



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년11월16일

(11) 등록번호 10-1569435

(24) 등록일자 2015년11월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08G 75/08 (2006.01) *C08G 18/38* (2006.01)
G02B 1/04 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-7025767

(22) 출원일자(국제) 2013년02월26일

심사청구일자 2015년03월18일

(85) 번역문제출일자 2014년09월15일

(65) 공개번호 10-2014-0138727

(43) 공개일자 2014년12월04일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2013/054935

(87) 국제공개번호 WO 2013/140959

국제공개일자 2013년09월26일

(30) 우선권주장

JP-P-2012-061765 2012년03월19일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

WO2011007749 A1*

KR1020080007562 A*

JP2004043526 A

JP2008101190 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

미쓰비시 가스 케미칼 컴파니, 인코포레이티드
일본 도쿄 100-8324 찌요다구 마루노우찌 2-조메
5-2

(72) 발명자

타케무라, 코우헤이

일본, 오사카 5510022, 오사카-시, 다이쇼-구, 후
나마치 1-쵸메, 3-27, 미쓰비시 가스 케미칼 컴파
니 인코포레이티드 나니와공장내

오카다, 히로유키

일본, 오사카 5510022, 오사카-시, 다이쇼-구, 후
나마치 1-쵸메, 3-27, 미쓰비시 가스 케미칼 컴파
니 인코포레이티드 나니와공장내

호리코시, 히로시

일본, 도쿄 125-8601, 카츠시카-구, 니이주쿠 6-
쵸메, 1-1, 미쓰비시 가스 케미칼 컴파니 인코포
레이티드 도쿄연구소내

(74) 대리인

특허법인씨엔에스

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 박범용

(54) 발명의 명칭 광학재료의 제조방법

(57) 요약

본 발명은, 소정의 (a)화합물, (b)화합물, (c)화합물, (d)화합물, 및 (e)화합물을 포함하는 광학재료의 제조방법으로서, 렌즈의 박리흔적이 남는 불량의 발생을 억제하는 조합방법을 제공한다. 하기 제1 공정에서 제5 공정을 거침으로써, 박리흔적이 남는 불량을 억제하였다. 제1 공정: (a)화합물에 (b)화합물을 용해시켜 제1액을 얻는 공정. 제2 공정: (e)화합물을 제1 공정에서 얻어진 제1액에 첨가하고, 혼합시켜 (d)화합물을 포함하지 않는 제2액을 얻는 공정. 제3 공정: (c)화합물을 제2 공정에서 얻어진 제2액에 첨가하고, 반응혼합물을 얻는 공정. 제4 공정: (d)화합물을 제3 공정에서 얻어진 상기 반응혼합물에 첨가하고, 혼합시켜 광학재료용 수지조성물을 얻는 공정. 제5 공정: 제4 공정에서 얻어진 광학재료용 수지조성물을 주형하고, 중합시켜 광학재료를 얻는 공정.

명세서

청구범위

청구항 1

하기 (a)화합물, (b)화합물, (c)화합물, (d)화합물, 및 (e)화합물을 원료로 하는 광학재료의 제조방법으로서, 하기 제1 공정에서 제5 공정을 거치는 것을 특징으로 하는 광학재료의 제조방법.

제1 공정 (a)화합물에 (b)화합물을 용해시켜 제1액을 얻는 공정.

제2 공정 (e)화합물을 제1 공정에서 얻어진 제1액에 첨가하고, 혼합시켜 (d)화합물을 포함하지 않는 제2액을 얻는 공정.

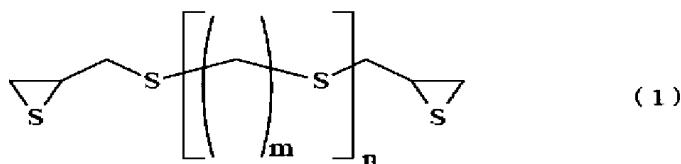
제3 공정 (c)화합물을 제2 공정에서 얻어진 제2액에 첨가하고, (c)화합물의 10~70%를 (e)화합물과 반응시킨 반응혼합물을 얻는 공정.

제4 공정 (d)화합물을 제3 공정에서 얻어진 상기 반응혼합물에 첨가하고, 혼합시켜 광학재료용 수지조성물을 얻는 공정.

제5 공정 제4 공정에서 얻어진 광학재료용 수지조성물을 주형하고, 중합시켜 광학재료를 얻는 공정.

(a)화합물: 하기 (1)식으로 표시되는 구조를 가지는 화합물

[화학식 1]



(식 중, m은 0~4의 정수, n은 0~2의 정수를 나타낸다.),

(b)화합물: 황,

(c)화합물: m-자일릴렌디이소시아네이트, p-자일릴렌디이소시아네이트, m-테트라메틸자일릴렌디이소시아네이트, p-테트라메틸자일릴렌디이소시아네이트, 1,3-비스(이소시아네이트메틸)시클로헥산, 1,4-비스(이소시아네이트메틸)시클로헥산, 비스(이소시아네이트메틸)노보넨, 및 2,5-디이소시아네이트메틸-1,4-디티안 중에서 선택되는 적어도 1종 이상의 화합물,

(d)화합물: 비스(2-메르캅토에틸)설파이드, 2,5-비스(2-메르캅토에틸)-1,4-디티안, 1,3-비스(메르캅토메틸)벤젠, 1,4-비스(메르캅토메틸)벤젠, 1,2-비스(2-메르캅토에틸티오)-3-메르캅토프로판, 4, 8-디메르캅토메틸-1, 11-디메르캅토-3, 6, 9-트리티아운데칸, 4, 7-디메르캅토메틸-1, 11-디메르캅토-3, 6, 9-트리티아운데칸, 5, 7-디메르캅토메틸-1, 11-디메르캅토-3, 6, 9-트리티아운데칸, 및 1, 1, 3, 3-테트라카스(메르캅토메틸티오)프로판 중에서 선택되는 적어도 1종 이상의 화합물,

(e)화합물: 펜타에리스리톨테트라카스메르캅토프로피오네이트, 펜타에리스리톨테트라카스티오글리콜레이트, 트리메티롤프로판트리스(2-메르캅토아세테이트), 및 트리메티롤프로판트리스(3-메르캅토프로피오네이트) 중에서 선택되는 적어도 1종 이상의 화합물.

청구항 2

제1항에 있어서,

(a)화합물, (b)화합물, (c)화합물, (d)화합물 및 (e)화합물의 총량을 100중량%로 했을 때, (a)화합물이 60~95중량%, (b)화합물이 0.1~5중량%, (c)화합물이 1~15중량%, (d)화합물이 1~15중량%, (e)화합물 1~15중량%이며, 또한 (c)화합물의 NCO기에 대한 (d)화합물 및 (e)화합물 중의 합계의 SH기의 비율, 즉 [(d)화합물 및 (e)화합물

중의 합계의 SH기수/(c)화합물의 NCO기수] (SH기]/NCO기])는, 1.0~2.5인 광학재료의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

증합촉매로서 오늄염을 (a)~(e) 전량에 대하여 0.0001증량%~10증량% 제2 공정에서 첨가하는 광학재료의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

제3 공정에 있어서, 반응온도를 0°C에서 30°C, 반응시간을 0.5시간에서 12시간으로 하는 것을 특징으로 하는 광학재료의 제조방법.

