



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년05월17일

(11) 등록번호 10-1979240

(24) 등록일자 2019년05월10일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 75/08 (2006.01) *C08L 81/02* (2006.01)
G02B 1/04 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2014-7025773
- (22) 출원일자(국제) 2013년03월01일
 심사청구일자 2018년01월08일
- (85) 번역문제출일자 2014년09월15일
- (65) 공개번호 10-2014-0131540
- (43) 공개일자 2014년11월13일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2013/055619
- (87) 국제공개번호 WO 2013/133144
 국제공개일자 2013년09월12일
- (30) 우선권주장
 JP-P-2012-047973 2012년03월05일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문현

JP2004043526 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문현

- (73) 특허권자
 미쓰비시 가스 케미칼 컴파니, 인코포레이티드
 일본 도쿄 100-8324 째요다구 마루노우찌 2-조메
 5-2
- (72) 발명자
 타나카, 히로아키
 일본, 카나가와 258-0112, 아시가라카미-군, 야마
 키타-마치, 키쉬, 950, 미쓰비시 가스 케미칼 컴
 파니 인코포레이티드 야마키타공장내
 호리코시, 히로시
 일본, 도쿄 125-8601, 카즈시카-구, 니이주쿠 6-
 죠메, 1-1, 미쓰비시 가스 케미칼 컴파니 인코포
 레이티드 도쿄연구소내
- (74) 대리인
 특허법인씨엔에스

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 한승수

(54) 발명의 명칭 광학재료용 조성물

(57) 요 약

황과 에피설파이드 화합물을 포함하는 조성물을 중합 경화시켜 얻어지는 경화물의 백탁을 억제하는 것, 특히 플리스 도수렌즈라고 불리는 중심두께가 두꺼운 렌즈에 있어서 백탁의 발생을 억제하는 것, 나아가서는 중합 경화 전의 단계에서, 경화 후의 백탁의 발생 유무를 예측, 판별하여, 양부의 판단이 가능한 광학재료용 조성물을 제공하는 것을 과제로 한다. 30질량% 이황화탄소 용액으로 했을 때의 탁도값이 10ppm 이하인 황과, 에피설파이드 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 광학재료용 조성물 등에 의해 본 과제를 해결하였다. 즉, 탁도값에 대한 상술의 조건을 만족시키는 황과 에피설파이드 화합물을 포함하는 광학재료용 조성물로부터 제조되는 광학재료에 있어서는, 백탁이 방지되고, 양호한 투명도가 실현된다. 나아가서는 중합 경화 전의 단계에서, 경화 후의 백탁의 발생 유무를 예측, 판별하여, 양부의 판단이 가능한 광학재료용 조성물을 제공하는 것이 실현된다.

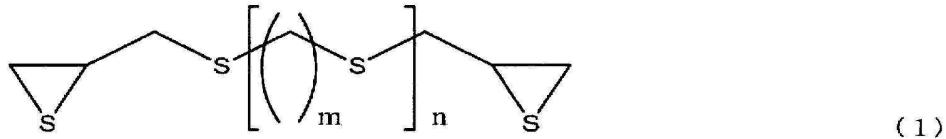
명세서

청구범위

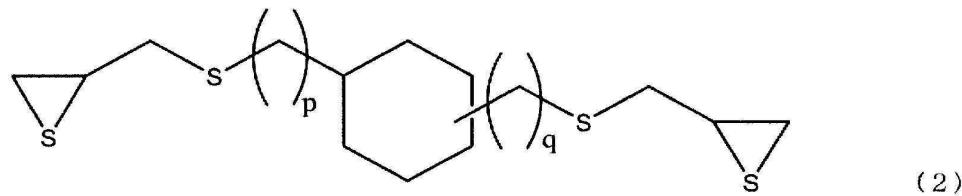
청구항 1

30질량% 이황화탄소 용액으로 했을 때의 탁도값이 10ppm 이하인 황과, 에피설파이드 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 광학재료용 조성물로서,

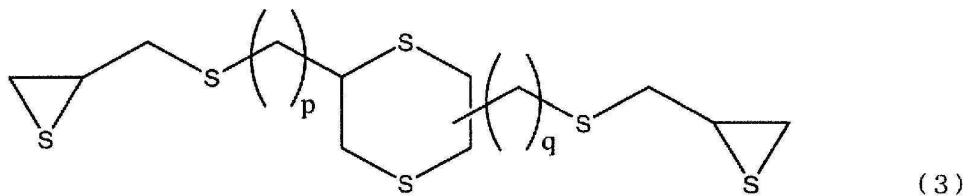
상기 에피설파이드 화합물이 하기 (1) ~ (4) 식 중 어느 하나로 표시되는 화합물인, 광학재료용 조성물.



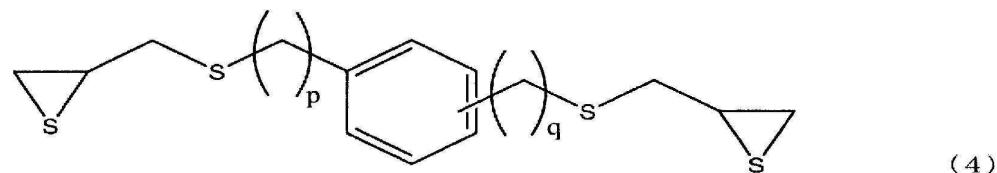
(m 은 0~4의 정수, n 은 0 내지 2의 정수를 나타낸다.)



(p , q 는 각각 0~4의 정수를 나타낸다.)



(p , q 는 각각 0~4의 정수를 나타낸다.)



(p , q 는 각각 0~4의 정수를 나타낸다.)

청구항 2

제1항에 있어서,

추가로 폴리티올 화합물을 함유하는 광학재료용 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 황과 에피설파이드 화합물이 예비적으로 중합되어 있는 광학재료용 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 황의 10질량% 이상이 에피설파이드 화합물과 예비적으로 중합되어 있는 광학재료용 조성물.

청구항 5

제3항에 있어서,

예비적인 중합을 행한 후, 탈기 처리를 실시한 광학재료용 조성물.

