(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2013 년 7 월 25 일 (25.07.2013)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2013/109118 A1

(51) 국제특허분류:
C07D 409/12 (2006.01) *C08G 18/58* (2006.01)
C08G 18/52 (2006.01) *G02B 1/04* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2013/000483

(22) 국제출원일: 2013 년 1 월 21 일 (21.01.2013)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2012-0006919 2012 년 1 월 20 일 (20.01.2012) KR
10-2012-0007521 2012 년 1 월 26 일 (26.01.2012) KR

(71) 출원인: **주식회사 케이오씨솔루션 (KOC SOLUTION CO., LTD.)** [KR/KR]; 305-380 대전시 유성구 엑스포로 339 번길 10-26 (문지동), Daejeon (KR).

(72) 발명자: **장동규 (JANG, Dong Gyu)**; 302-777 대전시 서구 청사로 281 #222-804 (둔산동, 샘머리아파트), Daejeon (KR). **노수균 (ROH, Soo Gyun)**; 305-790 대전시 유성구 관평 1 로 12 #706-405 (관평동, 대덕테크노밸리아파트), Daejeon (KR). **김종효 (KIM, Jong Hyo)**; 305-251 대전시 유성구 대정로 28 번안길 80 #207-103 (대정동, 대전드리움아파트), Daejeon (KR).

(74) 대리인: **유병선 (YOU, Byung Sun)**; 302-282 대전시 서구 월평북로 95 610 호 (월평동, 만년오피스텔), Daejeon (KR).

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

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) **Title**: METHOD FOR PREPARING THIOEPOXY-BASED OPTICAL MATERIAL AND POLYMERIZABLE COMPOSITION THEREOF

(54) **발명의 명칭** : 티오에폭시계 광학재료의 제조방법과 그 중합성 조성물

(57) **Abstract**: The present invention relates to a method for preparing a thioepoxy-based optical material, to a polymerizable composition thereof and to a thioepoxy compound for the composition. The present invention provides a thioepoxy compound for an optical material, containing 4 to 15 % by weight of a 2,3-epoxypropyl(2,3-epithiopropyl) sulfide compound and/or a 2,3-epoxypropyl(2,3-epithiopropyl) disulfide compound. The present invention also provides a polymerizable composition comprising the thioepoxy compound and a method for preparing an optical material for polymerizing the composition. The present invention solves the problems of color instability, deformation and polymerization imbalance in a thioepoxy-based optical material.

(57) **요약서**: 본 발명은 티오에폭시계 광학재료를 제조하는 방법과 그 중합성 조성물, 그리고 이를 위한 티오에폭시화합물에 관한 것이다. 본 발명에서는, 2,3-에폭시프로필(2,3-에피티오프로필)술피드화합물 및/또는 2,3-에폭시프로필(2,3-에피티오프로필)디술피드화합물의 함유량이 4~15 중량%인 광학재료용 티오에폭시화합물과, 이를 포함하는 중합성 조성물 및 이를 중합시키는 광학재료의 제조방법이 제공된다. 본 발명은 티오에폭시계 광학재료에서 색상 불안정과 탈형, 중합 불균형의 문제를 해결한다.

WO 2013/109118 A1

명세서

발명의 명칭: 티오에폭시계 광학재료의 제조방법과 그 중합성 조성물

기술분야

[1] 본 발명은 티오에폭시계 광학재료에 관한 것으로, 특히 색상 불안정 등의 문제가 최소화된, 맑고 투명한 티오에폭시계 광학재료를 제조하는 방법과 그 중합성 조성물, 그리고 이를 위한 티오에폭시화합물에 관한 것이다.

배경기술

[2] 종래 유리렌즈에 비해 플라스틱렌즈는 가볍고 내충격성이 좋고 착색이 용이하여, 근래 대부분의 안경렌즈에 플라스틱렌즈가 적용되고 있다. 그중에서도 대표적으로 디에틸렌글리콜비스알릴카보네이트(CR-39) 렌즈가 일반렌즈에 적용되어 왔다. 이 렌즈의 경우는 색수차가 적어 편안한 시야를 제공한다는 측면에서 유용하나 굴절율이 낮아 고굴절율이 요구되어왔다. 한국특허공고 1993-0006918호 및 1992-0005708호 등에서는 폴리티올 화합물과 폴리이소시아네이트 화합물을 반응시킨 티오우레탄계 렌즈를 제안하고 있다. 또한 한국등록특허 10-0681218호에서는 티오에폭시계 플라스틱 렌즈를 제안하고 있다.

[3] 종래기술 중 티오우레탄계 렌즈는 고굴절이고 충격강도가 우수한 장점이 있으나 렌즈 표면이 무르다는 단점과 중심함몰 등의 문제가 있고 또한 굴절율이 높아지면 아베수가 급격히 낮아지는 문제점이 있다. 티오에폭시계 렌즈는 고굴절률이면서도 고아베수를 갖는 우수한 성질이 있으나 렌즈가 깨지기 쉽고 염색이 잘되지 않는 등의 문제점이 있다. 이런 문제점을 해결하기 위해 이들 두 종류의 서로 다른 성질의 수지를 공중합하는 방법, 즉 티오에폭시화합물과 폴리티올화합물 및 폴리이소시아네이트 화합물을 공중합하는 방법이 한국특허 등록 10-0417985호, 일본특허 공개 평11-352302 등에서 제안되었다.

[4] 그러나 티오에폭시화합물을 주요 모노머 성분으로 포함하는 티오에폭시계 렌즈에서는 종종 렌즈의 색상이 불안정한 경우가 있다. 한국등록특허 10-0681218호에서는 티오에폭시화합물의 제조 과정에서 에폭시 화합물이 티오에폭시 화합물로 변환되는 과정의 순도, 즉 변환되는 과정에서 부반응으로 발생하는 불순물 티오에폭시화합물의 함유량이 렌즈 색상에 영향을 미치는 원인임을 밝히고, 이러한 불순물 티오에폭시화합물의 함유량을 줄인 중합성 조성물과 줄이는 방법을 개시하고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[5] 본 발명은 티오에폭시화합물을 주요 모노머 성분으로 포함하는 티오에폭시계 렌즈에서 나타나는 렌즈의 색상 불안정 문제를 해결하고자 하는 것으로, 본

발명에서는 색상, 탈형, 중합불균형의 문제가 없는, 맑고 투명한 고품질의 티오에폭시계 광학재료를 제조하는 방법과 그 중합성 조성물, 그리고 이를 위한 티오에폭시화합물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

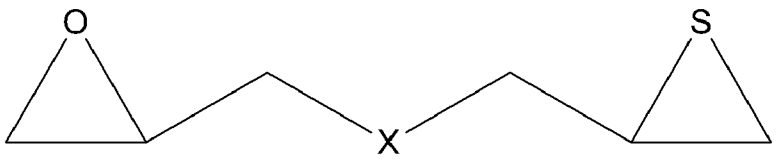
[6] 본 발명자들은, 티오에폭시화합물의 제조시, 에폭시기에서 티오에폭시로 변환할 때 티오에폭시로 완전히 변환되지 않고 2,3-에폭시프로필기와 2,3-에피티오프로필기를 동시에 갖는 중간 화합물인 2,3-에폭시프로필(2,3-에피티오프로필)술피드화합물 및/또는 2,3-에폭시프로필(2,3-에피티오프로필)디술피드화합물이 티오에폭시화합물 중에 4~15중량%로 함유될 때가 4중량% 미만이나 15중량%를 초과하여 함유될 때보다 티오에폭시화합물의 색상이 우수하고, 이를 이용하여 제조된 광학재료는 황변화가 없고 색상이 좋으며 탈형, 중합불균형의 문제가 없다는 것을 예기치 않게 알게 되었다. 본 발명은 이를 확인하고 완성한 것이다.

과제 해결 수단

[7] 본 발명에서는,

[8] 아래 식 1로 표시되는 2,3-에폭시프로필(2,3-에피티오프로필)술피드화합물, 2,3-에폭시프로필(2,3-에피티오프로필)디술피드화합물 중 어느 하나 이상을 4~15 중량%로 함유하는, 광학재료용 티오에폭시화합물이 제공된다.

[9] [식 1]

[10] 

(X= S, S-S)

[11] 또한, 본 발명에서는,

[12] 상기 광학재료용 티오에폭시화합물을 포함하는 중합성 조성물이 제공된다. 본 발명의 중합성 조성물은, 폴리이소시아네이트화합물 및/또는 폴리티올화합물을 더 포함할 수 있다. 상기 중합성 조성물은, 반응성 수지개질제로 올레핀 화합물을 더 포함할 수 있다. 또한, 상기 중합성 조성물은, 내부이형제를 더 포함할 수 있다.