청구항 5

하기 (a)화합물, (b)화합물, (c)화합물, (d)화합물, 및 (e)화합물을 원료로 하는 광학재료용 수지조성물의 제조방법으로서, 하기 제1 공정에서 제4 공정을 거치는 것을 특징으로 하는 광학재료용 수지조성물의 제조방법.

제1 공정 (a)화합물에 (b)화합물을 용해시켜 제1액을 얻는 공정.

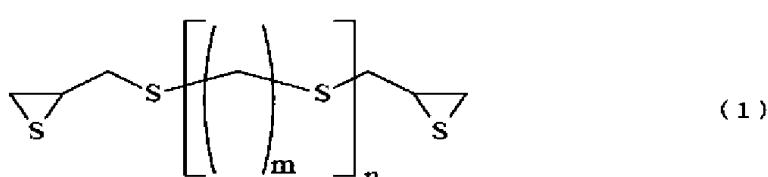
제2 공정 (e)화합물을 제1 공정에서 얻어진 제1액에 첨가하고, 혼합시켜 (d)화합물을 포함하지 않는 제2액을 얻는 공정.

제3 공정 (c)화합물을 제2 공정에서 얻어진 제2액에 첨가하고, (c)화합물의 10~70%를 (e)화합물과 반응시킨 반응혼합물을 얻는 공정.

제4 공정 (d)화합물을 제3 공정에서 얻어진 상기 반응혼합물에 첨가하고, 혼합시켜 광학재료용 수지조성물을 얻는 공정.

(a)화합물: 하기 (1)식으로 표시되는 구조를 가지는 화합물

[화학식 2]



(식 중, m은 0~4의 정수, n은 0~2의 정수를 나타낸다.),

(b)화합물: 황,

(c)화합물: m-자일릴렌디이소시아네이트, p-자일릴렌디이소시아네이트, m-테트라메틸자일릴렌디이소시아네이트, p-테트라메틸자일릴렌디이소시아네이트, 1,3-비스(이소시아네이트메틸)시클로헥산, 1,4-비스(이소시아네이트메틸)시클로헥산, 비스(이소시아네이트메틸)노보넨, 및 2,5-디이소시아네이트메틸-1,4-디티안 중에서 선택되는 적어도 1종 이상의 화합물,

(d)화합물: 비스(2-메르캅토에틸)설파이드, 2,5-비스(2-메르캅토에틸)-1,4-디티안, 1,3-비스(메르캅토메틸)벤젠, 1,4-비스(메르캅토메틸)벤젠, 1,2-비스(2-메르캅토에틸티오)-3-메르캅토프로판, 4, 8-디메르캅토메틸-1, 11-디메르캅토-3, 6, 9-트리티아운데칸, 4, 7-디메르캅토메틸-1, 11-디메르캅토-3, 6, 9-트리티아운데칸, 5, 7-디메르캅토메틸-1, 11-디메르캅토-3, 6, 9-트리티아운데칸, 및 1, 1, 3, 3-테트라카스(메르캅토메틸티오)프로판 중에서 선택되는 적어도 1종 이상의 화합물,

(e)화합물: 웬타에리스리톨테트라키스메르캅토프로피오네이트, 웬타에리스리톨테트라키스티오글리콜레이트, 트리메티톨프로판트리스(2-메르캅토아세테이트), 및 트리메티톨프로판트리스(3-메르캅토프로피오네이트) 중에서 선택되는 적어도 1종 이상의 화합물.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 플라스틱 렌즈, 프리즘, 광섬유, 정보기록기반, 필터 등의 광학재료, 그 중에서도 플라스틱 렌즈에 호적하게 사용되는 광학재료의 제조방법 등에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 플라스틱 렌즈는 경량이면서 인성이 풍부하고, 염색도 용이하다. 플라스틱 렌즈에 특별히 요구되는 성능은, 저비중, 고투명성 및 저황색도, 광학성능으로서 고굴절율과 고아베수, 고내열성, 고강도 등이다. 고굴절율은 렌즈의 박육화를 가능하게 하고, 고아베수는 렌즈의 색수차를 저감한다.

[0003] 최근, 고굴절율과 고아베수를 목적으로 하여, 황원자를 가지는 유기화합물이 다수 보고되어 있다. 그 중에서도 황원자를 가지는 폴리에피설파이드 화합물은 굴절율과 아베수의 밸런스가 좋은 것이 알려져 있다. 이 때문에, 폴리에피설파이드 화합물에, 굴절율을 유지하기 위하여 황을 도입시키고, 내충격성을 향상시키기 위하여 티오우레탄을 도입시킨 광학재료가 보고되어 있다(특허문현 1).

[0004] 그러나, 폴리에피설파이드 화합물에, 황 및 티오우레탄을 도입시킨 광학재료에 있어서는, 그 제조시에 발포나 발열과 같은 문제가 있다. 이 때문에, 이들 문제를 억제하기 위하여, 에피설파이드 화합물과 황원자의 예비중합물과, 이소시아네이트기를 가지는 화합물과 메르캅토기를 가지는 화합물의 예비중합물을 반응시켜 광학재료를 제조하는 방법이 보고되어 있다(특허문현 2).

선행기술문현

특허문현

[0005] (특허문현 0001) 일본특허공개 2002-122701호 공보

(특허문현 0002) 일본특허공개 2004-339329호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 그러나, 상기 광학재료, 특히 안경용 플라스틱 렌즈의 제조에 있어서는, 박리흔적이 남는 불량에 의해 수율이 저하되는 경우가 있어, 그 개선이 필요했다. 박리흔적이 남는 불량이란, 중합 경화 후에 형틀(型)로부터의 박리흔적이 렌즈에 남는 불량이며, 이것이 발생하면 렌즈로서 사용할 수 없게 된다. 특히 도수가 높은 마이너스 렌즈에 있어서 박리흔적이 남는 불량이 현저히 보여, 개선이 요구되었다.

[0007] 즉, 본 발명의 과제는, 고굴절율을 가지는 광학재료를 제조할 때, 박리흔적이 남는 불량에 의한 수율의 저하를 개선할 수 있는 광학재료의 제조방법, 박리흔적의 발생을 억제한 광학재료 및 광학렌즈 등을 제공하는 것이다.

특히 도수가 높은 마이너스 렌즈에 있어서, 박리흔적이 남는 불량의 억제를 가능하게 하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명자들은, 이러한 상황을 감안하여, 예의 연구를 거듭한 결과, 하기 (a)화합물, (b)화합물, (c)화합물, (d)화합물, 및 (e)화합물을 원료로 하는 광학재료의 제조방법으로서, 하기 제1 공정에서 제5 공정을 거치는 것을 특징으로 하는 광학재료의 제조방법에 의해 본 과제를 해결하고, 본 발명에 이르렀다.

[0009] 제1 공정 (a)화합물에 (b)화합물을 용해시켜 제1액을 얻는 공정.

[0010] 제2 공정 (e)화합물을 제1 공정에서 얻어진 제1액에 첨가하고, 혼합시켜 (d)화합물을 포함하지 않는 제2액을 얻는 공정.

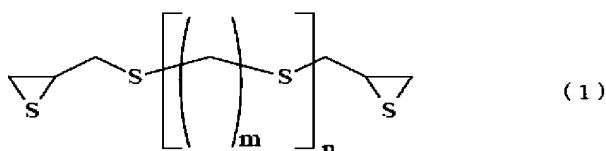
[0011] 제3 공정 (c)화합물을 제2 공정에서 얻어진 제2액에 첨가하고, 반응혼합물을 얻는 공정.

