

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

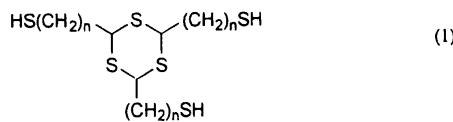
(51) . Int. Cl. ⁸ <i>C07D 341/00 (2006.01)</i>	(45) 공고일자 2006년01월20일
	(11) 등록번호 10-0543220
	(24) 등록일자 2006년01월06일
(21) 출원번호 (22) 출원일자	10-2002-0070365 2002년11월13일
	(65) 공개번호 10-2003-0043651
	(43) 공개일자 2003년06월02일
(30) 우선권주장	JP-P-2001-00362377 2001년11월28일 일본(JP)
(73) 특허권자	호야 가부시키가이샤 일본국 도쿄도 신쥬꾸구 나까오찌아이 2쵸메 7-5
(72) 발명자	오크보쓰요시 일본국 도쿄도 신쥬꾸구 나까오찌아이 2쵸메 7-5 호 야가부시키가이샤나이 타카마쓰켄 일본국 도쿄도 신쥬꾸구 나까오찌아이 2쵸메 7-5 호 야가부시키가이샤나이
(74) 대리인	권태복 이화의

심사관 : 김희수

(54) 티올 화합물, 그것의 제조방법 및 그것을 구비한 광학제품

요약

본 발명은, 굴절률 및 아베수가 높은 광학재료의 원료로서 유용한 신규한 티올 화합물, 및 그것을 효율적으로 제조하는 방법에 관한 것이다. 이 티올 화합물은 일반식 (1)로 표시되고:



(식 중에서 n은 1또는 2을 나타낸다), 상기 일반식 (1)로 표시되는 티올 화합물을 제조하는 방법은, 중간체로서 2,4,6 위치에 동시에 메틸렌 또는 비닐기를 갖는 1,3,5-트리티안을 사용하는 단계를 포함한다.

색인어

티올 화합물, 광학제품, 플라스틱 렌즈, 굴절률, 아베수, 1,3,5-트리티안

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 신규한 티올 화합물, 그것의 제조방법 및 그것을 구비한 광학제품에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 본 발명은, 굴절률과 아베수가 모두 높고, 또한 내열성, 투명성 등도 우수한 광학재료를 제공할 수 있는 신규한 티올 화합물, 그것을 효율적으로 제조하는 방법과, 그것을 포함하는 광학제품에 관한 것이다.

플라스틱은 유리에 비해 경량이고 깨어지기 어려우며 착색이 용이하기 때문에, 최근, 렌즈 등의 각종 광학용도에 사용되고 있다. 그리고, 광학용 플라스틱 재료로서는, 폴리(디에틸렌글리콜 비스알릴카보네이트)(CR-39)이나 폴리(메틸 메타크릴레이트)가, 일반적으로 사용되고 있다. 그렇지만, 이들 플라스틱은 1.50 이하의 굴절률을 갖는다. 따라서, 그것들을 예를 들면 렌즈재료에 사용한 경우, 도수가 강해질수록 제조된 렌즈가 두껍게 되어, 경량을 장점으로 하는 플라스틱의 우위성이 손상되어 버린다. 특히 강한 도수의 오목렌즈는, 렌즈 주변이 두껍게 되어, 복굴절이나 색수차가 생기기 때문에 바람직하지 않다. 더구나, 안경용도에 있어서 두께가 두꺼운 렌즈는, 심미성을 나쁘게 하는 경향이 있다. 두께가 얇은 렌즈를 얻기 위해서는, 재료의 굴절률을 높이는 것이 효과적이다. 일반적으로 유리나 플라스틱은, 굴절률의 증가에 따라 아베수가 감소하여, 그 결과, 그들의 색수차는 증가한다. 따라서, 높은 굴절률과 아베수를 겸비한 플라스틱 재료가 요망되고 있다.

