루이딘, 아미노피리딘, 아미노페놀, 아미노에탄올, 1-아미노프로판, 2-아미노프로판올, 아미노부탄올, 아미노펜탄올, 아미노헥산올, 메톡시에틸아민, 2-(2-아미노에톡시)에탄올, 3-에톡시프로필아민, 3-프로폭시프로필아민, 3-부톡시프로필아민, 3-이소프로폭시프로필아민, 3-이소부톡시프로필아민 및 2,2-디에톡시에틸아민 등의 단작용성 1차아민류; 및 에틸렌디아민, 1,2- 또는 1,3-디아미노프로판, 1,2-, 1,3- 또는 1,4-디아미노부탄, 1,5-디아미노펜탄, 1,6-디아미노헥산, 1,7-디아미노헵탄, 1,8-디아미노옥탄, 1,10-디아미노데칸, 1,2-, 1,3- 또는 1,4-디아미노시클로헥산, o-, m- 또는 p-디아미노벤젠, 3,4- 또는 4,4'-디아미노벤조페논, 3,4- 또는 4,4'-디아미노디페닐에테르, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐술폰, 3,3'- 또는 4,4'-디아미노디페닐술폰, 2,7-디아미노플루오렌, 1,5-, 1,8- 또는 2,3-디아미노나프탈렌, 2,3-, 2,6- 또는 3,4-디아미노피리딘, 2,4- 또는 2,6-디아미노톨루엔, m- 또는 p-크실릴렌디아민, 이소포론디아민, 디아미노메틸비시클로헥탄, 1,3- 또는 1,4-디아미노메틸시클로헥산, 2- 또는 4-아미노피페리딘, 2- 또는 4-아미노메틸피페리딘, 2- 또는 4-아미노에틸피페리딘, N-아미노에틸모르폴린 및 N-아미노프로필모르폴린 등의 1차 다가아민류;

(2) 디에틸아민, 디프로필아민, 디-n-부틸아민, 디-sec-부틸아민, 디이소부틸아민, 디-n-펜틸아민, 디-3-펜틸아민, 디헥실아민, 디옥틸아민, 디(2-에틸헥실)아민, 디메틸헥실아민, 디알릴아민, N-메틸알릴아민, 피페리딘, 피롤리딘, 디페닐아민, N-메틸페닐아민, N-에틸페닐아민, 디벤질아민, N-메틸벤질아민, N-에틸벤질아민, 디시클로헥실아민, N-메틸아닐린, N-에틸아닐린, 디나프틸아민, 1-메틸피페라진 및 모르폴린 등의 단작용성 2차아민류; N,N'-디메틸에틸렌디아민, N,N'-디메틸-1,2-디아미노프로판, N,N'-디메틸-1,3-디아미노프로판, N,N'-디메틸-1,2-디아미노부탄, N,N'-디메틸-1,3-디아미노부탄, N,N'-디메틸-1,4-디아미노부탄, N,N'-디메틸-1,5-디아미노펜탄, N,N'-디메틸-1,6-디아미노헥산, N,N'-디메틸-1,7-디아미노헵탄, N,N'-디메틸-1,2-디아미노부탄, N,N'-디메틸-1,3-디아미노부탄, N,N'-디메틸-1,4-디아미노부탄, N,N'-디메틸-1,5-디아미노펜탄, N,N'-디메틸-1,6-디아미노헥산, N,N'-디메틸-1,7-디아미노헵탄, 피페라진, 2-메틸피페라진, 2,5-디메틸피페라진, 2,6-디메틸피페라진, 호모피페라진, 1,1-디-(4-피페리딜)에탄, 1,2-디-(4-피페리딜)에탄, 1,3-디-(4-피페리딜)프로판, 1,4-디-(4-피페리딜)부탄 및 테트라메틸구아니딘 등의 2차 다가아민류 등을 들 수 있으나, 이들로 한정되는 것은 아니다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상 조합해서 사용해도 된다. 보다 바람직한 화합물은 벤질아민 및 피페라진이다.

본 발명의 제 2양상에 의한 중합성 조성물은, 경화촉매의 존재하 또는 부재하에 가열하거나 분위기온도에서 방지함으로써 경화시켜 수지를 제조해도 된다. 또, 경화는 경화촉매의 부재하에 적절하게 진행하지 않거나 전혀 진행하지 않을 수도 있으므로 경화촉매를 사용하는 것이 바람직하다. 본 발명의 제 2양상에 사용가능한 경화촉매의 예로서는, 본 발명의 제 1양상에 있어서 기재한 바와 같은, 본 발명의 제 2양상에 있어서의 화합물(b)이외의 아민류, 포스핀류, 루이스산류, 라디칼중합촉매 및 양이온성 중합촉매를 들 수 있다.

경화촉매의 첨가율은 에폭시기 또는 티오에폭시기를 지닌 화합물(a)를 함유한 중합성 조성물의 총량에 대해 0.001 내지 10중량%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.01 내지 1중량%이다. 이 첨가율이 0.001 중량%미만이면, 촉매의 너무 적은 효과로 인해 중합이 불충분해진다. 한편, 촉매는 10중량%보다 많은 비율로 함유해도 되나, 보존수명의 단축, 투명성, 광학특성 또는 방수성의 열화 등의 문제를 초래한다.

본 발명의 제 2양상에 의한 수지(예를 들면, 플라스틱렌즈)를 제조하기 위한 대표적인 중합법은 주형중합이다. 구체적으로는, 본 발명의 제 2양상에 의한 중합성 조성물을, 필요에 따라 경화촉매 및/또는 수지변조제와 혼합한 후, 가스킷이나 테이프 등의 고정수단에 의해 유지된 금형사이에 주입하고, 그 주입전 또는 주입후에, 필요에 따라, 탈포 등의 소정의 처리를 행해도 된다.