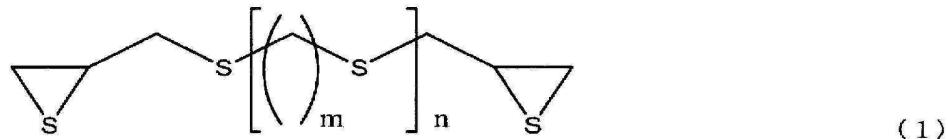
청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 광학재료용 조성물을 중합함으로써 얻어진 광학재료.

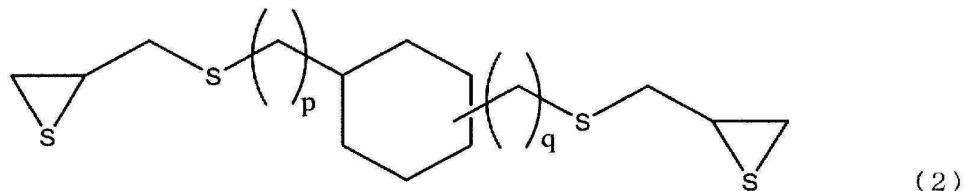
청구항 7

30질량% 이황화탄소 용액으로 했을 때의 탁도값이 10ppm 이하인 황과, 에피설파이드 화합물을 예비적으로 중합하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 광학재료용 조성물의 제조방법으로서,

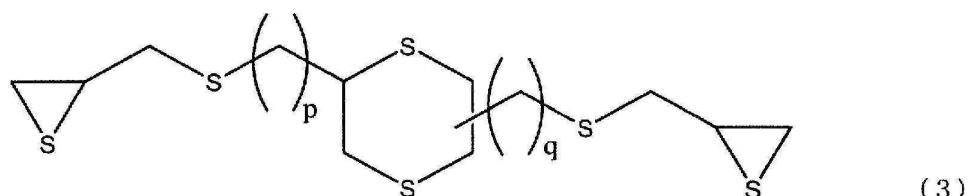
상기 에피설파이드 화합물이 하기 (1) ~ (4) 식 중 어느 하나로 표시되는 화합물인, 광학재료용 조성물의 제조방법.



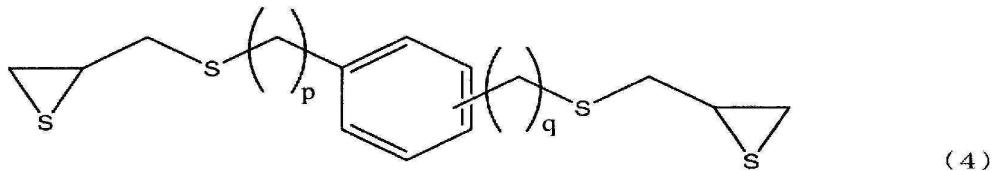
(m은 0~4의 정수, n은 0 내지 2의 정수를 나타낸다.)



(p, q는 각각 0~4의 정수를 나타낸다.)



(p, q는 각각 0~4의 정수를 나타낸다.)



(p, q는 각각 0~4의 정수를 나타낸다.)

청구항 8

제7항에 있어서,

추가로 폴리티올 화합물을 첨가하는 공정을 가지는 광학재료용 조성물의 제조방법.

청구항 9

제7항 또는 제8항에 있어서,

추가로 탈기 처리하는 공정을 가지는 광학재료용 조성물의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 광학재료용 조성물 등에 관한 것으로, 특히, 플라스틱 렌즈, 프리즘, 광섬유, 정보기록기반, 필터 등의 광학재료, 그 중에서도 플라스틱 렌즈에 호적한 광학재료용 조성물 등에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 플라스틱 재료는 경량이면서 인성이 풍부하고, 또한 염색이 용이한 점에서, 각종 광학재료, 특히 안경 렌즈에 최근 다용되고 있다. 광학재료, 그 중에서도 안경 렌즈에 특히 요구되는 성능은, 물리적 성질로는, 저비중, 고투명성 및 저황색도, 고내열성, 고강도 등이며, 광학성능으로는 고굴절율과 고아베수이다. 고굴절율은 렌즈의 박육화를 가능하게 하고, 고아베수는 렌즈의 색수차를 저감시키는데, 굴절율이 상승할수록 아베수는 낮아지기 때문에, 양자를 동시에 향상시키는 검토가 실시되고 있다. 이들의 검토 중에서 가장 대표적인 방법은, 특허문헌 1에 나타낸 에피설파이드 화합물을 사용하는 방법이다.

[0003] 또한, 고굴절율을 목표로 한 검토도 행해지고 있으며, 특허문헌 2에 개시된 황원자 및/또는 셀레늄 원자를 가지는 무기 화합물로부터 선택되는 1종 이상의 무기 화합물과, 에피설파이드 화합물로 이루어지는 조성물이 제안되어 있다.

[0004] 또한, 황과 에피설파이드 화합물을 포함하는 조성물은 중합 경화했을 때에 백탁하는 경우가 있는 점에서, 투명성을 향상시키기 위하여 특허문헌 3~5의 제안이 이루어지고 있다.

[0005] 그러나, 상기의 제안에 있어서도, 플러스 도수렌즈라고 불리는 중심두께가 두꺼운 렌즈에서는 여전히 백탁이 해소되지 않았다. 플러스 도수렌즈는 투광을 집약시키기 때문에, 약간의 투명성의 저하에도 육안으로 시인되기 쉬워, 백탁하기 쉬운 형상이라고 할 수 있다. 또한, 광학재료 용도이기 때문에, 경화 후에 백탁이 생기면 모두 불량이 되어 방대한 손실이 생기게 된다. 따라서, 경화 전의 단계에 있어서, 경화 후의 백탁의 발생 유무를 예측하고, 양부의 판단을 가능하게 하는 방법이 요구되었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 일본특허공개 H9-110979호 공보
 (특허문헌 0002) 일본특허공개 2001-2783호 공보
 (특허문헌 0003) 일본특허공개 2004-43526호 공보
 (특허문헌 0004) 일본특허공개 2004-137481호 공보
 (특허문헌 0005) 일본특허공개 2004-269673호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 황과 에피설파이드 화합물을 포함하는 조성물을 중합 경화시켜 얻어지는 경화물의 백탁을 억제하는 것, 특히 폴리스 도수렌즈라고 불리는 중심두께가 두꺼운 렌즈에 있어서 백탁의 발생을 억제하는 것에 있다. 나아가서는, 중합 경화 전의 단계에서, 경화 후의 백탁의 발생 유무를 예측하고, 판별하여, 양부의 판단이 가능한 광학재료용 조성물을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