[13] 또한, 본 발명에서는,

[14] 상기 중합성 조성물을 중합시키는 티오에폭시계 광학재료의 제조방법이 제공된다.

[15] 또한, 본 발명에서는,

[16] 상기 중합성 조성물을 중합시켜 얻어지는 티오에폭시계 광학재료와 이 광학재료로 이루어진 광학렌즈가 제공된다.

발명의 효과

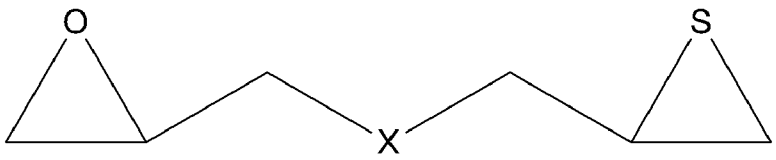
[17] 본 발명에서는 에폭시기에서 티오에폭시로 변환할 때 발생하는 중간 화합물인 2,3-에폭시프로필(2,3-에피티오프로필)술피드화합물 및/또는 2,3-에폭시프로필(2,3-에피티오프로필)디술피드화합물이, 제조된 전체 티오에폭시 화합물 중에 4~15중량%로 잔존하도록 함으로써 티오에폭시계 광학재료에서 색상 불안정과 탈형, 중합불균형의 문제를 해결할 수 있다. 본 발명에 따르면 맑고 투명한 고품질의 렌즈를 높은 수율로 용이하게 얻을 수 있으며, 본 발명에 따라 얻어진 티오에폭시계 광학재료는 교정용렌즈, 썬글라스용렌즈, 패션렌즈, 변색렌즈, 카메라렌즈, 광학 장치용 렌즈 등으로 유용하게 이용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[18] 본 발명에서 티오에폭시계 광학재료를 중합하기 위한 티오에폭시화합물은 아래 식 1로 표시되는 2,3-에폭시프로필(2,3-에피티오프로필)술피드화합물 및/또는 2,3-에폭시프로필(2,3-에피티오프로필)디술피드화합물을 4~15중량% 범위로 함유한다. 2,3-에폭시프로필(2,3-에피티오프로필)술피드화합물과 2,3-에폭시프로필(2,3-에피티오프로필)디술피드화합물은 에폭시기에서 티오에폭시로 변환할 때 발생하는 중간 화합물인데, 이 중간 화합물이, 중합용 조성물에 포함되는 티오에폭시화합물 중에 4~15중량% 범위로 함유될 때가 4중량% 미만이나 15중량%를 초과하여 함유될 때보다 중합된 광학재료의 색상이 좋고 탈형, 중합불균형의 문제가 없었다.

[19] [식 1]

[20]



(X= S, S-S)

[21]

[22] 상기 티오에폭시화합물은, 예를 들어, 비스(2,3-에피티오프로필)술피드,
비스(2,3-에피티오프로필)디술피드,
2,3-에피디티오프로필(2,3-에피티오프로필)디술피드,
2,3-에피디티오프로필(2,3-에피티오프로필)술피드, 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]술피드 등의 지환족골격을 갖는 에피술피드화합물; 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]술피드,
비스[4-(β-에피티오프로필티오)페닐]술폰,
4,4-비스(β-에피티오프로필티오)비페닐 등의 방향족골격을 갖는 에피술피드화합물; 2,5-비스(β-에피티오프로필티오메틸)-1,4-디티안,
2,5-비스(β-에피티오프로필티오에틸티오메틸)-1,4-디티안,
2,5-비스(β-에피티오프로필티오에틸)-1,4-디티안,
2,3,5-트리(β-에피티오프로필티오에틸)-1,4-디티안 등의 디티안사슬 골격을 갖는 에피술피드화합물;
2-(2-β-에피티오프로필티오에틸티오)-1,3-비스(β-에피티오프로필티오)프로판,
1,2-비스[(2-β-에피티오프로필티오에틸)티오]-3-(β-에피티오프로필티오)프로판,
테트라키스(β-에피티오프로필티오메틸)메탄,
1,1,1-트리스(β-에피티오프로필티오메틸)프로판,
비스-(β-에피티오프로필)술피드 등의 지방족 골격을 갖는 에피술피드화합물 등이 될 수 있다. 이외에도 티오에폭시화합물로 에피술피드기를 가진 화합물의 염소 치환체, 브롬 치환체 등의 할로겐 치환체, 알킬 치환체, 알콕시 치환체, 니트로 치환체나 폴리티올과의 프리폴리머형 변성체 등도 사용될 수 있다.

[23] 티오에폭시 화합물로, 바람직하게는, 비스(2,3-에피티오프로필)술피드,
비스(2,3-에피티오프로필)디술피드,
2,3-에피디티오프로필(2,3-에피티오프로필)술피드,
2,3-에피디티오프로필(2,3-에피티오프로필)디술피드, 1,3 및
1,4-비스(β-에피티오프로필티오)시클로헥산, 1,3 및
1,4-비스(β-에피티오프로필티오메틸)시클로헥산,
2,5-비스(β-에피티오프로필티오메틸)-1,4-디티안,
2,5-비스(β-에피티오프로필티오에틸티오메틸)-1,4-디티안,
2-(2-β-에피티오프로필티오에틸티오)-1,3-비스(β-에피티오프로필티오)프로판 중 1종 이상을 사용할 수 있다.

[24]

[25] 본 발명의 중합성 조성물에 포함되는 폴리이소시아네이트화합물은, 특별히 한정되지 않고 최소한 1개 이상의 이소시아네이트 및/또는 이소티오시아네이트기를 가진 화합물이 사용될 수 있다. 예를 들어,
2,2-디메틸펜탄디이소시아네이트, 헥사메틸렌디이소시아네이트,
2,2,4-트리메틸헥산디이소시아네이트, 부텐디이소시아네이트,
1,3-부타디엔-1,4-디이소시아네이트,
2,4,4-트리메틸헥사메틸렌디이소시아네이트, 1,6,11-운데카트리이소시아네이트,

1,3,6-헥사메틸렌트리이소시아네이트,
1,8-디이소시아네이트-4-이소시아네이토메틸옥탄,
비스(이소시아네이토에틸)카보네이트, 비스(이소시아네이토에틸)에테르 등의 지방족 이소시아네이트 화합물; 이소포론디이소시아네이트,
1,2-비스(이소시아네이토메틸)시클로헥산,
1,3-비스(이소시아네이토메틸)시클로헥산,
1,4-비스(이소시아네이토메틸)시클로헥산,
디시클로헥실메탄디이소시아네이트, 시클로헥산디이소시아네이트,
메틸시클로헥산디이소시아네이트, 디시클로헥실디메틸메탄이소시아네이트,
2,2-디메틸디시클로헥실메탄이소시아네이트 등의 지환족 이소시아네이트 화합물; 자일릴렌디이소시아네이트(XDI), 비스(이소시아네이토에틸)벤젠,
비스(이소시아네이토프로필)벤젠, 비스(이소시아네이토부틸)벤젠,
비스(이소시아네이토메틸)나프탈렌, 비스(이소시아네이토메틸)디페닐에테르,
페닐렌디이소시아네이트, 에틸페닐렌디이소시아네이트,
이소프로필페닐렌디이소시아네이트, 디메틸페닐렌디이소시아네이트,
디에틸페닐렌디이소시아네이트, 디이소프로필페닐렌디이소시아네이트,
트리메틸벤젠트리이소시아네이트, 벤젠트리이소시아네이트,
비페닐디이소시아네이트, 톨루이딘디이소시아네이트,
4,4-디페닐메탄디이소시아네이트, 3,3-디메틸디페닐메탄-4,4-디이소시아네이트,
비벤질-4,4-디이소시아네이트, 비스(이소시아네이토페닐)에틸렌,
3,3-디메톡시비페닐-4,4-디이소시아네이트, 헥사히드로벤젠디이소시아네이트,
헥사히드로디페닐메탄-4,4-디이소시아네이트 등의 방향족 이소시아네이트 화합물; 비스(이소시아네이토에틸)술피드, 비스(이소시아네이토프로필)술피드,
비스(이소시아네이토헥실)술피드, 비스(이소시아네이토메틸)설폰,
비스(이소시아네이토메틸)디술피드, 비스(이소시아네이토프로필)디술피드,
비스(이소시아네이토메틸티오)메탄, 비스(이소시아네이토에틸티오)메탄,
비스(이소시아네이토에틸티오)에탄, 비스(이소시아네이토메틸티오)에탄,
1,5-디이소시아네이토-2-이소시아네이토메틸-3-티아펜탄 등의 함황 지방족 이소시아네이트 화합물; 디페닐술피드-2,4-디이소시아네이트,
디페닐술피드-4,4-디이소시아네이트,
3,3-디메톡시-4,4-디이소시아네이토디벤질티오에테르,
비스(4-이소시아네이토메틸벤젠)술피드,
4,4-메톡시벤젠티오에틸렌글리콜-3,3-디이소시아네이트,
디페닐디술피드-4,4-디이소시아네이트,
2,2-디메틸디페닐디술피드-5,5-디이소시아네이트,
3,3-디메틸디페닐디술피드-5,5-디이소시아네이트,
3,3-디메틸디페닐디술피드-6,6-디이소시아네이트,
4,4-디메틸디페닐디술피드-5,5-디이소시아네이트, 3,3-디메톡시

