

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2019-0104670 (43) 공개일자 2019년09월11일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C08L 81/02 (2006.01) C08G 75/18 (2006.01) C08K 3/06 (2006.01) C08K 5/378 (2006.01) C08K 5/521 (2006.01) G02B 1/04 (2006.01)		(71) 출원인 주식회사 케이오씨솔루션 대전광역시 유성구 엑스포로339번길 10-26 (문지동)
(52) CPC특허분류 C08L 81/02 (2013.01) C08G 75/18 (2013.01)		(72) 발명자 장동규 대전광역시 서구 청사로 281, 샘머리아파트 222동 804호 (둔산동)
(21) 출원번호	10-2018-0025031	노수균 대전광역시 유성구 관평1로 12, 706동 405호(관평동, 대덕테크노밸리7단지아파트)
(22) 출원일자	2018년03월02일	(74) 대리인
심사청구일자	없음	유병선
전체 청구항 수 : 총 10 항		
(54) 발명의 명칭 티오에폭시계 초고굴절 광학재료용 조성물과 광학재료의 제조방법		

(57) 요약

본 발명은 티오에폭시계 초고굴절 광학재료에 관한 것으로, 특히 황을 함유하는 굴절률 1.71~1.76의 티오에폭시계 초고굴절 광학재료에서 나타나는 뿌연이 문제를 해결한 티오에폭시계 광학재료용 조성물과 광학재료의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에서는, 티오에폭시화합물의 합성 산물과 황을 포함하는 티오에폭시계 광학재료용 조성물에 있어서, 상기 티오에폭시화합물의 합성 산물이, 2,3-에폭시프로필(2,3-에피티오프로필)설퍼이드 화합물을 1.1~3중량%로 포함하고, 입자크기 200~400 메쉬의 플래시 칼럼용 실리카겔을 사용하여 실리카겔 크로마토그래피 방법으로 정제된 것임을 특징으로 하는, 굴절률 1.71~1.76의 티오에폭시계 초고굴절 광학재료용 조성물이 제공된다. 본 발명에 따르면, 티오에폭시계 광학재료에서 나타나는 뿌연이 문제를 해소하고 열안정성, 내광성이 좋고 중합불균형이 없는 맑고 투명한 고품질의 렌즈를 높은 수율로 용이하게 얻을 수 있다.

(52) CPC특허분류

C08K 3/06 (2013.01)

C08K 5/378 (2013.01)

C08K 5/521 (2013.01)

G02B 1/041 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

티오에폭시화합물의 합성 산물과 황을 포함하는 티오에폭시계 광학재료용 조성물에 있어서,

상기 티오에폭시화합물의 합성 산물은, 2,3-에폭시프로필(2,3-에피티오프로필)설파이드 화합물을 1.1~3중량%로 포함하고, 입자크기 200~400 메쉬의 플래시 칼럼용 실리카겔을 사용하여 실리카겔 크로마토그래피 방법으로 정제한 것임을 특징으로 하는, 굴절률 1.71~1.76의 티오에폭시계 초고굴절 광학재료용 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 2,3-에폭시프로필(2,3-에피티오프로필)설파이드 화합물이 1.6~2.5중량%로 포함되는 것을 특징으로 하는 광학재료용 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 폴리티올 화합물을 더 포함하는 광학재료용 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 티오에폭시화합물은 비스(2,3-에피티오프로필)설파이드, 비스(2,3-에피티오프로필)디설파이드, 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 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 반응성 수지개질제로 올레핀 화합물을 더 포함하는 광학재료용 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 내부이형제로 인산에스테르 화합물을 더 포함하는 광학재료용 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항의 조성물을 중합시키는 것을 포함하는, 굴절률 1.71~1.76의 티오에폭시계 초고굴절 광학재료의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 티오에폭시화합물은 비스(2,3-에피티오프로필)설파이드, 비스(2,3-에피티오프로필)디설파이드, 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 제조방법.