- [0008] 본 발명자들은, 이러한 상황을 감안하여 예의 연구를 거듭한 결과, 30질량% 이황화탄소 용액으로 했을 때의 탁도값이 10ppm 이하인 황과, 에피설파이드 화합물을 포함하는 광학재료용 조성물 등에 의해 본 과제를 해결하고, 본 발명에 이르렀다.
- [0009] 즉, 본 발명은 이하와 같다.
- [0010] <1> 30질량% 이황화탄소 용액으로 했을 때의 탁도값이 10ppm 이하인 황과, 에피설파이드 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 광학재료용 조성물이다.
- [0011] <2> 추가로 폴리티올 화합물을 함유하는 상기 <1>에 기재된 광학재료용 조성물이다.
- [0012] <3> 상기 황과 에피설파이드 화합물이 예비적으로 중합되어 있는 상기 <1>에 기재된 광학재료용 조성물이다.
- [0013] <4> 상기 황의 10질량% 이상이 에피설파이드 화합물과 예비적으로 중합되어 있는 상기 <1>에 기재된 광학재료용 조성물이다.
- [0014] <5> 예비적인 중합을 행한 후, 탈기 처리를 실시한 상기 <3> 또는 <4>에 기재된 광학재료용 조성물이다.
- [0015] <6> 상기 <1> 내지 <5> 중 어느 하나에 기재된 광학재료용 조성물을 중합함으로써 얻어진 광학재료이다.
- [0016] <7> 30질량% 이황화탄소 용액으로 했을 때의 탁도값이 10ppm 이하인 황과, 에피설파이드 화합물을 예비적으로 중합하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 광학재료용 조성물의 제조방법이다.
- [0017] <8> 추가로 폴리티올 화합물을 첨가하는 공정을 가지는 상기 <7>에 기재된 광학재료용 조성물의 제조방법이다.
- [0018] <9> 추가로 탈기 처리하는 공정을 가지는 상기 <7> 또는 <8>에 기재된 광학재료용 조성물의 제조방법이다.

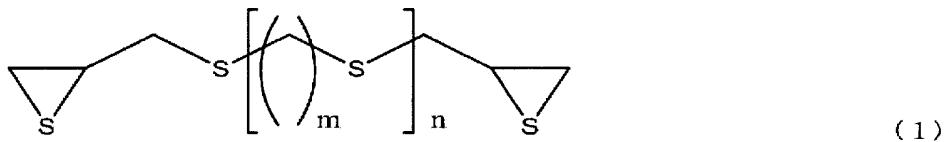
발명의 효과

- [0019] 본 발명에 의해, 종래기술에서는 곤란했던, 황과 에피설파이드 화합물을 포함하는 조성물을 중합 경화시켜 얻어지는 경화물의 백탁을 억제하는 것, 특히 폴리스 도수렌즈라고 불리는 중심두께가 두꺼운 렌즈에 있어서 백탁의 발생을 억제하는 것이 가능해졌다. 나아가서는 중합 경화 전의 단계에서, 경화 후의 백탁의 발생 유무를 예측, 판별하여, 양부의 판단이 가능한 광학재료용 조성물을 제공하는 것이 가능해졌다.

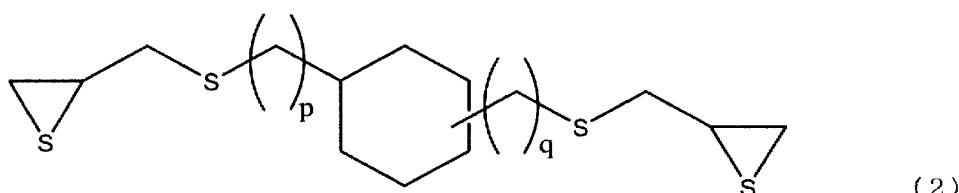
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 본 발명에 있어서, 탁도는 JIS K0101에 따라, 카울린 표준액을 표준으로 하여 탁도계를 이용하여 측정한다. 이를 측정을 행하여, 30질량% 이황화탄소 용액으로 했을 때의 탁도값이 10ppm 이하인 황이 이용된다. 바람직하게는 6ppm 이하이며, 보다 바람직하게는 3ppm 이하이며, 가장 바람직하게는 2ppm 이하이다.
- [0021] 탁도값이 10ppm를 넘은 경우, 플러스 도수렌즈라고 불리는 중심두께가 두꺼운 렌즈를 형성할 때에 조성물의 경화 후에 백탁이 많이 발생한다. 따라서, 탁도값을 측정함으로써, 조합 전의 단계에서 경화 후의 백탁을 예측, 판별하여, 생산성의 양부의 판단이 가능해진다.
- [0022] 본 발명에 있어서, 30질량% 이황화탄소 용액은, 바이알병에 황 9.0g 측정한 후, 이황화탄소 21.0g을 첨가하고, 교반자를 넣어 스터러를 이용하여 실온에서 30분 교반함으로써 조제한다.
- [0023] 황의 제법은, 천연유황광으로부터의 승화 정제법, 지하에 매장하는 황의 용융법에 의한 채굴, 석유나 천연가스의 탈황공정 등으로부터 얻어지는 황화수소 등을 원료로 하는 회수법 등이 있지만, 본 발명에서 이용되는 황은, 30질량% 이황화탄소 용액으로 했을 때의 탁도값이 10ppm 이하이면 어떠한 제법으로 얻어진 황이어도 된다. 바람직하게는, 탈류 공정으로부터 얻어지는 황화수소를 원료로 하는 회수법이다. 또한, 일반적으로 시판되고 있는 황은, 그 형상이나 정제법의 차이에 따라, 미분황, 콜로이드황, 침강황, 결정황, 승화황 등이 있지만, 본 발명에서 이용되는 황은, 30질량% 이황화탄소 용액으로 했을 때의 탁도값이 10ppm 이하이면 어떠한 형상이나 정제법으로 얻어진 황이어도 된다. 바람직하게는 입자가 미세한 미분황이며, 보다 바람직하게는, 용융황을 천천히 냉각 고화한 후, 분말로 한 미분황이다. 용해성을 고려한 경우, 바람직하게는 10메쉬보다 미세한 것이며, 보다 바람직하게는 30메쉬보다 미세한 것이며, 가장 바람직하게는 60메쉬보다 미세한 것이다.

