



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0043464
(43) 공개일자 2020년04월27일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>C07C 321/14</i> (2006.01) <i>B29B 11/00</i> (2006.01)
 <i>C07C 319/12</i> (2006.01) <i>C07C 319/20</i> (2006.01)
 <i>C08G 18/38</i> (2006.01) <i>G02B 1/04</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>C07C 321/14</i> (2013.01)
 <i>B29B 11/00</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2020-7008825</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2019년03월29일
 심사청구일자 2020년03월26일</p> <p>(85) 번역문제출일자 2020년03월26일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2019/014000</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2019/189762
 국제공개일자 2019년10월03일</p> <p>(30) 우선권주장
 JP-P-2018-064791 2018년03월29일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
 호야 렌즈 타일렌드 리미티드
 태국 12130 파툼타니 타니아부리 프라차티팻 파홀
 리오티 로드 853</p> <p>(72) 발명자
 가게야마 유키오
 일본 도쿄도 신주꾸구 니시신주꾸 6초메 10-1 호
 야 가부시카가이샤 나이</p> <p>(74) 대리인
 특허법인코리아나</p> |
|--|--|

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 폴리티올 화합물의 제조 방법, 경화성 조성물의 제조 방법, 및 경화물의 제조 방법

(57) 요약

티오시안산암모늄의 함유율이 0.05 질량% 이하인 티오우레아와 폴리올 화합물을 반응시켜 이소티우로늄염을 얻는 것을 포함하는 폴리티올 화합물의 제조 방법이 제공된다.

(52) CPC특허분류

C07C 319/12 (2013.01)

C07C 319/20 (2013.01)

C08G 18/3855 (2013.01)

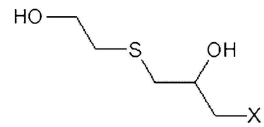
G02B 1/041 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

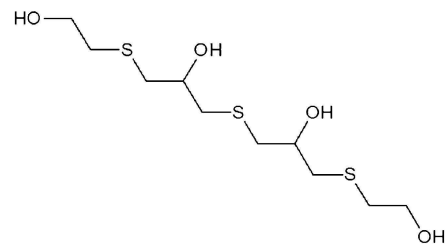
식 (1)



[식 (1) 중, X 는 할로겐 원자를 나타낸다.]

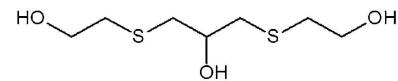
로 나타내는 할로겐화물을 알칼리 금속 황화물 및 알칼리 금속 수산화물로 이루어지는 군에서 선택되는 알칼리 금속 화합물과 반응시켜,

식 (2)



로 나타내는 폴리올 화합물 및

식 (3)



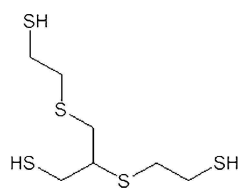
으로 나타내는 폴리올 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 폴리올 화합물을 얻는 것 ;

상기 폴리올 화합물을 티오우레아와 반응시켜 이소티우로늄염을 얻는 것 ;

상기 이소티우로늄염을 가수 분해함으로써 폴리티올의 염을 얻는 것 ; 그리고,

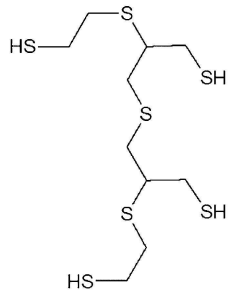
상기 폴리티올의 염을 폴리티올로 전환함으로써,

식 (4)



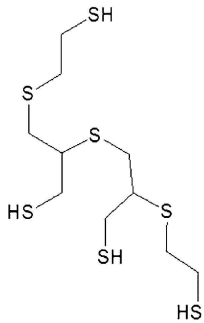
로 나타내는 폴리티올 화합물,

식 (5)



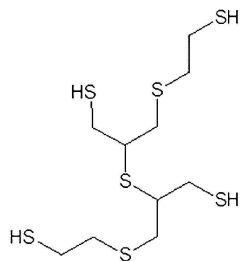
로 나타내는 폴리티올 화합물,

식 (6)



으로 나타내는 폴리티올 화합물 및

식 (7)



로 나타내는 폴리티올 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 폴리티올 화합물을 얻는 것 ;

을 포함하고,

상기 티오우레아의 티오시안산암모늄의 함유율이 0.05 질량% 이하인, 폴리티올 화합물의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 알칼리 금속 화합물은, 황화나트륨 및 수산화나트륨으로 이루어지는 군에서 선택되는 알칼리 금속 화합물인, 폴리티올 화합물의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 폴리티올의 염은, 폴리티올의 알칼리 금속염 및 폴리티올의 암모늄염으로 이루어지는 군에서 선택되는 염인, 폴리티올 화합물의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 기재된 제조 방법에 의해 폴리티올 화합물을 제조하는 것 ; 및
제조된 폴리티올 화합물을 폴리이소(티오)시아네이트 화합물과 혼합하여 경화성 조성물을 조제하는 것,
을 포함하는 경화성 조성물의 제조 방법.

청구항 5

제 4 항에 기재된 제조 방법에 의해 경화성 조성물을 제조하는 것 ; 및
제조된 경화성 조성물을 경화하여 경화물을 얻는 것,
을 포함하는 경화물의 제조 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,
상기 제조된 경화성 조성물을 경화하여 경화물을 얻는 것을, 상기 경화성 조성물을 주형(注型) 중합에 제공함으로써 실시하는, 경화물의 제조 방법.

청구항 7

제 5 항 또는 제 6 항에 있어서,
상기 경화물은 안경 렌즈 기재인, 경화물의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 폴리티올 화합물의 제조 방법, 경화성 조성물의 제조 방법, 및 경화물의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 폴리티올 화합물은, 각종 수지를 얻기 위한 합성 원료로서 널리 사용되고 있다. 예를 들어, 폴리티올 화합물을 폴리이소(티오)시아네이트 화합물과 경화 반응함으로써, 폴리티오우레탄계 수지를 합성할 수 있다 (예를 들어 특허문헌 1 의 단락 0004 참조).

선행기술문헌

특허문헌

[0003] (특허문헌 0001) 일본 특허 제5319037호 명세서

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 특허문헌 1 에 기재되어 있는 바와 같이, 폴리티올 화합물은, 이소티오우로늄염의 가수 분해를 거쳐 합성할 수 있다 (예를 들어 특허문헌 1 의 단락 0036 참조).

[0005] 그런데 본 발명자가 검토를 거듭한 결과, 종래의 폴리티올 화합물의 제조 방법에는, 제조되는 폴리티올 화합물의 착색의 저감이 요구되는 것이 분명해졌다.

[0006] 본 발명의 일 양태는, 착색이 저감된 폴리티올 화합물을 제조하는 것이 가능한 폴리티올 화합물의 제조 방법을 제공한다.

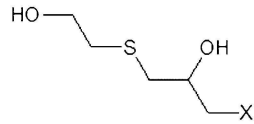
과제의 해결 수단

[0007] 본 발명자는 예의 검토를 거듭하는 가운데, 폴리티올 화합물의 착색에는, 폴리티올 화합물의 합성에 사용되는 티오우레아에 포함되는 티오시아산암모늄이 크게 영향을 미친다는, 종래 알려져 있지 않은 새로운 지견을 얻었다. 그리고 본 발명자는, 이러한 지견에 기초하여 더욱 예의 검토를 거듭한 결과, 본 발명의 일 양태에 관련된 폴리티올 화합물의 제조 방법을 찾아내기에 이르렀다.

[0008] 즉, 본 발명의 일 양태는, 이하의 폴리티올 화합물의 제조 방법에 관한 것이다.

[0009] [화학식 1]

식 (1)



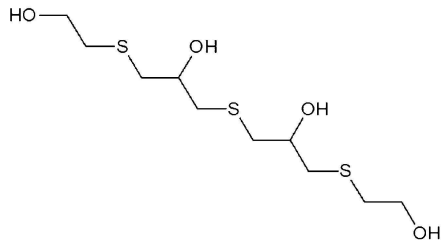
[0010]

[식 (1) 중, X 는 할로젠 원자를 나타낸다.]

[0012] 로 나타내는 할로겐화물을 알칼리 금속 황화물 및 알칼리 금속 수산화물로 이루어지는 군에서 선택되는 알칼리 금속 화합물과 반응시켜,

[0013] [화학식 2]

식 (2)

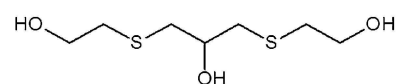


[0014]

[0015] 로 나타내는 폴리올 화합물 및

[0016] [화학식 3]

식 (3)



[0017]

[0018] 으로 나타내는 폴리올 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 폴리올 화합물을 얻는 것 (이하, 「공정 1」 이라고도 기재한다.) ;

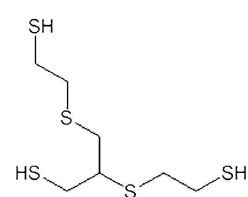
[0019] 상기 폴리올 화합물을 티오우레아와 반응시켜 이소티우로늄염을 얻는 것 (이하, 「공정 2」 라고도 기재한다.) ;

[0020] 상기 이소티우로늄염을 가수 분해함으로써 폴리티올의 염을 얻는 것 (이하, 「공정 3」 이라고도 기재한다.) ; 그리고,

[0021] 상기 폴리티올의 염을 폴리티올로 전환함으로써,

[0022] [화학식 4]

식 (4)

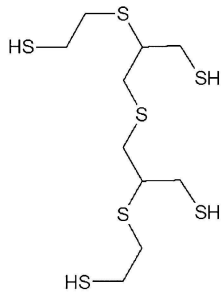


[0023]

[0024] 로 나타내는 폴리티올 화합물,

[0025] [화학식 5]

식 (5)

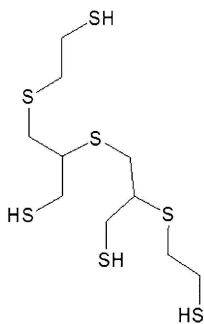


[0026]

[0027] 로 나타내는 폴리티올 화합물,

[0028] [화학식 6]

식 (6)

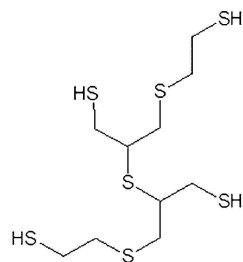


[0029]

[0030] 으로 나타내는 폴리티올 화합물 및

[0031] [화학식 7]

식 (7)



[0032]

[0033] 로 나타내는 폴리티올 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 폴리티올 화합물을 얻는 것 (이하, 「공정 4」 라고도 기재한다.) ;

[0034] 을 포함하고,

[0035] 상기 티오우레아의 티오시안산암모늄의 함유율이 0.05 질량% 이하인, 폴리티올 화합물의 제조 방법.