다음에, 물속이나 오븐 등의 가열장치속에서 가열함으로써 경화처리한 후, 금형으로부터 중합생성물을 꺼내면 된다.

본 발명의 제 2양상에 의한 수지를 제조하기 위한 중합법 또는 중합조건은, 단량체의 종류 및 비율뿐만 아니라, 경화촉매 등의 성분의 양 및 종류에 의존하므로 일반화시킬 수 없다.

금형에 주입한 본 발명의 제 2양상에 의한 중합성 조성물에 대한 열경화성조건은, 본 발명의 제 2양상에 있어서의 화합물(a) 및 (b), 수지변조제의 종류, 경화촉매의 종류 및 금형의 형상 등의 각종 요인에 따라 상당히 다르므로, 특히 한정되지는 않지만, 해당 조성물은 대표적으로 1~100시간 동안 -50~200℃에서 경화시키면 된다.

또, 1~80시간동안 10~150℃범위내에서, 온도를 유지하거나 서서히 승온시켜서 경화시켜도 양호한 결과를 얻을 수 있다.

또한, 본 발명의 제 2양상에 의한 중합성조성물은, UV조사에 의해 단축된 시간에 경화시켜도 되며, 이때, 라디칼중합촉매 등의 경화촉매를 첨가해도 된다.

본 발명의 제 2양상에 의한 수지를 성형하기 위해서는 공지의 성형법과 마찬가지로, 목적에 따라, 사슬연장제, 가교제, 광안정제, UV흡수제, 산화방지제, 본 발명의 제 2양상에 있어서의 것이외의 착색방지제, 염료, 충전제, 내부 및 외부금형이형제, 내부 및 외부부착성 향상제 및 염료친화성 향상제로서 수산

기를 지닌 화합물 등의 각종 물질을 첨가해도 된다.

금형으로부터 꺼낸 수지는, 필요에 따라 어닐링해도 된다. 또한, 본 발명의 제 2양상에 의한 수지는, 주형중합시에 금형을 교체함으로써 각종 형태로 형성될 수 있으므로, 각종 용도용의 투명한 수지만 아니라 안경렌즈, 카메라렌즈 및 발광다이오드(LED)등의 광학소자재료로서 사용될 수 있고, 특히, 안경렌즈나 카메라렌즈용의 광학소자재료용으로 적합하다.

또, 본 발명의 제 2양상에 의한 광학재료로부터의 렌즈는, 필요에 따라, 반사방지 등의 개량, 경도, 내마모성 또는 내약품성의 개량 및 흐림방지 또는 장식성의 부여를 위해, 표면연마 대전방지처리, 하드코팅, 무반사코팅 및 염색 등의 물리적 또는 화학적 후처리를 실시해도 된다.

이하, 본 발명을 하기의 각종 실시예 및 제조예에 의해 구체적으로 설명한다. 얻어진 수지의 성능과 관련된 각종 특성, 즉, 굴절률, 압베수, 비중 및 내열성은 다음과 같이 평가하였다.

- (1) 굴절률(nd) 및 압베수(vd): 폴프리히굴절계를 이용해서 20℃에서 측정하였다.
- (2) 비중: 아르키메데스법에 의해 측정하였다.
- (3) 내열성: TMA침입법(하중: 50g, 핀포인트: 0.5mm ϕ , 온도프로그래밍속도: 10℃/min)을 이용해서 Tg를 측정하였다.

제조예1

비스(2,3-에폭시프로필)디술피드

교반기, 온도계, 가스실린더 및 응축기를 갖춘 반응플라스크에, 에피클로로히드린 190g(2mol), 메탄올 500ml 및 수산화칼슘 1.0g을 넣고, 내부온도를 0 내지 5℃로 유지하면서, 이 반응계에 황화수소가스 75g(2.2mol)을 가스실린더로부터 도입한 후, 5℃에서 3시간 숙성시켰다.

상기 반응혼합물의 여과 및 메탄올의 증발후, 잔류물을 증류시켜 순도 99%의 클로로메르캅도프로판올을 얻었다. 반응용기에 상기 클로로메르캅도프로판올, 순수 1000ml 및 탄산수소나트륨 168g(2mol)을 넣고, 내부온도를 5 내지 10℃로 유지하면서, 이 혼합물에 고체요드 254g(1mol)을 1시간에 걸쳐 분할첨가한 후, 이 반응혼합물을 10℃에서 12시간 숙성시켰다. 숙성후, 이 반응혼합물을 여과하여 얻어진 백색 고체를 진공건조시켰다.

상기 건조된 백색결정, 메탄올 250ml 및 톨루엔 500ml를 반응용기에 넣고, 내부온도를 3 내지 5℃로 유지하면서, 47% 수산화나트륨 240g(2.8mol)을 1시간에 걸쳐 적하하고, 반응혼합물을 30분간 숙성시켰다. 반응완료후, 톨루엔 100ml를 첨가하고, 유기층을 3회 수세하고, 무수황산마그네슘위에서 건조시킨 후, 여과하고, 그 여과액을 증발시켰다.

잔류물을 여과하여 순도 96%중량의 비스(2,3-에폭시프로필)디술피드(화합물(A)라 칭함) 171g(상기 순도에 의거해서 계산한 수율 : 92%)을 얻었다. 그의 원소분석결과는 표1과 같다.