- [0024] 본 발명에서 이용되는 에피설파이드 화합물은, 모든 에피설파이드 화합물을 포함하지만, 구체예로서 쇄상 지방족 골격, 지방족 환상 골격, 방향족 골격을 가지는 화합물로 나누어 열거한다.
- [0025] 쇄상 지방족 골격을 가지는 화합물로는, 하기 (1)식으로 표시된 화합물을 들 수 있다.
- [0026] [화학식 1]



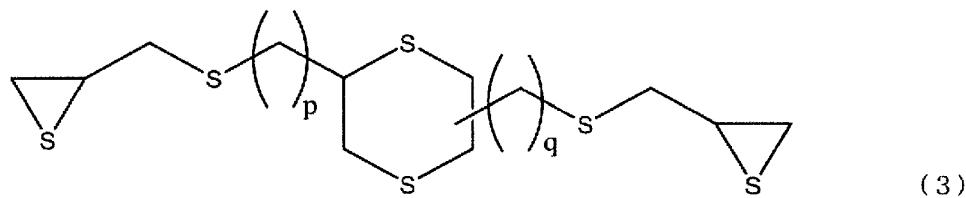
- [0027]
- [0028] (단, m은 0~4의 정수, n은 0 내지 2의 정수를 나타낸다.)
- [0029] 지방족 환상 골격을 가지는 화합물로는, 하기 (2)식 또는 (3)식으로 표시된 화합물을 들 수 있다.
- [0030] [화학식 2]



- [0031]
- [0032] (p, q는 각각 0~4의 정수를 나타낸다.)

[0033]

[화학식 3]



[0034]

[0035]

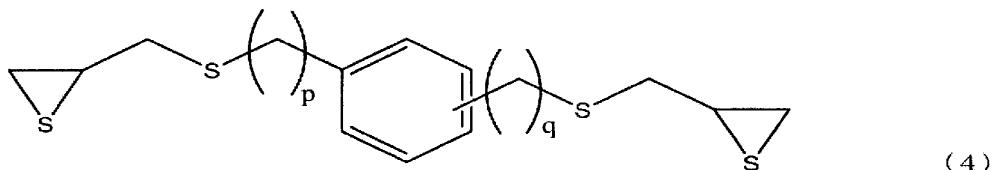
(p, q는 각각 0~4의 정수를 나타낸다.)

[0036]

방향족 골격을 가지는 화합물로는, 하기 (4)식으로 표시된 화합물을 들 수 있다.

[0037]

[화학식 4]



[0038]

[0039] (p, q는 각각 0~4의 정수를 나타낸다.)

[0040]

더욱 바람직한 구체예를 든다면, 쇄상 지방족 골격을 가지는 상기 (1)식으로 표시된 화합물로는, 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, 비스(β -에피티오프로필티오에틸)설파이드이다.

[0041]

또한, 지방족 환상 골격을 가지는 에피설파이드 화합물로는, 1,3 및 1,4-비스(β -에피티오프로필티오)시클로헥산, 1,3 및 1,4-비스(β -에피티오프로필티오메틸)시클로헥산, 2,5-비스(β -에피티오프로필티오)-1,4-디티안, 2,6-비스(β -에피티오프로필티오에틸티오메틸)-1,4-디티안을 바람직하게 들 수 있다.

[0042]

또한, 방향족 골격을 가지는 에피설파이드 화합물로는, 1,3 및 1,4-비스(β -에피티오프로필티오)벤젠, 1,3 및 1,4-비스(β -에피티오프로필티오메틸)벤젠을 바람직하게 들 수 있다.

[0043]

그 중에서도 바람직한 화합물은 쇄상 지방족 골격을 가지는 (1)식으로 표시된 화합물이며, 구체적으로는 비스(β -에폭시프로필)설파이드, 비스(β -에폭시프로필)디설파이드, 비스(β -에폭시프로필티오)메탄, 1,2-비스(β -에폭시프로필티오)에탄, 1,3-비스(β -에폭시프로필티오)프로판, 1,4-비스(β -에폭시프로필티오)부탄, 비스(β -에폭시프로필티오에틸)설파이드이다. 특히 바람직한 화합물은, 비스(β -에폭시프로필)설파이드((1)식에서 $n=0$), 비스(β -에폭시프로필)디설파이드((1)식에서 $m=0, n=1$)이며, 가장 바람직한 화합물은, 비스(β -에폭시프로필)설파이드((1)식에서 $n=0$)이다.

[0044]

본 발명의 광학재료용 조성물로 사용되는 황은, 황과 에피설파이드 화합물의 합계를 100질량부로 한 경우, 통상은 0.1~40질량부이지만, 바람직하게는 0.5~30질량부, 특히 바람직하게는 5~25질량부이다.

[0045]

또한, 본 발명의 광학재료용 조성물은, 미리 에피설파이드 화합물과 황을 예비적으로 반응시켜 두는 것이 바람직하다. 이 예비적인 중합반응의 조건은, 바람직하게는 -10°C~120°C에서 0.1~240시간, 보다 바람직하게는 0~100°C에서 0.1~120시간, 특히 바람직하게는 20~80°C에서 0.1~60시간이다. 예비적인 반응을 진행시키기 위하여 촉매를 이용하는 것은 효과적이며, 바람직한 예로서 2-메르캅토-1-메틸이미다졸, 트리페닐포스핀, 3,5-디메틸피리졸, N-시클로헥실-2-벤조티아졸릴포스핀아미드, 디펜타메틸렌티우람테트라설파이드, 테트라부틸티우람디설파이드, 테트라에틸티우람디설파이드, 1,2,3-트리페닐구아니딘, 1,3-디페닐구아니딘, 1,1,3,3-테트라메틸렌구

아닌딘, 아미노구아닌딘요소, 트리메틸티오요소, 테트라에틸티오요소, 디메틸에틸티오요소, 디부틸디티오카르밤산아연, 디벤질디티오카르밤산아연, 디에틸디티오카르밤산아연, 디메틸디티오카르밤산아연, 피페콜릴디티오카르밤산피페콜륨(ピペコリウム) 등을 들 수 있다. 나아가서는, 이 예비적인 중합반응에 의해 황을 10질량% 이상(반응전을 100질량%로 함) 소비시켜 두는 것이 바람직하고, 20질량% 이상 소비시켜 두는 것이 보다 바람직하다. 예비적인 반응은, 대기, 질소 등의 불활성 가스하, 상압 혹은 가감압에 의한 밀폐하 등 임의의 분위기 하에서 행해도 된다. 또한, 예비적인 반응의 진행도를 검지하기 위하여 액체 크로마토그래피나 굴절율계를 이용하는 것도 가능하다.