디페닐디술피드-4,4-디이소시아네이트,
4,4-디메톡시디페닐디술피드-3,3-디이소시아네이트 등의 함황 방향족 이소시아네이트 화합물; 2,5-디이소시아네이토티오펜,
2,5-비스(이소시아네이토메틸)티오펜,
2,5-디이소시아네이토테트라히드로티오펜,
2,5-비스(이소시아네이토메틸)테트라히드로티오펜,
3,4-비스(이소시아네이토메틸)테트라히드로티오펜,
2,5-디이소시아네이토-1,4-디티안, 2,5-비스(이소시아네이토메틸)-1,4-디티안,
4,5-디이소시아네이토-1,3-디티오란,
4,5-비스(이소시아네이토메틸)-1,3-디티오란,
4,5-비스(이소시아네이토메틸)-2-메틸-1,3-디티오란 등의 함황 복소환 이소시아네이트 화합물 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상이 사용될 수 있다. 이외에도 최소한 1개 이상의 이소시아네이트 및/또는 이소티오시아네이트 기를 가진 화합물이면 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있으며, 또한 이들 이소시아네이트 화합물의 염소 치환체, 브롬 치환체 등의 할로겐 치환체, 알킬 치환체, 알콕시 치환체, 니트로 치환체나, 다가 알코올 혹은 티올과의 프리폴리머형 변성체, 카르보디이미드 변성체, 우레아 변성체, 뷰렛 변성체 혹은 다이머화, 트라이머화 반응 생성물 등도 사용할 수 있다.

[26] 폴리이소시아네이트화합물로, 바람직하게는,
이소포론디이소시아네이트(IPDI), 헥사메틸렌디이소시아네이트(HDI),
디사이클로헥실메탄디이소시아네이트(H12MDI),
자일릴렌디이소시아네이트(XDI),
3,8-비스(이소시아나토메틸)트리시클로[5,2,1,02,6]데칸,
3,9-비스(이소시아나토메틸)트리시클로[5,2,1,02,6]데칸,
4,8-비스(이소시아나토메틸)트리시클로[5,2,1,02,6]데칸,
2,5-비스(이소시아나토메틸)비시클로[2,2,1]헵탄,
2,6-비스(이소시아나토메틸)비시클로[2,2,1]헵탄 중에서 선택된 1종 이상을 사용한다.

[27]

[28] 본 발명의 중합성 조성물에 포함되는 폴리티올화합물은, 특별히 한정되지 않고 최소한 1개 이상의 티올기를 가진 화합물이면 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 바람직하게는, 비스(2-메르캅토에틸)술피드,
4-메르캅토메틸-1,8-디메르캅토-3,6-디티아옥탄,
2,3-비스(2-메르캅토에틸티오)프로판-1-티올,
2,2-비스(메르캅토메틸)-1,3-프로판디티올, 테트라키스(메르캅토메틸)메탄;
2-(2-메르캅토에틸티오)프로판-1,3-디티올,
2-(2,3-비스(2-메르캅토에틸티오)프로필티오)에탄티올,
비스(2,3-디메르캅토프로판닐)술피드, 비스(2,3-디메르캅토프로판닐)디술피드,

1,2-비스(2-메르캅토에틸티오)-3-메르캅토프로판,
1,2-비스(2-(2-메르캅토에틸티오)-3-메르캅토프로필티오)에탄,
비스(2-(2-메르캅토에틸티오)-3-메르캅토프로필)술피드,
비스(2-(2-메르캅토에틸티오)-3-메르캅토프로필)디술피드,
2-(2-메르캅토에틸티오)-3-2-메르캅토-3-[3-메르캅토-2-(2-메르캅토에틸티오)-프로필티오]프로필티오-프로판-1-티올, 2,2
-비스-(3-메르캅토-프로피오닐옥시메틸)-부틸 에스테르,
2-(2-메르캅토에틸티오)-3-(2-(2-[3-메르캅토-2-(2-메르캅토에틸티오)-프로필티오]에틸티오)에틸티오)프로판-1-티올,
(4R,11S)-4,11-비스(메르캅토메틸)-3,6,9,12-테트라티아테트라데칸-1,14-디티올,
(S)-3-((R-2,3-디메르캅토프로필)티오)프로판-1,2-디티올,
(4R,14R)-4,14-비스(메르캅토메틸)-3,6,9,12,15-펜타티아헵탄-1,17-디티올,
(S)-3-((R-3-메르캅토-2-((2-메르캅토에틸)티오)프로필)티오)프로필)티오)-2-((2-메르캅토에틸)티오)프로판-1-티올, 3,3'-디티오비스(프로판-1,2-디티올),
(7R,11S)-7,11-비스(메르캅토메틸)-3,6,9,12,15-펜타티아헵타데칸-1,17-디티올,
(7R,12S)-7,12-비스(메르캅토메틸)-3,6,9,10,13,16-헥사티아옥타데칸-1,18-디티올,
5,7-디메르캅토메틸-1,11-디메르캅토-3,6,9-트리티아운데칸,
4,7-디메르캅토메틸-1,11-디메르캅토-3,6,9-트리티아운데칸,
4,8-디메르캅토메틸-1,11-디메르캅토-3,6,9-트리티아운데칸, 펜타에리트리톨 테트라키스(3-메르캅토프로피오네이트), 트라이메틸올프로판 트리스(3-메르캅토프로피오네이트),
펜타에트리톨테트라키스(2-메르캅토아세테이트),
비스펜타에리트리톨-에테르-헥사키스(3-메르캅토프로피오네이트),
1,1,3,3-테트라키스(메르캅토메틸티오)프로판,
1,1,2,2-테트라키스(메르캅토메틸티오)에탄,
4,6-비스(메르캅토메틸티오)-1,3-디티안 및
2-(2,2-비스(메르캅토디메틸티오)에틸)-1,3-디티안 중에서 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다. 이외에도 1개 이상의 티올기를 가진 화합물이면 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 또한 폴리티올화합물에 이소시아네이트나 티오에폭시 화합물, 티에탄 화합물 또는 수지개질제로 불포화 결합을 가진 화합물과의 예비중합에서 얻어진 중합 변성체도 사용이 가능하다.

[29] 폴리티올화합물로, 특히 바람직하게는, 비스(2-메르캅토에틸)술피드 또는 비스(2-메르캅토에틸)술피드에 다른 폴리티올화합물을 1종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

[30]

[31] 본 발명의 중합성 조성물은 내부이형제를 포함할 수 있으며, 바람직하게는 내부이형제로 인산에스테르화합물을 포함한다. 인산에스테르는 포스포러스펜톡사이드(P_2O_5)에 2~3몰의 알코올 화합물을 부가하여 제조하는데