[0036] 본 발명자는 예의 검토를 거듭하는 가운데, 티오우레아에 불순물로서 포함되어 있던 티오시안산암모늄이, 상기 의 할로겐화물과의 반응에 사용되는 알칼리 금속 화합물에 불순물로서 포함되어 있던 금속 (예를 들어 철) 과 형성하는 착물이, 제조되는 폴리티올 화합물의 착색의 원인이 된다고 생각하기에 이르렀다. 이에 대해, 상 기 제조 방법에서는, 상기 폴리올 화합물과 반응시키는 티오우레아로서 티오시안산암모늄의 함유율이 0.05 질량 % 이하인 티오우레아가 사용된다. 이에 따라 착물의 형성을 억제할 수 있는 것이, 제조되는 폴리티올 화합 물의 착색 저감에 기여할 수 있는 것으로 추찰된다. 단 이상은 추찰로서, 이러한 추찰에 본 발명은 한정되 지 않는다.

발명의 효과

[0037] 본 발명의 일 양태에 의하면, 각종 수지의 합성 원료로서 유용한 폴리티올 화합물의 착색 저감이 가능해진다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0038] [폴리티올 화합물의 제조 방법]

[0039] 이하, 상기의 본 발명의 일 양태에 관련된 폴리티올 화합물의 제조 방법에 대해서, 더욱 상세하게 설명한다.

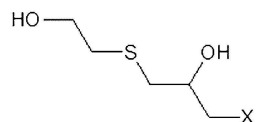
[0040] <공정 1>

[0041] 공정 1 은, 식 (1) 로 나타내는 할로겐화물을 알칼리 금속 황화물 및 알칼리 금속 수산화물로 이루어지는 군에서 선택되는 알칼리 금속 화합물과 반응시켜, 식 (2) 로 나타내는 폴리올 화합물 및 식 (3) 으로 나타내는 폴리올 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 폴리올 화합물을 얻는 공정이다.

[0042] 식 (1) 은 이하와 같고, 식 (1) 중, X 는 할로겐 원자를 나타낸다.

[0043] [화학식 8]

식 (1)

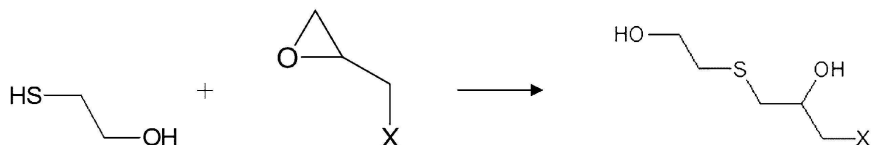


[0044]

[0045] 식 (1) 로 나타내는 할로겐화물은, 예를 들어, 하기 반응 스킴에 1 에 의해, 2-메르캅토에탄올과 에피할로히드린을 반응시킴으로써 얻을 수 있다.

[0046] [화학식 9]

반응 스킴에 1



(1)

[0047]

[0048] 상기 반응 스킴에 1 의 에피할로히드린 중 및 식 (1) 중의 X 는, 할로겐 원자를 나타낸다. 할로겐 원자는, 예를 들어 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자이며, 염소 원자 및 브롬 원자가 바람직하다. 예를 들어, 에피할로히드린으로서 에피클로로히드린 (X = 염소 원자) 을 사용함으로써, 식 (1) 중의 X 가 염소 원자인 할로겐화물을 얻을 수 있다. 또, 에피할로히드린으로서 에피브로모히드린 (X = 브롬 원자) 을 사용함으로써, 식 (1) 중의 X 가 브롬 원자인 할로겐화물을 얻을 수 있다.

[0049] 2-메르캅토에탄올과 에피할로히드린의 반응은, 촉매 존재하에서 실시하는 것이 바람직하다. 촉매로는, 공지된 각종 촉매를 사용할 수 있으며, 제 3 급 아민을 사용하는 것이 바람직하다. 제 3 급 아민으로는, 제 3 급 알킬아민이 바람직하다. 바람직한 제 3 급 아민의 구체예로는, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리프로필아민, 트리부틸아민, N,N-디메틸시클로헥실아민, N,N-디시클로헥실메틸아민 등을 들 수 있으며, 그 중에서도 트리에틸아민, 트리프로필아민, 트리부틸아민이 보다 바람직하고, 트리에틸아민, 트리부틸아민이 더욱 바람직하다.

[0050] 상기 반응 스킴에 1 에 있어서의 반응 온도 및 공정 1 에 있어서의 반응 온도는, 예를 들어 0 ~ 60 ℃ 정도로 할 수 있다. 상기 반응 스킴에 1 에 있어서의 반응 시간은, 예를 들어 0.5 ~ 10 시간 정도로 할 수 있다.

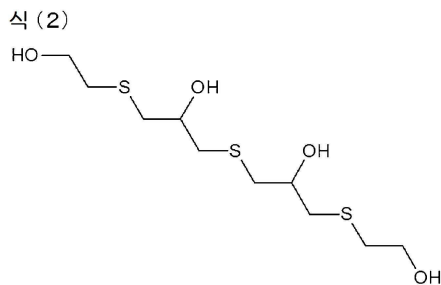
본 발명 및 본 명세서에 있어서의 「반응 온도」란, 반응액의 액온을 말하며, 「내온」이라고도 기재한다.

[0051] 일 양태에서는, 상기 반응 스킴에 1 에 의한 식 (1) 로 나타내는 할로겐화물의 합성 반응은, 예를 들어 다음과 같이 실시할 수 있다. 먼저 2-메르캅토에탄올을 혼합하여 혼합액을 얻는다. 여기서 촉매를 혼합하는 것이 바람직하고, 제 3 급 아민을 혼합하는 것이 보다 바람직하다. 또 필요에 따라 용매 (예를 들어 알코올

등)를 첨가해도 된다. 그 후, 상기 혼합액에 에피할로히드린을 첨가한다. 에피할로히드린은, 상기 혼합액에 적하함으로써 첨가하는 것이 바람직하다. 적하 시간은, 예를 들어 0.1 ~ 5 시간 정도로 할 수 있지만, 특별히 한정되는 것은 아니다. 적하 중, 필요에 따라 혼합액을 교반해도 된다. 에피할로히드린은, 2-메르캅토에탄올 1.0 몰에 대하여, 예를 들어 0.5 ~ 3.0 몰, 바람직하게는 0.7 ~ 2.0 몰, 보다 바람직하게는 0.9 ~ 1.1 몰의 범위의 비율로 사용하여 2-메르캅토에탄올과 반응시킬 수 있다. 제 3 급 아민은, 에피할로히드린 1.0 몰에 대하여, 예를 들어 0.005 ~ 0.1 몰 정도의 양으로 사용할 수 있다. 상기 혼합액은, 에피할로히드린의 첨가 후에 필요에 따라 0.5 ~ 10 시간 정도 숙성시켜도 된다. 숙성 중, 혼합액은 정지(靜置)해도 되고 교반해도 된다. 제 3 급 아민으로는 1 종 또는 2 종 이상의 제 3 급 아민을 사용할 수 있다. 2 종 이상의 제 3 급 아민을 사용하는 경우의 제 3 급 아민량은, 그것들 2 종 이상의 제 3 급 아민의 합계 함유량을 말하는 것으로 한다. 본 발명 및 본 명세서에 있어서, 특기하지 않는 한, 상이한 구조를 취할 수 있는 성분은 1 종 사용해도 되고 2 종 이상을 사용해도 된다. 이러한 성분을 2 종 이상 사용하는 경우의 함유량은, 2 종 이상의 합계 함유량을 말하는 것으로 한다.

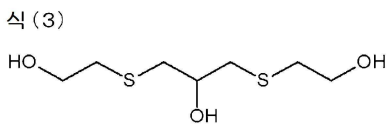
[0052] 공정 1 에서는, 상기의 식 (1) 로 나타내는 할로겐화물과 알칼리 금속 황화물 및 알칼리 금속 수산화물로 이루어지는 군에서 선택되는 알칼리 금속 화합물을 반응시킴으로써, 하기 식 (2) 로 나타내는 폴리올 화합물 및 하기 식 (3) 으로 나타내는 폴리올 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 폴리올 화합물이 얻어진다.

[0053] [화학식 10]



[0054]

[0055] [화학식 11]



[0056]

[0057] 예를 들어, 알칼리 금속 화합물로서 황화나트륨을 사용하는 경우를 예로 들면, 공정 1 에 있어서, 하기 반응 스킴에 2 에 의해 식 (2) 로 나타내는 폴리올 화합물을 얻을 수 있다. 또한 이하의 반응 스킴에 기재된 수치는, 몰 기준이다.