[0012] 제4 공정 (d)화합물을 제3 공정에서 얻어진 상기 반응혼합물에 첨가하고, 혼합시켜, 광학재료용 수지조성물을 얻는 공정.

[0013] 제5 공정 제4 공정에서 얻어진 광학재료용 수지조성물을 주형하고, 중합시켜 광학재료를 얻는 공정.

[0014] (a)화합물: 하기 (1)식으로 표시되는 구조를 가지는 화합물,

[0015] [화학식 1]



[0016]

[0017] (식 중, m은 0~4의 정수, n은 0~2의 정수를 나타낸다.)

[0018] (b)화합물: 황,

[0019] (c)화합물: m-자일릴렌디이소시아네이트, p-자일릴렌디이소시아네이트, m-테트라메틸자일릴렌디이소시아네이트, p-테트라메틸자일릴렌디이소시아네이트, 1,3-비스(이소시아네이트메틸)시클로헥산, 1,4-비스(이소시아네이트메틸)시클로헥산, 비스(이소시아네이트메틸)노보넨, 및 2,5-디이소시아네이트메틸-1,4-디티안 중에서 선택되는 적어도 1종 이상의 화합물,

[0020] (d)화합물: 비스(2-메르캅토에틸)설파이드, 2,5-비스(2-메르캅토에틸)-1,4-디티안, 1,3-비스(메르캅토메틸)벤젠, 1,4-비스(메르캅토메틸)벤젠, 1,2-비스(2-메르캅토에틸티오)-3-메르캅토프로판, 4,8-디메르캅토메틸-1, 11-디메르캅토-3,6,9-트리티아운데칸, 4,7-디메르캅토메틸-1, 11-디메르캅토-3,6,9-트리티아운데칸, 5,7-디메르캅토메틸-1, 11-디메르캅토-3,6,9-트리티아운데칸, 및 1,1,3,3-테트라키스(메르캅토메틸티오)프로판 중에서 선택되는 적어도 1종 이상의 화합물,

[0021] (e)화합물: 펜타에리스리톨테트라키스메르캅토프로파이오네이트, 펜타에리스리톨테트라키스티오플리콜레이트, 트리메티롤프로판트리스(2-메르캅토아세테이트), 및 트리메티롤프로판트리스(3-메르캅토프로파이오네이트) 중에서 선택되는 적어도 1종 이상의 화합물.

발명의 효과

[0022] 상술의 조성물을 중합경화하여 얻어지는 광학재료는, 종래기술의 화합물을 원료로 하는 한 곤란했던 충분히 높은 굴절율과 양호한 아베수의 벨런스를 가진다. 나아가, 본 발명에 따르면, 박리 불량에 의한 수율의 저하를 개선할 수 있는 광학재료의 제조방법, 박리가 억제된 광학재료 및 광학렌즈 등을 제공하는 것이 가능하게 되었다. 특히 도수가 높은 마이너스 렌즈에 있어서, 박리흔적이 남는 불량의 억제가 가능하게 되었다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 본 발명은, 이하와 같다.

[0024] 1. 상술의 (a)화합물, (b)화합물, (c)화합물, (d)화합물, 및 (e)화합물을 원료로 하는 광학재료의 제조방법으로서, 하기 제1 공정에서 제5 공정을 거치는 것을 특징으로 하는 광학재료의 제조방법이다.

[0025] 제1 공정 (a)화합물을 (b)화합물을 용해시켜 제1액을 얻는 공정.

[0026] 제2 공정 (e)화합물을 제1 공정에서 얻어진 제1액에 첨가하고, 혼합시켜 (d)화합물을 포함하지 않는 제2액을 얻는 공정.

[0027] 제3 공정 (c)화합물을 제2 공정에서 얻어진 제2액에 첨가하고, 반응혼합물을 얻는 공정.

[0028] 제4 공정 (d)화합물을 제3 공정에서 얻어진 상기 반응혼합물에 첨가하고, 혼합시켜 광학재료용 수지조성물을 얻는 공정.

[0029] 제5 공정 제4 공정에서 얻어진 광학재료용 수지조성물을 주형하고, 중합시켜 광학재료를 얻는 공정.

[0030] 2. (a)화합물, (b)화합물, (c)화합물, (d)화합물 및 (e)화합물의 총량을 100중량%로 했을 때, (a)화합물이 60~95중량%, (b)화합물이 0.1~5중량%, (c)화합물이 1~15중량%, (d)화합물이 1~15중량%, (e)화합물 1~15중량%이며, 또한 (c)화합물의 NCO기에 대한 (d)화합물 및 (e)화합물 중의 합계의 SH기의 비율, 즉 [(d)화합물 및 (e)화합물 중의 합계의 SH기수/(c)화합물의 NCO기수](SH기/NCO기)는, 1.0~2.5인 상기 1에 기재된 광학재료의 제조방법이다.

[0031] 3. 중합촉매로서 오듐염을 (a)~(e) 전량에 대하여 0.0001중량%~10중량% 제2 공정에서 첨가하는 상기 1에 기재된 광학재료의 제조방법이다.

[0032] 4. 제3 공정에 있어서, 반응온도를 0℃에서 30℃, 반응시간을 0.5시간에서 12시간으로 하는 것을 특징으로 하는 상기 1에 기재된 광학재료의 제조방법이다.

[0033] 5. 상기 1~4 중 어느 하나에 기재된 제조방법으로 얻어지는 광학재료이다.

[0034] 6. 상기 5에 기재된 광학재료로 이루어지는 광학렌즈이다.

[0035] 7. 상기 (a)화합물, (b)화합물, (c)화합물, (d)화합물, 및 (e)화합물을 원료로 하는 광학재료용 수지조성물의 제조방법으로서, 하기 제1 공정에서 제4 공정을 거치는 것을 특징으로 하는 광학재료용 수지조성물의 제조방법.

[0036] 제1 공정 (a)화합물에 (b)화합물을 용해시켜 제1액을 얻는 공정.

[0037] 제2 공정 (e)화합물을 제1 공정에서 얻어진 제1액에 첨가하고, 혼합시켜 (d)화합물을 포함하지 않는 제2액을 얻는 공정.

[0038] 제3 공정 (c)화합물을 제2 공정에서 얻어진 제2액에 첨가하고, (c)화합물의 10~70%를 (e)화합물과 반응시킨 반응혼합물을 얻는 공정.

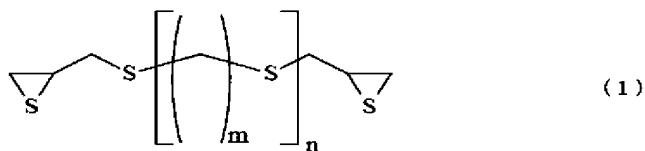
[0039] 제4 공정 (d)화합물을 제3 공정에서 얻어진 상기 반응혼합물에 첨가하고, 혼합시켜, 광학재료용 수지조성물을 얻는 공정.

[0040] 이하, 본 발명에 이용하는 원료, 즉 (a)화합물, (b)화합물, (c)화합물, (d)화합물, 및 (e)화합물에 대하여 상세하게 설명한다.