[표 1]

| | C | H | O | S |
|--------|------|-----|------|------|
| 측정치(%) | 39.0 | 5.4 | 18.5 | 37.1 |
| 계산치(%) | 40.4 | 5.7 | 17.9 | 36.0 |

제조예2

비스(2,3-에피티오프로필)디술피드(공정1)

교반기, 온도계 및 응축기를 갖춘 반응플라스크에, 순도 96중량%의 상기 제조예1에서 제조한 화합물(A) 100g(0.54mol), 티오우레아 100g(1.3mol), 아세트산 2g, 톨루엔 250ml 및 메탄올 200ml를 넣고, 내부온도를 15℃로 유지하면서, 이 혼합물을 16시간 교반시켰다.

반응종료후, 톨루엔 150ml를 첨가하고 나서, 이 혼합물을 순차 염화나트륨수용액, 1%황산, 그리고 재차 염화나트륨수용액으로 세정하였다. 유기층을 무수황산마그네슘위에서 건조시키고, 여과 및 증발시켰다. 잔류물을 아세토니트릴 600ml에 용해시키고, 상청액을 여과하고, 그 여과액을 증발시켜 얻은 잔류물을 다시 여과하여, 85중량%의 비스(2,3-에피티오프로필)디술피드(화합물(B)라 칭함)를 함유하는 티오에폭시화합물 77.5g(상기 순도에 의거해서 계산한 수율 : 58%)을 얻었다. 그의 원소분석결과는 표2와 같다.

[표 2]

| | C | H | S |
|--------|------|-----|------|
| 측정치(%) | 32.6 | 4.6 | 62.8 |
| 계산치(%) | 34.2 | 4.8 | 61.0 |

제조예3

화합물(B)(공정2)

교반기, 온도계 및 응축기를 갖춘 반응플라스크에, 2,3-디메르캅토프로판-1-올 100g(0.8mol) 및 디클로로메탄 450ml를 넣고, 내부온도를 0°C로 유지하면서, 교반한 혼합물에 적하깔대기를 이용해서 3브롬화인 73g(0.27mol)을 1시간에 걸쳐 적하한 후, 이 반응혼합물을 1시간 숙성시켰다. 숙성후, 이 혼합물에 탄산수소나트륨 134.4g(1.6mol) 및 물 1000ml를 첨가하였다. 유기층을 알칼리용액으로 세정하고, 35%염산으로 중화시키고, 증발시켰다. 잔류물을 증류시키고, 그 분획 50g을 26°C/0.2mmHg에서 회수하였다. 회수한 생성물은 순도 99%중량의 3-메르캅토-1,2-프로필렌술피드(상기 순도에 의거해서 계산한 수율 : 59)였다.

반응용기에, 상기 증류분획 53g, 톨루엔 250ml, 메탄올 250ml 및 요화칼륨 84g(0.5mol)을 넣고, 내부온도를 -20°C로 유지하면서, 이 혼합물에 고체요드 127g(0.5mol)을 1시간에 걸쳐 분할첨가한 후, 이 반응혼합물을 6시간 숙성시켰다. 이 반응혼합물을 제조예2에 기재한 바와 마찬가지로 처리하여 증발후 81중량%의 화합물(B)를 함유한 티오에폭시화합물의 조성물을 얻었다. 그의 원소분석결과는 표3과 같다.

[표 3]

| | C | H | S |
|--------|------|-----|------|
| 측정치(%) | 32.6 | 4.8 | 62.8 |
| 계산치(%) | 34.2 | 4.8 | 61.0 |

정제예1

제조예2에 기재한 바와 같이 해서 제조한 순도 85중량%의 조제의 티오에폭시화합물(50g)을 실리카겔크로마토그래피에 의해 정제하여 순도 94중량%의 화합물(B)를 함유한 중합성 조성물 38g을 얻었다.

실시예1

제조예2에 기재한 바와 같이 해서 제조한 순도 85중량%의 티오에폭시화합물 50g에 N,N-디메틸시클로헥실아민 0.1g을 첨가하고, 감압하에 0.4시간 탈포한 후, 그 혼합물을 유리몰드와 가스킷으로 이루어진 금형판에 주입하고, 이 금형을 0°C에서 120°C까지 서서히 데우고, 이 온도에서 혼합물을 24시간 중합시켰다. 중합종료후, 금형을 서서히 냉각시키고, 이 금형으로부터 성형품을 꺼냈다. 이 성형품(렌즈)의 물성은 표4에 표시되어 있다.

실시예2

제조예1에 기재한 바와 같이 해서 제조한 순도 94중량%의 화합물(B) (30g)를 실시예1에 기재한 바와 같이 테스트하였다. 이 성형품(렌즈)의 물성은 표4에 표시되어 있다.

실시예3

화합물(B)에 비스(2-메르캅토에틸)술피드(화합물(C)라 칭함) 1.5g을 첨가하고, N,N-디메틸시클로헥실아민 대신에 N,N-디메틸벤질아민 0.06g을 사용한 이외에는, 정제예1에 기재한 바와 같이 해서 제조한 순도 94중량%의 화합물(B) (30g)를 실시예1에 기재한 바와 같이 테스트하였다. 이 성형품(렌즈)의 물성은 표4에 표시되어 있다.

실시예4

화합물(B) 및 N,N-디메틸시클로헥실아민 0.06g에 4,8-, 4,7- 또는 5,7-디메르캅토메틸-1,11-디메르캅토-3,6,9,-트리티아우데칸(화합물(D)라 칭함) 1.5g 을 첨가한 이외에는, 정제예1에 기재한 바와 같이 해서 제조한 순도 94중량%의 화합물(B) (30g)를 실시예1에 기재한 바와 같이 테스트하였다. 이 성형품(렌즈)의 물성은 표4에 표시되어 있다.