[0046]

본 발명에 있어서는, 폴리티올 화합물을 첨가하는 것도 가능하다. 본 발명에서 사용가능한 폴리티올 화합물이란, 모든 폴리티올 화합물을 포함하지만, 구체적으로는, 메탄디티올, 1,2-디메르캅토에탄, 2,2-디메르캅토프로판, 1,3-디메르캅토프로판, 1,2,3-트리메르캅토프로판, 1,4-디메르캅토부탄, 1,6-디메르캅토헥산, 비스(2-메르캅토에틸)설파이드, 1,2-비스(2-메르캅토에틸티오)에탄, 1,5-디메르캅토-3-옥사펜탄, 1,8-디메르캅토-3,6-디옥사옥탄, 2,2-디메틸프로판-1,3-디티올, 3,4-디메톡시부탄-1,2-디티올, 2-메르캅토메틸-1,3-디메르캅토프로판, 2-메르캅토메틸-1,4-디메르캅토프로판, 2-(2-메르캅토에틸티오)-1,3-디메르캅토프로판, 1,2-비스(2-메르캅토에틸티오)-3-메르캅토프로판, 1,1,1-트리스(메르캅토메틸)프로판, 테트라카이스(메르캅토메틸)메탄, 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, 1,1,3,3-테트라카이스(메르캅토메틸티오)프로판, 에틸렌글리콜비스(2-메르캅토아세테이트), 에틸렌글리콜비스(3-메르캅토프로피오네이트), 1,4-부탄디올비스(2-메르캅토아세테이트), 1,4-부탄디올비스(3-메르캅토프로피오네이트), 트리메티톨프로판트리스(2-메르캅토아세테이트), 트리메티톨프로판트리스(3-메르캅토프로피오네이트), 펜타에리스리톨테트라카이스(2-메르캅토아세테이트), 펜타에리스리톨테트라카이스(3-메르캅토프로피오네이트), 1,1-디메르캅토시클로헥산, 1,2-디메르캅토시클로헥산, 1,3-디메르캅토시클로헥산, 1,4-디메르캅토시클로헥산, 1,3-비스(메르캅토메틸)시클로헥산, 1,4-비스(메르캅토메틸)시클로헥산, 2,5-비스(메르캅토메틸)-1,4-디티안, 2,5-비스(메르캅토에틸)-1,4-디티안, 1,2-비스(메르캅토메틸)벤젠, 1,3-비스(메르캅토메틸)벤젠, 1,4-비스(메르캅토메틸)벤젠, 비스(4-메르캅토페닐)설파이드, 비스(4-메르캅토페닐)에테르, 2,2-비스(4-메르캅토페닐)프로판, 비스(4-메르캅토메틸페닐)설파이드, 비스(4-메르캅토메틸페닐)에테르, 2,2-비스(4-메르캅토메틸페닐)프로판 등을 들 수 있다.

[0047]

이상 중에서 바람직한 화합물의 구체예로는, 비스(2-메르캅토에틸)설파이드, 펜타에리스리톨테트라카이스(2-메르캅토아세테이트), 펜타에리스리톨테트라카이스(3-메르캅토프로피오네이트), 2,5-비스(메르캅토메틸)-1,4-디티안, 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, 1,1,3,3-테트라카이스(메르캅토메틸티오)프로판, 1,3-비스(메르캅토메틸)벤젠, 1,4-비스(메르캅토메틸)벤젠을 들 수 있다. 더욱 바람직한 화합물의 구체예로는, 비스(2-메르캅토에틸)설파이드, 1,3-비스(메르캅토메틸)벤젠이다.

[0048]

본 발명에서 사용하는 폴리티올 화합물은, 황과 에피설파이드 화합물의 합계를 100질량부로 한 경우, 통상은 1~30질량부 사용하지만, 바람직하게는 2~20질량부, 특히 바람직하게는 3~15질량부이다.

[0049]

본 발명에서는, 광학재료용 조성물에 대하여, 미리 탈기 처리를 행하는 것이 바람직하다. 탈기 처리는, 조성성분의 일부 혹은 전부와 반응 가능한 화합물, 중합촉매, 첨가제의 혼합전, 혼합시 혹은 혼합후에, 감압하에서 행한다. 바람직하게는, 혼합시 혹은 혼합후에 감압하에서 행한다. 처리조건은, 0.001~50torr의 감압하, 1분간~24시간, 0°C~100°C에서 행한다. 감압도는, 바람직하게는 0.005~25torr이며, 보다 바람직하게는 0.01~10torr이며, 이들 범위에서 감압도를 가변해도 상관없다. 탈기시간은, 바람직하게는 5분간~18시간이며, 보다 바람직하게는 10분간~12시간이다. 탈기시의 온도는, 바람직하게는 5°C~80°C이며, 보다 바람직하게는 10°C~60°C이며, 이들 범위에서 온도를 가변해도 상관없다. 탈기 처리시에, 교반, 기체의 취입, 초음파 등에 의한 진동 등에 의해 광학재료용 조성물의 계면을 갱신하는 것은, 탈기효과를 높이는데에 바람직한 조작이다. 탈기 처리에 의해 제

거되는 성분은, 주로 황화수소 등의 용존가스나 저분자량의 티올 등의 저비점물 등이지만, 본 발명의 효과를 발현하는 것이면, 특히 제거의 대상성분의 종류는 한정되지 않는다.

[0050] 이하, 본 발명의 광학재료용 조성물을 중합하여 광학재료를 제조하는 방법에 대하여 설명한다.