[0041] (a)화합물

[0042] 본 발명에서 사용하는 (a)화합물은, 하기 (1)식으로 표시되는 구조를 가지는 화합물이다. (a)화합물의 첨가량은, (a)~(e)화합물의 합계를 100중량%로 한 경우, 통상은 60~95중량%이며, 바람직하게는 70~90중량%, 특히 바람직하게는 75~85중량%이다. (a)화합물의 첨가량이 60중량%를 하회하면 내열성이 저하되는 경우가 있으며, 95중량%를 넘으면 강도가 저하되는 경우가 있다.

[0043] [화학식 2]



[0044] (식 중, m은 0~4, 바람직하게는 0~2의 정수, n은 0~2, 바람직하게는 0~1의 정수를 나타낸다.)

[0045] (a)화합물의 구체예로는, 비스(β -에피티오프로필)설파이드, 비스(β -에피티오프로필)디설파이드, 비스(β -에피티오프로필티오)메탄, 1,2-비스(β -에피티오프로필티오)에탄, 1,3-비스(β -에피티오프로필티오)프로판, 1,4-비스(β -에피티오프로필티오)부탄 등의 에피설파이드류를 들 수 있다. (a)화합물은 단독으로도, 2종류 이상을 혼합하여 이용해도 상관없다.[0046] 그 중에서도 바람직한 화합물은, 비스(β -에피티오프로필)설파이드, 비스(β -에피티오프로필)디설파이드이며, 가장 바람직한 화합물은, 비스(β -에피티오프로필)설파이드이다.

[0047] (b)화합물

[0048] 본 발명에서 사용하는 (b)화합물인 황의 첨가량은, (a)~(e)화합물의 합계를 100중량%로 한 경우, 통상은 0.1~5중량%이며, 바람직하게는, 0.3~1중량%, 특히 바람직하게는 0.45~0.55중량%이다.

[0049] 본 발명에서 이용하는 황의 형상은 어떠한 형상이어도 상관없다. 구체적으로는, 황은, 미분황, 콜로이드황, 침강황, 결정황, 승화황 등이지만, 바람직하게는, 입자가 미세한 미분황이다. 본 발명에서 사용하는 황은, 단독으로도, 2종류 이상을 혼합하여 이용해도 상관없다.

[0050] 본 발명에 이용하는 황의 제법은 어떠한 제법이어도 상관없다. 황의 제법은, 천연 유황광으로부터의 승화정제법, 지하에 매장하는 황의 용융법에 의한 채굴, 석유나 천연가스의 탈황공정 등으로부터 얻어지는 황화수소 등을 원료로 하는 회수법 등이 있지만, 어느 제법이어도 상관없다.

[0051] 본 발명에 이용하는 황의 입경은 10메쉬보다 작은 것, 즉 황이 10메쉬보다 미세한 미분인 것이 바람직하다. 황의 입경이 10메쉬보다 큰 경우, 황이 완전히 용해되기 어렵다. 이 때문에, 제1 공정에서 바람직하지 않은 반응 등이 일어나, 문제가 발생하는 경우가 있다. 황의 입경은, 30메쉬보다 작은 것이 보다 바람직하고, 60메쉬보다 작은 것이 가장 바람직하다.

[0052] 본 발명에 이용하는 황의 순도는 바람직하게는, 98% 이상이며, 보다 바람직하게는, 99.0% 이상이며, 더욱 바람직하게는 99.5% 이상이며, 가장 바람직하게는 99.9% 이상이다. 황의 순도가 98% 이상이면, 98% 미만인 경우에 비해 얻어지는 광학재료의 색조가 보다 개선된다.

[0053] (c)화합물

[0054] 본 발명에서 사용하는 (c)화합물의 첨가량은, (a)~(e)화합물의 합계를 100중량%로 한 경우, 통상은 1~15중량%이며, 바람직하게는 2~12중량%, 특히 바람직하게는 5~10중량%이다. (c)화합물의 첨가량이 1중량%를 하회하면 강도가 저하되는 경우가 있으며, 15중량%를 넘으면 색조가 저하되는 경우가 있다. 본 발명에서 사용하는 (c)화합물은 단독으로도, 2종류 이상을 혼합하여 이용해도 상관없다. 이들 중에서 바람직한 구체예는, m-자일릴렌디이소시아네이트, p-자일릴렌디이소시아네이트, m-테트라메틸자일릴렌디이소시아네이트, p-테트라메틸자일릴렌디이소시아네이트, 1,3-비스(이소시아네이트메틸)시클로헥산, 1,4-비스(이소시아네이트메틸)시클로헥산, 비스(이소시아네이트메틸)노보넨, 및 2,5-디이소시아네이트메틸-1,4-디티안이며, 보다 바람직하게는, m-자일릴렌디이소시아네이트, p-자일릴렌디이소시아네이트이며, 가장 바람직한 화합물은, m-자일릴렌디이소시아네이트이다.

[0055] (d)화합물

[0056] 본 발명에서 사용하는 (d)화합물의 첨가량은, (a)~(e)화합물의 합계를 100중량%로 한 경우, 통상은 1~15중량%이

며, 바람직하게는 2~12중량%, 특히 바람직하게는 5~10중량%이다. (d)화합물의 첨가량이 1중량%를 하회하면 내산화성이 저하되는 경우가 있고, 15중량%를 넘으면 내열성이 저하되는 경우가 있다. 본 발명에서 사용하는 (d)화합물은 단독으로도, 2종류 이상을 혼합하여 이용해도 상관없다. 이들 중에서 바람직한 구체예는, 비스(2-메르캅토에틸)설파이드, 2,5-비스(2-메르캅토에틸)-1,4-디티안, 1,3-비스(메르캅토메틸)벤젠, 1,4-비스(메르캅토메틸)벤젠, 1,2-비스(2-메르캅토에틸티오)-3-메르캅토프로판, 4,8-디메르캅토메틸-1,11-디메르캅토-3,6,9-트리티아운데칸, 4,7-디메르캅토메틸-1,11-디메르캅토-3,6,9-트리티아운데칸, 5,7-디메르캅토메틸-1,11-디메르캅토-3,6,9-트리티아운데칸, 및 1,1,3,3-테트라카스(메르캅토메틸티오)프로판이며, 보다 바람직하게는, 비스(2-메르캅토에틸)설파이드, 1,3-비스(메르캅토메틸)벤젠이며, 가장 바람직한 화합물은, 비스(2-메르캅토에틸)설파이드이다.

[0058] (e)화합물

본 발명에서 사용하는 (e)화합물의 첨가량은, (a)~(e)화합물의 합계를 100중량%로 한 경우, 통상은 1~15중량%이며, 바람직하게는 2~12중량%, 특히 바람직하게는 5~10중량%이다. (e)화합물의 첨가량이 1중량%를 하회하면 내열성이 저하되는 경우가 있으며, 15중량%를 넘으면 굴절율이 저하되는 경우가 있다. 본 발명에서 사용하는 (e)화합물은 단독으로도, 2종류 이상을 혼합하여 이용해도 상관없다. 이들 중에서 바람직한 구체예는, 펜타에리스리톨테트라카스메르캅토프로파오네이트, 펜타에리스리톨테트라카스티오클리콜레이트, 트리메티톨프로판트리스(2-메르캅토아세테이트), 및 트리메티톨프로판트리스(3-메르캅토프로파오네이트)이며, 가장 바람직한 화합물은, 펜타에리스리톨테트라카스메르캅토프로파오네이트이다.