[0058] [화학식 12]

반응 스킴에 2

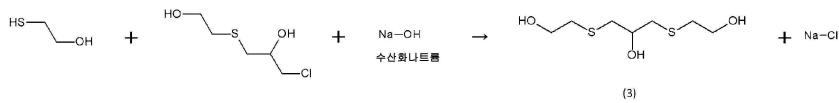


[0059]

[0060] 또, 알칼리 금속 화합물로서 수산화나트륨을 사용하는 경우를 예로 들면, 공정 1 에 있어서, 하기 반응 스킴에 3 에 의해 식 (3) 으로 나타내는 폴리올 화합물을 얻을 수 있다.

[0061] [화학식 13]

반응 스킴에 3



[0062]

[0063] 앞서 기재한 반응 스킴에 1 에 의한 식 (1) 로 나타내는 할로겐화물의 합성 반응 후, 반응에 의해 얻어진 목적물 (식 (1) 로 나타내는 할로겐화물) 을 포함하는 반응액을 그대로 공정 1 에 사용해도 되고, 반응 후의 반응액을 공지된 방법으로 정제하여 목적물을 분리하거나 농도를 높인 후에 공정 1 에 사용할 수도 있다. 또는, 앞서 기재한 반응 스킴에 1 에 의한 식 (1) 로 나타내는 할로겐화물의 합성 반응 후의 반응액을 용매 (예를 들어 톨루엔 등) 로 희석하여 공정 1 에 사용할 수도 있다. 이상의 점은, 이 후에 기재하는 각종 공정의 반응 후에 대해서도, 동일하다. 상기 알칼리 금속 화합물로서 알칼리 금속 수산화물을 사용하는 양태에서는, 반응 스킴에 3 에 예시되어 있는 바와 같이, 식 (3) 으로 나타내는 폴리올 화합물을 얻기 위해서 2-메르캅토에탄올을 필요로 한다. 이 2-메르캅토에탄올은, 앞서 기재한 반응 스킴에 1 에 의한 식 (1) 로 나타내는 할로겐화물의 합성 반응 후에 미반응으로 잔류한 2-메르캅토에탄올이어도 되고, 또는 공정 1 을 위해서 새롭게 첨가해도 된다. 공정 1 에 있어서 식 (3) 으로 나타내는 폴리올 화합물을 얻을 때의 2-메르캅토에탄올 양은, 식 (1) 로 나타내는 할로겐화물 1.0 몰에 대하여, 예를 들어 0.5 ~ 3.0 몰, 바람직하게는 0.7 ~ 2.0 몰, 보다 바람직하게는 0.9 ~ 1.1 몰의 범위로 할 수 있다.

[0064] 상기의 반응 스킴에 2, 3 에서는, 알칼리 금속 황화물 및 알칼리 금속 수산화물로 이루어지는 군에서 선택되는 알칼리 금속 화합물에 포함되는 알칼리 금속 원자가 나트륨 원자인 예를 나타냈다. 단, 상기 알칼리 금속 화합물에 포함되는 알칼리 금속 원자는, 다른 알칼리 금속 원자, 예를 들어 리튬 원자, 칼륨 원자 등이어도 된다. 상기 알칼리 금속 화합물은, 식 (1) 로 나타내는 할로겐화물 1.0 몰에 대하여, 반응 스킴에 2 에서는 예를 들어 0.2 ~ 2.0 몰, 바람직하게는 0.3 ~ 1.2 몰, 보다 바람직하게는 0.4 ~ 0.6 몰의 범위의 비율로, 반응 스킴에 3 에서는 예를 들어 0.5 ~ 3.0 몰, 바람직하게는 0.7 ~ 2.0 몰, 보다 바람직하게는 0.9 ~ 1.1 몰의 범위의 비율로 사용하여 식 (1) 로 나타내는 할로겐화물과 반응시킬 수 있다. 또한 상기 알칼리 금속 화합물은, 수화물의 형태여도 된다. 수화물에 대한 양은, 수화수를 포함하는 양을 말하는 것으로 한다. 상기 알칼리 금속 화합물은, 공정 1 의 반응을 위해서 그대로 사용해도 되고, 수용액 등의 용액의 형태로 사용해도 된다. 일 양태에서는, 상기 알칼리 금속 화합물의 용액을, 식 (1) 로 나타내는 할로겐화물을 포함하는 반응액에 적하함으로써 첨가할 수 있다. 적하 시간은, 예를 들어 0.1 ~ 5 시간 정도로 할 수 있지만, 특별히 한정되는 것은 아니다. 적하 중, 필요에 따라 반응액을 교반해도 된다. 이러한 반응액은, 상기 알칼리 금속 화합물의 첨가 후에 필요에 따라 0.5 ~ 10 시간 정도 숙성시켜도 된다. 숙성 중, 반응액은 정치해도 되고 교반해도 된다.

[0065] <공정 2>

[0066] 다음으로, 공정 2 에 대해서 설명한다.

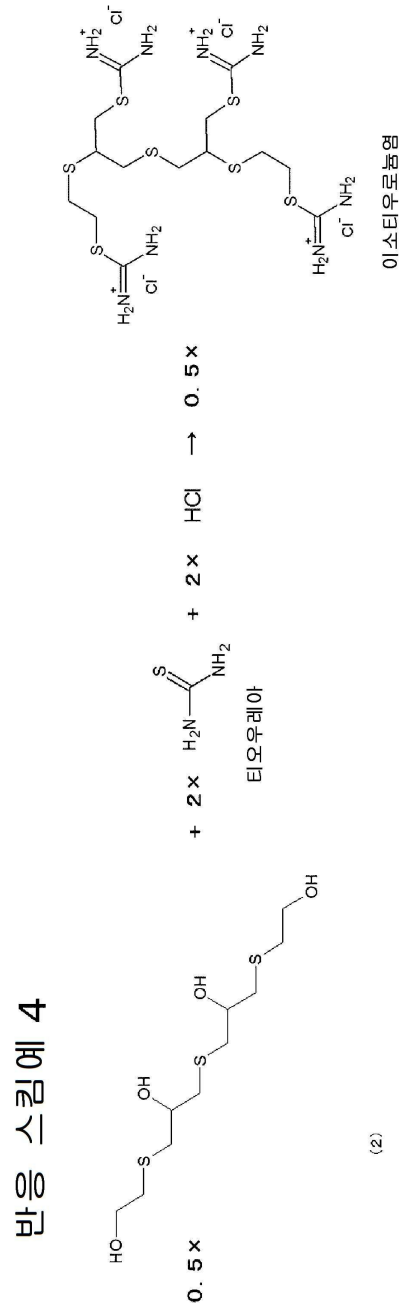
[0067] 공정 2 는, 공정 1 에서 얻어진 폴리올 화합물을 티오우레아와 반응시켜 이소티우로늄염을 얻는 공정이다. 여기서 티오우레아로서 티오시안산암모늄의 함유율이 0.05 질량% 이하인 티오우레아를 사용하는 것이, 앞서 기재한 착물의 형성을 억제하는 것으로 이어지고, 그 결과, 상기 제조 방법에 의해 얻어지는 폴리티올 화합물의 착색을 저감할 수 있는 것으로 본 발명자는 추찰하고 있다. 폴리티올 화합물의 착색을 보다 한층 저감하는 관점에서는, 티오우레아의 티오시안산암모늄의 함유율은 0.04 질량% 이하인 것이 바람직하고, 0.03 질량% 이하인 것이 보다 바람직하다. 또, 티오우레아의 티오시안산암모늄의 함유율은, 예를 들어 0.01 질량% 이상일 수 있지만, 착색 저감의 관점에서는 낮을수록 바람직하기 때문에, 상기의 예시한 하한을 하회해도 된다. 티오우레아의 티오시안산암모늄의 함유율은, HPLC (고속 액체 크로마토그래피) 를 사용하여 측정할 수 있다.

[0068] 티오우레아의 티오시안산암모늄 함유율은, 공지된 각종 정제법에 의해 저감할 수 있다. 티오우레아의 티오시안산암모늄 함유율의 저감 방법으로서 바람직한 정제법으로는, 재결정법을 들 수 있다. 재결정법의 구체적인 양태로는, 티오시안산암모늄에 대한 양용매를 사용하여 티오우레아를 석출 (결정화) 시키는 방법을 들 수 있다. 여기서 티오시안산암모늄에 대한 양용매로는, 물, 메탄올, 에탄올, 아세톤 등을 사용할 수 있다.

[0069] 공정 2 는, 상기과 같이 이소티우로늄염을 얻는 공정이다. 「이소티우로늄염」 이란, 이소티오우레아의 제 4 급 염이다. 공정 1 에서 얻어진 폴리올 화합물과 티오우레아의 반응은, 바람직하게는 산 존재하에서 실시

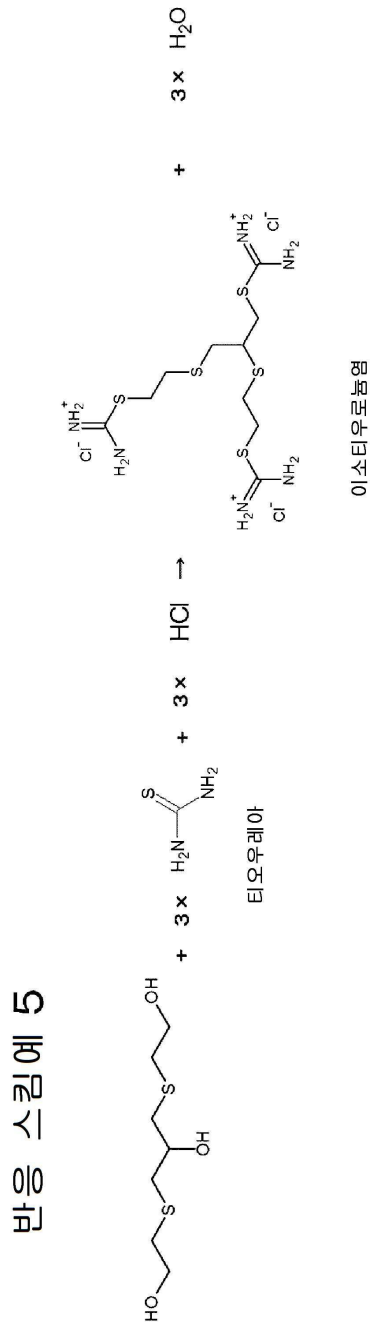
할 수 있다. 산으로서 염산을 사용하는 경우를 예로 들면, 예를 들어, 식 (2) 로 나타내는 폴리올 화합물을 산 존재하에서 티오우레아와 반응시키면, 하기 반응 스킴에 4 에 나타내는 이소티우로늄염을 얻을 수 있다. 또한 반응 스킴에 4 에서는, 폴리티올 화합물 (5) 의 골격을 갖는 이소티우로늄염을 나타내고 있지만, 이 반응에 있어서는, 폴리티올 화합물 (5) 의 골격을 갖는 이소티우로늄염, 폴리티올 화합물 (6) 의 골격을 갖는 이소티우로늄염 및 폴리티올 화합물 (7) 의 골격을 갖는 이소티우로늄염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 이소티우로늄염을 얻을 수 있고, 전위 반응이 일어남으로써, 상기 이소티우로늄염 중의 2 종 또는 3 종이 얻어질 수 있다.