청구항 9

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항의 조성물을 중합시켜 얻어지는, 굴절률 1.71~1.76의 티오에폭시계 초고굴절 광학재료.

청구항 10

제9항의 광학재료로 이루어진 광학렌즈.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 티오에폭시계 초고굴절 광학재료에 관한 것으로, 특히 황을 함유하는 굴절률 1.71~1.76의 티오에폭시계 초고굴절 광학재료에서 나타나는 뿌연이 문제를 해결한 티오에폭시계 광학재료용 조성물과 광학재료의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 플라스틱 렌즈는 가볍고 내충격성이 좋고 착색이 용이하여, 근래 대부분의 안경렌즈에 플라스틱 렌즈가 사용되고 있다. 플라스틱 안경렌즈는 경량성, 고투명성, 낮은 황색도, 내열성, 내광성, 강도를 높이는 방향으로 개발이 이루어져 왔다.

[0003] 한국특허공고 1993-0006918호 및 1992-0005708호 등에서는 폴리티올 화합물과 폴리이소시아네이트 화합물을 반응시킨 티오우레탄계 렌즈를 제안하고 있다. 티오우레탄계 렌즈는 고굴절이고 충격강도가 우수한 장점이 있으나 렌즈 표면이 무르다는 단점과 중심함몰 등의 문제가 있고 또한 굴절율이 높아지면 아베수가 급격히 낮아지는 문제점이 있다.

[0004] 한국등록특허 10-0681218호에서는 티오에폭시계 플라스틱 렌즈를 제안하고 있다. 티오에폭시계 렌즈는 고굴절률 이면서도 고아베수를 갖는 우수한 성질이 있으나, 인장강도, 압축강도, 착색성, 하드 접착력, 생산성 등의 면에서 문제가 많다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 두 종류의 서로 다른 성질의 수지를 공중합하는 방법, 즉 티오에폭시 화합물과 폴리티올 화합물 또는 여기에 폴리이소시아네이트 화합물을 함께 공중합하는 방법이 한국등록특허 10-0417985호, 일본공개특허 평11-352302호 등에서 제안되었다.

[0005] 최근에는 티오에폭시 화합물을 포함하는 티오에폭시계 렌즈에서 굴절율을 더욱 높여 1.71 이상의 초고굴절률과 고아베수를 달성하기 위해, 티오에폭시 화합물에 황 원자나 셀레늄 원자 등의 무기 화합물을 배합하는 광학재료용 조성물이 제안되었다(일본 공개특허 2001-2783). 그러나 이렇게 황 등의 무기 화합물을 함유하는 1.71 이상의 초고굴절 렌즈에서는 내열성과 내광성이 떨어지고 종종 경화가 잘되지 않는 중합불균형이 나타나는 문제가 있다. 또한, 황 등의 무기 화합물을 함유하는 1.71 이상의 초고굴절 광학렌즈에서는 종종 뿌연이가 나타나는데, 뿌연이는 일종의 백탁 현상으로 같은 중합성 조성물을 사용하여 얻은 렌즈에서 뿌연이가 발생하면 모든 렌즈에서 발생하고 발생하지 않으면 모든 렌즈에서 발생하지 않는 특징이 있다. 뿌연이가 발생하면 렌즈를 전량 폐기해야 하므로, 생산성을 크게 떨어뜨리고 제조 단가를 상승시키는 원인이 된다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 10-0417985
(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 특개평 11-352302
(특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 2001-2783
(특허문헌 0004) 대한민국 공개특허공보 10-2014-0122721

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명자들은 본 발명에 앞서 황을 함유하는 티오에폭시계 초고굴절 광학재료에서 2,3-에폭시프로필(2,3-에피티오프로필)설퍼이드 화합물을 조성물 중 1.1~3중량%로 함유시킴으로써 내열성, 내광성, 중합불균형의 문제를 해결하는 발명을 제10-2017-0167010호(이하 '선출원발명'이라 함)로 특허출원한 바 있다. 선출원발명에서는 2,3-에폭시프로필(2,3-에피티오프로필)설퍼이드 화합물을 조성물 중 1.1~3중량%로 함유시킴으로써 내열성, 내광성, 중합불균형 문제는 해결할 수 있었으나, 뿌연이 현상은 완전히 해소되지 않았다.