이러한 성능을 갖는 플라스틱 재료로서는, 예를 들면 (1) 분자 내에 브롬을 갖는 폴리올과 폴리이소시아네이트와의 부가중합에 의해 얻어지는 폴리우레탄(일본 특허공개 164615/1983호 공보), (2) 폴리티올과 폴리이소시아네이트와의 부가중합에 의해 얻어지는 폴리티오우레탄(일본 특허공고 58489/1992호 공보, 일본 특허공고 148340/1933호 공보)가 제안되어 있다. 그리고, 특히 (2)의 폴리티오우레탄의 원료가 되는 폴리티올로서, 유황원자의 함유율을 높인 분기된 폴리올(일본 특허공개 270859/1990호 공보, 특허공개 148340/1993호 공보)나, 유황원자 함유율을 높이기 위해 디티안 구조를 도입한 폴리티올(일본 특허공고 5323/1994호 공보와 특허공개 118390/1995호 공보)가 제안되어 있다. 더구나, (3) 에피설파이드를 중합관능기로 한 알킬 설파이드의 폴리머가 제안되어 있다(특허공개 71580/1997호 공보와 특허공개 9-110979/1997호 공보). 그렇지만 상기 (1)의 폴리우레탄은, 굴절률이 약간 개량되고 있기는 하지만, 아베수가 낮고, 또한 내광성이 뒤떨어지며, 비중이 높으므로, 경량성이 손상되는 등의 결점을 갖고 있다. 또한 (2)의 폴리티오우레탄 중에서, 원료인 폴리티올로서 고유황 함유율의 폴리티올을 사용하여 얻어진 폴리티오우레탄은, 예를 들면 굴절률이 1.60~1.68 정도로 높아지고 있지만, 동등한 굴절률을 갖는 광학용 무기유리에 비해 아베수가 낮다. 따라서, 아베수를 높이지 않으면 안된다고 하는 과제를 갖고 있다. 더구나, 36의 아베수를 갖는 알킬 설파이드 폴리머 (3)의 일례는 굴절률이 1.70으로 높다. 이 폴리머를 사용하여 얻어지는 렌즈는, 현저히 두께가 얇고, 경량화되어 있다. 그러나, 굴절률과 아베수를 동시에, 더욱 높인 플라스틱 재료가 요망되고 있다.

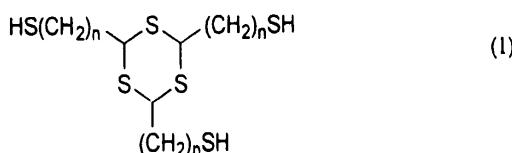
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은, 상기한 과제를 해결하기 위해 주어진 것으로, 굴절률과 아베수가 모두 높고, 또한 내열성, 투명성 등도 우수한 광학재료를 제공할 수 있는 신규한 티올 화합물과, 그것을 효율적으로 제조하는 방법 및 그것을 포함하는 광학제품을 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명의 구성 및 작용

본 발명자들은, 상기 목적을 달성하기 위해 예의 연구를 거듭하였다. 그 결과, 1,3,5-트리티안(trithiane) 고리에 머캅토메틸기 또는 머캅토에틸기가 결합한 신규한 티올 화합물이 상기한 목적에 부합될 수 있는 것과, 이 화합물은 특정한 방법에 의해 효율적으로 얻을 수 있는 것을 발견하였다. 이들 발견에 근거하여 본 발명을 완성하는 것에 이르렀다.

즉, 본 발명은, 일반식 (1)로 표시되는 티올 화합물:

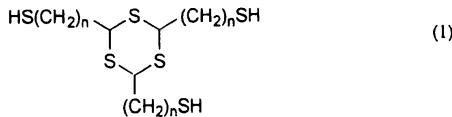


(식 중에서 n은, 1 또는 2를 나타낸다)

및, 2,4,6 위치에 동시에 메틸렌 또는 비닐기를 갖는 1,3,5-트리티안을 중간체로서 사용하는 것을 포함하는 일반식 (1)로 표시되는 티올 화합물을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

[발명의 실시의 형태]

본 발명의 신규한 티올 화합물은 전술한 일반식 (1)로 표시되고, 그것으로부터 알 수 있는 것과 같이 이 화합물은 트리티안 고리에 3개의 동일한 머캅토알킬기가 결합하고 있다.



(식 중에서 n은, 1 또는 2를 나타낸다.)

일반식 (1)로 표시되는 티올 화합물에 있어서 트리티안 고리는 원자굴절이 높은 유황을 높은 비율로 함유하고 있어 본 발명의 신규티올 화합물을 사용하여 얻을 수 있는 폴리머의 굴절률을 크게 높인다. 또한, 중합 관능기인 티올 화합물의 말단 티올기는 이 화합물의 폴리머 주쇄에의 유황원자의 도입에 기여하기 때문에, 본 발명의 신규티올 화합물을 사용하여 얻어지는 폴리머의 굴절률을 더욱 높인다. 통상적으로, 비정질 재료의 아베수는 그것의 굴절률의 증가와 함께 감소하는 경향이 있다. 유황을 높은 비율로 함유하는 폴리머의 경우, 유황의 전자공명이 현저하게 되어 아베수의 큰 저하가 잘 관측된다는 한가지 문제점이 있다. 그러나, 본 발명의 신규한 티올 화합물에서는 그와 같은 문제점이 없다. 굴절률 증가의 또 다른 요인으로서 그곳의 몰 용적의 감소를 들 수 있으며, 높은 가교밀도나 강한 분자간 힘을 갖는 폴리머에서 그것이 잘 발현된다. 본 발명의 신규한 티올 화합물은 3개의 중합 관능기를 갖고 있고, 그 폴리머는 특히 이 관능기의 효과에 의해 굴절률이 높여진다. 일반식 (1)에서 n의 증가는 유황 함유량과 가교밀도를 저하시켜, 굴절률을 저하시킨 폴리머를 제공한다 따라서, n은 1 또는 2가 아니면 안된다. 더구나, 본 발명의 신규한 티올 화합물을 사용하여 얻어진 폴리머의 유리전이온도(Tg)는 일반식 (1)에 있어서 n의 증가와 함께 감소하기 때문에, 내열성이 좋은 폴리머를 얻기 위해서도 n은 1 또는 2이 아니면 안된다.