실시예5

화합물(B)에 화합물(A) 1.5g 을 첨가하고, N,N-디에틸에탄올아민 0.06g을 첨가한 이외에는, 정제예1에 기재한 바와 같이 해서 제조한 순도 94중량%의 화합물(B) (30g)를 실시예1에 기재한 바와 같이 테스트하였다. 이 성형품(렌즈)의 물성은 표4에 표시되어 있다.

실시예6

화합물(B)에 시클로헥센비닐디에폭시드(화합물(E)라 칭함) 1.5g 을 첨가하고, N,N-디메틸시클로헥실아민 0.06g을 첨가한 것을 이외에는, 정제예1에 기재한 바와 같이 해서 제조한 순도 94중량%의 화합물(B) (30g)를 실시예1에 기재한 바와 같이 테스트하였다. 이 성형품(렌즈)의 물성은 표4에 표시되어 있다.

실시예7

화합물(B)에 1,1-비스(4-아크릴옥시디에톡시페닐)메탄(화합물(F)라 칭함) 1.5g을 첨가하고, N,N-디메틸시클로헥실아민 0.06g을 첨가한 이외에는, 정제예1에 기재한 바와 같이 해서 제조한 순도 94중량%의 화합물(B) (30g)를 실시예1에 기재한 바와 같이 테스트하였다. 이 성형품(렌즈)의 물성은 표4에 표시되어 있다.

실시예8

화합물(B)에 디비닐벤젠(화합물(G)라 칭함) 1.5g 을 첨가하고, N,N-디메틸시클로헥실아민 0.06g을 첨가

한 이외에는, 정제예1에 기재한 바와 같이 해서 제조한 순도 94중량%의 화합물(B) (30g)를 실시예1에 기재한 바와 같이 테스트하였다. 이 성형품(렌즈)의 물성은 표4에 표시되어 있다.

비교예1

순도 89중량%의 비스(2,3-에피티오프로필)술퍼이드를 실시예5에 기재한 바와 같이 테스트하였다. 이 성형품(렌즈)의 물성은 표4에 표시되어 있다.

[표 4]

| | 중합성조성물 | 굴절률(nd) | 압베수 | 비중 | Tg(°C) |
|------|---------------|---------|-----|------|--------|
| 실시예1 | 화합물(B)85%조성물 | 1.737 | 33 | 1.47 | 84 |
| 실시예2 | 화합물(B)94%조성물 | 1.740 | 33 | 1.47 | 95 |
| 실시예3 | 화합물(B)+(C)조성물 | 1.734 | 33 | 1.46 | 81 |
| 실시예4 | 화합물(B)+(D)조성물 | 1.736 | 33 | 1.46 | 88 |
| 실시예5 | 화합물(B)+(A)조성물 | 1.729 | 33 | 1.46 | 92 |
| 실시예6 | 화합물(B)+(E)조성물 | 1.725 | 33 | 1.46 | 78 |
| 실시예7 | 화합물(B)+(F)조성물 | 1.722 | 33 | 1.46 | 79 |
| 실시예8 | 화합물(B)+(G)조성물 | 1.728 | 32 | 1.46 | 77 |
| 비교예1 | 화합물(H)89%조성물 | 1.701 | 36 | 1.41 | 82 |

따라서, 본 발명의 제 1 양상에 의하면, 광학수지용의 중합성 조성물은 상당히 높은 굴절률과 같은 우수한 광학특성을 지닌 투명한 수지를 제공할 수 있으므로, 특히 안경분야에 있어서 박형의 렌즈를 얻는 데 기여할 수 있다.

이하, 본 발명의 제 2 양상의 예에 대해 설명한다. 얻어진 수지의 성능에 관한 특성, 즉, 굴절률, 압베수 및 내열성은 본 발명의 제 1 양상에 대한 상기 예에서 기재한 바와 같이 평가하였다. 색조변화율은 다음과 같이 등급을 지었다.

색조변화율: 수지를 120°C에서 3시간 공기중에서 가열하고, 가열전후의 b*값간의 차에 의거해서 등급을 결정하였다. 각 화합물(a)는 화합물(b)없이 가열촉매만의 존재하에 경화되었다. 얻어진 수지제품을 120°C에서 3시간 공기중에서 가열하고, 가열전후의 b*값의 차를 색조변화의 기준치로서 이용하였다.

색조변화율=화합물(b)를 지닌 계에 있어서의 {(가열후의 b*)-(가열전의 b*)}/화합물(b)를 지니지 않은 계에 있어서의 {(가열후의 b*)-(가열전의 b*)}

실시예9

화합물(a)로서의 화합물(B) 100g 및 화합물(b)로서의 n-프로필아민 5g에 경화촉매로서의 N,N-디메틸시클로헥실아민(DAC라 칭함)(0.2g)을 첨가하고, 이 혼합물을 교반하고, 감압하에 0.4시간 탈포한 후, 3μm 플루오로수지(테플론[®]) 필터로 여과시키고, 유리몰드와 가스킷으로 이루어진 금형판에 주입하였다. 이 금형을 30°C에서 100°C까지 서서히 데우고, 이 온도에서 해당 혼합물을 10시간 중합하였다. 중합종료 후, 금형을 서서히 냉각시키고, 해당 금형으로부터 수지를 꺼냈다. 이 수지(렌즈)를 120°C에서 3시간 더욱 가열한 후, 그의 물성을 결정하였다. 그의 물성 및 색조변화결과는 표5에 표시되어 있다.