[0060] (c)~(e)화합물의 비율

나아가, (c)화합물의 NCO기애 대한 (d)화합물 및 (e)화합물 중의 합계의 SH기의 비율, 즉 [(d)화합물 및 (e)화합물 중의 합계의 SH기수/(c)화합물의 NCO기수](SH기/NCO기)는, 바람직하게는 1.0~2.5이며, 보다 바람직하게는 1.25~2.25이며, 더욱 바람직하게는 1.5~2.0이다. 상기 비율이 1.0을 하회하면 경화물이 황색으로 치색되는 경우가 있으며, 2.5를 상회하면 내열성이 저하되는 경우가 있다.

(e)화합물 중의 SH기애 대한 (d)화합물 중의 SH기의 비율, 즉 (d)화합물 중의 SH기수/(e)화합물 중의 SH기수는, 1.0~2.0, 바람직하게는, 1.25~1.75, 보다 바람직하게는 1.4~1.7의 범위이다. 상기 비율이 2.0을 상회하면, 내열성이 저하되는 경우가 있다. 한편, 상기 비율이 1.0 이하를 하회하면, 얻어진 광학재료가 황변하는 경우가 있다.

[0063] 중합촉매

본 발명의 제조방법에 따르면, 광학재료를 얻음에 있어서, (a)화합물, (b)화합물, (c)화합물, (d)화합물 및 (e)화합물에 중합촉매를 첨가하는 것이 바람직하다. 또는 광학재료용 수지조성물이 중합촉매를 함유하는 것이 바람직하다. 중합촉매로는 오듐염, 특히 제4급 암모늄염, 제4급 포스포늄염, 제3급 설포늄염, 제2급 요오드늄염이 바람직하고, 그 중에서도 광학재료용 수지조성물과의 상용성이 양호한 제4급 암모늄염 및 제4급 포스포늄염이 보다 바람직하고, 제4급 포스포늄염이 더욱 바람직하다. 보다 바람직한 중합촉매의 구체예로는, 테트라-n-부틸암모늄브로마이드, 트리에틸벤질암모늄클로라이드, 세틸디메틸벤질암모늄클로라이드, 1-n-도데실페리디늄클로라이드 등의 제4급 암모늄염, 테트라-n-부틸포스포늄브로마이드, 테트라페닐포스포늄브로마이드 등의 제4급 포스포늄염을 들 수 있다. 이들 중에서, 더욱 바람직한 중합촉매는, 트리에틸벤질암모늄클로라이드, 테트라-n-부틸포스포늄브로마이드이며, 가장 바람직한 중합촉매는, 테트라-n-부틸포스포늄브로마이드이다.

중합촉매의 첨가량은, 조성물의 성분, 혼합비 및 중합경화방법에 따라 변화하기 때문에 일괄적으로는 정할 수 없지만, 통상은 (a)화합물, (b)화합물, (c)화합물, (d)화합물, (e)화합물의 합계 100중량%에 대하여, 통상은 0.0001중량%~10중량%, 바람직하게는 0.001중량%~5중량%, 보다 바람직하게는 0.01중량%~1중량%, 가장 바람직하게는 0.01중량%~0.5중량%이다. 중합촉매의 첨가량이 10중량%보다 많으면 급속하게 중합하고 치색이 발생하는 경우가 있다. 또한, 중합촉매의 첨가량이 0.0001중량%보다 적으면 광학재료용 수지조성물이 충분히 경화하지 않아 내열성이 불량이 되는 경우가 있다.

촉매의 첨가는, 용해가능하면 어느 공정이어도 상관없지만, 바람직하게는 제2 공정에서 첨가하는 것이 바람직하

다. 제2 공정에서 첨가함으로써 용해되기 쉬워지고, 또한 (c)화합물과 (e)화합물의 반응이 촉진되어 양호한 렌즈가 얻어진다.

[0067] 첨가제

또한, 본 발명의 제조방법으로 광학재료를 제조할 때, (a)화합물, (b)화합물, (c)화합물, (d)화합물 및 (e)화합물에 공지의 산화방지제, 자외선흡수제, 황변방지제, 블루잉제, 안료 등의 첨가제를 첨가하고, 얻어지는 광학재료의 실용성을 보다 향상시키는 것은 물론 가능하다.

산화방지제의 바람직한 예로는 폐놀 유도체를 들 수 있다. 그 중에서도 바람직한 화합물은 다가페놀류, 할로겐치환페놀이며, 보다 바람직한 화합물은 카테콜, 피로갈롤, 알킬치환카테콜이며, 가장 바람직한 화합물은 카테콜이다.

자외선흡수제의 바람직한 예로는 벤조트리아졸계 화합물이며, 특히 바람직한 화합물은, 2-(2-하이드록시-5-메틸페닐)-2H-벤조트리아졸, 5-클로로-2-(3, 5-디-tert-부틸-2-하이드록시페닐)-2H-벤조트리아졸, 2-(2-하이드록시-4-옥틸페닐)-2H-벤조트리아졸이다.

이들 산화방지제 및 자외선흡수제의 첨가량은, 통상, (a)~(e)화합물의 합계 100중량%에 대하여 각각 0.01~5중량%이다.

또한, 본 발명의 제조방법에 있어서, 중합후에 렌즈가 형틀에 밀착되는 경우는, 주지의 외부 및/또는 내부 이형제를 사용 또는 첨가하여, 얻어지는 경화물의 형틀로부터의 이형성을 향상시키는 것도 가능하다. 이형제로는, 불소계 비이온 계면활성제, 실리콘계 비이온 계면활성제, 인산에스테르, Stephan사제의 산성인산에스테르, 옥시알킬렌형 산성인산에스테르, 산성인산에스테르의 알칼리금속염, 옥시알킬렌형 산성인산에스테르의 알칼리금속염, 고급 지방산의 금속염, 고급 지방족의 에스테르, 파라핀, 왁스, 고급 지방족 아미드, 고급 지방족 알코올, 폴리실록산류, 지방족 아민에틸렌옥사이드 부가물 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로도, 2종류 이상을 혼합하여 이용해도 된다. 이형제의 첨가량은 통상, (a)~(e)화합물 100중량%에 대하여, 0.01~0.1중량%이다.

광학재료용 수지조성물을 중합경화시킬 때에, 가용수명(pot life)의 연장이나 중합발열의 분산화 등을 목적으로 하여, 필요에 따라 (a)화합물, (b)화합물, (c)화합물, (d)화합물 및 (e)화합물에 중합조정제를 첨가할 수 있다. 중합조정제는, 장기 주기율표에서의 제13~16족의 할로겐화물을 들 수 있다. 이들 중 바람직한 것은, 규소, 게르마늄, 주석, 안티몬의 할로겐화물이며, 보다 바람직한 것은 알킬기를 가지는 게르마늄, 주석, 안티몬의 염화물이다. 더욱 바람직한 화합물은, 디부틸주석디클로라이드, 부틸주석트리클로라이드, 디옥틸주석디클로라이드, 옥틸주석트리클로라이드, 디부틸디클로로게르마늄, 부틸트리클로로게르마늄, 디페닐디클로로게르마늄, 페닐트리클로로게르마늄, 트리페닐안티몬디클로라이드이며, 가장 바람직한 화합물은, 디부틸주석디클로라이드이다. 중합조정제는 단독으로도 2종류 이상을 혼합하여 사용해도 상관없다.