본 발명의 일반식 (1)로 표시되는 신규한 티올 화합물으로서는 구체적으로, 2,4,6-트리스(머캅토메틸)-1,3,5-트리티안 및 2,4,6-트리스(머캅토에틸)-1,3,5-트리티안이다.

상기 일반식 (1)로 표시되는 티올 화합물을 제조하는 방법은 다음과 같은 단계를 포함한다:

(a) 클로로아세트알데히드/3-클로로프로판올을 황화수소와 반응시켜 2,4,6-트리스(클로로메틸)-1,3,5-트리티안/2,4,6-트리스(클로로에틸)-1,3,5-트리티안을 얻는 단계와,

(b) 단계 (a)에서 얻어지는 화합물로부터 염화수소를 제거하기 위해 염기를 가하여, 2,4,6-트리메틸렌-1,3,5-트리티안/2,4,6-트리에틸렌-1,3,5-트리티안을 얻는 단계와,

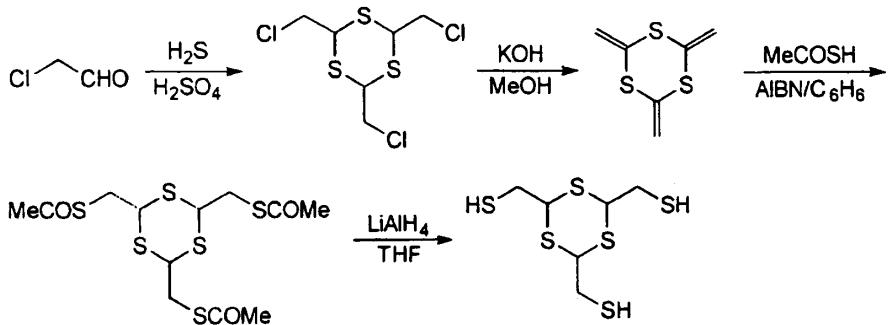
(c) 라디칼 발생제의 존재하에서 티오초산을 가하는 단계와,

(d) 단계 (c)에서 얻어진 S-아세틸화된 화합물을 제거하여, 2,4,6-트리스(머캅토메틸)-1,3,5-트리티안/2,4,6-트리스(머캅토에틸)-1,3,5-트리티안을 얻는 단계.

본 발명의 신규한 티올 화합물을 제조하는 방법의 대표적인 제조법으로서, 2,4,6-트리스(머캅토메틸)-1,3,5-트리티안(일반식 (1)에 있어서 n=1인 화합물)의 합성을 하기 반응식 1로 나타낸다. 상세하게 설명하면, 클로로아세트알데히드의 40 중량% 수용액을 70 중량% 황산에 용해하고, -20~40°C에서 2~100시간, 황화수소를 통과시키는 것으로, 2,4,6-트리스(클로로메틸)-1,3,5-트리티안이 얻어진다. 산성용매로서 황산 이외에 60/40(v/v) 95 중량% 황산-초산 및 염화수소를 포화시킨 초산, 에테르, 95중량% 에탄올 등을 사용할 수 있다. 얻어진 염소 화합물의 메탄올 용액에 수산화칼륨을 가하여, -10~40°C에서 0.5~10시간, 탈염화수소시킴으로써 2,4,6-트리메틸렌-1,3,5-트리티안이 얻어진다. 이 화합물에 라디칼 발생제의 존재하에서, 0~100°C에서 6~100시간, 티오초산을 부가시키고, 얻어진 S-아세틸화체를 수소화알루미늄리튬

으로 -10~50°C에서 0.5~6시간 환원함으로써 2,4,6-트리스(머캅토메틸)-1,3,5-트리티안(일반식 (1)에 있어서의 n=1의 화합물)이 얻어진다. 2,4,6-트리스(머캅토에틸)-1,3,5-트리티안(일반식(1)에 있어서 n=2인 화합물)은, 상기한 반응에 있어서 클로로아세트알데히드 대신에 3-클로로프로파날을 사용하여 같은 조작으로 얻어진다.

반응식 1:



이때, Me는 메틸기이다.

다음에, 본 발명의 신규한 티올 화합물을 사용하여 얻어지는 광학재료에 관해 설명한다. 이 광학재료는 일반식 (1)로 표시되는 신규한 티올 화합물(a1)을 적어도 포함하는 A 성분과, 1분자 내에 2개 이상의 비닐기를 갖는 화합물(b1), 1분자 내에 2개 이상의 이소(티오)시아네이트기를 갖는 화합물(b2), 및 1분자 내에 1개 이상의 비닐기와 1개 이상의 이소(티오)시아네이트기를 갖는 화합물(b3)로 구성된 그룹으로부터 선택된 적어도 1종의 화합물을 포함하는 B 성분을 포함하는 중합성 조성물을 중합시킴으로써 얻어지는 폴리머를 사용한다. 이때, 이소(티오)시아네이트란 이소시아네이트와 이소티오시아네이트의 양자를 의미한다.