실시예10

화합물(b)로서의 n-프로필아민을 이소프로필아민 5g으로 변경한 이외에는 실시예9에 기재된 바와 마찬가지로 공정을 반복하였다. 얻어진 수지의 물성 및 색조변화결과는 표5에 표시되어 있다.

실시예11

화합물(b)로서의 n-프로필아민을 n-부틸아민 5g으로 변경한 이외에는 실시예9에 기재된 바와 마찬가지로 공정을 반복하였다. 얻어진 수지의 물성 및 색조변화결과는 표5에 표시되어 있다.

실시예12

화합물(b)로서의 n-프로필아민을 sec-부틸아민 5g으로 변경한 이외에는 실시예9에 기재된 바와 마찬가지로 공정을 반복하였다. 얻어진 수지의 물성 및 색조변화결과는 표5에 표시되어 있다.

실시예13

화합물(b)로서의 n-프로필아민을 tert-부틸아민 5g으로 변경한 이외에는 실시예9에 기재된 바와 마찬가지로 공정을 반복하였다. 얻어진 수지의 물성 및 색조변화결과는 표5에 표시되어 있다.

실시예14

화합물(b)로서의 n-프로필아민을 n-헥실아민 5g으로 변경한 이외에는 실시예9에 기재된 바와 마찬가지로 공정을 반복하였다. 얻어진 수지의 물성 및 색조변화결과는 표5에 표시되어 있다.

실시예15

화합물(b)로서의 n-프로필아민을 n-옥틸아민 5g으로 변경한 이외에는 실시예9에 기재된 바와 마찬가지로

공정을 반복하였다. 얻어진 수지의 물성 및 색조변화결과는 표5에 표시되어 있다.

실시예 16

화합물(b)로서의 n-프로필아민을 n-라우릴아민 5g으로 변경한 이외에는 실시예9에 기재된 바와 마찬가지로 공정을 반복하였다. 얻어진 수지의 물성 및 색조변화결과는 표5에 표시되어 있다.

실시예 17

화합물(b)로서의 n-프로필아민을 메톡시에틸아민 5g으로 변경한 이외에는 실시예9에 기재된 바와 마찬가지로 공정을 반복하였다. 얻어진 수지의 물성 및 색조변화결과는 표5에 표시되어 있다.

실시예 18

화합물(b)로서의 n-프로필아민을 시클로헥실아민 5g으로 변경한 이외에는 실시예9에 기재된 바와 마찬가지로 공정을 반복하였다. 얻어진 수지의 물성 및 색조변화결과는 표5에 표시되어 있다.

실시예 19

화합물(b)로서의 n-프로필아민을 2-아미노에탄올 3g으로 변경한 이외에는 실시예9에 기재된 바와 마찬가지로 공정을 반복하였다. 얻어진 수지의 물성 및 색조변화결과는 표5에 표시되어 있다.

실시예 20

화합물(b)로서의 n-프로필아민을 벤질아민 5g으로 변경한 이외에는 실시예9에 기재된 바와 마찬가지로 공정을 반복하였다. 얻어진 수지의 물성 및 색조변화결과는 표5에 표시되어 있다.

실시예 21

화합물(b)로서의 n-프로필아민을 β -페네틸아민 5g으로 변경한 이외에는 실시예9에 기재된 바와 마찬가지로 공정을 반복하였다. 얻어진 수지의 물성 및 색조변화결과는 표5에 표시되어 있다.

실시예 22

화합물(b)로서의 n-프로필아민을 아닐린 5g으로 변경한 이외에는 실시예9에 기재된 바와 마찬가지로 공정을 반복하였다. 얻어진 수지의 물성 및 색조변화결과는 표5에 표시되어 있다.

실시예 23

화합물(b)로서의 n-프로필아민을 o-톨루이딘 5g으로 변경한 이외에는 실시예9에 기재된 바와 마찬가지로 공정을 반복하였다. 얻어진 수지의 물성 및 색조변화결과는 표5에 표시되어 있다.

실시예 24

화합물(b)로서의 n-프로필아민을 2-메틸벤질아민 5g으로 변경한 이외에는 실시예9에 기재된 바와 마찬가지로 공정을 반복하였다. 얻어진 수지의 물성 및 색조변화결과는 표5에 표시되어 있다.

실시예 25

화합물(b)로서의 n-프로필아민을 α -니프틸아민 5g으로 변경한 이외에는 실시예9에 기재된 바와 마찬가지로 공정을 반복하였다. 얻어진 수지의 물성 및 색조변화결과는 표5에 표시되어 있다.

실시예 26

화합물(b)로서의 n-프로필아민을 에틸렌디아민 3g으로 변경한 이외에는 실시예9에 기재된 바와 마찬가지로 공정을 반복하였다. 얻어진 수지의 물성 및 색조변화결과는 표5에 표시되어 있다.

실시예 27

화합물(b)로서의 n-프로필아민을 디아미노프로판 3g으로 변경한 이외에는 실시예9에 기재된 바와 마찬가지로 공정을 반복하였다. 얻어진 수지의 물성 및 색조변화결과는 표5에 표시되어 있다.

실시예 28

화합물(b)로서의 n-프로필아민을 디아미노부탄 3g으로 변경한 이외에는 실시예9에 기재된 바와 마찬가지로 공정을 반복하였다. 얻어진 수지의 물성 및 색조변화결과는 표5에 표시되어 있다.