중합조정제의 첨가량은, (a)~(e)화합물의 총계 100중량%에 대하여, 0.0001~5.0중량%이며, 바람직하게는 0.0005~3.0중량%이며, 보다 바람직하게는 0.001~2.0중량%이다. 중합조정제의 첨가량이 0.0001중량%보다도 적은 경우, 얻어지는 광학재료에 있어서 충분한 가용수명을 확보할 수 없고, 중합조정제의 첨가량이 5.0중량%보다 많은 경우는, 광학재료용 수지조성물이 충분히 경화되지 않아, 얻어지는 광학재료의 내열성이 저하되는 경우가 있다.

[0075] 이어서, 상기 제1 공정~제5 공정에 대하여 상세하게 설명한다.

[0076] (제1 공정)

[0077] 제1 공정은, (a)화합물에 (b)화합물을 용해시켜 제1액을 얻는 공정이다. 이 공정에 있어서, 용해조건은 통상, 이하와 같다. 즉, 용해온도가 10~60°C이고, 용해시간이 0.1~12시간, 보다 바람직하게는 용해온도가 15~50°C이고 용해시간이 0.1~6시간, 특히 바람직하게는 용해온도가 20~40°C이고 용해시간이 0.1~2시간이다. 용해온도를

10°C보다 낮게 하면, 용해시간이 길어지고, 60°C보다 높게 하면, 광학재료의 내열성이 저하된다고 하는 문제가 생긴다. 제1 공정은, 대기, 질소 또는 산소 등의 기체의 존재하, 상압 혹은, 가감압에 의한 밀폐하의 임의의 분위기 하에서 행해도 된다. 또한, (b)화합물을 외에, 산화방지제, 자외선흡수제 등과 같은 고체성분을 동시에 용해해도 상관없다.

[0078] (제2 공정)

제2 공정은, (e)화합물을 제1 공정에서 얻어진 제1액에 첨가하고, 혼합시켜 (d)화합물을 포함하지 않는 제2액을 얻는 공정이다. 여기서, (e)화합물과 제1 공정에서 얻어진 제1액은, 균일하게 혼합시키는 것이 바람직하다.

균일하게 혼합시키는 조건, 즉 온도 및 시간은, 바람직하게는 이하와 같다. 즉 온도가 10~20°C이고 시간이 0.1~1시간이다. 혼합시키는 조건 중의 온도가 10°C보다 낮은 경우, 제2액의 점도가 높아진다. 혼합시키는 온도가 20°C보다 높은 경우, 반응액인 제1액의 불필요한 중합이 진행되는 경우가 있다.

제2 공정의 (e)화합물을 혼합할 때, (e)화합물 중에 중합촉매 및 중합조정제를 동시에 용해하는 것은 바람직한 방법이다. 제2 공정에서 첨가함으로써 용해하기 쉬워지고, 또한 제3 공정에서 혼합하는 (c)화합물과, (e)화합물과의 반응이 촉진되어 양호한 렌즈가 얻어진다. 혼합은, 대기, 질소 또는 산소 등의 기체의 존재하, 상압 혹은, 가감압에 의한 밀폐하의 임의의 분위기 하에서 행해도 된다.

또한, 이 공정에서 (d)화합물을 첨가하면, 다음의 제3 공정에서 (d)화합물과 (e)화합물의 반응이 촉진되고, 도수가 높은 마이너스렌즈 등에서 박리흔적이 남는 불량이 발생하기 쉬워진다.

[0083] (제3 공정)

제3 공정은, (c)화합물을, 제2 공정에서 얻어진 제2액에 첨가하고, 얻어진 혼합물을 반응시켜 반응혼합물을 얻는 공정이다. 바람직하게는 감압하에서, 구체적으로는 압력이, 0.01kPa~3.33kPa, 보다 바람직하게는 0.10kPa~0.27kPa인 환경하에서, 혼합물을, 예를 들어 진공펌프를 이용하여 탈기 처리함으로써 실현할 수 있다.

본 발명에서의 제조방법은, 제3 공정에 있어서 (c)화합물과 (e)화합물을, 광학재료용 수지조성물의 주형전에 일부 반응시킨다. (c)화합물과 (e)화합물을 일부 반응시켜 얻어지는 광학재료용 수지조성물을 주형하고 중합시킨 경우, 경화하여 얻어지는 광학재료에 있어서는 박리흔적이 남는 불량이 생기기 어려워져, 광학재료의 수율이 보다 향상된다.

구체적으로는, 제3 공정에 있어서, (c)화합물의 10~70%를 (e)화합물과 반응시킨다. (c)화합물의 10~70%를 (e)화합물과 반응시켜 얻어지는 광학재료용 수지조성물을 주형하고 중합시킨 경우, 경화하여 얻어지는 광학재료에 있어서는, 맥리나 백탁이 특히 생기기 어려워져, 광학재료의 수율이 특히 향상된다. (c)화합물과 (e)화합물과의 바람직한 반응율은 20~60%이며, 특히 바람직하게는 30~50%이다.

제3 공정의 (c)화합물의 반응율은, 광학재료용 수지조성물을 액체 크로마토그래피(GPC 모드, RID 검출기)로 분석하고, 산출한다. 여기서, 반응율이 0%이면 (c)화합물은 반응하지 않은 것이 되고, (c)화합물이 0%보다 크면 (c)화합물은 반응하는 것이 된다.

(c)화합물의 반응이 10% 이상 70% 이하인 것을 확인후, 제4 공정에 있어서, (d)화합물을 첨가한다. (c)화합물의 소비율, 즉 반응율이 10% 이상인 경우, 반응율이 10% 미만인 경우에 비해 박리흔적이 남는 불량이 보다 개선된다. 반응율이 70% 이하이면, 반응율이 70%보다 많은 경우에 비해 박리흔적이 남는 불량이 보다 개선된다.

제3 공정의 (c)화합물과 (e)화합물을 반응시키는 조건, 즉 반응온도 및 반응시간은 이하와 같다. 즉 반응온도는 통상, 0~30°C이고 반응시간은 0.5~12시간, 보다 바람직하게는, 반응온도가 5~25°C이고 반응시간이 1~6시간, 특히 바람직하게는, 반응온도가 10~20°C이고 반응시간이 2~4시간이다. 반응조건 중의 반응온도가 0°C보다 낮은 경우, 공정시간이 길어지고, 반응온도가 30°C보다 높은 경우는, (c)화합물과 (e)화합물의 반응억제가 어려워지는 경우가 있다.

본 발명의 광학재료용 수지조성물의 제조방법에 있어서, 미리 탈기 처리를 행하는 것이 바람직하다. 바람직하게는 제3 공정에서 행한다. 처리조건, 즉 혼합물을 밀폐상태로 수용하는 용기내의 공간의 압력은, 바람직하게는 0.01kPa~3.33kPa이며, 보다 바람직하게는 0.05kPa~1.33kPa이며, 특히 바람직하게는 0.10kPa~0.27kPa이다.

탈기 처리에 의해, 제거되는 성분은, 주로 황화수소 등의 용존가스나 저분자량의 티올 등의 저비점물 등이다. 3.33kPa보다 높은 진공도에서 탈기 처리를 하면, 용존가스가 잔존하고, 광학재료의 투명성이 저하되는 경우가 있다. 0.01kPa보다 낮은 진공도에서 탈기 처리하면, 발포가 격심해져 조작이 곤란해지는 경우가 있다.

[0091] (제4 공정)

[0092] 제4 공정은, (d)화합물을 제3 공정에서 얻어진 반응혼합물에 첨가하고, 혼합시켜 광학재료용 수지조성물을 얻는 공정이다.