[0008] 본 발명은 황 등의 무기 화합물을 함유하는 1.71 이상의 초고굴절 렌즈에서 종종 나타나는 뿌연이 현상을 해결

하고자 하는 것으로, 본 발명자들은 뿌연이 현상이 기존의 테이프 백화 등과는 다르게 발생하면 같은 중합성 조성물을 사용한 렌즈 모두에서 발생하는 점에 주목하여, 중합성 조성물 자체에서 문제의 원인 및 해결방안을 찾고자 하였으며, 그 결과 본 발명에 이르게 되었다.

[0009] 본 발명의 목적은 황을 함유하는 굴절률 1.71~1.76의 티오에폭시계 초고굴절 광학재료에서 나타나는 뿌연이 문제를 해결한 티오에폭시계 광학재료용 조성물과 티오에폭시계 광학재료의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명에서는,

[0011] 티오에폭시화합물의 합성 산물과 황을 포함하는 티오에폭시계 광학재료용 조성물에 있어서, 상기 티오에폭시화합물의 합성 산물은, 2,3-에폭시프로필(2,3-에피티오프로필)설파이드 화합물을 1.1~3중량%로 포함하고, 입자크기 200~400 메쉬의 플래시 칼럼용 실리카겔을 사용하여 실리카겔 크로마토그래피 방법으로 정제한 것임을 특징으로 하는, 굴절률 1.71~1.76의 티오에폭시계 초고굴절 광학재료용 조성물을 제공한다.

[0012] 상기 조성물은 폴리티올화합물을 더 포함할 수 있다.

[0013] 상기 조성물은, 필요에 따라 반응성 수지개질제로 올레핀 화합물을 더 포함할 수 있다.

[0014] 상기 조성물은, 내부이형제를 더 포함할 수 있다.

[0015] 또한, 본 발명에서는 상기 조성물을 중합시키는 것을 포함하는 티오에폭시계 초고굴절 광학재료의 제조방법을 제공한다.

[0016] 또한, 본 발명에서는 상기 조성물을 중합시켜 얻어지는 티오에폭시계 초고굴절 광학재료를 제공한다. 상기 광학재료는 특히 안경렌즈를 포함한다. .

발명의 효과

[0017] 본 발명에 따르면 황을 함유하는 굴절률 1.71~1.76의 티오에폭시계 초고굴절 광학재료에서 나타나는 뿌연이 문제를 해결할 수 있다.

[0018] 본 발명에서는 티오에폭시화합물의 합성 산물과 황을 포함하는 티오에폭시계 광학재료용 조성물에서 티오에폭시화합물 합성 산물 중에 2,3-에폭시프로필(2,3-에피티오프로필)설파이드 화합물을 1.1~3중량%로 포함함으로써 열안정성, 내광성이 좋고 중합불균형 문제가 없는 렌즈를 얻을 수 있으며, 동시에 상기 티오에폭시화합물 합성 산물을 입자크기 200~400 메쉬의 플래시 칼럼용 실리카겔을 사용하여 실리카겔 크로마토그래피 방법으로 정제함으로써 뿌연이 문제까지 완전히 해소할 수 있다.

[0019] 따라서, 본 발명에 의하면 용이한 방법으로 뿌연이 불량을 해소함으로써 광학재료의 생산 수율을 높이고 제조단가를 낮출 수 있으며, 고품질의 티오에폭시계 초고굴절 광학재료를 얻을 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 본 발명의 티오에폭시계 초고굴절 광학재료용 조성물은 티오에폭시 화합물을 주성분으로 하고 황을 포함하는 굴절률 1.71~1.76의 초고굴절 광학재료용 조성물로, 상기 티오에폭시 화합물은 순수한 티오에폭시 화합물과 그 외의 부생성물 및 불순물을 포함하는 합성 산물의 형태로 본 조성물에 포함된다. 본 발명에서 '합성 산물'은 합성에 의해 최종 수득된 생성물을 의미하며, 순수한 목적 화합물과 부생성물 및 불순물을 포함한다.