[화학식 14]



또, 예를 들어, 식 (3) 으로 나타내는 폴리올 화합물을 산 존재하에서 티오우레아와 반응시키면, 하기 반응 스킴에 5 에 나타내는, 폴리티올 화합물 (4) 의 골격을 갖는 이소티우로늄염을 얻을 수 있다.

[0073] [화학식 15]



[0074]

[0075] 상기 반응 스킴에 4, 5 에서는, 산으로서 염화수소 (HCl) 를 사용하는 예를 나타냈지만, 공정 3 에서 사용하는 산은 염화수소에 한정되는 것이 아니라, 각종 무기산 및 유기산을 사용할 수 있다. 무기산으로는 염화수소, 황산 등, 유기산으로는 포름산 등을 예시할 수 있다. 산의 첨가 형태는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 산은 수용액으로서 첨가할 수 있다. 수용액에 있어서의 산 농도는, 특별히 한정되는 것이 아니라, 예를 들어 10 ~ 80 질량% 정도로 할 수 있다. 공정 2 에 있어서, 상기 폴리올 화합물 1.0 몰 (2 중 이상의 상기 폴리올 화합물을 포함하는 반응액에 있어서, 그들의 합계량 1.0 몰) 에 대하여, 산은, 예를 들어 2.0 ~ 12.0 몰, 바람직하게는 3.0 ~ 8.0 몰, 티오우레아는, 반응 스킴에 4 에 있어서의 예를 들어 3.0 ~ 6.0 몰, 바람직하게는 4.5 ~ 5.5 몰의 비율로, 반응 스킴에 5 에 있어서의 예를 들어 2.0 ~ 5.0 몰, 바람직하게는 3.5 ~ 4.5 몰 사용할 수 있다. 공정 2 에 있어서의 반응 온도는, 예를 들어 40 ℃ 부터 환류 온도, 바람직하게는 90 ~ 120 ℃ 정도로 할 수 있고, 반응 시간은, 예를 들어 1 ~ 24 시간 정도로 할 수 있다.

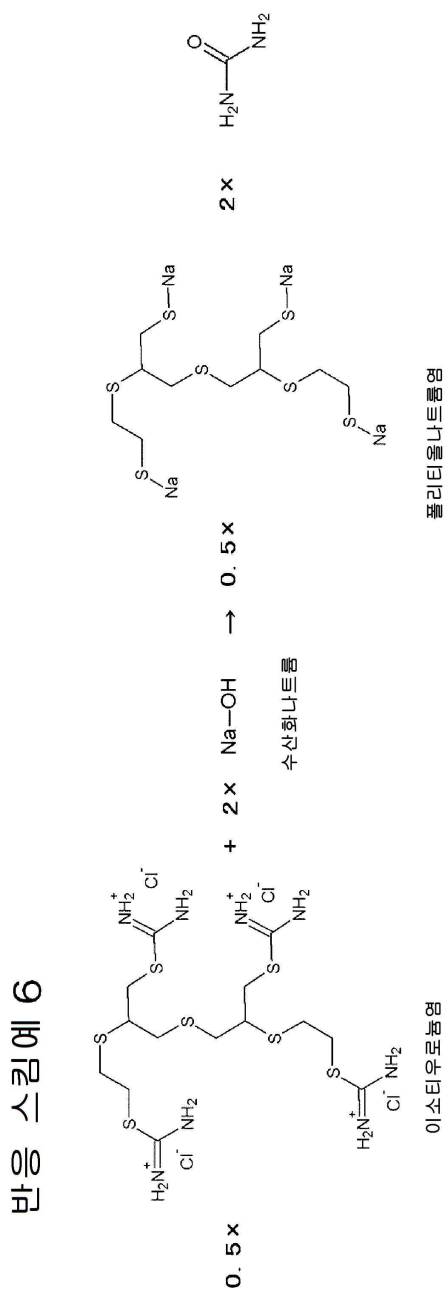
[0076] <공정 3>

[0077] 다음으로, 공정 3 에 대해서 설명한다.

[0078] 공정 3 은, 공정 2 에서 얻어진 이소티우로늄염을 가수 분해함으로써 폴리티올의 염을 얻는 공정이다. 여기서 얻어지는 폴리티올의 염은, 식 (4), 식 (5), 식 (6), 또는 식 (7) 로 나타내는 폴리티올 화합물의 구조에 있어서 1 분자 중에 3 개 또는 4 개 존재하는 티올기 (-SH) 의 1 개 이상의 티올기의 수소 원자가 치환된 구조를 갖는 염이다. 공정 3 에 있어서, 상이한 구조의 2 종 이상의 폴리티올의 염을 얻을 수도 있다. 상기 폴리티올의 염은, 폴리티올의 알칼리 금속염 또는 폴리티올의 암모늄염인 것이 바람직하다. 상기 가수 분해는, 바람직하게는 염기 존재하에서 실시할 수 있으며, 폴리티올의 염의 종류는, 가수 분해에 사용하는 염기의 종류에 의해 조정 가능하다. 일례로서, 상기 폴리티올의 염으로서 알칼리 금속염을 얻는 양태에 대해서, 이하에 설명한다.

[0079] 폴리티올의 알칼리 금속염이란, 공정 2 에서 얻어진 이소티우로늄염이 가수 분해된 결과, 분자 말단에 티올기의 알칼리 금속염 (-SM ; M 은 알칼리 금속 원자를 나타낸다) 이 도입된 구조를 갖는다. 예를 들어, 폴리티올 화합물 (5) 의 골격을 갖는 이소티우로늄염을, 염기로서 수산화나트륨을 사용하여 가수 분해함으로써, 하기 반응 스킴에 6 에 나타내는 폴리티올의 알칼리 금속염 (나트륨염) 을 얻을 수 있다.

[0080] [화학식 16]

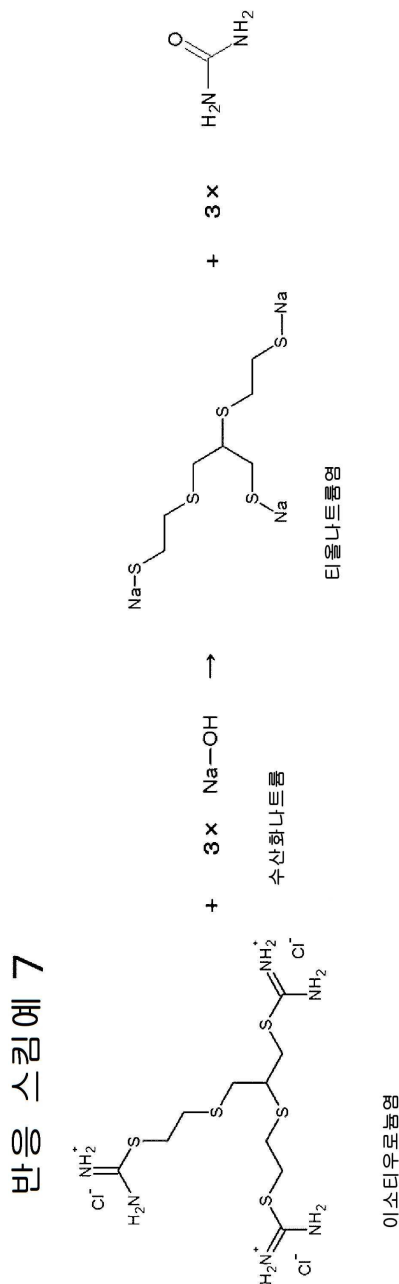


[0081] 또, 폴리티올 화합물 (4) 의 골격을 갖는 이소티우로늄염을, 염기로서 수산화나트륨을 사용하여 가수 분해함으

[0082]

로써, 하기 반응 스킴에 7 에 나타내는 폴리티올의 알칼리 금속염 (나트륨염) 을 얻을 수 있다.