실시예 29

화합물(b)로서의 n-프로필아민을 디아미노메틸비시클로헥탄 3g으로 변경한 이외에는 실시예9에 기재된 바와 마찬가지로 공정을 반복하였다. 얻어진 수지의 물성 및 색조변화결과는 표5에 표시되어 있다.

실시예 30

화합물(b)로서의 n-프로필아민을 m-크실릴렌디아민 3g으로 변경한 이외에는 실시예9에 기재된 바와 마찬가지로 공정을 반복하였다. 얻어진 수지의 물성 및 색조변화결과는 표5에 표시되어 있다.

실시예 31

화합물(b)로서의 n-프로필아민을 1,3-디아미노메틸시클로헥실아민 3g으로 변경한 이외에는 실시예9에 기재된 바와 마찬가지로 공정을 반복하였다. 얻어진 수지의 물성 및 색조변화결과는 표5에 표시되어 있다.

실시예 32

화합물(b)로서의 n-프로필아민을 나프탈렌디아민 3g으로 변경한 이외에는 실시예9에 기재된 바와 마찬가지로 공정을 반복하였다. 얻어진 수지의 물성 및 색조변화결과는 표5에 표시되어 있다.

실시예33

화합물(b)로서의 n-프로필아민을 N,N-디메틸렌디아민 3g으로 변경한 이외에는 실시예9에 기재된 바와 마찬가지로 공정을 반복하였다. 얻어진 수지의 물성 및 색조변화결과는 표5에 표시되어 있다.

실시예34

화합물(b)로서의 n-프로필아민을 피페라진 3g으로 변경한 이외에는 실시예9에 기재된 바와 마찬가지로 공정을 반복하였다. 얻어진 수지의 물성 및 색조변화결과는 표5에 표시되어 있다.

[표 5]

| 실시예 번호 | 조성물 | | 아미노/ 티오에폭시 | 색조 변화율 | 굴절률 (nd) | 압배수 4(v d) | 내열성 (Tg, °C) |
|-----------|--------|----------------------------|---------------|-----------|-------------|---------------|-----------------|
| | (a) | (b) | | | | | |
| 9 | 화합물(B) | n-프로필아민 | 0.089 | 0.500 | 1.723 | 34 | 81 |
| 10 | 화합물(B) | 이소프로필아민 | 0.089 | 0.516 | 1.720 | 34 | 78 |
| 11 | 화합물(B) | n-부틸아민 | 0.072 | 0.500 | 1.722 | 34 | 79 |
| 12 | 화합물(B) | sec-부틸아민 | 0.072 | 0.548 | 1.722 | 34 | 79 |
| 13 | 화합물(B) | tert-부틸아민 | 0.072 | 0.500 | 1.723 | 34 | 80 |
| 14 | 화합물(B) | n-헥실아민 | 0.052 | 0.468 | 1.722 | 34 | 79 |
| 15 | 화합물(B) | n-옥틸아민 | 0.041 | 0.435 | 1.719 | 34 | 78 |
| 16 | 화합물(B) | n-라우릴아민 | 0.028 | 0.468 | 1.720 | 34 | 77 |
| 17 | 화합물(B) | 메톡시에틸아민 | 0.070 | 0.532 | 1.722 | 33 | 79 |
| 18 | 화합물(B) | 시클로헥실아민 | 0.053 | 0.532 | 1.718 | 34 | 78 |
| 19 | 화합물(B) | 2-아미노에탄올 | 0.043 | 0.468 | 1.723 | 33 | 80 |
| 20 | 화합물(B) | 벤질아민 | 0.049 | 0.484 | 1.727 | 33 | 78 |
| 21 | 화합물(B) | β-페넬아민 | 0.043 | 0.532 | 1.727 | 33 | 79 |
| 22 | 화합물(B) | 아닐린 | 0.056 | 0.581 | 1.729 | 33 | 79 |
| 23 | 화합물(B) | o-톨루이딘 | 0.049 | 0.581 | 1.728 | 33 | 78 |
| 24 | 화합물(B) | 2-메틸벤질아민 | 0.043 | 0.565 | 1.728 | 33 | 78 |
| 25 | 화합물(B) | α-나프틸아민 | 0.037 | 0.887 | 1.725 | 33 | 78 |
| 26 | 화합물(B) | 에틸렌디아민 | 0.105 | 0.532 | 1.724 | 33 | 77 |
| 27 | 화합물(B) | 디아미노프로판 | 0.085 | 0.532 | 1.725 | 33 | 77 |
| 28 | 화합물(B) | 디아미노부탄 | 0.072 | 0.548 | 1.724 | 33 | 77 |
| 29 | 화합물(B) | 디아미노메틸- 비스클로헥탄 | 0.048 | 0.500 | 1.720 | 34 | 81 |
| 30 | 화합물(B) | m-크실릴렌디아민 | 0.046 | 0.565 | 1.726 | 33 | 80 |
| 31 | 화합물(B) | 1,3- 디아미노메틸-시 클로헥실아민 | 0.044 | 0.484 | 1.722 | 33 | 79 |
| 32 | 화합물(B) | 나프탈렌디아민 | 0.040 | 0.935 | 1.728 | 33 | 79 |
| 33 | 화합물(B) | N,N'-디메틸에틸 렌디아민 | 0.071 | 0.532 | 1.722 | 33 | 83 |
| 34 | 화합물(B) | 피페라진 | 0.073 | 0.323 | 1.732 | 33 | 96 |

참고예1

화합물(a)로서의 화합물(B)(100g)를 황변억제제로서의 티오페놀 5g과 혼합하고, 이 혼합물에 경화촉매로서 DCA를 첨가한 후, 이 혼합물을 교반하였다. 이후의 렌즈성형공정은 실시예9에 기재된 바와 마찬가지로 행하였다. 얻어진 수지의 물성 및 색조변화결과는 표6에 표시되어 있다.