[0021] 본 발명의 티오에폭시계 초고굴절 광학재료용 조성물에서 상기 티오에폭시화합물의 합성 산물은 티오에폭시화합물의 합성 산물은 2,3-에폭시프로필(2,3-에피티오프로필)설파이드 화합물을 1.1~3중량%로 포함하며, 입자크기 200~400 메쉬의 플래시 칼럼용 실리카겔을 사용하여 실리카겔 크로마토그래피 방법으로 정제된 것이다.

[0022] 2,3-에폭시프로필(2,3-에피티오프로필)설파이드 화합물은 보통 에폭시계에서 티오에폭시로 변환할 때 발생하는 중간 화합물인데, 황을 포함하지 않는 티오에폭시계 광학재료용 조성물에서는 이 화합물이 티오에폭시 중에 4~15중량% 범위로 함유될 때 중합된 광학재료의 색상이 좋고 탈형, 중합불균형의 문제가 없었다(한국등록특허 10-1349273호). 그러나 황을 포함하는 티오에폭시계 광학재료용 조성물에서는 2,3-에폭시프로필(2,3-에피티오프로필)설파이드 화합물이 3중량%를 초과할 경우 내광성 및 내열성이 크게 떨어지는 문제가 있었다. 또한, 2,3-에폭시프로필(2,3-에피티오프로필)설파이드 화합물을 1.1중량% 미만으로 제어할 경우에는 경화가 잘 되지 않고 중합불균형이 심해지는 문제가 있었다. 보다 바람직하게는 2,3-에폭시프로필(2,3-에피티오프로필)설파이드 화합물

은 1.6~2.5중량%로 포함되는 것이 좋고, 가장 바람직하게는 1.8~2.3중량%로 포함되는 것이 좋다. 본 발명에서 2,3-에폭시프로필(2,3-에피티오프로필)실과이드의 함량 단위인 중량%는 GC 분석의 적분 값을 백분율로 환산한 값이다.

[0023] 통상적으로는 티오에폭시 화합물의 합성에서 실리카겔 크로마토그래피 방법을 사용하는 경우, 입자크기는 60~100mesh 정도의 플래시 칼럼용 실리카겔을 사용한다. 본 발명자들은 통상적인 방법과 달리, 2,3-에폭시프로필(2,3-에피티오프로필)실과이드 화합물을 1.1~3중량%로 포함하는 티오에폭시 화합물의 합성산물에서 입자크기 200~400 메쉬의 플래시 칼럼용 실리카겔을 사용하여 실리카겔 크로마토그래피 방법으로 정제함으로써 열안정성, 내광성, 중합불균형 문제를 해결하는 동시에 뿌연이 문제도 완전 해소할 수 있다.

[0024] 본 발명의 광학재료용 조성물 중 티오에폭시 화합물은, 예를 들어, 비스(2,3-에피티오프로필)설피드, 비스(2,3-에피티오프로필)디설피드, 2,3-에피티오프로필(2,3-에피티오프로필)디설피드, 2,3-에피티오프로필(2,3-에피티오프로필)설피드, 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]설피드 등의 지환족골격을 갖는 에피설피드화합물; 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]설피드, 비스[4-(β -에피티오프로필티오)페닐]설피드, 4,4-비스(β -에피티오프로필티오)비페닐 등의 방향족골격을 갖는 에피설피드화합물; 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 에피설피드화합물; 2-(2- β -에피티오프로필티오에틸티오)-1,3-비스(β -에피티오프로필티오)프로판, 1,2-비스[(2- β -에피티오프로필티오에틸티오)-3-(β -에피티오프로필티오)프로판, 테트라키스(β -에피티오프로필티오메틸)메탄, 1,1,1-트리스(β -에피티오프로필티오메틸)프로판, 비스-(β -에피티오프로필)설피드 등의 지방족 골격을 갖는 에피설피드화합물 등이 될 수 있다. 이외에도 티오에폭시화합물로 에피설피드기를 가진 화합물의 염소 치환체, 브롬 치환체 등의 할로젠 치환체, 알킬 치환체, 알콕시 치환체, 니트로 치환체나 폴리티올과의 프리폴리머형 변성체 등도 사용될 수 있다.