[화학적식 17]



상기 반응 스킴에 6, 7 에서는, 염기로서 수산화나트륨을 사용하는 예를 나타냈지만, 공정 4 에서 사용하는 염기는 수산화나트륨에 한정되는 것이 아니라, 각종 염기를 사용할 수 있다. 염기는, 바람직하게는 무기 염기이다. 무기 염기로는, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 암모니아 등을 예시할 수 있다. 염기의 첨가 형태는 특별히 한정되지 않지만, 염기를 수용액으로서 첨가하는 것이 바람직하다. 수용액으로서 염기를 첨가함으로써, 염기의 존재하, 이 수용액에 포함되어 있는 물에 의해 상기 이소티우로늄염을 가수 분해할 수 있다. 상기 수용액에 있어서의 염기 농도는, 특별히 한정되는 것이 아니라, 예를 들어 10 ~ 60 질량% 정도로 할 수 있다. 공정 2 가 산 존재하에서 실시된 경우, 공정 3 에 있어서 염기를, 공정 2 에서 사용한 산 1.0 몰에 대하여, 예를 들어 1.0 ~ 4.0 몰, 바람직하게는 1.0 ~ 3.0 몰, 보다 바람직하게는 1.2 ~ 2.0 몰의 비율로 사용할 수 있다. 또한 공정 2 의 반응 후의 상기 이소티우로늄염을 포함하는 반응액에는, 유기 용매를 첨가할 수 있다. 또 유기 용매는, 공정 2 의 반응 후의 어느 단계에서도 임의로 첨가할 수 있다. 유기 용매의 첨가량은, 예를 들어, 공정 2 의 반응 후의 반응액의 양에 대하여, 체적 기준으로 0.2 ~ 3.0 배량 정도로 할 수 있다. 유기 용매로는, 예를 들어, 톨루엔, 자일렌, 클로로벤젠, 디클로로벤젠 등을 들 수 있으며, 톨루엔이 바람직하다. 공정 3 에 있어서의 반응 온도는, 예를 들어 10 ~ 80 ℃ 정도로 할 수 있고, 반응 시간

은, 예를 들어 1 ~ 10 시간 정도로 할 수 있다.

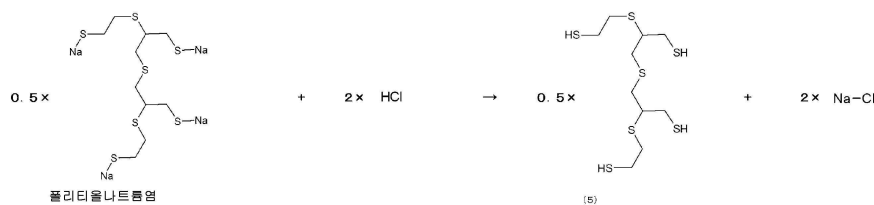
[0086] <공정 4>

[0087] 다음으로, 공정 4 에 대해서 설명한다.

[0088] 공정 4 는, 공정 3 에서 얻어진 폴리티올의 염을 폴리티올로 전환하는 공정이다. 폴리티올로의 전환은, 바람직하게는 산에 의해 실시할 수 있다. 공정 3 에서 얻어진 폴리티올의 염을 폴리티올로 전환함으로써, 식 (4) 로 나타내는 폴리티올 화합물, 식 (5) 로 나타내는 폴리티올 화합물, 식 (6) 으로 나타내는 폴리티올 화합물 및 식 (7) 로 나타내는 폴리티올 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 폴리티올 화합물을 얻을 수 있다. 예를 들어, 반응 스킴에 6 에 나타낸 폴리티올나트륨염을, 산으로서 염화수소 (HCl) 를 사용하여 폴리티올로 전환하여 식 (5) 로 나타내는 폴리티올 화합물을 얻는 반응 스킴에 8 을, 이하에 나타낸다.

[0089] [화학식 18]

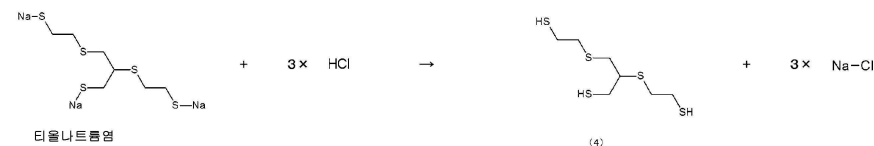
반응 스킴에 8



[0090] 또, 반응 스킴에 6 에 나타낸 폴리티올나트륨염을, 산으로서 염화수소 (HCl) 를 사용하여 폴리티올로 전환하여 식 (4) 로 나타내는 폴리티올 화합물을 얻는 반응 스킴에 9 를, 이하에 나타낸다.

[0092] [화학식 19]

반응 스킴에 9



[0093] 상기 반응 스킴에 8, 9 에서는, 산으로서 염화수소를 사용하는 예를 나타냈지만, 공정 4 에서 사용하는 산은 염화수소에 한정되는 것이 아니라, 각종 무기산 및 유기산을 사용할 수 있다. 공정 4 에서 사용하는 산의 상세한 내용에 대해서는, 공정 2 에 있어서의 산에 대해서 기재한 바와 같다. 공정 4 에 있어서의 산에 의한 폴리티올로의 전환은, 바람직하게는 산을 수용액으로서 사용하여 실시할 수 있으며, 보다 바람직하게는 산 세정에 의해 실시할 수 있다. 산 세정 후에 물 세정을 실시하는 것이 바람직하고, 산 세정을 2 회 또는 그 이상 실시하고, 산 세정의 사이에 물 세정을 실시하는 것이 보다 바람직하다. 공정 4 를 실시하는 환경의 분위기 온도는 특별히 한정되는 것은 아니다. 공정 4 는, 예를 들어 분위기 온도 10 ~ 60 ℃ 바람직하게는 20 ~ 45 ℃ 의 환경하에서 실시할 수 있다. 또, 어느 것의 공정에 있어서 유기 용매를 사용한 경우에는, 공지된 방법으로, 공정 4 후의 반응액으로부터 유기 용매를 증류 제거하는 공정을 실시해도 된다. 그 외, 여과, 증류 등의 후공정을 공지된 방법으로 실시할 수도 있다.

[0095] 상기의 각 공정은, 대기 중에서 실시할 수 있으며, 대기 중 이외의 분위기하, 예를 들어 질소 분위기하에서 실시할 수도 있다.

[0096] 이상 기재한 공정에 의해, 식 (4) 로 나타내는 폴리티올 화합물, 식 (5) 로 나타내는 폴리티올 화합물, 식 (6) 으로 나타내는 폴리티올 화합물 및 식 (7) 로 나타내는 폴리티올 화합물을 1 종, 또는 2 종 이상의 혼합물로서 얻을 수 있다. 또한 폴리티올 화합물의 착색 정도는, 예를 들어, JIS Z8781-4 : 2013 에 규정되어 있는 b* 값에 의해 평가할 수 있다. b* 값은, 값이 작을수록 착색이 적은 것을 나타낸다. 본 발명의 일 양태에 관련된 폴리티올 화합물의 제조 방법에 의하면, 예를 들어 b* 값이 1.4 이하 (예를 들어 0.5 ~ 1.4) 인 폴리티올 화합물을 얻을 수 있다. 공정 4 에 의해 폴리티올 화합물이 2 종 이상의 혼합물로서 얻어진 경우, 공지된 분리 방법에 의해 각 폴리티올 화합물을 분리해도 되고, 혼합물로서 각종 수지의 합성 원료로서 사용해도 된다. 본 발명의 일 양태에 관련된 폴리티올 화합물의 제조 방법에 의해 얻어지는 식 (4), (5), (6), (7) 로

나타내는 폴리티올 화합물은, 모두 1 분자 중에 3 개 또는 4 개의 티올기를 갖는 다관능 폴리티올 화합물이다.

이러한 다관능 폴리티올 화합물이, 폴리이소(티오)시아네이트 화합물과 경화 반응하여 얻어지는 경화물 (폴리티오우레탄계 수지) 은, 고굴절률, 고내열성 등의, 안경 렌즈 등의 광학 부재로서 바람직한 각종 물성을 가질 수 있다.

[0097] [경화성 조성물 및 경화물]

[0098] 본 발명의 일 양태는, 상기 제조 방법에 의해 얻어진 폴리티올 화합물과, 폴리이소(티오)시아네이트 화합물을 포함하는 경화성 조성물에 관한 것이다.

[0099] 또한 본 발명의 일 양태는, 상기 경화성 조성물을 경화한 경화물에 관한 것이다.

[0100] 상기 경화성 조성물 및 경화물에 대해서는, 이하의 경화성 조성물의 제조 방법 및 경화물의 제조 방법에 관한 기재를 참조할 수 있다.

[0101] [경화성 조성물의 제조 방법]

[0102] 본 발명의 일 양태는,

[0103] 상기의 본 발명의 일 양태에 관련된 폴리티올 화합물의 제조 방법에 의해 폴리티올 화합물을 제조하는 것 ; 및,

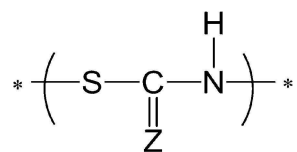
[0104] 제조된 폴리티올 화합물을 폴리이소(티오)시아네이트 화합물과 혼합하여 경화성 조성물을 조제하는 것,

[0105] 을 포함하는 경화성 조성물의 제조 방법,

[0106] 에 관한 것이다. 상기 제조 방법에 의해 얻어지는 경화성 조성물을 경화함으로써, 경화물로서, 안경 렌즈 등의 광학 부재의 재료로서 유용한 폴리티오우레탄계 수지를 얻을 수 있다. 이하에, 상기 경화성 조성물의 제조 방법에 대해서, 더욱 상세하게 설명한다.