이때 사용하는 알코올 종류에 따라 여러 가지 형태의 인산에스테르화합물이 있을 수 있다. 대표적인 것으로는 지방족 알코올에 에틸렌옥사이드 혹은 프로필렌 옥사이드가 부가되거나 노닐페놀기 등에 에틸렌 옥사이드 혹은 프로필렌 옥사이드가 부가된 종류들이다. 본 발명의 중합성 조성물에, 에틸렌 옥사이드 혹은 프로필렌 옥사이드가 부가된 인산에스테르화합물이 내부이형제로 포함될 경우, 이형성이 좋고 품질이 우수한 광학재료를 얻을 수 있어 바람직하다. 본 발명의 조성물은, 내부이형제로, 바람직하게는,
4-PENPP[폴리옥시에틸렌노닐페놀에테르포스페이트(에틸렌옥사이드가 5몰 부가된 것 5중량%, 4몰 부가된 것 80중량%, 3몰 부가된 것 10중량%, 1몰 부가된 것 5중량%)],
8-PENPP[폴리옥시에틸렌노닐페놀에테르포스페이트(에틸렌옥사이드 9몰 부가된 것 3중량%, 8몰 부가된 것 80중량%, 9몰 부가된 것 5중량%, 7몰 부가된 것 6중량%, 6몰 부가된 것 6중량%)],
12-PENPP[폴리옥시에틸렌노닐페놀에테르포스페이트(에틸렌옥사이드 13몰 부가된 것 3중량%, 12몰 부가된 것 80중량%, 11몰 부가된 것 8중량%, 9몰 부가된 것 3중량%, 4몰 부가된 것 6중량%)], 16-PENPP[폴리옥시에틸렌 노닐페놀에테르포스페이트(에틸렌옥사이드가 17몰 부가된 것 3중량%, 16몰 부가된 것 79중량%, 15몰 부가된 것 10중량%, 14몰 부가된 것 4중량%, 13몰 부가된 것 4중량%)], 20-PENPP[폴리옥시에틸렌노닐페놀에테르 포스페이트(에틸렌옥사이드가 21몰 부가된 것 5중량%, 20몰 부가된 것 76중량%, 19몰 부가된 것 7중량%, 18몰 부가된 것 6중량%, 17몰 부가된 것 4중량%)],
4-PPNPP[폴리옥시프로필렌노닐페놀에테르포스페이트(프로필렌옥사이드가 5몰 부가된 것 5중량%, 4몰 부가된 것 80중량%, 3몰 부가된 것 10중량%, 1몰 부가된 것 5중량%)],
8-PPNPP[폴리옥시프로필렌노닐페놀에테르포스페이트(프로필렌옥사이드 9몰 부가된 것 3중량%, 8몰 부가된 것 80중량%, 9몰 부가된 것 5중량%, 7몰 부가 된 것 6중량%, 6몰 부가된 것 6중량%)],
12-PPNPP[폴리옥시프로필렌노닐페놀에테르포스페이트(프로필렌옥사이드 13몰 부가된 것 3중량%, 12몰 부가된 것 80중량%, 11몰 부가된 것 8중량%, 9몰 부가된 것 3중량%, 4몰 부가된 것 6중량%)], 16-PPNPP[폴리옥시프로필렌 노닐페놀에테르포스페이트(프로필렌옥사이드 17몰 부가된 것 3중량%, 16몰 부가된 것 79중량%, 15몰 부가된 것 10중량%, 14몰 부가된 것 4중량%, 13몰 부가된 것 4중량%)],
20-PPNPP[폴리옥시프로필렌노닐페놀에테르포스페이트(프로필렌옥사이드가 21몰 부가된 것 5중량%, 20몰 부가된 것 76중량%, 19몰 부가된 것 7중량%, 18몰 부가된 것 6중량%, 17몰 부가된 것 4중량%)] 및 Zelec UN™ 중에서 선택된 1종 이상을 사용한다. 이러한 인산에스테르화합물의 할로겐화합물 치환체를 비롯한

각종 치환체들도 같은 목적으로 사용이 가능하다.

[32]

[33] 본 발명의 중합성 조성물은, 공중합체 광학수지(광학재료)의 광학적인 물성을 향상시키기 위해, 내충격성, 비중 및 모노머 점도 등을 조절하는 목적으로 올레핀 화합물을 반응성 수지개질제로 더 포함할 수 있다. 수지개질제로서 첨가할 수 있는 올레핀 화합물로는, 예를 들어, 벤질아크릴레이트, 벤질메타크릴레이트, 부톡시에틸아크릴레이트, 부톡시메틸메타크릴레이트, 시클로헥실아크릴레이트, 시클로헥실메타크릴레이트, 2-히드록시에틸아크릴레이트, 2-히드록시메틸메타크릴레이트, 글리시딜아크릴레이트, 글리시딜메타크릴레이트, 페녹시 에틸아크릴레이트, 페녹시에틸메타크릴레이트, 페닐메타크릴레이트, 에틸렌글리콜디아크릴레이트, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 디에틸렌글리콜디아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 네오펜틸글리콜디아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디메타크릴레이트, 에틸렌글리콜비스글리시딜아크릴레이트, 에틸렌글리콜비스글리시딜메타크릴레이트, 비스페놀 A 디아크릴레이트, 비스페놀 A 디메타크릴레이트, 2,2-비스(4-아크록시에톡시페닐)프로판, 2,2-비스(4-메타크록시에톡시페닐)프로판, 2,2-비스(4-아크록시디에톡시페닐)프로판, 2,2-비스(4-메타크록시디에톡시페닐)프로판, 비스페놀 F 디아크릴레이트, 비스페놀 F 디메타크릴레이트, 1,1-비스(4-아크록시에톡시페닐)메탄, 1,1-비스(4-메타크록시에톡시페닐)메탄, 1,1-비스(4-아크록시디에톡시페닐)메탄, 1,1-비스(4-메타크록시디에톡시페닐)메탄, 디메티롤트리시클로데칸디아크릴레이트, 트리메티롤프로판트리아크릴레이트, 트리메티롤프로판트리메타크릴레이트, 글리세롤디아크릴레이트, 글리세롤디메타크릴레이트, 펜타에리트리톨트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라메타크릴레이트, 메틸티오아크릴레이트, 메틸티오메타크릴레이트, 페닐티오아크릴레이트, 벤질티오메타크릴레이트, 크실리렌디티올디아크릴레이트, 크실리렌디티올디메타크릴레이트, 메르캅토에틸술피드디아크릴레이트, 메르캅토에틸술피드디메타크릴레이트 등의 (메타)아크릴레이트 화합물 및, 알릴글리시딜에테르, 디알릴프탈레이트, 디알릴테레프탈레이트, 디알릴이소프탈레이트, 디알릴카보네이트, 디에틸렌글리콜비스알릴카보네이트 등의 알릴 화합물 및 스티렌, 클로로스티렌, 메틸스티렌, 브로모스티렌, 디브로모스티렌, 디비닐벤젠,

3,9-디비닐스피로비(m-디옥산) 등의 비닐 화합물 등이 있으며, 사용 가능한 화합물이 이들 예시 화합물로 제한되는 것은 아니다. 이들 올레핀 화합물은 단독, 또는 2종류 이상을 혼합하여 사용해도 좋다.

[34]

[35] 본 발명의 광학재료는 주형 중합을 통해 얻게 된다. 즉, 개스켓 또는 테이프 등으로 유지된 성형 몰드 사이에, 본 발명의 중합성 조성물을 주입한다. 이때, 얻어지는 플라스틱 렌즈에 요구되는 물성에 따라, 또 필요에 따라, 감압 하에서의 탈포처리나 가압, 감압 등의 여과처리 등을 실시하는 것이 바람직한 경우가 많다. 중합조건은, 중합성 조성물, 촉매의 종류와 사용량, 몰드의 형상 등에 의해서 크게 조건이 달라지기 때문에 한정되는 것은 아니지만, 약 -50~150℃의 온도에서 1~50시간에 걸쳐 실시된다. 경우에 따라서는, 10~150℃의 온도범위에서 유지 또는 서서히 승온하여, 1~48 시간에서 경화시키는 것이 바람직하다.

[36] 경화로 얻어진 티오에폭시화합물과 이소시아네이트 화합물 및 티올화합물 공중합체는, 필요에 따라, 어닐링 등의 처리를 실시해도 좋다. 처리 온도는 통상 50~150℃의 사이에서 행해지며, 90~140℃에서 실시하는 것이 바람직하다.

[37] 본 발명의 조성물은 바람직하게는, 내부이형제로 인산에스테르화합물을 첨가하여 주형 중합시킨다. 인산에스테르화합물에 대한 설명은 위와 동일하다. 또한, 중합 시 목적에 따라 공지의 성형법과 마찬가지로 쇄연장제, 가교제, 광안정제, 자외선 흡수제, 산화방지제, 착색 방지제, 유용염료, 충전제, 밀착성 향상제 등의 여러 가지의 첨가제를 가해도 좋다. 특히 사용되는 촉매가 중요한 역할을 하는데, 그 촉매의 종류는 에폭시 경화제들이 주로 사용되나, 강한 아민류는 이소시아네이트 반응을 격렬하게 하므로 그 사용에 주의를 요한다. 본 발명에서는 주로 아민의산염류, 포스포늄염류, 포스핀류 및 전자흡인기를 지니지 않는 3차아민류, 루이스산류, 라디칼개시제 등이 주로 사용되며, 촉매의 종류와 양은 경우에 따라 달라질 수 있다.

[38] 본 발명의 공중합체 수지는, 주형 중합 시의 몰드를 바꾸는 것으로 여러 가지의 형상의 성형체로 얻을 수 있어, 안경 렌즈, 카메라 렌즈, 발광다이오드(LED) 등의 각종 광학재료로 사용하는 것이 가능하다. 특히, 안경 렌즈, 카메라 렌즈, 발광다이오드 등의 광학재료, 광학소자로서 적합하다.