참조예2

화합물(a)로서의 화합물(B)(100g)를 황변억제제로서의 비스(메르캅토에틸)술피드 5g과 혼합하고, 이 혼합물에 경화촉매로서 DCA를 첨가한 후, 이 혼합물을 교반하였다. 이후의 렌즈성형공정은 실시예9에 기재된 바와 마찬가지로 행하였다. 얻어진 수지의 물성 및 색조변화결과는 표6에 표시되어 있다.

[표 6]

| 참조 예 번호 | 조성물 | | | 작용기/ 티오에틸기 | 색조 변화율 | 굴절률 (nd) | 압배수 (v d) | 내열성 (Tg, °C) |
|---------|--------|---------------|------|------------|--------|----------|-----------|--------------|
| | (a) | 황변억제제 | 경화촉매 | | | | | |
| 1 | 화합물(B) | 티오페놀 | DCA | 0.048 | 0.581 | 1.732 | 33 | 72 |
| 2 | 화합물(B) | 비스(메르캅토에틸)술피드 | DCA | 0.068 | 0.516 | 1.733 | 33 | 74 |

발명의 효과

이상, 본 발명의 적어도 1개의 분자내디술피드결합을 지닌 (티오)에폭시화합물을 함유한 중합성 조성물에 의하면, 양호한 광학특성 및 높은 압배수를 유지하면서 상당히 높은 굴절률을 발휘할 수 있다. 또, 황변억제제로서의 1차 및/또는 2차 아민을, 적어도 1개의 분자내디술피드결합을 지닌 (티오)에폭시화합물중의 티오에폭시기 및 에폭시기의 총몰수에 대한 상기 아민중의 NH₂기 및 NH기의 총몰수비가 0.001 내지 0.5가 되도록 첨가시킨 상기 중합성 조성물에 의하면, 높은 굴절률을 유지하면서 황변 및 이와 관련된 내열성의 저감이 적절하게 방지된 투명한 수지를 제공할 수 있다.

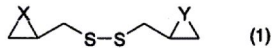
(57) 청구의 범위

청구항 1

적어도 1개의 분자내디술피드결합을 지닌 (티오)에폭시화합물을 함유한 것을 특징으로 하는 중합성 조성물.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 적어도 1개의 분자내디술피드결합을 지닌 (티오)에폭시화합물은 하기 식(1)로 표시되는 것을 특징으로 하는 중합성 조성물.



(식중, X 및 Y는 독립적으로 산소 또는 황이며, 동일 또는 상이해도 됨)

청구항 3

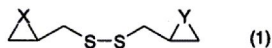
제 1항에 있어서, 상기 적어도 1개의 분자내디술피드결합을 지닌 (티오)에폭시화합물은, 그 분자내에 적어도 2개의 2,3-에피티오프로필기를 지닌 화합물인 것을 특징으로 하는 중합성 조성물.

청구항 4

제 1항에 있어서, 황변억제제로서 분자당 적어도 1개의 NH₂기 및/또는 적어도 1개의 NH기를 지닌 화합물 군으로부터 선택된 1종이상의 화합물을, 상기 적어도 1개의 분자내디술피드결합을 지닌 (티오)에폭시화합물중의 티오에폭시기 및 에폭시기에 대한 상기 억제제중의 NH₂기 및 NH기의 총몰비가 0.001 내지 0.5가 되도록 함유하는 것을 특징으로 하는 중합성 조성물.

청구항 5

제 4항에 있어서, 상기 적어도 1개의 분자내디술피드결합을 지닌 (티오)에폭시화합물은 하기 식(1)로 표시되는 것을 특징으로 하는 중합성 조성물.



(식중, X 및 Y는 독립적으로 산소 또는 황이며, 동일 또는 상이해도 됨)

청구항 6

제 4항에 있어서, 상기 적어도 1개의 분자내디술피드결합을 지닌 (티오)에폭시화합물은, 그 분자내에 적어도 2개의 2,3-에피티오프로필기를 지닌 화합물인 것을 특징으로 하는 중합성 조성물.

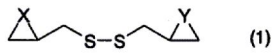
청구항 7

적어도 1개의 분자내디술피드결합을 지닌 (티오)에폭시화합물을 함유한 중합성 조성물을 경화시켜 제조된 것을 특징으로 하는 수지.

청구항 8

제 7항에 있어서, 상기 적어도 1개의 분자내디술피드결합을 지닌 (티오)에폭시화합물은 하기 식(1)로 표

시되는 것을 특징으로 하는 수지.



(식중, X 및 Y는 독립적으로 산소 또는 황이며, 동일 또는 상이해도 됨)

청구항 9

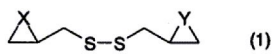
제 7항에 있어서, 상기 적어도 1개의 분자내술피드결합을 지닌 (티오)에폭시화합물은, 그 분자내에 적어도 2개의 2,3-에피티오프로필기를 지닌 화합물인 것을 특징으로 하는 수지.

청구항 10

제 7항에 있어서, 황변억제제로서 분자당 적어도 1개의 NH₂기 및/또는 적어도 1개의 NH기를 지닌 화합물 군으로부터 선택된 1종이상의 화합물을, 상기 적어도 1개의 분자내디술피드결합을 지닌 (티오)에폭시화합물중의 티오에폭시기 및 에폭시기에 대한 상기 억제제중의 NH₂기 및 NH기의 총몰비가 0.001 내지 0.5가 되도록 함유하는 것을 특징으로 하는 수지.