[0107] 폴리티올 화합물을 제조하는 공정의 상세한 내용은, 앞서 본 발명의 일 양태에 관련된 폴리티올 화합물의 제조 방법에 대해서 기재한 바와 같다. 이렇게 하여 제조된 폴리티올 화합물을, 폴리이소(티오)시아네이트 화합물과 혼합함으로써, 경화성 조성물을 조제할 수 있다. 본 발명 및 본 명세서에 있어서, 「폴리이소(티오)시아네이트 화합물」 이란, 폴리이소시아네이트 화합물과 폴리이소티오시아네이트 화합물을 포함하는 의미로 사용하는 것으로 한다. 또한, 이소시아네이트는 이소시아나토라고 불리는 경우도 있고, 이소티오시아네이트는 이소티오시아나토라고 불리는 경우도 있다. 또, 「이소(티오)시아네이트기」 란, 이소시아네이트기 (-N=C=O) 와 이소티오시아네이트기 (-N=C=S) 를 포함하는 의미로 사용하는 것으로 한다. 「폴리이소(티오)시아네이트 화합물」 이란, 이소(티오)시아네이트기를 1 분자 중에 2 개 이상 갖는 다관능 화합물이다. 폴리티올 화합물과 폴리이소(티오)시아네이트 화합물을 경화 반응시킴으로써, 폴리티올 화합물이 갖는 티올기와, 폴리이소(티오)시아네이트 화합물이 갖는 이소(티오)시아네이트기가 반응하고, 분자 내에 이하의 결합 :

[0108] [화합식 20]



[0109]

[0110] 을 갖는 반응 생성물을 얻을 수 있다. 상기에 있어서, Z 는 산소 원자 또는 황 원자이다. 티올기가 이소시아네이트기와 반응함으로써 X 가 산소 원자인 상기 결합이 형성되고, 이소티오시아네이트기와 반응함으로써 X 가 황 원자인 상기 결합이 형성된다. 본 발명 및 본 명세서에서는, 상기 결합을 1 분자 중에 복수 포함하는 반응 생성물 (수지) 을, 「폴리티오우레탄계 수지」 라고 기재한다.

[0111] 폴리이소(티오)시아네이트 화합물로는, 지방족 폴리이소(티오)시아네이트 화합물, 지환족 폴리이소(티오)시아네이트 화합물, 방향족 폴리이소(티오)시아네이트 화합물 등의 각종 폴리이소(티오)시아네이트 화합물을 사용할 수 있다. 폴리이소(티오)시아네이트 화합물의 1 분자 중에 포함되는 이소(티오)시아네이트기의 수는, 2 개 이상이고, 바람직하게는 2 ~ 4 개이며, 보다 바람직하게는 2 개 또는 3 개이다. 폴리이소(티오)시아네이트 화합물의 구체예로는, 예를 들어 일본 특허공보 제5319037호 단락 0052 에 폴리이소(티오)시아네이트 화합물로서 예시되어 있는 각종 화합물을 들 수 있다. 바람직한 폴리이소(티오)시아네이트 화합물로는, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 1,5-헵타디이소시아네이트, 이소포론디이소시아네이트, 비스(이소시아나토메틸)시클로헥산,

디시클로헥실메탄디이소시아네이트, 2,5-비스(이소시아나토메틸)-비스클로[2.2.1]헵탄, 2,6-비스(이소시아나토메틸)-비스클로[2.2.1]헵탄, 비스(4-이소시아나토시클로헥실)메탄, 1,3-비스(이소시아나토메틸)시클로헥산, 1,4-비스(이소시아나토메틸)시클로헥산 등의 지방족 폴리이소시아네이트 화합물 ; 비스(이소시아나토메틸)벤젠, m-자일릴렌디이소시아네이트, p-자일릴렌디이소시아네이트, 1,3-디이소시아나토벤젠, 톨릴렌디이소시아네이트, 2,4-디이소시아나토톨루엔, 2,6-디이소시아나토톨루엔, 4,4'-메틸렌비스(페닐이소시아네이트) 등의 방향족 폴리이소시아네이트 화합물을 들 수 있다. 또한, 상기 폴리이소(티오)시아네이트 화합물의 염소 치환체, 브롬 치환체 등의 할로젠 치환체, 알킬 치환체, 알콕시 치환체, 니트로 치환체나 다가 알코올과의 프리폴리머형 변성체, 카르보다이미드 변성체, 우레아 변성체, 뷰렛 변성체, 다이머화 또는 트리머화 반응 생성물 등도 사용할 수 있다. 이들 화합물은 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 혼합하여 사용해도 된다.

[0112] 상기 경화성 조성물은, 상기 폴리티올 화합물을 폴리이소(티오)시아네이트 화합물과 혼합함으로써 조제할 수 있다. 상기 경화성 조성물에 있어서의 폴리티올 화합물과 폴리이소(티오)시아네이트 화합물의 혼합 비율은, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 몰비로서, 폴리티올 화합물에 포함되는 티올기/폴리이소(티오)시아네이트 화합물에 포함되는 이소(티오)시아네이트기 = 0.5 ~ 3.0 의 범위, 바람직하게는 0.6 ~ 2.0, 더욱 바람직하게는 0.8 ~ 1.3 의 범위로 할 수 있다. 혼합 비율을 상기 범위로 하는 것은, 고굴절률, 고내열성 등의 각종 우수한 물성을 갖는 경화물을 제공 가능한 경화성 조성물을 얻는 데 있어서 바람직하다. 또, 일 양태에서는, 상기 경화성 조성물은, 상기 폴리티올 화합물을, 경화성 조성물 전체량 100 질량% 에 대하여, 예를 들어 40 질량% 이상 (예를 들어 40 ~ 70 질량%) 포함할 수 있다.

[0113] 상기 경화성 조성물의 조제 시에, 상기 폴리티올 화합물 및 폴리이소(티오)시아네이트 화합물 이외의 1 종 이상의 다른 성분을 혼합해도 된다. 그러한 다른 성분의 구체예로는, 예를 들어, 폴리티올 화합물과 폴리이소(티오)시아네이트 화합물의 경화 반응의 반응 촉매 등을 예시할 수 있다. 혼합해도 되는 다른 성분에는, 예를 들어 일본 특허공보 제5319037호 단락 0055, 0057, 0058 ~ 0064 를 참조할 수 있다. 또, 일반적으로 폴리티오우레탄계 수지 등의 각종 수지의 첨가제로서 시판되고 있는 첨가제의 1 종 이상을 사용할 수도 있다. 상기 경화성 조성물의 조제는, 이상 설명한 각종 성분을 동시에, 또는 임의의 순서로 순차, 혼합하여 실시할 수 있다. 조제 방법은 특별히 한정되는 것이 아니라, 경화성 조성물의 조제 방법으로서 공지된 방법을, 어떤 제한없이 채용할 수 있다.

[0114] [경화물의 제조 방법]

[0115] 본 발명의 일 양태는,

[0116] 상기의 본 발명의 일 양태에 관련된 경화성 조성물의 제조 방법에 의해 경화성 조성물을 제조하는 것 ; 및

[0117] 제조된 경화성 조성물을 경화하여 경화물을 얻는 것,

[0118] 을 포함하는 경화물의 제조 방법,

[0119] 에 관한 것이다. 이하에, 상기 경화물의 제조 방법에 대해서, 더욱 상세하게 설명한다.

[0120] 상기 경화성 조성물을 제조하는 공정의 상세한 내용은, 앞서 본 발명의 일 양태에 관련된 경화성 조성물의 제조 방법에 대해서 기재한 바와 같다. 이렇게 하여 제조된 경화성 조성물을 경화함으로써, 경화물로서, 안경 렌즈 등의 광학 부재의 재료로서 유용한 폴리티오우레탄계 수지를 얻을 수 있다. 본 발명자의 검토에 의하면, 상기의 본 발명의 일 양태에 관련된 폴리티올 화합물의 제조 방법에 의해 얻어진 폴리티올 화합물을 합성 원료로서 사용함으로써, 착색이 저감된 폴리티오우레탄계 수지가 얻어지는 것도 분명해졌다. 수지의 착색 정도는, 예를 들어 JISK 7373 : 2006 에 규정되어 있는 YI 값에 의해 평가할 수 있다. YI 값은, 값이 작을수록 착색이 적은 것을 나타낸다. 본 발명의 일 양태에 관련된 폴리티올 화합물의 제조 방법에 의해 얻어진 폴리티올 화합물을 합성 원료로서 사용함으로써, 예를 들어 YI 값이 1.80 이하 (예를 들어 0.50 ~ 1.80) 인 폴리티오우레탄계 수지 (경화물) 를 얻을 수 있다.

[0121] 상기 폴리티올 화합물과 폴리이소(티오)시아네이트 화합물의 경화 반응은, 경화성 조성물을 경화 가능한 각종 경화 처리에 의해 실시할 수 있다. 예를 들어, 렌즈 형상을 갖는 경화물 (「플라스틱 렌즈」 라고도 불린다.) 을 제조하기 위해서는, 주형 (注型) 중합이 바람직하다. 주형 중합에서는, 소정의 간격을 갖고 대향하는 2 개의 몰드와, 상기 간격을 폐색함으로써 형성된 캐비티를 갖는 성형형의 캐비티에 경화성 조성물을 주입하고, 이 캐비티 내에서 경화성 조성물의 중합 (경화 반응) 을 실시하여 경화물을 얻을 수 있다. 주형 중합에 사용 가능한 성형형의 상세한 내용에 대해서는, 예를 들어 일본 공개특허공보 2009-262480호 단락 0012 ~ 0014 및 동 (同) 공보의 도 1 을 참조할 수 있다. 또한 상기 공보에서는, 2 개의 몰드의 간격을, 봉지 (封

止) 부재로서 개스킷에 의해 폐색한 성형형이 개시되어 있지만, 봉지 부재로는 테이프를 사용할 수도 있다.