[0025] 티오에폭시 화합물로, 바람직하게는, 비스(2,3-에피티오프로필)설피드, 비스(2,3-에피티오프로필)디설피드, 2,3-에피티오프로필(2,3-에피티오프로필)설피드, 2,3-에피티오프로필(2,3-에피티오프로필)디설피드, 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.

[0026] 본 발명의 광학재료용 조성물에 포함되는 황은 바람직하게는 순도 98% 이상이다. 98% 미만의 경우, 불순물의 영향으로 광학재료의 투명도가 떨어질 수 있다. 황의 순도는 보다 바람직하게는 99.0% 이상이며, 특히 바람직하게는 99.5% 이상이다. 통상 상업적으로 입수 가능한 황은 형상이나 정제법의 차이에 의해 구분되는데, 미분황, 콜로이드황, 침강황, 결정황, 승화황 등이 있다. 본 발명에서는, 순도 98% 이상이면 어떤 황이나 사용 가능하다. 바람직하게는, 광학재료용 조성물 제조시 용해가 용이한 미세입자의 미분황을 사용할 수 있다. 조성물 중 황의 함유량은, 바람직하게는 티오에폭시 화합물의 합성산물과 황을 합친 합계 중량 중 1~40중량%이며, 보다 바람직하게는 2~30중량%, 가장 바람직하게는 3~22중량%이다.

[0027] 본 발명의 광학재료용 조성물에 포함되는 폴리티올화합물은, 특별히 한정되지 않고 최소한 1개 이상의 티올기를 가진 화합물이면 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 바람직하게는, 비스(2-메르캅토에틸)설피드, 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)설피드, 비스(2,3-디메르캅토프로판닐)디설피드, 1,2-비스(2-메르캅토에틸티오)-3-메르캅토프로판, 1,2-비스(2-(2-메르캅토에틸티오)-3-메르캅토프로필티오)에탄, 비스(2-(2-메르캅토에틸티오)-3-메르캅토프로필)설피드, 비스(2-(2-메르캅토에틸티오)-3-메르캅토프로필)디설피드, 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-메르

캡토에틸)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, 펜타에리트릴 테트라키스(3-메르캅토프로피오네이트), 트라이메틸올 프로판 트리스(3-메르캅토프로피오네이트), 펜타에리트릴테트라키스(2-메르캅토아세테이트), 비스펜타에리트릴-톨-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.

[0028] 폴리티올화합물로, 특히 바람직하게는, 비스(2-메르캅토에틸)술피드 또는 비스(2-메르캅토에틸)술피드에 다른 폴리티올화합물을 1종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