청구항 11

제 10항에 있어서, 상기 적어도 1개의 분자내디술피드결합을 지닌 (티오)에폭시화합물은 하기 식(1)로 표시되는 것을 특징으로 하는 수지.



(식중, X 및 Y는 독립적으로 산소 또는 황이며, 동일 또는 상이해도 됨)

청구항 12

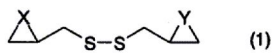
제 10항에 있어서, 상기 적어도 1개의 분자내술피드결합을 지닌 (티오)에폭시화합물은, 그 분자내에 적어도 2개의 2,3-에피티오프로필기를 지닌 화합물인 것을 특징으로 하는 수지.

청구항 13

적어도 1개의 분자내디술피드결합을 지닌 (티오)에폭시화합물을 함유한 중합성 조성물을 경화시켜 제조된 수지로 이루어진 것을 특징으로 하는 광학소자.

청구항 14

제 13항에 있어서, 상기 적어도 1개의 분자내디술피드결합을 지닌 (티오)에폭시화합물은 하기 식(1)로 표시되는 것을 특징으로 하는 광학소자.



(식중, X 및 Y는 독립적으로 산소 또는 황이며, 동일 또는 상이해도 됨)

청구항 15

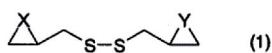
제 13항에 있어서, 상기 적어도 1개의 분자내술피드결합을 지닌 (티오)에폭시화합물은, 그 분자내에 적어도 2개의 2,3-에피티오프로필기를 지닌 화합물인 것을 특징으로 하는 광학소자.

청구항 16

제 13항에 있어서, 황변억제제로서 분자당 적어도 1개의 NH₂기 및/또는 적어도 1개의 NH기를 지닌 화합물 군으로부터 선택된 1종이상의 화합물을, 상기 적어도 1개의 분자내디술피드결합을 지닌 (티오)에폭시화합물중의 티오에폭시기 및 에폭시기에 대한 상기 억제제중의 NH₂기 및 NH기의 총몰비가 0.001 내지 0.5가 되도록 함유하는 것을 특징으로 하는 광학소자.

청구항 17

제 16항에 있어서, 상기 적어도 1개의 분자내디술피드결합을 지닌 (티오)에폭시화합물은 하기 식(1)로 표시되는 것을 특징으로 하는 광학소자.



(식중, X 및 Y는 독립적으로 산소 또는 황이며, 동일 또는 상이해도 됨)

청구항 18

제 16항에 있어서, 상기 적어도 1개의 분자내술피드결합을 지닌 (티오)에폭시화합물은, 그 분자내에 적어도 2개의 2,3-에피티오프로필기를 지닌 화합물인 것을 특징으로 하는 광학소자.

청구항 19

제 13항 기재의 광학소자의 플라스틱렌즈로서의 용도.

청구항 20

제 14항 기재의 광학소자의 플라스틱렌즈로서의 용도.

청구항 21

제 15항 기재의 광학소자의 플라스틱렌즈로서의 용도.

청구항 22

제 16항 기재의 광학소자의 플라스틱렌즈로서의 용도.

청구항 23

제 17항 기재의 광학소자의 플라스틱렌즈로서의 용도.

청구항 24

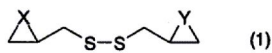
제 18항 기재의 광학소자의 플라스틱렌즈로서의 용도.

청구항 25

적어도 1개의 분자내디설피드결합을 지닌 (티오)에폭시화합물을 함유한 중합성 조성물을 주형주합하는 공정을 구비한 것을 특징으로 하는 수지의 제조방법.

청구항 26

제 25항에 있어서, 상기 적어도 1개의 분자내디설피드결합을 지닌 (티오)에폭시화합물은 하기 식(1)로 표시되는 것을 특징으로 하는 수지의 제조방법.



(식중, X 및 Y는 독립적으로 산소 또는 황이며, 동일 또는 상이해도 됨)

청구항 27

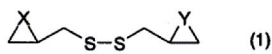
제 25항에 있어서, 상기 적어도 1개의 분자내디설피드결합을 지닌 (티오)에폭시화합물은, 그 분자내에 적어도 2개의 2,3-에피티오프로필기를 지닌 화합물인 것을 특징으로 하는 수지의 제조방법.

청구항 28

제 25항에 있어서, 황변억제제로서 분자당 적어도 1개의 NH₂기 및/또는 적어도 1개의 NH기를 지닌 화합물 군으로부터 선택된 1종이상의 화합물을, 상기 적어도 1개의 분자내디설피드결합을 지닌 (티오)에폭시화합물중의 티오에폭시기 및 에폭시기에 대한 상기 억제제중의 NH₂기 및 NH기의 총몰비가 0.001 내지 0.5가 되도록 함유하는 것을 특징으로 하는 수지의 제조방법.

청구항 29

제 28항에 있어서, 상기 적어도 1개의 분자내디설피드결합을 지닌 (티오)에폭시화합물은 하기 식(1)로 표시되는 것을 특징으로 하는 수지의 제조방법.



(식중, X 및 Y는 독립적으로 산소 또는 황이며, 동일 또는 상이해도 됨)

청구항 30

제 28항에 있어서, 상기 적어도 1개의 분자내디설피드결합을 지닌 (티오)에폭시화합물은, 그 분자내에 적어도 2개의 2,3-에피티오프로필기를 지닌 화합물인 것을 특징으로 하는 수지의 제조방법.