[0051] 본 발명의 광학재료용 조성물을 중합 경화하는 촉매로는, 아민, 오늄염이나 포스핀 화합물이 이용된다. 구체예로는 아민, 제4급 암모늄염, 제4급 포스포늄염, 제3급 살포늄염, 제2급 요오드늄염, 포스핀 화합물을 들 수 있다. 그 중에서도 조성물과의 상용성이 양호한 제4급 암모늄염 및 제4급 포스포늄염, 포스핀 화합물이 보다 바람직하고, 더욱 바람직하게는 제4급 포스포늄염이다. 보다 바람직한 화합물의 구체예로는, 테트라-n-부틸암모늄브로마이드, 테트라페닐암모늄브로마이드, 트리에틸벤질암모늄클로라이드, 세틸디메틸벤질암모늄클로라이드, 1-n-도데실페리디늄클로라이드 등의 제4급 암모늄염, 테트라-n-부틸포스포늄브로마이드, 테트라페닐포스포늄브로마이드 등의 제4급 포스포늄염, 트리페닐포스핀 등의 포스핀 화합물을 들 수 있다. 이들 중에서, 더욱 바람직한 화합물은, 트리에틸벤질암모늄클로라이드, 테트라-n-부틸포스포늄브로마이드이며, 가장 바람직한 화합물은, 트리에틸벤질암모늄클로라이드이다. 중합촉매는 단독으로도, 2종류 이상을 혼합하여 사용해도 상관없다.

[0052] 중합촉매의 첨가량은, 조성물의 성분, 혼합비 및 중합 경화 방법에 의해 변화하기 때문에 일괄적으로는 정할 수 없지만, 통상은 광학재료용 조성물 전량에 대하여 0.001질량% 이상 5질량% 이하, 바람직하게는 0.01질량% 이상 1질량% 이하, 가장 바람직하게는 0.01질량% 이상 0.5질량% 이하 사용한다. 중합촉매의 첨가량이 5질량%보다 많으면 경화물의 굴절율, 내열성이 저하되고, 착색되는 경우가 있다. 또한, 0.001질량%보다 적으면 충분히 경화되지 않고 내열성이 불충분해지는 경우가 있다.

[0053] 광학재료용 조성물을 중합 경화시켰을 때, 가용수명(pot life)의 연장이나 중합발열의 분산화 등을 목적으로, 필요에 따라 중합조정제를 첨가할 수 있다. 중합조정제로는, 예를 들어, 장기 주기율표에서의 제13~16족의 할로겐화물을 들 수 있다. 이들 중 바람직한 화합물은, 규소, 게르마늄, 주석, 안티몬의 할로겐화물이며, 보다 바람직한 화합물은 알킬기를 가지는 게르마늄, 주석, 안티몬의 염화물이다. 더욱 바람직한 화합물은, 구체적으로는 디부틸주석디클로라이드, 부틸주석트리클로라이드, 디옥틸주석디클로라이드, 옥틸주석트리클로라이드, 디부틸디클로로게르마늄, 부틸트리클로로게르마늄, 디페닐디클로로게르마늄, 페닐트리클로로게르마늄, 트리페닐안티몬디클로라이드이며, 가장 바람직한 화합물의 구체예는, 디부틸주석디클로라이드이다. 중합조정제는, 단독으로도, 2종류 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다.

[0054] 중합조정제의 첨가량은, 통상은 광학재료용 조성물 전량에 대하여, 0.0001~5.0질량%이며, 바람직하게는 0.0005~3.0질량%이며, 보다 바람직하게는 0.001~2.0질량%이다.

[0055] 또한, 본 발명의 광학재료용 조성물을 중합 경화하여 광학재료를 얻음에 있어서, 공지의 산화방지제, 자외선흡수제, 블루잉제 등의 첨가제를 첨가하여, 얻어지는 재료의 실용성을 보다 향상시키는 것은 물론 가능하다.

[0056] 산화방지제의 바람직한 예로는 폐놀 유도체를 들 수 있다. 그 중에서도 바람직한 화합물은 다가폐놀류, 할로겐치환폐놀류이며, 보다 바람직한 화합물은 카테콜, 피로갈롤, 알킬치환카테콜류이며, 가장 바람직한 화합물은 카테콜, 피로갈롤이다. 자외선방지제의 바람직한 예로는, 벤조트리아졸계 화합물을 들 수 있다. 그 중에서도 바람직한 화합물의 구체예는, 2-(2-하이드록시-5-메틸페닐)-2H-벤조트리아졸, 5-클로로-2-(3,5-디-tert-부틸-2-하이드록시페닐)-2H-벤조트리아졸, 2-(3-tert-부틸-2-하이드록시-5-메틸페닐)-5-클로로-2H-벤조트리아졸, 2-(3,5-디-tert-펜틸-2-하이드록시페닐)-2H-벤조트리아졸, 2-(3,5-디-tert-부틸-2-하이드록시페닐)-2H-벤조트리아졸, 2-(2-하이드록시-4-에톡시페닐)-2H-벤조트리아졸, 2-(2-하이드록시-4-부톡시페닐)-2H-벤조트리아졸, 2-(2-하이드록시-4-옥틸옥시페닐)-2H-벤조트리아졸, 2-(2-하이드록시-5-tert-옥틸페닐)-2H-벤조트리아졸이다. 블루잉제의 바람직한 예로는 안트라퀴논계 화합물을 들 수 있다.

[0057] 또한, 본 발명의 광학재료용 조성물이 중합 중에 형틀로부터 박리되기 쉬운 경우는, 공지의 외부 및/또는 내부 밀착성 개선제를 사용 또는 첨가하여, 얻어지는 경화물과 형틀의 밀착성을 제어, 향상시키는 것도 가능하다. 밀착성 개선제로는, 공지의 실란커플링제나 티타네이트 화합물류 등을 들 수 있고, 이들은 단독으로도, 2종류

이상을 혼합하여 이용해도 상관없다. 첨가량은 통상, 광학재료용 조성물 전량에 대하여 0.0001~5질량%이다. 반대로, 본 발명의 조성물이 중합 후에 형틀로부터 박리되기 어려운 경우에는, 공지의 외부 및/또는 내부 이형체를 사용 또는 첨가하여, 얻어지는 경화물의 형틀로부터의 이형성을 향상시키는 것도 가능하다. 이형제란, 불소계 비이온 계면활성제, 실리콘계 비이온 계면활성제, 인산에스테르, 산성인산에스테르, 옥시알킬렌형 산성인산에스테르, 산성인산에스테르의 알칼리금속염, 옥시알킬렌형 산성인산에스테르의 알칼리금속염, 고급 지방산의 금속염, 고급 지방산 에스테르, 파라핀, 왁스, 고급 지방족 아미드, 고급 지방족 알코올, 폴리실록산류, 지방족 아민에틸렌옥사이드 부가물 등을 들 수 있고, 이들은 단독으로도, 2종류 이상을 혼합하여 이용해도 상관없다. 첨가량은 통상, 광학재료용 조성물 전량에 대하여 0.0001~5질량%이다.