[39] 본 발명의 공중합체 수지를 사용한 플라스틱 렌즈는 필요에 따라, 단면 또는 양면에 코팅층을 실시하여 사용해도 좋다. 코팅층으로서는, 프라이머층, 하드코트층, 반사방지막층, 방담코트막층, 방오염층, 발수층 등을 들 수 있다. 이들 코팅층은 각각 단독으로 사용하는 것도 복수의 코팅층을 다층화하여 사용해도 좋다. 양면에 코팅층을 실시하는 경우, 각각의 면에 동일한 코팅층을 실시해도, 상이한 코팅층을 실시해도 좋다.

[40]

[41] [실시예]

[42] 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[43]

[44] 시험 및 평가방법

[45] 색상 : YI 값은 SHIMADZU 사 Model UV-2450에 IRS-2200 집광장치를 장착한 색분석 장치를 이용하여 측정하였고, 측정방법은 공기를 기준점으로 잡고 렌즈를 정착시키는 장치에 고정하여 색상 YI 값을 측정하였다. 색상 평가에서 YI의 값은 노란색 지수를 나타내며, 색채 색차계로 측정할 수 있는 값이며, YI 값이 적을 수록 색상이 양호하다. 실시예 1에서 얻은 수지의 YI값을 측정한 후 이 값보다 +1이상의 차이가 있는 경우에는 '×', 그 미만의 경우에는 '○'로 표시하였다.

[46] 굴절율(nE), 아베수 : Atago 사의 IT 및 DR-M4 모델인 아베굴절계를 이용하여 20℃에서 측정했다.

[47]

[48] [합성예 1] 비스(3-클로로-2-히드록시프로필)술피드(BCPS)의 합성

[49] 10리터의 반응기에 에피클로로히드린 (5563g, 60.12 mol) 및 메탄올 (2500g)을 첨가하고 반응온도를 6℃에 맞추고 반응온도가 6℃에 도달했을 때 가성소다 (50% aq, 5g)를 첨가한다. 또 다른 10리터의 반응기에 NaSH.xH2O(70% NaSH, 3660g, 45.75 mol), 메탄올(1000g) 및 물(500g)을 첨가하고 교반하여 완전히 녹이고, 염산을 천천히 적가하여 발생한 황화수소 가스를 에피클로로히드린 용액에 첨가하여 비스(3-클로로-2-히드록시프로필)술피드를 얻는다. 반응의 종결은 최종생성물을 GC로 확인하여 에피클로로히드린과 3-클로로-2-히드록시-프로판-1-티올화합물이 완전히 없어지고 비스(3-클로로-2-히드록시프로필)술피드가 생성되는 시점을 반응의 종결로 하였다. 3-클로로-2-히드록시-프로판-1-티올이 존재하면 GC로 상대적 적분비를 함량으로 계산하여 에피클로로히드린을 첨가하여 비스(3-클로로-2-히드록시프로필)술피드(BCPS)를 합성하였다.

[50]

[51] [합성예 2] 비스(3-클로로-2-히드록시프로필)디술피드(BCPDS)의 합성

[52] 10리터의 반응기에 에피클로로히드린 (5563g, 60.12 mol) 및 메탄올 (5000g)을 첨가하고 반응온도를 5℃에 맞추고 반응온도가 5℃에 도달했을 때 가성소다 (50% aq, 5g)를 첨가한다. 또 다른 10리터의 반응기에 NaSH.xH2O(70% NaSH, 3660g, 45.75 mol), 메탄올(1000g) 및 물(500g)을 첨가하고 교반하여 완전히 녹이고, 염산을 천천히 적가하여 발생한 황화수소 가스를 에피클로로히드린 용액에 첨가하여 3-클로로-2-히드록시-프로판-1-티올을 얻는다. 최종생성물을 GC로 확인하여 에피클로로히드린이 완전히 사라지고, 3-클로로-2-히드록시-프로판-1-티올화합물이 생성될 때 반응을 종결하였다. 3-클로로-2-히드록시-프로판-1-티올은 감압증류하여 6550g을 얻었다.

3-클로로-2-히드록시-프로판-1-티올(1500g, 11.85 mol) 및 메탄올 1500g을 반응기에 넣고, 10℃로 온도를 내리고, 35% 과산화수소(575.61g, 5.92 mol)를 천천히 적가하여 비스(3-클로로-2-히드록시프로필)디술피드(BCPDS)를 합성하였다.

[53]

[54] [합성예 3] 비스(2,3-에피티오프로필)술피드의 합성(BEPS-1)

[55] 10리터의 반응용기에 비스(3-클로로-2-히드록시-프로필)술피드(1072.48g, 8.47 mol), 톨루엔 1300g, 메탄올 800g을 넣고 교반하면서 반응온도를 30℃에 맞춘다. 25℃에서 도달했을 때 NaOH(50% aq., 783.08g, 9.78 mol)를 적가하고 적가시 반응온도는 35~37℃에서 행하고, 온도를 유지하면서 반응시킨다. 적가는 1시간 이내로 하며 숙성은 37℃에서 약 30분 동안 행하고 숙성이 끝나면 톨루엔 2000g를 첨가하여 약 10분간 교반하고 층분리하여 상층액인 유기층을 물로 2회 세척하고 물을 최대한 제거하고 유기층인 유기용액을 메탄올 400g를 더 첨가하여 교반하고 반응온도 8℃에서 티오우레아(1117.65g, 14.30 mol) 및 무수초산(70g)을 첨가하고 반응온도를 18℃에 올려 18시간 동안 반응시킨다. 반응의 종결은 HPLC로 확인하여 출발물질이 거의 사라지고 2,3-에폭시프로필(2,3-에피티오프로필)술피드화합물이 GC분석에서 6%의 함량이 포함될 때, 반응을 종결하여 교반을 중지하고 층분리에서 얻은 유기층을 물로 세 번 세척하고, 유기용매를 제거하여 비스(2,3-에피티오프로필)술피드를 얻었다. 굴절률 (nD, 20℃)은 1.618 이었다.

[56]

[57] [합성예 4] 비스(2,3-에피티오프로필)술피드의 합성(BEPS-2)

[58] 10리터의 반응용기에 비스(3-클로로-2-히드록시-프로필)술피드(1072.48g, 8.47 mol), 톨루엔 1300g, 메탄올 800g을 넣고 교반하면서 반응온도를 30℃에 맞춘다. 25℃에서 도달했을 때 NaOH(50% aq., 783.08g, 9.78 mol)를 적가하고 적가시 반응온도는 35~37℃에서 행하고, 온도를 유지하면서 반응시킨다. 적가는 1시간 이내로 하며 숙성은 37℃에서 약 30분 동안 행하고 숙성이 끝나면 톨루엔 2000g를 첨가하여 약 10분간 교반하고 층분리하여 상층액인 유기층을 물로 2회 세척하고 물을 최대한 제거하고 유기층인 유기용액을 메탄올 400g를 더 첨가하여 교반하고 반응온도 8℃에서 티오우레아(1117.65g, 14.30 mol) 및 무수초산(70g)을 첨가하고 반응온도를 18℃에 올려 18시간 동안 반응시킨다. 반응의 종결은 HPLC로 확인하여 출발물질이 거의 사라지고 2,3-에폭시프로필(2,3-에피티오프로필)술피드화합물이 GC분석에서 9%의 함량이 포함될 때, 반응을 종결하여 교반을 중지하고 층분리에서 얻은 유기층을 물로 세 번 세척하고, 유기용매를 제거하여 비스(2,3-에피티오프로필)술피드를 얻었다. 굴절률 (nD, 20℃)은 1.614 이었다.

[59]

[60] [합성예 5] 비스(2,3-에피티오프로필)술피드의 합성(BEPS-3)

[61] 10리터의 반응용기에 비스(3-클로로-2-히드록시-프로필)술피드(1072.48g, 8.47 mol), 톨루엔 1300g, 메탄올 800g을 넣고 교반하면서 반응온도를 30℃에 맞춘다. 25℃에서 도달했을 때 NaOH(50% aq., 783.08g, 9.78 mol)를 적가하고 적가시 반응온도는 35~37℃에서 행하고, 온도를 유지하면서 반응시킨다. 적가는 1시간 이내로 하며 숙성은 37℃에서 약 30분 동안 행하고 숙성이 끝나면 톨루엔 2000g를 첨가하여 약 10분간 교반하고 층분리하여 상층액인 유기층을 물로 2회 세척하고 물을 최대한 제거하고 유기층인 유기용액을 메탄올 400g를 더 첨가하여 교반하고 반응온도 8℃에서 티오우레아(1117.65g, 14.30 mol) 및 무수초산(70g)을 첨가하고 반응온도를 18℃에 올려 18시간 동안 반응시킨다. 반응의 종결은 HPLC로 확인하여 출발물질이 거의 사라지고 2,3-에폭시프로필(2,3-에피티오프로필)술피드화합물이 GC분석에서 14%의 함량이 포함될 때, 반응을 종결하여 교반을 중지하고 층분리에서 얻은 유기층을 물로 세 번 세척하고, 유기용매를 제거하여 비스(2,3-에피티오프로필)술피드를 얻었다. 굴절률 (nD, 20℃)은 1.611 이었다.