A 성분 중에는, 폴리머의 물성 등을 적절히 개량하기 위해, 일반식 (1)로 표시되는 화합물(a1) 이외에, 1분자 내에 머캅토기 및/또는 히드록시기를 갖고, 또한 1분자 내의 머캅토기와 히드록시기의 총수가 2 이상인 화합물(a2)을 1종 또는 2종 이상 포함하고 있어도 된다. 이 화합물(a2)로서는, 구체적으로는 트리메틸올프로판, 1,2-에탄디티올, 1,3-프로판디티올, 테트라키스머캅토메틸메탄, 펜타에리스리톨 테트라키스머캅토프로피오네이트, 펜타에리스리톨 테트라키스머캅토아세테이트, 2-머캅토에탄올, 2,3-디머캅토프로판올, 1,2-디히드록시-3-머캅토프로판, 4-머캅토페놀, 1,2-벤젠디티올, 1,3-벤젠디티올, 1,4-벤젠디티올, 1,3,5-벤젠트리티올, 1,2-디머캅토메틸벤젠, 1,3-디머캅토메틸벤젠, 1,4-디머캅토메틸벤젠, 1,3,5-트리머캅토메틸벤젠, 툴루엔-3,4-디티올, 4,4-디히드록시페닐설파이드 등을 들 수 있다. 이때, 일반식 (1)로 표시되는 화합물(a1)의 사용량은, A 성분의 총량에 대하여, 0.1-100 mol%이며, 바람직하게는 10-100 mol%이다.

B 성분에 사용되는 비닐기 함유 화합물(b1)로서는, 구체적으로는, 디비닐벤젠, 에틸렌 글리콜 디(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리(메타)아크릴레이트, 1분자 내에 적어도 2개 이상의 (메타)아크릴옥시를 함유하는 우레탄 변성 (메타)아크릴레이트, 에폭시 변성 (메타)아크릴레이트, 폴리에스테르 변성 (메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 이때, 상기한 (메타)아크릴레이트는 아크릴레이트와 메타크릴레이트의 양자를 의미하여, (메타)아크릴옥시기는, 아크릴옥시기와 메타크릴옥시기의 양자를 의미한다.

B 성분에 사용되는 이소(티오)시아네이트기 함유 화합물(b2)로서는, 구체적으로는, 크실리렌 디이소(티오)시아네이트, 3,3'-디클로로디페닐-4,4'-디이소(티오)시아네이트, 4,4'-디페닐메탄 디이소(티오)시아네이트, 헥사메틸렌 디이소(티오)시아네이트, 2,2,5,5'-테트라클로로디페닐-4,4'-디이소(티오)시아네이트, 토릴렌 디이소(티오)시아네이트 등을 들 수 있다. 더구나, 1개 이상의 시클로헥실 고리를 갖는 화합물 (b2)의 다른 예로서는, 비스(이소(티오)시아네이트메틸)시클로헥산, 비스(4-이소(티오)시아네이트시클로헥실)메탄, 비스(4-이소(티오)시아네이토메틸시클로헥실)메탄, 시클로헥산 디이소(티오)시아네이트, 이소포론 디이소(티오)시아네이트, 2,5-비스(이소(티오)시아네이트메틸)비시클로[2.2.2]옥탄, 2,5-비스(이소(티오)시아네이토메틸)비시클로[2.2.1]헵탄, 2-이소(티오)시아네이토메틸-3-(3-이소(티오)시아네이토프로필)-5-이소(티오)시아네이토메틸-비시클로[2.2.1]헵탄, 2-이소(티오)시아네이토메틸-3-(3-이소(티오)시아네이토프로필)-6-이소(티오)시아네이토메틸-비시클로[2.2.1]헵탄, 2-이소(티오)시아네이토메틸-2-[3-이소(티오)시아네이토프로필]-5-이소(티오)시아네이토메틸-비시클로[2.2.1]-헵탄, 2-이소(티오)시아네이토메틸-2-(3-이소(티오)시아네이토프로필)-6-이소(티오)시아네이토메틸-비시클로[2.2.1]-헵탄, 2-이소(티오)시아네이토메틸-3-(3-이소(티오)시아네이토프로필)-6-(2-이소(티오)시아네이토메틸)-비시클로[2.2.1]-헵탄, 2-이소(티오)시아네이토메틸-3-(3-이소(티오)시

아네이토프로필)-6-(2-이소(티오)시아네이토에틸)-비시클로[2.2.1]헵탄, 2-이소(티오)시아네이토메틸-2-(3-이소(티오)시아네이토프로필)-5-(2-이소(티오)시아네이토에틸)-비시클로[2.2.1]헵탄, 2-이소(티오)시아네이토메틸-2-(3-이소(티오)시아네이토프로필)-6-(2-이소(티오)시아네이토에틸)-비시클로[2.2.1]헵탄 등을 들 수 있다.