[0058] 본 발명의 광학재료용 조성물을 중합 경화하여 광학재료를 제조하는 방법은, 더욱 상세하게 서술한다면 이하와 같다. 전술한 각 조성성분, 산화방지제, 자외선 흡수제, 중합촉매, 라디칼 중합개시제, 밀착성 개선제, 이형제 등의 첨가제를, 모두 동일용기 내에서 동시에 교반하에 혼합해도, 각 원료를 단계적으로 첨가 혼합해도, 수성분을 각각 혼합후 추가로 동일용기 내에서 재혼합해도 된다. 각 원료 및 부원료는 어떠한 순서로 혼합해도 상관없다. 혼합에 있어서, 설정온도, 이에 요하는 시간 등은 기본적으로는 각 성분이 충분히 혼합되는 조건이면 된다.

[0059] 이와 같이 하여 얻어진 광학재료용 조성물은, 이를 등의 혼입을 배제하고, 렌즈의 품질을 높이기 위하여 여과를 행해도 된다. 여과는, 통상 0.05~3μm인 구경을 가지는 필터를 이용하여 행해진다.

[0060] 상술의 반응, 처리가 이루어진 광학재료용 조성물은, 유리나 금속제의 형틀에 주입되고, 가열이나 자외선 등의 활성 에너지선의 조사에 의해 중합 경화 반응이 진행된 후, 형틀로부터 분리된다. 이와 같이 하여 광학재료가 제조된다. 광학재료용 조성물은, 바람직하게는 가열에 의해 중합 경화되고, 광학재료가 제조된다. 이 경우, 경화시간은 0.1~200시간, 통상 1~100시간이며, 경화온도는 -10~160°C, 통상 -10~140°C이다. 중합은, 소정의 중합온도에서 소정시간의 홀드, 0.1°C~100°C/시간의 승온, 0.1°C~100°C/시간의 강온 및 이들의 조합으로 행할 수 있다. 또한, 본 발명의 광학재료의 제조방법에 있어서, 중합종료 후에, 경화물에 대하여 50~150°C의 온도에서 10분~5시간 정도 어닐링 처리를 실시하는 것은, 광학재료의 변형을 제거하기 위하여 바람직한 처리이다. 또한, 필요에 따라 염색, 하드코트, 내충격성 코트, 반사방지, 방음성 부여 등 표면처리를 행할 수 있다.

[0061] [실시예]

[0062] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 구체적으로 설명하는데, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다. 또한, 평가는 이하의 방법으로 행하였다.

[0063] 황의 탁도: Tokyo Denshoku Co., Ltd. 제 T-2600DA 탁도계를 이용하여, 30질량% 이황화탄소 용액으로 했을 때의 탁도를 측정하였다.

[0064] 경화물의 백탁: 암실내에서 경화물에 형광등을 조사하고, 경화물의 탁함의 유무를 육안으로 관찰하였다. 경화물의 성형상은, 렌즈직경이 75mm, 도수가 플러스 10D인 렌즈를 10매 제작하고, 전부 백탁이 관측되지 않은 것을 A, 9매 백탁이 관측되지 않은 것을 B, 7 또는 8매 백탁이 관측되지 않은 것을 C, 6매 백탁이 관측되지 않은 것을 D, 백탁이 관측되지 않은 것이 5매 이하인 것을 E로 하였다. A에서 D가 합격이다.

[0065] 실시예 1

[0066] 탁도가 1.8ppm인 황 15질량부에, 비스(β-에피티오프로필)설파이드 85질량부, 2-메르캅토-1-메틸이미다졸 0.5질량부를 첨가하고, 황의 소비율이 50%(GPC모드에 의한 HPLC 측정)가 될 때까지 60°C에서 예비적으로 반응시켰다. 그 후 20°C로 냉각한 후, 디부틸주석디클로라이드 0.2질량부, 중합촉매로서 트리에틸벤질암모늄클로라이드 0.03질량부의 혼합액을 첨가하고, 균일하게 혼합한 후, 10Torr, 20°C 조건하 1시간 탈기하고, 구경 3.0μm인 PTFE제 맴브레인 필터로 여과하고, 플러스 도수렌즈용 몰드에 주입하였다. 오븐 중에서, 20°C에서 100°C까지 22시간에 걸쳐 승온하여 중합 경화시켜 탈형하고 광학재료를 얻었다. 결과를 표 1에 나타내었다.

[0067] 실시예 2

탁도가 2.7ppm인 황을 이용한 것 이외는, 실시예 1과 동일한 조작을 실시하였다. 결과를 표 1에 나타내었다.

[0069] 실시예 3

탁도가 5.6ppm인 황을 이용한 것 이외는, 실시예 1과 동일한 조작을 실시하였다. 결과를 표 1에 나타내었다.

[0071] 실시예 4

탁도가 10.0ppm인 황을 이용한 것 이외는, 실시예 1과 동일한 조작을 실시하였다. 결과를 표 1에 나타내었다.

[0073] 비교예 1

탁도가 12.3ppm인 황을 이용한 것 이외는, 실시예 1과 동일한 조작을 실시하였다. 결과를 표 1에 나타내었다.