[62]

[63] [합성예 6] 비스(2,3-에피티오프로필)디술피드의 합성(BEPDS)

[64] 10리터의 반응용기에 비스(3-클로로-2-히드록시-프로필)디술피드(1229.34g, 4.89 mol), 톨루엔 1300g, 메탄올 800g을 넣고 교반하면서 반응온도를 30℃에 맞춘다. 25℃에서 도달했을 때 NaOH(50% aq., 783.08g, 9.78 mol)를 적가하고 적가시 반응온도는 35~37℃에서 행하고, 온도를 유지하면서 반응시킨다. 적가는 1시간 이내로 하며 숙성은 37℃에서 약 30분 동안 행하고 숙성이 끝나면 톨루엔 2000g를 첨가하여 약 10분간 교반하고 층분리하여 상층액인 유기층을 물로 2회 세척하고 물을 최대한 제거하고 유기층인 유기용액을 메탄올 400g를 더 첨가하여 교반하고 반응온도 8℃에서 티오우레아(1117.65g, 14.30 mol) 및 무수초산(70g)을 첨가하고 반응온도를 18℃에 올려 18시간 동안 반응시킨다. 반응의 종결은 HPLC로 확인하여 출발물질이 거의 사라지고 2,3-에폭시프로필(2,3-에피티오프로필)디술피드화합물이 GC분석에서 10%의 함량이 포함될 때, 반응을 종결하여 교반을 중지하고 층분리에서 얻은 유기층을 물로 세 번 세척하고, 유기용매를 제거하여 비스(2,3-에피티오프로필)디술피드(BEPDS)를 얻었다. 굴절률 (nD, 20℃)은 1.631 이었다.

[65]

[66] [합성비교예 1] 비스(2,3-에피티오프로필)술피드의 합성(BEPS-4)

[67] 10리터의 반응용기에 비스(3-클로로-2-히드록시-프로필)술피드(1072.48g, 8.47 mol), 톨루엔 1300g, 메탄올 800g을 넣고 교반하면서 반응온도를 30℃에 맞춘다. 25℃에서 도달했을 때 NaOH(50% aq., 783.08g, 9.78 mol)를 적가하고 적가시 반응온도는 35~37℃에서 행하고, 온도를 유지하면서 반응시킨다. 적가는 1시간 이내로 하며 숙성은 37℃에서 약 30분 동안 행하고 숙성이 끝나면 톨루엔

2000g을 첨가하여 약 10분간 교반하고 층분리하여 상층액인 유기층을 물로 2회 세척하고 물을 최대한 제거하고 유기층인 유기용액을 메탄올 400g을 더 첨가하여 교반하고 반응온도 8℃에서 티오우레아(1117.65g, 14.30 mol) 및 무수초산(70g)을 첨가하고 반응온도를 18℃로 올려 18시간 동안 반응시킨다. 반응의 종결은 HPLC로 확인하여 출발물질이 거의 사라지고 2,3-에폭시프로필(2,3-에피티오프로필)술피드화합물이 GC분석에서 3.5%의 함량으로 포함될 때, 반응을 종결하여 교반을 중지하고 층분리에서 얻은 유기층을 물로 세 번 세척하고, 유기용매를 제거하여 비스(2,3-에피티오프로필)술피드를 얻었다. 굴절률 (nD, 20℃)은 1.623 이었다.

[68]

[69] [합성비교예 2] 비스(2,3-에피티오프로필)술피드의 합성(BEPS-5)

[70] 10리터의 반응용기에 비스(3-클로로-2-히드록시-프로필)술피드(1072.48g, 8.47 mol), 톨루엔 1300g, 메탄올 800g을 넣고 교반하면서 반응온도를 30℃에 맞춘다. 25℃에서 도달했을 때 NaOH(50% aq., 783.08g, 9.78 mol)를 적가하고 적가시 반응온도는 35~37℃에서 행하고, 온도를 유지하면서 반응시킨다. 적가는 1시간 이내로 하며 숙성은 37℃에서 약 30분 동안 행하고 숙성이 끝나면 톨루엔 2000g를 첨가하여 약 10분간 교반하고 층분리하여 상층액인 유기층을 물로 2회 세척하고 물을 최대한 제거하고 유기층인 유기용액을 메탄올 400g를 더 첨가하여 교반하고 반응온도 8℃에서 티오우레아(1117.65g, 14.30 mol) 및 무수초산(70g)을 첨가하고 반응온도를 18℃에 올려 18시간 동안 반응시킨다. 반응의 종결은 HPLC로 확인하여 출발물질이 거의 사라지고 2,3-에폭시프로필(2,3-에피티오프로필)술피드화합물이 GC분석에서 16%의 함량이 포함될 때, 반응을 종결하여 교반을 중지하고 층분리에서 얻은 유기층을 물로 세 번 세척하고, 유기용매를 제거하여 비스(2,3-에피티오프로필)술피드를 얻었다. 굴절률 (nD, 20℃)은 1.607 이었다.

[71]

[72] [실시예 1]

[73] 티오에폭시화합물로 합성예 3의 비스(2,3-에피티오프로필)술피드(BEPS-1) 89g, 이소시아네이트화합물로서 이소포론디이소시아네이트 5g, 티올화합물로서 비스(2-메르캅토에틸)술피드 6g, 내부이형제로 인산에스테르인 8-PENPP [폴리옥시에티렌노닐페놀에테르포스페이트(에틸렌옥사이드 9몰 부가된 것 3중량%, 8몰 부가된 것 80중량%, 9몰 부가된 것 5중량%, 7몰 부가된 것 6중량%, 6몰 부가된 것 6중량%)] 0.15g, 테트라부틸포스포늄브로마이드 0.2g, 트리페닐포스핀 0.1g, 유기염료 HTAQ(20ppm) 및 PRD(10ppm), 자외선 흡수제 HOPBT 1.5g을 20℃에서 혼합하여, 균일용액으로 했다. 이 혼합용액을 400Pa에서 1시간 탈포를 실시했다. 그 후, 1μm PTFE 필터로 여과를 실시하고, 유리 몰드와 테이프로 이뤄진 몰드형에 주입하였다. 이 몰드형를 중합 오븐에 투입, 25℃~130℃까지 21시간에 걸쳐 서서히 승온하여 중합하였다. 중합종료 후,

오븐으로부터 몰드형을 꺼냈고, 몰드형으로부터의 이형성은 양호했다. 얻어진 수지를 130℃에서 4시간 더 어닐링처리 실시했다. 얻어진 수지의 물성은, 굴절률(nE) 1.699, 아베수 35이었다. 몰드형에 주입전 용해된 상태를 육안으로 관찰하였고, 탈형후 표면링의 불량 여부를 확인한 결과 이상이 없었고, 백화는 보이지 않았으며, YI값은 1.61이었고, 안정한 품질이 얻어졌다.

[74]

[75] [실시예 2~4]

[76] 아래 표 1에 기재된 조성에 따르는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 각각 조성물 및 광학렌즈를 제조하고 평가하였으며, 그 결과는 아래 표 1과 같다.

[77]

[78] [비교예 1~2]

[79] 아래 표 1에 기재된 조성에 따르는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 각각 조성물 및 광학렌즈를 제조하고 평가하였으며, 그 결과는 아래 표 1과 같다.

[80] 표 1

[Table 1]

구 분	티오에폭시화합물	이소시아네이트 화합물	티올화합물	굴절률(nE)	이형	색상
실시예 1	BEPS-1 89g	IPDI 5g	BMES 6g	1.699	○	○
실시예 2	BEPS-2 89g	IPDI 5g	BMES 6g	1.697	○	○
실시예 3	BEPS-3 89g	IPDI 5g	BMES 6g	1.695	○	○
실시예 4	BEPDS 91g	IPDI 4g	BMES 5g	1.738	○	○
비교예 1	BEPS-4 89g	IPDI 5g	BMES 6g	1.702	○	×
비교예 2	BEPS-5 89g	IPDI 5g	BMES 6g	1.687	×	○

[81]

[82] <약어>

[83] 모노머

[84] BEPS: 비스(2,3-에피티오프로필)술피드(bis(2,3-epithiopropyl)sulfide)

[85] BEPDS: 비스(2,3-에피티오프로필)디술피드(bis(2,3-epithiopropyl)sulfide)

[86] BMES: 비스(2-메르캅토에틸)술피드(bis(2,3-epithiopropyl)sulfide)

[87] IPDI: 이소포론디이소시아네이트(isophorone diisocyanate)