[0122] 일 양태에서는, 주형 중합은, 다음과 같이 실시할 수 있다. 경화성 조성물을, 성형형 측면에 형성한 주입구로부터 성형형 캐비티에 주입한다. 주입 후, 경화성 조성물을, 바람직하게는 가열에 의해 중합 (경화 반응) 시킴으로써, 경화성 조성물이 경화하고, 캐비티의 내부 형상이 전사된 경화물을 얻을 수 있다. 중합 조건은, 특별히 한정되는 것이 아니라, 경화성 조성물의 조성 등에 따라 적절히 설정할 수 있다. 일례로서, 경화성 조성물을 캐비티에 주입한 성형형을, 가열 온도 20 ~ 150 °C 에서 1 ~ 72 시간 정도 가열할 수 있지만, 이 조건에 한정되는 것은 아니다. 또한 본 발명 및 본 명세서에 있어서, 주형 중합에 관한 가열 온도 등의 온도란, 성형형이 배치되는 분위기 온도를 말한다. 또, 가열 중에, 임의의 승온 속도로 승온할 수 있고, 임의의 강온 속도로 강온 (냉각) 할 수 있다. 중합 (경화 반응) 종료 후, 캐비티 내부의 경화물을 성형형으로부터 이형한다. 주형 중합에 있어서 통상적으로 실시되고 있는 바와 같이, 캐비티를 형성하고 있는 상하 몰드와 개스킷 또는 테이프를 임의의 순서로 떼어냄으로써, 경화물을 성형형으로부터 이형할 수 있다. 성형형으로부터 이형된 경화물은, 바람직하게는, 안경 렌즈의 렌즈 기재로서 사용할 수 있다. 또한 안경 렌즈의 렌즈 기재로서 사용되는 경화물은, 통상적으로, 이형 후에, 어닐링, 둥글리는 공정 등의 연삭 공정, 연마 공정, 내충격성을 향상시키기 위한 프라이머 코트층, 표면 경도를 올리기 위한 하드 코트층 등의 코트층 형성 공정 등의 후공정에 제공할 수 있다. 또한, 반사 방지층, 발수층 등의 각종 기능성 층을, 렌즈 기재 상에 형성할 수 있다. 이들 공정에 대해서는, 모두 공지 기술을 어떠한 제한없이 적용할 수 있다. 이렇게 하여, 렌즈 기재가 상기 경화물인 안경 렌즈를 얻을 수 있다. 또한, 이 안경 렌즈를 프레임에 장착함으로써, 안경을 얻을 수 있다.

[0123] 실시예

[0124] 다음으로, 본 발명을 실시예에 의해 더욱 상세하게 설명하는데, 본 발명은 실시예에 나타내는 양태에 한정되는 것은 아니다. 이하에 기재된 조작 및 평가는, 특기하지 않는 한, 대기 중 실온하 (20 ~ 25 °C 정도) 에서 실시하였다. 또, 이하에 기재된 %, 부는, 특기하지 않는 한 질량 기준이다.

[0125] 실시예, 비교예에 있어서의 각종 물성의 평가는, 이하의 방법에 의해 실시하였다.

[0126] (1) 티오우레아의 티오시안산암모늄 함유율

[0127] 실시예, 비교예에 있어서 공정 2 에 제공하기 위해서 사용하는 티오우레아 중의 티오시안산암모늄을 HPLC (고속 액체 크로마토그래피) 에 의해 정량하고, 정량 결과로부터 티오우레아의 티오시안산암모늄 함유율을 구하였다. HPLC 에 의한 측정 조건은, 이하와 같이 하였다.

[0128] 측정 장치 : 주식회사 시마즈 제작소 제조 Prominence HPLC 시스템

[0129] 칼럼 : Shodex Asahipak NH2P-50G 4A

[0130] 길이 : 250 mm

[0131] 내경 : 4.6 mm

[0132] 막두께 : 5 μm

[0133] 이동상 : 인산나트륨 완충액

[0134] 유량 : 1.0 ml/min.

[0135] 칼럼 온도 : 40 °C

[0136] 검출기 : 자외 가시 분광 검출기 (210 nm)

[0137] 티오우레아는, 상기의 HPLC 에 의한 정량 후, 1 시간 이내에 공정 2 에 제공하였다. HPLC 에 의한 정량으로부터 공정 2 에 제공할 때까지의 사이에 티오시안산암모늄의 함유율은 변화하지 않거나 변화한다고 해도 변화량은 HPLC 에 의한 검출 한계 이하이다.

[0138] (2) 폴리티올 화합물의 착색 평가 (b* 값)

[0139] 실시예, 비교예에서 얻어진 폴리티올 화합물의 b* 값을, 주식회사 히타치 제작소 제조 분광 광도계 U-3500 을 사용하여 광로 길이 10 mm 로 측정하였다.

[0140] (3) 경화물 (폴리티오우레탄계 수지) 의 착색 평가 (YI 값)

- [0141] 실시예, 비교예에서 얻어진 경화물 (0.00D, 중심 두께 1.8 mm) 의 YI 값을, 주식회사 무라카미 색채 기술 연구소 제조 분광 투과율 측정기 DOT-3 을 사용하여 측정하였다.
- [0142] 이하의 실시예, 비교예에 있어서 목적으로 하는 폴리티올 화합물이 얻어진 것은, GPC (겔 침투 크로마토그래피), HPLC (고속 액체 크로마토그래피) 및 MS (질량 분석) 에 의해 확인하였다.
- [0143] [티오우레아의 전처리 (티오시안산암모늄 저장 처리)]
- [0144] 상기 (1) 의 방법에 의해 시판되는 티오우레아의 티오시안산암모늄 함유율을 구한 결과, 0.50 질량% 였다.
- [0145] 이 시판되는 티오우레아를 재결정화법에 의해 정제하여 티오시안산암모늄 함유율이 상이한 티오우레아를 얻었다. 실시예 1 에서는, 상기의 시판되는 티오우레아 500 g 을 순수 2000 g 에 용해한 후에 재결정화법에 의해 석출시킨 석출물을 감압 건조시켜 얻어진 티오우레아를 사용하였다. 상기 감압 건조 후에 얻어진 석출물 (티오우레아) 량은 392 g 이고, 티오시안산암모늄 함유율은 0.01 질량% 였다. 다른 실시예 및 비교예에 대해서는, 상기의 재결정화법에서의 처리 조건을 적절히 변경함으로써, 티오시안산암모늄 함유율이 상이한 티오우레아를 조제하여 공정 2 에 사용하였다.
- [0146] [실시예 1]
- [0147] <폴리티올 화합물의 합성>
- [0148] (식 (1) 로 나타내는 할로겐화물의 합성)
- [0149] 2-메르캅토에탄올 78.1 g (1.0 몰) 과 트리에틸아민 2.0 g 의 혼합액에 에피클로로히드린 92.5 g (1.0 몰) 을, 내온 35 ~ 40 ℃ 로 유지하면서 1 시간 걸쳐 적하하고, 내온 40 ℃ 에서 1 시간 숙성을 실시하였다. 이에 따라 식 (1) 중의 X 가 염소 원자인 할로겐화물을 얻을 수 있다. 또한 본 실시예 그리고 다른 실시예 및 비교예에 있어서의 숙성은, 반응액을 교반하여 실시하였다.
- [0150] (공정 1)
- [0151] 상기의 숙성 후의 반응액에, 황화나트륨 9수화물 125.0 g (0.5 몰) 을 순수 100 g 에 용해한 수용액을, 내온 40 ~ 45 ℃ 로 유지하면서 1 시간 걸쳐 적하하고, 또한 내온 45 ℃ 에서 1 시간 숙성을 실시하였다.
- [0152] (공정 2, 공정 3)
- [0153] 상기 공정 1 후의 반응액에 36 % 염산 303.8 g (3.0 몰) 과 티오우레아 (티오시안산암모늄 함유량 : 0.01 질량%) 190.3 g (2.5 몰) 을 첨가하여 내온 110 ℃ 에서 9 시간 가열 교반하였다 (공정 2). 반응액을 실온까지 냉각 후, 톨루엔 400 ml 를 첨가하고, 30 % 수산화나트륨 수용액 600.4 g (4.5 몰) 을 서서히 첨가하여 내온 60 ℃ 에서 4 시간 가수 분해를 실시하였다 (공정 3).
- [0154] (공정 4)
- [0155] 상기 공정 3 후의 반응액을 정치하여 수층과 유기층으로 분리한 후, 유기층을 취출하고, 이 유기층을 36 % 염산 100 ml, 물 100 ml 로 2 회, 순차 세정하였다. 세정 후의 유기층 중의 톨루엔을, 로터리 이베퍼레이터로 증류 제거하고, 목적으로 하는 폴리티올 화합물을 얻었다.
- [0156] 상기의 실시예 1 에서는, 반응 스킴에 1, 2, 4, 6, 8 에 나타내고 있는 바와 같이 각종 반응을 진행시킬 수 있다. 또한 반응 스킴에 4 에는 식 (5) 로 나타내는 폴리티올 화합물의 골격을 갖는 이소티우로늄염이 나타나 있고, 반응 스킴에 6 에서는 동 골격을 갖는 폴리티올의 알칼리 금속염이 나타나 있고, 반응 스킴에 8 에서는 식 (5) 로 나타내는 폴리티올 화합물이 나타나 있지만, 공정 2 에 있어서, 앞서 기재한 바와 같이 전위 반응이 일어남으로써, 식 (5) 로 나타내는 폴리티올 화합물의 골격을 갖는 이소티우로늄염, 식 (6) 으로 나타내는 폴리티올 화합물의 골격을 갖는 이소티우로늄염, 및 식 (7) 로 나타내는 폴리티올 화합물의 골격을 갖는 이소티우로늄염의 혼합물을 얻을 수 있고, 그 결과, 공정 4 에 있어서, 식 (5) 로 나타내는 폴리티올 화합물, 식 (6) 으로 나타내는 폴리티올 화합물 및 식 (7) 로 나타내는 폴리티올 화합물의 혼합물을 얻을 수 있다.
- [0157] <플라스틱 렌즈의 제조>
- [0158] 자일릴렌디이소시아네이트 50.6 부, 경화 촉매로서 디메틸주석디클로라이드 0.01 부, 이형제로서 산성 인산에스테르 (조호쿠 화학 공업 주식회사 제조 JP-506H) 0.20 부, 자외선 흡수제 (시프로 화성 주식회사 제조 시소브 701) 0.50 부를 혼합, 용해시켰다. 또한, 상기에서 얻어진 폴리티올 화합물 49.4 부를 첨가 혼합하고, 혼합

액으로 하였다. 이 혼합액을 200 Pa 로 1 시간 탈포를 실시한 후, 공경 (孔徑) 5.0 μm 의 PTFE (폴리테트라플루오로에틸렌) 필터로 여과를 실시하였다. 여과 후의 혼합액 (경화성 조성물) 을, 직경 75 mm, -4.00D 또는 0.00D 의 유리 몰드와 테이프로 이루어지는 렌즈용 성형형에 주입하였다. 이 성형형을 전기로에 투입하고, 15 $^{\circ}\text{C}$ 에서 120 $^{\circ}\text{C}$ 까지 20 시간 걸쳐 서서히 승온하고, 2 시간 유지하여 중합 (경화 반응) 시켰다. 중합 종료 후, 전기로로부터 성형형을 취출하고, 이형하여 경화물 (플라스틱 렌즈) 을 얻었다. 얻어진 플라스틱 렌즈를 또한 노 (爐) 내 온도 120 $^{\circ}\text{C}$ 의 어닐로에 있어서 3 시간 어닐을 실시하였다.