[0093] (d)화합물과 반응혼합물을 혼합시키는 조건, 즉 온도 및 시간은 통상 이하와 같다. 즉 혼합온도가 10~20°C이고 혼합시간이 0.1~1시간이다. 혼합조건 중의 혼합온도가 10°C보다 낮은 경우, 공정시간이 길어지고, 혼합온도가 20°C보다 높은 경우, (d)화합물과 (c)화합물의 반응의 억제가 어려워지는 경우가 있다. 이 때, (d)화합물과 반응혼합물을 혼합시킴과 동시에 탈기 처리를 행해도 상관없다. 이 경우, 탈기 처리의 조건은, 상술의 제3 공정과 동일하다.

[0094] (제5 공정)

[0095] 제5 공정은, 제4 공정에서 얻어진 광학재료용 수지조성물을 주형하고, 중합시켜 광학재료를 얻는 공정이다.

[0096] 제5 공정에서의 본 발명의 광학재료용 수지조성물의 주형에 있어서, 0.1~5μm 정도의 구멍직경의 필터 등으로 불순물을 여과하고 제거하는 것은, 본 발명의 광학재료의 품질을 높임에 있어서도 바람직하다.

[0097] 제5 공정에서의 본 발명의 광학재료용 수지조성물의 중합은 통상, 이하와 같이 하여 행해진다. 즉, 경화시간은 통상 1~100시간이며, 경화온도는 통상 -10°C~140°C이다. 중합은 소정의 중합온도에서 소정시간 유지하는 공정, 0.1°C~100°C/h의 승온을 행하는 공정, 0.1°C~100°C/h의 강온을 행하는 공정에 의해, 또는 이들의 공정을 조합하여 행한다. 또한, 경화종료 후, 얻어진 광학재료를 50~150°C의 온도에서 10분~5시간 정도 어닐링 처리를 행하는 것은, 본 발명의 광학재료의 변형을 제거하기 위하여 바람직한 처리이다. 나아가 얻어진 광학재료에 대하여, 필요에 따라 염색, 하드코트, 내충격성코트, 반사방지, 방답성 부여 등의 표면처리를 행할 수도 있다.

[0098] [실시예]

[0099] 이하, 본 발명의 내용을, 실시예 및 비교예를 들어 설명하는데, 본 발명은 이하의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0100] 또한, 이하의 실시예 및 비교예의 방법에 의해 얻어진 광학재료에서의 박리흔적이 남는 불량에 대해서는 각각 이하의 방법에 따라 평가하였다.

[0101] 2매의 유리판과 테이프로 구성되는, 가장자리 두께(コバ厚さ) 15mm, 몰드 직경이 75mm인 마이너스 10D 렌즈몰드에 광학재료용 수지조성물을 주입하고, 30°C에서 30시간 가열하고, 100°C까지 10시간에 걸쳐 일정속도로 승온시키고, 마지막으로 100°C에서 1시간 가열하고, 중합 경화시켰다. 방냉후, 몰드로부터 이형하고, 110°C에서 60분 어닐링 처리한 후, 표면상태를 육안으로 관찰하였다. 10매 작성하고, 1매도 박리흔적이 없는 것을 「A」, 1매 박리흔적이 있는 것을 「B」, 2매 박리흔적이 있는 것을 「C」, 3매 이상 박리흔적이 있는 것을 「D」로 하였다. C 이상이 합격이다.

[0102] 실시예 1

[0103] 제1 공정 비스(β-에피티오프로필)설파이드(이하 (a)화합물) 790g, (b)화합물의 황 5g, 항산화제로서 카테콜 0.5g, 자외선흡수제로서 2-(2-하이드록시-4-옥틸페닐)-2H-벤조트리아졸 10g을 30°C, 1시간 혼합하고, 균일하게 하여 제1액을 얻었다. 그 후에, 제1액에 대하여 10°C까지 냉각을 행하였다.

[0104] 제2 공정 웬타에리스리톨테트라카스메르캅토프로피오네이트(이하 (e)화합물) 66g, 테트라-n-부틸포스포늄브로마이드 1g, 디부틸주석디클로라이드 0.1g을 20°C의 혼합온도에서 잘 혼합하고, 균일하게 한 후, 제1액에

첨가하고, 15°C의 혼합온도에서 30분 교반하고, 균일하게 하여 제2액을 얻었다.

[0105] 제3 공정 이형제의 ZELEC UN(Stepan사제) 0.1g, m-자일릴렌디이소시아네이트(이하 (c)화합물) 71g을 20°C에서 잘 혼합하고, 균일하게 한 후, 제2액에 첨가하고, 얻어진 혼합물에 대하여 15°C의 반응온도, 0.27kPa의 진공도에서 2.5시간 탈기 및 교반을 행하고, 혼합물을 반응시켜 반응혼합물을 얻었다. 2.5시간 후에 반응혼합물을 GPC(칼럼, Shodex사제, K-802)에 세트하여 GPC로 (c)화합물의 반응율의 측정을 행하였다. 그 결과, (c)화합물이 33% 반응한 것을 확인하였다.

[0106] 제4 공정 비스(2-메르캅토에틸)설파이드(이하 (d)화합물)를 68g, 반응플라스크 중의 반응혼합물에 첨가하고, 15°C에서 30분, 0.27kPa의 진공도에서 탈기 및 교반을 행하고, 광학재료용 수지조성물을 얻었다.

[0107] 제5 공정 제4 공정에서 얻어진 광학재료용 수지조성물을 2매의 유리판과 데이프로 구성되는, 가장자리 두께 15mm, 몰드 직경이 75mm인 -10D 렌즈몰드에 광학재료용 수지조성물을 주입하고, 30°C에서 30시간 가열하고, 100°C까지 10시간에 걸쳐 일정속도로 승온시키고, 마지막으로 100°C에서 1시간 가열하고, 중합 경화시켰다. 방냉 후, 몰드로부터 이형하고, 110°C에서 60분 어닐링 처리한 후, 표면상태를 육안으로 관찰하였다. 얻어진 광학재료의 박리흔적의 결과를 표 1에 나타내었다.

[0108] 실시예 2

제3 공정의 탈기 및 교반시간을 3시간, (c)화합물의 반응율을 48%로 한 것 이외는, 실시예 1과 동일하게 하여 광학재료를 얻었다. 결과를 표 1에 나타내었다.

[0110] 실시예 3

[0111] 제3 공정의 탈기 및 교반시간을 10°C, 2.5시간, (c)화합물의 반응율을 22%로 한 것 이외는, 실시예 1과 동일하게 하여 광학재료를 얻었다. 결과를 표 1에 나타내었다.

[0112] 실시예 4

[0113] 제3 공정의 탈기 및 교반시간을 25°C, 2시간, (c)화합물의 반응율을 57%로 한 것 이외는, 실시예 1과 동일하게 하여 광학재료를 얻었다. 결과를 표 1에 나타내었다.

[0114] 실시예 5

[0115] 제3 공정의 탈기 및 교반시간을 10°C, 1.5시간, (c)화합물의 반응율을 10%로 한 것 이외는, 실시예 1과 동일하게 하여 광학재료를 얻었다. 결과를 표 1에 나타내었다.

[0116] 실시예 6

[0117] 제3 공정의 탈기 및 교반시간을 30°C, 3시간, (c)화합물의 반응율을 70%로 한 것 이외는, 실시예 1과 동일하게 하여 광학재료를 얻었다. 결과를 표 1에 나타내었다.