또한, B 성분에 사용되는 비닐기 및 이소(티오)시아네이트기 함유 화합물(b3)로서는, 구체적으로는 2-(메타)아크릴옥시에틸 이소(티오)시아네이트, (메타)아크릴로일 (티오)시아네이트 등을 들 수 있다. B 성분 중에 비닐기가 혼입하고 있는 경우는, A 성분의 중합 관능기가 모두 머캅토기인 것이 바람직하다. A 성분 중에 히드록시기가 혼입하고 있으면, 중합도가 증가하지 않아, 얻어진 폴리머의 기계물성의 저하를 초래하는 경우가 있다.

필요한 경우에는, 광학제품을 제조하기 위해 이들 성분에 에피설파이드 화합물이 첨가될 수 있다. 에피설파이드 화합물은, 예를 들면, 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-[$(2-\beta$ -에피티오프로필티오에틸)티오]에탄, 1-(β -에피티오프로필티오)-2-[$(2-(2-\beta$ -에피티오프로필티오에틸)티오에틸]티오]에탄 등의 사슬형 유기 화합물과 이들 에피설파이드기의 적어도 한 개의 수소를 메틸기로 치환하여 이들 화합물로부터 유도된 화합물; 테트라카시스(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)-4,4-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-[$(2-\beta$ -에피티오프로필티오에틸)티오메틸]-3,7-디티아노난, 1,10-비스(β -에피티오프로필티오)-5,6-비스[$(2-\beta$ -에피티오프로필티오메틸)티오]-3,6,9-트리티아데칸, 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)-4,7-비스(β -에피티오프로필티오메틸)-3,6,9-트리티아운데칸 등의 분기형 유기 화합물과 이들 에피설파이드기의 적어도 한 개의 수소를 메틸기로 치환하여 이들 화합물로부터 유도된 화합물; 1,3 및 1,4-비스(β -에피티오프로필티오)시클로헥산, 1,3 및 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]설파이드, 2,5-비스(β -에피티오프로필티오메틸)-1,4-디티안, 2,5-비스(β -에피티오프로필티오에틸티오메틸)-1,4-디티안 등의 고리형 지방족 유기 화합물 및 이들 화합물의 에피설파이드기의 수소의 적어도 1개가 메틸기로 치환된 화합물; 1,3 및 1,4-비스(β -에피티오프로필티오)벤젠, 1,3 및 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]설파이드, 비스[4-(β -에피티오프로필티오)페닐]술폰, 4,4'-비스(β -에피티오프로필티오)비페닐 등의 방향족 유기 화합물 및 이들 화합물의 에피설파이드기의 수소의 적어도 1개가 메틸기로 치환된 화합물 등을 들 수 있다, 이들은 단독 또는 2종 이상을 조합하여 사용하여도 된다.

더구나, 광학재료의 내후성 개량을 위해, 자외선흡수제, 산화방지제, 쟁색방지제, 형광염료 등의 첨가제를 적절히 가해도 된다. 또한, 중합반응성 향상을 위해 촉매가 사용될 수도 있다. 예를 들면 머캅토기와 비닐기와의 반응성 향상을 위해 유기과산화물, 아조 화합물이나 염기성 촉매가 효과적이다. 머캅토기나 히드록시기와, 이소(티오)시아네이트기와의 반응성 향상을 위해서는 유기주석 화합물, 아민 화합물 등이 효과적이다.

본 발명의 신규한 티올 화합물을 사용하여 얻어지는 광학재료는, 예를 들면 이하에 나타내는 방법에 따라 제조할 수 있다.

우선, 상기한 중합성 조성물, 및 필요에 따라서 사용되는 각종 첨가제를 포함하는 균일한 조성물을 조제하고, 이 조성물을 공지의 주형중합법을 사용하여, 유리제 또는 금속제의 몰드와 수지성의 가스켓을 조합한 틀 안에 주입하고, 가열하여 경화시킨다. 이때, 몰드로부터 성형후의 수지의 배출을 용이하게 하기 위해 미리 몰드를 이형처리하거나, 이 조성물에 산성 인산염 에스테르 등의 이형제를 혼합하여도 된다. 중합온도는, 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로는 -20~+ 150°C이고, 중합시간은 0.5~72시간 정도이다. 중합후 이형된 폴리머는 통상의 분산염료를 사용하여, 물 또는 유기

용매 중에서 용이하게 착색할 수 있다. 이때 더욱 착색을 용이하게 하기 위해, 염료분산액에 캐리어를 가하여도 되며, 또한 가열하여도 된다. 이와 같이 하여 얻어지는 광학재료는, 이것에 한정되는 것은 아니지만, 플라스틱 렌즈 등의 광학제품으로서 특히 바람직하게 사용된다.