[0159] [실시에 2, 3, 비교예 1, 2]

[0160] 공정 2 에 있어서 하기 표 1 에 나타내는 티오시안산암모늄 함유율의 티오우레아를 사용한 점 이외에, 실시예 1 과 동일하게 폴리티올 화합물의 합성 및 경화물의 제조를 실시하였다.

[0161] [표 1]

	티오우레아의 티오시안산암모늄 함유율(%)	폴리티올 화합물 b* 값	플라스틱 렌즈 YI값
실시예 1	0.01	1.0	1.67
실시예 2	0.02	1.2	1.73
실시예 3	0.05	1.3	1.77
비교예 1	0.06	1.6	2.08
비교예 2	0.10	2.1	2.69
비교예 4	0.10	2.0	2.62

[0162]

[0163] [실시에 4]

[0164] <폴리티올 화합물의 합성>

[0165] (식 (1) 로 나타내는 할로겐화물의 합성)

[0166] 2-메르캅토에탄올 78.1 g (1.0 몰) 과 트리부틸아민 2.0 g 의 혼합액에, 에피클로로하이드린 46.3 g (0.5 몰) 을, 내온을 35 ~ 40 $^{\circ}\text{C}$ 로 유지하면서 1 시간 걸쳐 적하하고, 내온 40 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1 시간 숙성을 실시하였다.

[0167] (공정 1)

[0168] 상기의 숙성 후의 반응액에, 45 % 수산화나트륨 수용액 44.4 g (0.5 몰) 을, 내온을 40 ~ 45 $^{\circ}\text{C}$ 로 유지하면서 1 시간 걸쳐 적하하고, 내온을 80 $^{\circ}\text{C}$ 로 승온 후, 1 시간 숙성을 실시하였다.

[0169] (공정 2, 3)

[0170] 상기 공정 1 후의 반응액에 36 % 염산 303.8 g (3.0 몰) 과 티오우레아 (티오시안산암모늄 함유량 : 0.01 질량 %) 114.2 g (1.5 몰) 을 첨가하여 내온 110 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2 시간 가열 교반하였다 (공정 2). 반응액을 실온까지 냉각 후, 톨루엔 200 ml 를 첨가하고, 45 % 수산화나트륨 수용액 266.7 g (3.0 몰) 을 서서히 첨가하여 반응액을 60 $^{\circ}\text{C}$ 에서 4 시간 가수 분해를 실시하였다 (공정 3).

[0171] (공정 4)

[0172] 상기 공정 3 후의 반응액을 정치하여 수층과 유기층으로 분리한 후, 유기층을 취출하고, 이 유기층을 36 % 염산 100 ml, 물 100 ml 로 2 회, 순차 세정하였다. 세정 후의 유기층 중의 톨루엔을, 로터리 이배퍼레이터로 증류 제거하고, 목적으로 하는 폴리티올 화합물을 얻었다.

[0173] 상기의 실시예 4 에서는, 반응 스킴에 1, 3, 5, 7, 9 에 나타내고 있는 바와 같이 각종 반응을 진행시킬 수 있다.

[0174] <플라스틱 렌즈의 제조>

[0175] 자일릴렌디이소시아네이트 52.0 부, 경화 촉매로서 디메틸주석디라우레이트 0.05 부, 이형제로서 산성 인산에스테르 (조호쿠 화학 공업 주식회사 제조 JP-506H) 0.20 부, 자외선 흡수제 (시프로 화성 주식회사 제조 시소브 701) 0.50 부를 혼합, 용해시켰다. 또한, 상기에서 얻어진 폴리티올 화합물 48.0 부를 첨가 혼합하고, 혼합액으로 하였다. 이 혼합액을 200 Pa 로 1 시간 탈포를 실시한 후, 구멍 직경 5.0 μm 의 PTFE (폴리테트라플루오로에틸렌) 필터로 여과를 실시하였다. 여과 후의 혼합액 (경화성 조성물) 을, 직경 75 mm, -4.00D 또는

0.00D 의 유리 몰드와 테이프로 이루어지는 렌즈용 성형형에 주입하였다. 이 성형형을 전기로에 투입하고, 30 ℃ 에서 120 ℃ 까지 20 시간 걸쳐 서서히 승온하고, 2 시간 유지하여 중합 (경화 반응) 시켰다. 중합 종료 후, 전기로로부터 성형형을 취출하고, 이형하여 경화물 (플라스틱 렌즈) 을 얻었다. 얻어진 플라스틱 렌즈를 또한 노 내 온도 120 ℃ 의 어닐로에 있어서 3 시간 어닐을 실시하였다.

[실시에 5, 6, 비교예 3, 4]

공정 2 에 있어서 하기 표 2 에 나타내는 티오시안산암모늄 함유율의 티오우레아를 사용한 점 이외에, 실시예 4 와 동일하게 폴리티올 화합물의 합성 및 경화물의 제조를 실시하였다.

[표 2]

	티오우레아의 티오시안산암모늄 함유율(%)	폴리티올 화합물 b* 값	플라스틱 렌즈 YI값
실시예 4	0.01	0.5	1.62
실시예 5	0.02	0.6	1.65
실시예 6	0.05	0.8	1.68
비교예 3	0.06	1.5	1.87
비교예 4	0.10	2.0	2.62

표 1 및 표 2 에 나타내는 결과로부터, 상기 공정 2 에 있어서 티오시안산암모늄의 함유율이 0.05 질량% 이하인 티오우레아를 사용함으로써 착색이 저감된 폴리티올 화합물을 얻을 수 있는 것, 나아가서는, 이러한 폴리티올 화합물을 사용함으로써 착색이 저감된 플라스틱 렌즈를 얻을 수 있는 것을 확인할 수 있다.

마지막으로, 전술한 각 양태를 총괄한다.

일 양태에 의하면, 식 (1) 로 나타내는 할로겐화물을 알칼리 금속 황화물 및 알칼리 금속 수산화물로 이루어지는 군에서 선택되는 알칼리 금속 화합물과 반응시켜, 식 (2) 로 나타내는 폴리올 화합물 및 식 (3) 으로 나타내는 폴리올 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 폴리올 화합물을 얻는 것, 상기 폴리올 화합물을 티오우레아와 반응시켜 이소티우로늄염을 얻는 것, 상기 이소티우로늄염을 가수 분해함으로써 폴리티올의 염을 얻는 것, 그리고 상기 폴리티올의 염을 폴리티올로 전환함으로써 식 (4) 로 나타내는 폴리티올 화합물, 식 (5) 로 나타내는 폴리티올 화합물, 식 (6) 으로 나타내는 폴리티올 화합물 및 식 (7) 로 나타내는 폴리티올 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 폴리티올 화합물을 얻는 것을 포함하고, 상기 티오우레아의 티오시안산암모늄의 함유율이 0.05 질량% 이하인 폴리티올 화합물의 제조 방법이 제공된다.

상기의 폴리티올 화합물의 제조 방법에 의하면, 착색이 저감된 폴리티올 화합물을 제공할 수 있다.

일 양태에서는, 상기 알칼리 금속 화합물은, 황화나트륨 및 수산화나트륨으로 이루어지는 군에서 선택되는 알칼리 금속 화합물일 수 있다.

일 양태에서는, 상기 폴리티올의 염은, 폴리티올의 알칼리 금속염 및 폴리티올의 암모늄염으로 이루어지는 군에서 선택되는 염일 수 있다.

다른 일 양태에 의하면, 상기 제조 방법에 의해 폴리티올 화합물을 제조하는 것, 및 제조된 폴리티올 화합물을 폴리에소(티오)시아네이트 화합물과 혼합하여 경화성 조성물을 조제하는 것, 을 포함하는 경화성 조성물의 제조 방법도 제공된다.

상기 경화성 조성물의 제조 방법에 의하면, 착색이 저감된 경화물을 제공하는 것이 가능한 경화성 조성물을 얻을 수 있다.

다른 일 양태에 의하면, 상기 제조 방법에 의해 경화성 조성물을 제조하는 것, 및 제조된 경화성 조성물을 경화하여 경화물을 얻는 것, 을 포함하는 경화물의 제조 방법도 제공된다.

상기 경화물의 제조 방법에 의하면, 착색이 저감된 경화물을 제공할 수 있다.

일 양태에서는, 상기의 제조된 경화성 조성물을 경화하여 경화물을 얻는 것은, 상기 경화성 조성물을 주형 중합에 제공함으로써 실시할 수 있다.

일 양태에서는, 상기 경화물은 안경 렌즈 기재일 수 있다.

- [0192] 이번에 개시된 실시형태는 모든 점에서 예시이고 제한적인 것은 아니라고 생각되어야 할 것이다. 본 발명의 범위는 상기한 설명이 아니라 특허 청구의 범위에 의해 나타내어지고, 특허 청구의 범위와 균등한 의미 및 범위 내에서의 모든 변경이 포함되는 것이 의도된다.
- [0193] 본 발명의 일 양태는, 안경 렌즈 등의 각종 광학 부재의 제조 분야에 있어서 유용하다.