[88] HOPBT: 2-(2'-히드록시-5'-t-옥틸페닐)-2H-벤조트리아졸(2-(2'-hydroxy-5'-t-octylphenyl)-2H-benzotriazole)

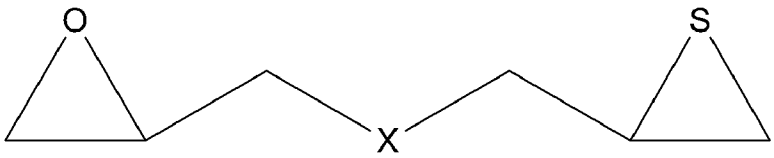
[89] TBPB: 테트라부틸포스포늄브로마이드(tetrabutylphosphonium bromide)

[90] HTQA:
1-히드록시-4-(p-톨루딘)-엔트로퀴논(1-hydroxy-4-(p-toluidine)anthraquinone

[91] PRD: 퍼리논 염료(perinone dye)

청구범위

[청구항 1] 아래 식 1로 표시되는
2,3-에폭시프로필(2,3-에피티오프로필)술피드화합물,
2,3-에폭시프로필(2,3-에피티오프로필)디술피드화합물 중 어느 하나 이상을 4~15 중량%로 함유하는, 광학재료용 티오에폭시화합물.
[식 1]



(X= S, S-S)

[청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 티오에폭시화합물은
비스(2,3-에피티오프로필)술피드,
비스(2,3-에피티오프로필)디술피드, 1,3 및
1,4-비스(β-에피티오프로필티오)시클로헥산, 1,3 및
1,4-비스(β-에피티오프로필티오메틸)시클로헥산,
2,5-비스(β-에피티오프로필티오메틸)-1,4-디티안,
2,5-비스(β-에피티오프로필티오에틸티오메틸)-1,4-디티안,
2-(2-β-에피티오프로필티오에틸티오)-1,3-비스(β-에피티오프로필티오)프로판 중에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 광학재료용 티오에폭시화합물.

[청구항 3] 제1항의 티오에폭시화합물을 포함하는 티오에폭시계 중합성 조성물.

[청구항 4] 제3항에 있어서, 폴리이소시아네이트화합물을 더 포함하는 티오에폭시계 중합성 조성물.

[청구항 5] 제3항에 있어서, 폴리티올화합물을 더 포함하는 티오에폭시계 중합성 조성물.

[청구항 6] 제3항에 있어서, 폴리이소시아네이트화합물과 폴리티올화합물을 더 포함하는 티오에폭시계 중합성 조성물.

[청구항 7] 제3항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기
티오에폭시화합물은 비스(2,3-에피티오프로필)술피드,
비스(2,3-에피티오프로필)디술피드, 1,3 및
1,4-비스(β-에피티오프로필티오)시클로헥산, 1,3 및
1,4-비스(β-에피티오프로필티오메틸)시클로헥산,

2,5-비스(β-에피티오프로필티오메틸)-1,4-디티안,
2,5-비스(β-에피티오프로필티오에틸티오메틸)-1,4-디티안,
2-(2-β-에피티오프로필티오에틸티오)-1,3-비스(β-에피티오프로필티오)프로판 중에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 티오에폭시계 중합성 조성물.

[청구항 8] 제4항 또는 제6항에 있어서, 상기 폴리이소시아네이트화합물이 이소포론디이소시아네이트, 헥사메틸렌디이소시아네이트, 디사이클로헥실메탄디이소시아네이트, 자일릴렌디이소시아네이트, 3,8-비스(이소시아나토메틸)트리시클로[5,2,1,02,6]데칸, 3,9-비스(이소시아나토메틸)트리시클로[5,2,1,02,6]데칸, 4,8-비스(이소시아나토메틸)트리시클로[5,2,1,02,6]데칸, 2,5-비스(이소시아나토메틸)비시클로[2,2,1]헵탄, 및 2,6-비스(이소시아나토메틸)비시클로[2,2,1]헵탄 중에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 티오에폭시계 중합성 조성물.

[청구항 9] 제3항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 반응성 수지개질제로 올레핀 화합물을 더 포함하는 티오에폭시계 중합성 조성물.

[청구항 10] 제3항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 내부이형제로, 4-PENPP[폴리옥시에틸렌노닐페놀에테르포스페이트(에틸렌옥사이드가 5몰 부가된 것 5중량%, 4몰 부가된 것 80중량%, 3몰 부가된 것 10중량%, 1몰 부가된 것 5중량%)], 8-PENPP[폴리옥시에틸렌노닐페놀에테르포스페이트(에틸렌옥사이드 9몰 부가된 것 3중량%, 8몰 부가된 것 80중량%, 9몰 부가된 것 5중량%, 7몰 부가 된 것 6중량%, 6몰 부가된 것 6중량%)], 12-PENPP[폴리옥시에틸렌노닐페놀에테르포스페이트(에틸렌옥사이드 13몰 부가된 것 3중량%, 12몰 부가된 것 80중량%, 11몰 부가된 것 8중량%, 9몰 부가된 것 3중량%, 4몰 부가된 것 6중량%)], 16-PENPP[폴리옥시에틸렌노닐페놀에테르포스페이트(에틸렌옥사이드가 17몰 부가된 것 3중량%, 16몰 부가된 것 79중량%, 15몰 부가된 것 10중량%, 14몰 부가된 것 4중량%, 13몰 부가된 것 4중량%)], 20-PENPP[폴리옥시에틸렌노닐페놀에테르포스페이트(에틸렌옥사이드가 21몰 부가된 것 5중량%, 20몰 부가된 것 76중량%, 19몰 부가된 것 7중량%, 18몰 부가된 것 6중량%, 17몰 부가된 것 4중량%)], 4-PPNPP[폴리옥시프로필렌노닐페놀에테르포스페이트(프로필렌옥사이드가 5몰 부가된 것 5중량%, 4몰 부가된 것 80중량%, 3몰 부가된 것 10중량%, 1몰 부가된 것 5중량%)],

8-PPNPP[폴리옥시프로필렌노닐페놀에테르포스페이트(프로필렌옥사이드 9몰 부가된 것 3중량%, 8몰 부가된 것 80중량%, 9몰 부가된 것 5중량%, 7몰 부가 된 것 6중량%, 6몰 부가된 것 6중량%)],
12-PPNPP[폴리옥시프로필렌노닐페놀에테르포스페이트(프로필렌옥사이드 13몰 부가된 것 3중량%, 12몰 부가된 것 80중량%, 11몰 부가된 것 8중량%, 9몰 부가된 것 3중량%, 4몰 부가된 것 6중량%)], 16-PPNPP[폴리옥시프로필렌
노닐페놀에테르포스페이트(프로필렌옥사이드가 17몰 부가된 것 3중량%, 16몰 부가된 것 79중량%, 15몰 부가된 것 10중량%, 14몰 부가된 것 4중량%, 13몰 부가된 것 4중량%)],
20-PPNPP[폴리옥시프로필렌노닐페놀에테르포스페이트(프로필렌옥사이드가 21몰 부가된 것 5중량%, 20몰 부가된 것 76중량%, 19몰 부가된 것 7중량%, 18몰 부가된 것 6중량%, 17몰 부가된 것 4중량%)] 및 Zelec UN™ 중에서 선택된 1종 이상의 인산에스테르 화합물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 티오에폭시계 중합성 조성물.

[청구항 11] 제3항 내지 제6항 중 어느 한 항의 중합성 조성물을 중합시키는 티오에폭시계 광학재료의 제조방법.

[청구항 12] 제11항에 있어서, 상기 티오에폭시화합물은
비스(2,3-에피티오프로필)술피드,
비스(2,3-에피티오프로필)디술피드, 1,3 및
1,4-비스(β-에피티오프로필티오)시클로헥산, 1,3 및
1,4-비스(β-에피티오프로필티오메틸)시클로헥산,
2,5-비스(β-에피티오프로필티오메틸)-1,4-디티안,
2,5-비스(β-에피티오프로필티오에틸티오메틸)-1,4-디티안,
2-(2-β-에피티오프로필티오에틸티오)-1,3-비스(β-에피티오프로필티오)프로판 중에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 티오에폭시계 광학재료의 제조방법.

[청구항 13] 제11항에 있어서, 상기 중합성 조성물은, 반응성 수지개질제로 올레핀 화합물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 티오에폭시계 광학재료의 제조방법.