[0029] 본 발명의 광학재료용 조성물은 내부이형제를 더 포함할 수 있다. 바람직하게는 내부이형제로 인산에스테르 화합물을 포함할 수 있다. 인산에스테르 화합물은 포스포리튬펜톡사이드(P_2O_5)에 2~3몰의 알코올 화합물을 부가하여 제조하는데 이때 사용하는 알코올 종류에 따라 여러 가지 형태의 인산에스테르 화합물을 얻을 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 광학 재료를 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 노닐페놀 에테르포스페이트(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(에틸렌 옥사이드가 21몰 부가된 것 6중량%, 20몰 부가된 것 76중량%, 19몰 부가된 것 7중량%, 18몰 부가된 것 6중량%, 17몰 부가된 것 5중량%)], 4-PPNPP[폴리옥시프로필렌노닐페놀에테르포스페이트(프로필렌옥사이드가 5몰 부가된 것 5중량%, 4몰 부가된 것 80중량%, 3몰 부가된 것 10중량%, 1몰 부가된 것 5중량%)], 8-PPNPP[폴리옥시프로필 렌노닐페놀에테르포스페이트(프로필렌옥사이드 9몰 부가된 것 3중량%, 8몰 부가된 것 80중량%, 9몰 부가된 것 5 중량%, 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 3 중량%, 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 6중량%, 20 몰 부가된 것 76중량%, 19몰 부가된 것 7중량%, 18몰 부가된 것 6중량%, 17몰 부가된 것 5중량%)] 및 Zelec UNTM 중에서 선택된 1종 이상을 사용한다. 이러한 인산에스테르화합물의 할로젠화합물 치환체를 비롯한 각종 치 환체들도 같은 목적으로 사용이 가능하다.

[0030] 본 발명의 광학재료용 조성물은, 광학재료의 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, 부톡시 메틸메타크릴레이트, 시클로헥실아크릴레이트, 시클로헥실메타크릴레이트, 2-히드록시에틸아크릴레이트, 2-히드 록시메틸메타크릴레이트, 글리시딜아크릴레이트, 글리시딜메타크릴레이트, 페녹시 에틸아크릴레이트, 페녹시에 틸메타크릴레이트, 페닐메타크릴레이트, 에틸렌글리콜디아크릴레이트, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 디에틸렌 글리콜디아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디 메타크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디 아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 네오펜틸글리콜디아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디메타크릴레

이트, 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, 디메틸올트리스클로데칸디아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리메타크릴레이트, 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.

[0031] 본 발명의 광학재료용 조성물은 필요에 따라 자외선 흡수제를 더 포함할 수 있다. 자외선 흡수제로는 광학재료의 내광성 향상 및 자외선 차단을 위하여 사용되는데, 광학재료에 사용되는 공지의 자외선 흡수제가 제한 없이 사용될 수 있다. 예를 들면, 에틸-2-시아노-3,3-디페닐아크릴레이트, 2-(2'-히드록시-5'-메틸페닐)-2H-벤조트리아졸; 2-(2'-히드록시-3',5'-디-t-부틸페닐)-5-클로로-2H-벤조트리아졸; 2-(2'-히드록시-3'-t-부틸-5'-메틸페닐)-5-클로로-2H-벤조트리아졸; 2-(2'-히드록시-3',5'-디-t-아밀페닐)-2H-벤조트리아졸; 2-(2'-히드록시-3',5'-디-t-부틸페닐)-2H-벤조트리아졸; 2-(2'-히드록시-5'-t-부틸페닐)-2H-벤조트리아졸; 2-(2'-히드록시-5'-t-옥틸페닐)-2H-벤조트리아졸; 2,4-디히드록시벤조페논; 2-히드록시-4-메톡시벤조페논; 2-히드록시-4-옥틸옥시벤조페논; 4-도데실옥시-2-히드록시벤조페논; 4-벤조록시-2-히드록시벤조페논; 2,2',4,4'-테트라히드록시벤조페논; 2,2'-디히드록시-4,4'-디메톡시벤조페논 등이 단독으로 또는 2종 이상 혼합 사용될 수 있다.

[0032] 바람직하게는, 400nm 이하의 파장영역에서 양호한 자외선 흡수능을 가지고, 본 발명의 조성물에 양호한 용해성을 갖는, 2-(2'-히드록시-3'-t-부틸-5'-메틸페닐)-5-클로로-2H-벤조트리아졸과 2-(2'-히드록시-5'-t-옥틸페닐)-2H-벤조트리아졸 등을 사용할 수 있다. 이와 같은 자외선 흡수제는 광학재료용 조성물 100g에 대해 0.6g 이상으로 사용될 때 400nm 이상의 차단이 가능하다.