(실시예)

다음에, 본 발명을 실시예에 의해, 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명은, 이들 실시예에 의해 하등 한정되는 것은 아니다. 이때, 실시예에서 얻어지는 신규한 티올 화합물의 물성, 및 응용예, 비교응용예에서 얻어지는 폴리머의 물성은 이하에 나타내는 방법에 따라 측정하였다.

<신규한 티올 화합물의 물성>

굴절률(n_D) 및 아베수(v_D)는 아타고사제 아베 굴절률계 DR-M4를 사용하여 25°C에서 측정하였다.

<폴리머의 물성>

1) 굴절률(n_D) 및 아베수(n_D): 상기와 동일하게 하여 측정하였다.

2) 외관: 육안에 의해 관찰하였다.

3) 내열성: 리카고사제 TMA 장치에 의해 측정하였다. 구체적으로는, 0.5mm 직경의 핀을 사용하여 98mN(10gf)의 하중으로 10°C/min의 승온으로 TMA 측정을 행하였다. 쳐트에 나타난 파크온도로부터, 내열성을 평가하였다.

4) 투명성: 히타치제 자외분광기 UV-330을 사용하여 550 nm에서의 광선투과율에 의해 투명성을 평가하였다.

실시예 1:

2.4.6-트리스(머캅토메틸)-1,3,5-트리티안(T1)(일반식 (1)에 있어서 n=1)의 제조예

70중량%(v/v) 황산(100mL)에 0°C에서 황화수소를 30분 베블링하고, 40중량% 클로로아세트알데히드(17.5mL)를 0°C에서 7.5시간 적하하였다. 이 온도를 유지하면서 황화수소를 24시간 베블링하였다. 상층의 수용액을 디캔테이션하고, 잔사인 디클로로메탄(150mL) 가용분을 수세(25mLX3회)하여, 무수 황산마그네슘 상에서 건조, 여과하였다. 용매증류법에 의해 담황색의 조(crude) 생성물을(9.5g)을 얻었다. 이 조 생성물을 헥산(40mLX4회), 헥산/에테르(6/1)(50mLX2회), 가열 헥산(30mLX2회)으로 세정하고, 진공건조함으로써 백색결정의 2,4,6-트리스(클로로메틸)-1,3,5-트리티안(2.50g)를 얻었다. 이 화합물(0.3 g, 1.06mmol)의 메탄올(25mL) 용액에 수산화칼륨(0.62g, 11mmol)의 메탄올 용액(5mL)을 격렬하게 교반하면서 실온에서 한번에 가하여, 실온에서 75분 교반하였다. 물(30mL)로 희석한 반응혼합물인 디클로로메탄(20mLX5회) 추출액을 무수 황산마그네슘 상에서 건조, 여과하였다. 여과액으로부터 용매를 증류제거하여, 황색의 오일상 잔사로서 2,4,6-트리메틸렌-1,3,5-트리티안(150mg)을 얻었다. 이 화합물(0.47g)의 벤젠(1mL) 용액에 티오초산(0.68g) 및 아조비스부틸로니트릴(0.2mg)을 가하고, 아르곤 분위기에서 60°C에서 2시간 교반하였다. 반응혼합물로부터 용매를 증류제거하여, S-아세틸 유도체의 조 생성물을 얻었다. 이 조 생성물(4.02g)의 THF(10mL) 용액에 1.0M-리튬알루미늄 히드라이드의 에테르 용액(12mL)을 0°C에서 적하하였다. 그후, 이것을 실온으로 2시간 교반하였다. 반응혼합물을 1N-염산으로 산성화하고, 벤젠으로 추출물을 중성이 될 때까지 수세하여, 무수 황산마그네슘으로 건조하였다. 이 추출액으로부터 벤젠을 증류제거하여, 얻어진 잔사를 클로로포름/메탄올로부터 재결정하여 2,4,6-트리스(머캅토메틸)-1,3,5-트리티안(1.73g)의 결정(mp=42~46°C)을 얻었다.

이하에 이 화합물의 구조특정을 위한 분석결과를 나타낸다.

$^1\text{H-NMR}$ (용매: CDCl_3 , 내부표준물질: TMS): d1.7(t, 3H), d2.82(m, 6H), d4.37~4.63(t, t, m, 3H).

IR(KBr 정제법): 662, 740, 800, 860, 922, 1025, 1190, 1250, 1420, 2540 cm^{-1} .

실시예 2:

2.4.6-트리스(머캅토에틸)-1,3,5-트리티안(T2)(일반식 (1)에 있어서 n=2)의 제조예

실시예 1에 있어서 클로로아세트알데히드 대신에 클로로프로파날을 사용한 이외는 실시예 1과 동일한 조작에 의해 액체인 2,4,6-트리스(머캅토에틸)-1,3,5-트리티안을 얻었다. 이 화합물의 굴절률(n_D)은 1.684, 아베수(v_D)는 32.4이었다.

이하에 이 화합물의 구조특정을 위한 분석결과를 나타낸다.