[청구항 14] 제11항에 있어서, 상기 중합성 조성물은, 내부이형제로,
4-PENPP[폴리옥시에틸렌노닐페놀에테르포스페이트(에틸렌옥사이드가 5몰 부가된 것 5중량%, 4몰 부가된 것 80중량%, 3몰 부가된 것 10중량%, 1몰 부가된 것 5중량%)],
8-PENPP[폴리옥시에틸렌노닐페놀에테르포스페이트(에틸렌옥사이드 9몰 부가된 것 3중량%, 8몰 부가된 것 80중량%, 9몰 부가된

것 5중량%, 7몰 부가 된 것 6중량%, 6몰 부가된 것 6중량%)],
12-PENPP[폴리옥시에틸렌노닐페놀에테르포스페이트(에틸렌옥사이드 13몰 부가된 것 3중량%, 12몰 부가된 것 80중량%, 11몰 부가된 것 8중량%, 9몰 부가된 것 3중량%, 4몰 부가된 것 6중량%)],
16-PENPP[폴리옥시에틸렌노닐페놀에테르포스페이트(에틸렌옥사이드가 17몰 부가된 것 3중량%, 16몰 부가된 것 79중량%, 15몰 부가된 것 10중량%, 14몰 부가된 것 4중량%, 13몰 부가된 것 4중량%)], 20-PENPP[폴리옥시에틸렌노닐페놀에테르 포스페이트(에틸렌옥사이드가 21몰 부가된 것 5중량%, 20몰 부가된 것 76중량%, 19몰 부가된 것 7중량%, 18몰 부가된 것 6중량%, 17몰 부가된 것 4중량%)],
4-PPNPP[폴리옥시프로필렌노닐페놀에테르포스페이트(프로필렌옥사이드가 5몰 부가된 것 5중량%, 4몰 부가된 것 80중량%, 3몰 부가된 것 10중량%, 1몰 부가된 것 5중량%)],
8-PPNPP[폴리옥시프로필렌노닐페놀에테르포스페이트(프로필렌옥사이드 9몰 부가된 것 3중량%, 8몰 부가된 것 80중량%, 9몰 부가된 것 5중량%, 7몰 부가 된 것 6중량%, 6몰 부가된 것 6중량%)],
12-PPNPP[폴리옥시프로필렌노닐페놀에테르포스페이트(프로필렌옥사이드 13몰 부가된 것 3중량%, 12몰 부가된 것 80중량%, 11몰 부가된 것 8중량%, 9몰 부가된 것 3중량%, 4몰 부가된 것 6중량%)], 16-PPNPP[폴리옥시프로필렌 노닐페놀에테르포스페이트(프로필렌옥사이드가 17몰 부가된 것 3중량%, 16몰 부가된 것 79중량%, 15몰 부가된 것 10중량%, 14몰 부가된 것 4중량%, 13몰 부가된 것 4중량%)],
20-PPNPP[폴리옥시프로필렌노닐페놀에테르포스페이트(프로필렌옥사이드가 21몰 부가된 것 5중량%, 20몰 부가된 것 76중량%, 19몰 부가된 것 7중량%, 18몰 부가된 것 6중량%, 17몰 부가된 것 4중량%)] 및 Zelec UN™ 중에서 선택된 1종 이상의 인산에스테르 화합물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 티오에폭시계 광학재료의 제조방법.

[청구항 15] 제3항 내지 제6항 중 어느 한 항의 중합성 조성물을 중합시켜 얻어지는 티오에폭시계 광학재료.

[청구항 16] 제15항의 광학재료로 이루어진 광학렌즈.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2013/000483

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D 409/12(2006.01)i, C08G 18/52(2006.01)i, C08G 18/58(2006.01)i, G02B 1/04(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D 409/12; G02B 1/04; C08G 75/08; C08K 5/45; C08K 5/36; C08K 3/06; C08G 75/06; C08G 18/70

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal), GOOGLE, PUBMED & Keywords: 2,3-ethoxypropyl(2,3-epithio propyl)sulfide, optical lens, thiirane, epoxy, isocyanate

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2004-0060966 A (MITSUI CHEMICALS, INC.) 06 July 2004 See abstract, pages 3-4 chemical formula (6) compound, pages 5-6, 8, 10-11, page 13, data, claims 1-12.	1-16
Y	JP 2005-298742 A (MITSUBISHI GAS CHEM CO INC) 27 October 2005 See [0001]-[0002], [0005], [0012]-[0018], [0022], [0028], claims 1-11.	1-16
A	KR 10-2009-0082719 A (KOC SOLUTION CO., LTD.) 31 July 2009 See the entire document.	1-16
A	KR 10-0417985 B1 (HOYA CORPORATION) 14 February 2004 See the entire document.	1-16

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
24 APRIL 2013 (24.04.2013)	**24 APRIL 2013 (24.04.2013)**

Name and mailing address of the ISA/KR
Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea
Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2013/000483

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2004-0060966 A	06.07.2004	AU 2003-221343 A1	22.09.2003
		CN 1578802 C0	09.02.2005
		EP 1484352 A1	08.12.2004
		JP 04-124678 B2	23.07.2008
		JP 2003-335859 A	28.11.2003
		JP 2007-327060 A	20.12.2007
		KR 10-0716487 B1	10.05.2007
		US 2005-0124783 A1	09.06.2005
		US 7354989 B2	08.04.2008
		WO 03-076496 A1	18.09.2003
JP 2005-298742 A	27.10.2005	JP 4770123 B2	14.09.2011
KR 10-2009-0082719 A	31.07.2009	NONE	
KR 10-0417985 B1	14.02.2004	AU 2001-24910 A1	11.10.2001
		AU 2001-24910 B2	07.03.2002
		CA 2337955 A1	15.09.2001
		CA 2337955 C	25.07.2006
		CN 1155841 C0	30.06.2004
		CN 1313513 A0	19.09.2001
		EP 1134242 A2	19.09.2001
		EP 1134242 A3	20.03.2002
		JP 03-706036 B2	12.10.2005
		JP 2001-330701 A	30.11.2001
		TW 232225 A	11.05.2005
		TW 232225 B	11.05.2005
		US 2001-0030734 A1	18.10.2001
		US 2004-0220370 A1	04.11.2004
		US 6743886 B2	01.06.2004
		US 7091301 B2	15.08.2006

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2013/000483

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C07D 409/12(2006.01)i, C08G 18/52(2006.01)i, C08G 18/58(2006.01)i, G02B 1/04(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
C07D 409/12; G02B 1/04; C08G 75/08; C08K 5/45; C08K 5/36; C08K 3/06; C08G 75/06; C08G 18/70

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌
한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))
eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템), GOOGLE, PUBMED & 키워드: 2,3-에톡시프로필(2,3-에피티오프로필)술피드, 광학렌즈, 티이란, 에폭시, 이소시아네이트

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2004-0060966 A (미쓰이 가가쿠 가부시키가이샤) 2004.07.06. 초록, 제3-4면 화학식 (6) 화합물, 제5-6, 8, 10-11면, 제13면 동정데이터, 청구항 제1-12항 참조.	1-16
Y	JP 특개 2005-298742 A (MITSUBISHI GAS CHEM CO INC) 2005.10.27. [0001]-[0002], [0005], [0012]-[0018], [0022], [0028], 청구항 제1-11항 참조.	1-16
A	KR 10-2009-0082719 A (주식회사 신대특수재료) 2009.07.31 전체 문헌 참조.	1-16
A	KR 10-0417985 B1 (호야 가부시키가이샤) 2004.02.14 전체 문헌 참조.	1-16

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2013년 04월 24일 (24.04.2013)	**2013년 04월 24일 (24.04.2013)**

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 82-42-472-7140

심사관
한정희
전화번호 82-42-481-5604

국 제 조 사 보 고 서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2013/000483

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2004-0060966 A	2004.07.06	AU 2003-221343 A1	2003.09.22
		CN 1578802 C0	2005.02.09
		EP 1484352 A1	2004.12.08
		JP 04-124678 B2	2008.07.23
		JP 2003-335859 A	2003.11.28
		JP 2007-327060 A	2007.12.20
		KR 10-0716487 B1	2007.05.10
		US 2005-0124783 A1	2005.06.09
		US 7354989 B2	2008.04.08
		WO 03-076496 A1	2003.09.18
JP 2005-298742 A	2005.10.27	JP 4770123 B2	2011.09.14
KR 10-2009-0082719 A	2009.07.31	없음	
KR 10-0417985 B1	2004.02.14	AU 2001-24910 A1	2001.10.11
		AU 2001-24910 B2	2002.03.07
		CA 2337955 A1	2001.09.15
		CA 2337955 C	2006.07.25
		CN 1155841 C0	2004.06.30
		CN 1313513 A0	2001.09.19
		EP 1134242 A2	2001.09.19
		EP 1134242 A3	2002.03.20
		JP 03-706036 B2	2005.10.12
		JP 2001-330701 A	2001.11.30
		TW 232225 A	2005.05.11
		TW 232225 B	2005.05.11
		US 2001-0030734 A1	2001.10.18
		US 2004-0220370 A1	2004.11.04
		US 6743886 B2	2004.06.01
		US 7091301 B2	2006.08.15