[0118] 비교예 1

[0119] (a)화합물 790g에, (b)화합물 5g, (c)화합물 71g, (d)화합물 68g, (e)화합물 66g, 테트라-n-부틸포스포늄브로마이드 1g, 디부틸주석디클로라이드 0.1g, 항산화제로서, 카테콜 0.5g, 자외선흡수제로서, 2-(2-하이드록시-4-옥틸페닐)-2H-벤조트리아졸 1g, 이형제의 ZELEC UN(Stepan사제) 0.1g을 15°C, 10분에서 혼합하고, 그 후 15°C에서 2.5시간 교반하였다. 이 때의 (c)화합물의 반응율을 50%였다. 그 후, 2매의 유리판과 데이프로 구성되는, 가장자리 두께 15mm, 몰드 직경이 75mm인 -10D 렌즈몰드에 광학재료용 수지조성물을 주입하고, 30°C에서 30시간 가열하고, 100°C까지 10시간에 걸쳐 일정속도로 승온시키고, 마지막으로 100°C에서 1시간 가열하고, 중합 경화시켰다. 방냉후, 몰드로부터 이형하고, 110°C에서 60분 어닐링 처리한 후, 표면상태를 육안으로 관찰하였

다. 얻어진 광학재료의 박리흔적의 결과를 표 1에 나타내었다.

[0120] 비교예 2

[0121] 제4 공정에서 첨가해야 하는 (d)화합물 68g을, 제2 공정의 (e)화합물과 동시에 첨가하였다. 즉, 이하의 순서이다.

[0122] 제1 공정 (a)화합물 790g, (b)화합물 5g, 항산화제로서, 카테콜 0.5g, 자외선흡수제로서, 2-(2-하이드록시-4-옥틸페닐)-2H-벤조트리아졸 10g을 30°C, 1시간 혼합하고, 균일하게 하여 제1액을 얻었다. 그 후에, 제1액에 대하여 10°C까지 냉각을 행하였다.

[0123] 제2 공정 (d)화합물 68g, (e)화합물 66g, 테트라-n-부틸포스포늄브로마이드 1g, 디부틸주석디클로라이드 0.1g을 20°C의 혼합온도에서 잘 혼합하고, 균일하게 한 후, 제1액에 첨가하고, 15°C의 혼합온도에서 30분 교반하고, 균일하게 하여 제2액을 얻었다.

[0124] 제3 공정 이형제의 ZELEC UN(Stepan사제) 0.1g, m-자일릴렌디이소시아네이트(이하 (c)화합물) 71g을 20°C에서 잘 혼합하고, 균일하게 한 후, 제2액에 첨가하고, 얻어진 혼합물에 대하여 15°C의 반응온도, 0.27kPa의 진공도에서 2.5시간 탈기 및 교반을 행하고 혼합물을 반응시켜 반응혼합물을 얻었다. 2.5시간 후에 반응혼합물을 GPC(칼럼, Shodex사제, K-802)에 세트하여 GPC로 (c)화합물의 반응율의 측정을 행하였다. 그 결과, (c)화합물이 50% 반응한 것을 확인하였다.

[0125] 제4 공정 15°C에서 30분, 0.27kPa의 진공도에서 탈기 및 교반을 행하고, 광학재료용 수지조성물을 얻었다.

[0126] 제5 공정 제4 공정에서 얻어진 광학재료용 수지조성물을, 2매의 유리판과 테이프로 구성되는, 가장자리 두께 15mm, 몰드 직경이 75mm인 -10D 렌즈몰드에 주입하고, 30°C에서 30시간 가열하고, 100°C까지 10시간에 걸쳐 일정속도로 승온시키고, 마지막으로 100°C에서 1시간 가열하고, 중합경화시켰다. 방냉후, 몰드로부터 이형하고, 110°C에서 60분 어닐링 처리한 후, 표면상태를 육안으로 관찰하였다. 결과를 표 1에 나타내었다.

[0127] 비교예 3

[0128] 제4 공정에서 첨가해야 하는 (d)화합물의 일부를, 제2 공정의 (e)화합물과 동시에 첨가하였다. 즉, 이하의 순서이다.

[0129] 제1 공정 (a)화합물 790g, (b)화합물 5g, 항산화제로서, 카테콜 0.5g, 자외선흡수제로서, 2-(2-하이드록시-4-옥틸페닐)-2H-벤조트리아졸 10g을 30°C, 1시간 혼합하고, 균일하게 하여 제1액을 얻었다. 그 후에, 제1액에 대하여 10°C까지 냉각을 행하였다.

[0130] 제2 공정 (d)화합물 1g, (e)화합물 66g, 테트라-n-부틸포스포늄브로마이드 1g, 디부틸주석디클로라이드 0.1g을 20°C의 혼합온도에서 잘 혼합하고, 균일하게 한 후, 제1액에 첨가하고, 15°C의 혼합온도에서 30분 교반하고, 균일하게 하여 제2액을 얻었다.

[0131] 제3 공정 이형제의 ZELEC UN(Stepan사제) 0.1g, m-자일릴렌디이소시아네이트(이하 (c)화합물) 71g을 20°C에서 잘 혼합하고, 균일하게 한 후, 제2액에 첨가하고, 얻어진 혼합물에 대하여 15°C의 반응온도, 0.27kPa의 진공도에서 2.5시간 탈기 및 교반을 행하고, 혼합물을 반응시켜 반응혼합물을 얻었다. 2.5시간 후에 반응혼합물을 GPC(칼럼, Shodex사제, K-802)에 세트하여 GPC로 (c)화합물의 반응율의 측정을 행하였다. 그 결과, (c)화합물이 50% 반응한 것을 확하였다.

[0132] 제4 공정 (d)화합물 67g을 반응플라스크 중의 반응혼합물에 첨가하고, 15°C에서 30분, 0.27kPa의 진공도에서 탈기 및 교반을 행하고, 광학재료용 수지조성물을 얻었다.

[0133] 제5 공정 제4 공정에서 얻어진 광학재료용 수지조성물을, 2매의 유리판과 테이프로 구성되는, 가장자리 두께 15mm, 몰드 직경이 75mm인 -10D 렌즈몰드에 주입하고, 30°C에서 30시간 가열하고, 100°C까지 10시간에 걸쳐 일정속도로 승온시키고, 마지막으로 100°C에서 1시간 가열하고, 중합경화시켰다. 방냉후, 몰드로부터 이형하고, 110°C에서 60분 어닐링 처리한 후, 표면상태를 육안으로 관찰하였다. 결과를 표 1에 나타내었다.

[0134] 비교예 4

[0135] 제3 공정의 탈기 및 교반시간을 0°C, 5시간, (c)화합물의 반응율을 5%로 한 것 이외는, 실시예 1과 동일하게 하여 광학재료를 얻었다. 결과를 표 1에 나타내었다.

[0136] 비교예 5

[0137] 제3 공정의 탈기 및 교반시간을 35°C, 4.5시간, (c)화합물의 반응율을 80%로 한 것 이외는, 실시예 1과 동일하게 하여 광학재료를 얻었다. 결과를 표 1에 나타내었다.

표 1

실시예, 비교예	박리흔적
실시예 1	A
실시예 2	A
실시예 3	B
실시예 4	B
실시예 5	C
실시예 6	C
비교예 1	D
비교예 2	D
비교예 3	D
비교예 4	D
비교예 5	D