$^1\text{H-NMR}$ (용매: CDCl_3 , 내부표준물질: TMS): d1.8(t, 3H), d2.54(n, 6H), d2.78(m, 6H), d4.33~4.54(t, t, m, 3H).

IR(KBr 정제법): 664, 742, 808, 865, 925, 1036, 1197, 1255, 1422, 2536 cm^{-1} .

응용예 1:

폴리머로 이루어진 광학재료의 제조

실시예 1에서 얻어진 T1(0.2몰), m-크실리렌 디이소시아네이트(XDI)(0.3몰) 및 디부틸주석 디라우레이트(DBTDL)(1×10^{-3} 몰)의 혼합물을 50°C에서 균일하게 교반하고, 2장의 렌즈 성형용 유리틀에 주입하였다. 몰드 내에서, 혼합물을 60°C에서 10시간, 그후 90°C에서 5시간, 다시 120°C에서 3시간 가열중합시켜 렌즈 형상의 폴리머를 얻었다. 얻어진 폴리머의 제물성을 표 1에 나타내었다. 표 1로부터, 본 응용예 1에서 얻어진 폴리머는 무색 투명하였다. 그것의 굴절률(n_D)은 1.71로 대단히 높고, 아베수(v_D)도 36으로 높은 것이며, 내열성(132°C) 및 투명성(92%)도 우수한 것이었다. 따라서, 얻어진 폴리머는 광학재료로서 적합하였다.

응용예: 2~5

폴리머로 이루어진 광학재료의 제조

본 발명의 신규한 티올 화합물을 포함하는 A 성분, 이소(티오)시아네이트 및/또는 비닐기를 함유하는 B 성분, 및 중합촉매를 표 1에 나타낸 바와 같이 사용하여, 중합조건을 적절히 변경한 것 이외는, 응용예와 동일한 조작을 행하여, 렌즈 형상의 폴리머를 얻었다. 이들 폴리머의 제물성을 표 1에 나타내었다. 표 1로부터, 본 응용예 2~5에서 얻어진 폴리머도 무색 투명하였다. 이들의 굴절률(n_D)은 1.68~1.76으로 대단히 높고, 아베수(v_D)도 35~38로 높은 것이며, 내열성(99~124°C), 투명성(89~94%)가 우수하였다.

응용 비교예 1:

폴리머로 이루어진 광학재료의 제조

표 1에 나타낸 바와 같이, 펜타에리스리톨 테트라카스머캡토프로피오에네이트(PETMA) 0.1몰, m-크실리렌 디이소시아네이트(XDI) 0.2몰 및 디부틸주석 디클로라이드(DBTDCL) 1.0×10^{-4} 몰의 혼합물을 균일하게 교반하고, 2장의 렌즈 성형용 유리틀에 주입하였다. 몰드 내에서, 혼합물을 50°C에서 10시간, 그후 60°C에서 5시간, 다시 120°C에서 3시간 가열중합시켜 렌즈 형상의 폴리머를 얻었다. 얻어진 폴리머의 제물성을 표 1에 나타내었다. 표 1로부터, 본 응용비교예 1의 폴리머는 무색이고 투명성(92%)도 좋았지만, n_D/v_D 가 1.59/36으로 굴절률이 낮았다. 더구나, 내열성도 86°C로 떨어졌다.

응용비교예 2, 3:

폴리머로 이루어진 광학재료의 제조

표 1에 나타낸 원료조성물을 사용한 것 이외는, 응용 비교예 1과 동일한 조작을 행하여, 렌즈 형상의 폴리머를 얻었다. 이들 폴리머의 제물성을 표 1에 나타내었다. 표 1로부터, 본 응용비교예 2의 폴리머는 n_D/v_D 가 1.67/28로 n_D 및 v_D 가 모두

낮았다. 내열성(94°C)은 비교적 양호하지만, 착색이 보여 투명성(81%)이 낮았다. 본 응용 비교예 3의 폴리머는, n_D 가 36으로 비교적 높고, 내후성이 우수하며, 무색으로 투명성(89%)도 좋았다. 그러나, 내열성(90°C)이 떨어지고, n_D 가 1.70으로 그 만큼 높지 않고, 또한, 폴리머는 취약하였다.