표 1

예	황의 탁도(ppm)	백탁
실시예 1	1.8	A
실시예 2	2.7	B
실시예 3	5.6	C
실시예 4	10.0	D
비교예 1	12.3	E

[0076] 실시예 5

탁도가 1.8ppm인 황 14질량부에, 비스(β -에피티오프로필)설파이드 79질량부, 2-메르캅토-1-메틸이미다졸 0.5질량부를 첨가하고, 황의 소비율이 50%(GPC모드에 의한 HPLC 측정)가 될 때까지 60°C에서 예비적으로 반응시켰다. 그 후 20°C로 냉각한 후 비스(2-메르캅토에틸)설파이드 7질량부, 디부틸주석디클로라이드 0.2질량부, 중합촉매로서 트리에틸벤질암모늄클로라이드 0.03질량부의 혼합액을 첨가하고, 균일하게 혼합한 후, 10Torr, 20°C 조건 하 1시간 털기하고, 구경 3.0 μ m인 PTFE제 맴브레인 필터로 여과하고, 플러스 도수렌즈용 몰드에 주입하였다. 오븐 중에서, 20°C에서 100°C까지 22시간에 걸쳐 승온하여 중합 경화시키고, 탈형하고, 광학재료를 얻었다. 결과를 표 2에 나타내었다.

[0078] 실시예 6

탁도가 2.7ppm인 황을 이용한 것 이외는, 실시예 5와 동일한 조작을 실시하였다. 결과를 표 2에 나타내었다.

[0080] 실시예 7

탁도가 5.6ppm인 황을 이용한 것 이외는, 실시예 5와 동일한 조작을 실시하였다. 결과를 표 2에 나타내었다.

[0082] 실시예 8

탁도가 10.0ppm인 황을 이용한 것 이외는, 실시예 5와 동일한 조작을 실시하였다. 결과를 표 2에 나타내었다.

[0084] 비교예 2

[0085] 탁도가 12.3ppm인 황을 이용한 것 이외는, 실시예 5와 동일한 조작을 실시하였다. 결과를 표 2에 나타내었다.

표 2

[0086]

예	황의 탁도(ppm)	백탁
실시예 5	1.8	A
실시예 6	2.7	B
실시예 7	5.6	C
실시예 8	10.0	D
비교예 2	12.3	E

[0087] 실시예 9

탁도가 1.8ppm인 황 11질량부에, 2,5-비스(β -에피티오프로필티오)-1,4-디티안 79질량부, 2-메르캅토-1-메틸이미다졸 0.2질량부, 비스(2-메르캅토에틸)설파이드 5질량부를 첨가하고, 황의 소비율이 50%(GPC모드에 의한 HPLC 측정)가 될 때까지 60°C에서 예비적으로 반응시켰다. 그 후 20°C로 냉각한 후 1,3-비스(메르캅토메틸)벤젠 5질량부, 디부틸주석디클로라이드 0.2질량부, 중합촉매로서 트리에틸벤질암모늄클로라이드 0.03질량부의 혼합액을 첨가하고, 균일하게 혼합한 후, 10Torr, 20°C 조건하 1시간 탈기하고, 구경 3.0 μ m인 PTFE제 맴브레인 필터로 여과하고, 플러스 도수렌즈용 몰드에 주입하였다. 오븐 중에서, 20°C에서 100°C까지 22시간에 걸쳐 승온하여 중합 경화시키고, 탈형하고, 광학재료를 얻었다. 결과를 표 3에 나타내었다.

[0089] 실시예 10

[0090] 탁도가 2.7ppm인 황을 이용한 것 이외는, 실시예 9와 동일한 조작을 실시하였다. 결과를 표 3에 나타내었다.

[0091] 실시예 11

[0092] 탁도가 5.6ppm인 황을 이용한 것 이외는, 실시예 9와 동일한 조작을 실시하였다. 결과를 표 3에 나타내었다.

[0093] 실시예 12

[0094] 탁도가 10.0ppm인 황을 이용한 것 이외는, 실시예 9와 동일한 조작을 실시하였다. 결과를 표 3에 나타내었다.

[0095] 비교예 3

[0096] 탁도가 12.3ppm인 황을 이용한 것 이외는, 실시예 9와 동일한 조작을 실시하였다. 결과를 표 3에 나타내었다.

표 3

[0097]

예	황의 탁도(ppm)	백탁
실시예 9	1.8	A
실시예 10	2.7	B
실시예 11	5.6	C
실시예 12	10.0	D
비교예 3	12.3	E

[0098] 실시예 13

- [0099] 탁도가 1.8ppm인 황 14질량부에, 비스(β-에피티오프로필)설파이드 79질량부, 2-메르캅토-1-메틸이미다졸 0.2질량부, 1,3-비스(메르캅토메틸)벤젠 2질량부를 첨가하고, 황의 소비율이 50%(GPC모드에 의한 HPLC 측정)가 될 때 까지 60°C에서 예비적으로 반응시켰다. 그 후 20°C로 냉각한 후 1,3-비스(메르캅토메틸)벤젠 5질량부, 디부틸주석디클로라이드 0.2질량부, 중합촉매로서 트리에틸벤질암모늄클로라이드 0.03질량부의 혼합액을 첨가하고, 균일하게 혼합한 후, 10Torr, 20°C 조건하 1시간 탈기하고, 구경 3.0 μm인 PTFE제 맴브레인 필터로 여과하고, 플러스 도수렌즈용 몰드에 주입하였다. 오븐 중에서, 20°C에서 100°C까지 22시간에 걸쳐 승온하여 중합 경화시키고, 탈형하고, 광학재료를 얻었다. 결과를 표 4에 나타내었다.
- [0100] 실시예 14
- [0101] 탁도가 2.7ppm인 황을 이용한 것 이외는, 실시예 13과 동일한 조작을 실시하였다. 결과를 표 4에 나타내었다.
- [0102] 실시예 15
- [0103] 탁도가 5.6ppm인 황을 이용한 것 이외는, 실시예 13과 동일한 조작을 실시하였다. 결과를 표 4에 나타내었다.
- [0104] 실시예 16
- [0105] 탁도가 10.0ppm인 황을 이용한 것 이외는, 실시예 13과 동일한 조작을 실시하였다. 결과를 표 4에 나타내었다.
- [0106] 비교예 4
- [0107] 탁도가 12.3ppm인 황을 이용한 것 이외는, 실시예 13과 동일한 조작을 실시하였다. 결과를 표 4에 나타내었다.

표 4

예	황의 탁도(ppm)	백탁
실시예 13	1.8	A
실시예 14	2.7	B
실시예 15	5.6	C
실시예 16	10.0	D
비교예 4	12.3	E