[표 1]

작제

응용예 No.	A 성분 (몰)	B 성분 (몰)	중합촉매 (몰)	n_D/n_V	외관	내열성 (°C)	투명성 (%)
1	T1 (0.2)	XDI (0.3)	DBTDL (1×10^{-5})	1.71/36	무색투명 경질	132	92
2	T1/DMMD (0.1/0.02)	DDP (0.01)	DBTDL (4×10^{-4})	1.74/35	무색투명 경질	99	91
3	T2/TMP (0.1/0.02)	DVB (0.19)	ADVN (1×10^{-3})	1.72/35	무색투명 경질	121	89
4	T2 (0.1)	MEI (0.17)	ADVN/DBTDL (2×10^{-3} / 1×10^{-5})	1.68/38	무색투명 경질	112	94
5	T1/DMM (0.1/0.03)	HXDI/HMDI (0.12/ 0.06)	DBTDCL (1.5×10^{-4})	1.76/37	무색투명 경질	124	93
응용비교예 No.	원료조성 (몰)	중합촉매 (몰)	n_D/n_V	외관	내열성 (°C)	투명성 (%)	
1	PETMA/XDI (0.1/0/2)	DBTDCL (1.0×10^{-4})	1.59/36	무색투명 경질	86	92	
2	TMB/XDI (0.2/0.3)	DBTDCL (1.5×10^{-4})	1.67/28	담황색투명 경질	94	81	
3	BES (0.1)	TEA (1.0×10^{-4})	1.70/36	무색투명 취약	90	89	

(표 1의 약어)

T1: 2,4,6-트리스(머캅토메틸)-1,3,5-트리티안

T2: 2,4,6-트리스(머캅토에틸)-1,3,5-트리티안

DMMD: 2,5-비스(머캅토메틸)-1,4-디티안

TMP: 1,2,3-트리머캅토프로판

DMM: 디머캅토메탄

XDI: m-크실리렌 디이소시아네이트

DDP: 1,5-디이소시아네이토-2,4-디티아펜탄

DVB: 디비닐벤젠

MEI: 2-메타크릴옥시에틸 이소시아네이트

HXDI: 1,3-비스(이소시아네이토메틸)시클로헥산

HMDI: 비스(4-이소시아네이토시클로헥실)메탄

DBTDL: 디부틸주석 디라우레이트

ADVN: 아조비스디메틸발레로니트릴

DBTDCL: 디부틸주석 디클로라이드

PETMA: 펜타에리스리톨 테트라카스마captופ로피오네이트

TMB: 1,3,5-트리머captovenen

BES: 비스(에피티오메틸) 살파이드

TEA: 트리에틸아민

발명의 효과

본 발명의 티올 화합물은, 트리티안 고리를 중심으로 머captovalkyl기가 3개 결합하고 있는 신규한 화합물로서, 광학재료의 원료로서 적합하게 사용된다. 또한, 본 발명의 신규한 티올 화합물을 사용하여 얻어지는 광학재료는, 굴절률, 아베수가 높고, 내열성, 투명성이 우수하다. 따라서, 이들은 안경렌즈, 카메라렌즈 등의 렌즈, 프리즘, 광파이버, 광디스크, 자기디스크 등에 사용되는 기록매체 기판, 착색필터, 적외선 흡수필터 등의 광학제품을 제작하는 재료로서 적합하다.

(57) 청구의 범위

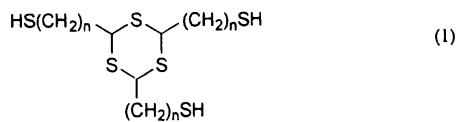
청구항 1.

삭제

청구항 2.

2,4,6 위치에 메틸렌 또는 비닐기를 갖는 1,3,5-트리티안을 생성하는 단계와,

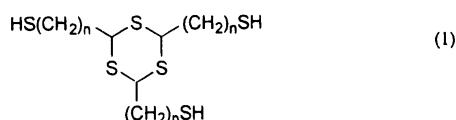
2,4,6 위치에 메틸렌 또는 비닐기를 갖는 상기 1,3,5-트리티안을 반응시켜, 일반식 (1)로 표시되는 티올 화합물을 형성하는 단계를 포함하는 일반식 (1)로 표시되는 티올 화합물의 제조방법:



식 중에서 n은 1 또는 2를 나타낸다.

청구항 3.

일반식 (1)로 표시되는 티올 화합물(a1)을 포함하는 A 성분과,



(식 중에서 n은 1 또는 2를 나타낸다)

1분자 내에 2개 이상의 비닐기를 갖는 화합물(b1)과, 1분자 내에 2개 이상의 이소시아네이트기 또는 이소티오시아네이트기를 갖는 화합물(b2)과, 1분자 내에 1개 이상의 비닐기와 1개 이상의 이소시아네이트기 또는 이소티오시아네이트기를 갖는 화합물(b3)로 구성된 그룹으로부터 선택된 적어도 1종의 화합물을 포함하는 B 성분을 사용하여 얻어진 폴리머를 포함하는 광학제품.

청구항 4.

제 3 항에 있어서,

상기 A 성분은, 1분자 내에 머캅토기 또는 히드록시기를 갖고, 1분자 내의 머캅토기와 히드록시기의 총수가 2 이상인 화합물(a2)을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 광학제품.

청구항 5.

제 3 항에 있어서,

상기 폴리머는 A 성분과 B 성분을 포함하고, 이들 성분에 에피설파이드 화합물이 더 첨가된 폴리머인 것을 특징으로 하는 광학제품.

청구항 6.

제 3 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 광학제품은 플라스틱 렌즈인 것을 특징으로 하는 광학제품.