[0033] 본 발명의 광학재료용 조성물은 중합개시제를 포함할 수 있다. 중합개시제로는 아민계 또는 주석계 화합물 등을 사용할 수 있다. 주석계 화합물로는, 부틸틴디아우레이트; 디부틸틴디클로라이드; 디부틸틴디아세테이트; 옥칠산 제1주석; 디라우르산디부틸주석; 테트라플루오르주석; 테트라클로로주석; 테트라브로모주석; 테트라아이오드주석; 메틸주석트리클로라이드; 부틸주석트리클로라이드; 디메틸주석디클로라이드; 디부틸주석디클로라이드; 트리메틸주석클로라이드; 트리부틸주석클로라이드; 트리페닐주석클로라이드; 디부틸주석술피드; 디(2-에틸셀)주석옥사이드 등이 단독으로 또는 2종 이상 함께 사용될 수 있다. 특히 바람직하게는, 테트라부틸포스포늄브로마이드와 디부틸틴클로라이드를 함께 사용할 수 있다.

[0034] 이러한 주석계 화합물을 사용하면 중합 수율이 높고 기포의 발생이 없었다. 사용량은 전체 조성물 중 0.001~4 중량%로 사용하는 것이 바람직하다.

[0035] 본 발명의 광학재료용 조성물은 이밖에도 필요에 따라 쉐연장제, 가교제, 광안정제, 산화방지제, 착색 방지제, 유기염료, 충전제, 밀착성 향상제 등의 여러 가지의 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[0036] 위와 같이 조성된 본 발명의 광학재료용 조성물은, 바람직하게는 액상 점도가 500cps(20℃) 이하이며, 중합 후 고상굴절율(Ne)이 1.71~1.76 이다. 본 명세서에서 굴절률 1.73 또는 1.73 렌즈는 고상굴절율(Ne)이 1.721~1.739 범위에 속하는 광학재료(렌즈)를 의미한다.

[0037] 위와 같이 조성된 조성물을 주형 중합시켜 티오에폭시계 광학재료를 얻는다. 좀 더 자세히 설명하면 다음과 같다. 먼저, 개스킷 또는 테이프 등으로 유지된 성형 몰드 사이에, 본 발명의 중합성 조성물을 주입한다. 이때, 얻어지는 광학재료에 요구되는 물성에 따라, 또 필요에 따라, 감압 하에서의 탈포처리나 가압, 감압 등의 여과 처리 등을 실시하는 것이 바람직한 경우가 많다. 중합조건은, 중합성 조성물, 촉매의 종류와 사용량, 몰드의 형상 등에 의해서 크게 조건이 달라지기 때문에 한정되는 것은 아니지만, 약 -50~130℃의 온도에서 1~50시간에 걸쳐 실시된다. 경우에 따라서는, 10~130℃의 온도범위에서 유지 또는 서서히 승온하여, 1~48 시간에서 경화시키

는 것이 바람직하다.

[0038] 경화로 얻어진 티오에폭시화합물계 광학재료는, 필요에 따라, 어닐링 등의 처리를 실시해도 좋다. 처리 온도는 통상 50~130℃의 사이에서 행해지며, 90~120℃에서 실시하는 것이 바람직하다.

[0039] 중합 시 조성물에 내부이형제 등의 여러 첨가제를 가할 수 있는데, 이에 대한 설명은 위 조성물에 대한 설명과 동일하다. 중합 시에는 특히 사용되는 촉매가 중요한 역할을 하는데, 촉매로는 에폭시 경화제들이 주로 사용된다. 강한 아민류도 사용될 수는 있으나, 이소시아네이트 반응을 격렬하게 하므로 사용에 주의를 요한다. 본 발명에서는 바람직하게는, 아민의산염류, 포스포늄염류, 포스핀류 및 전자흡인기를 지니지 않는 3차아민류, 루이스산류, 라디칼개시제 등을 주로 사용한다. 촉매의 종류와 양은 경우에 따라 달라질 수 있다.

[0040] 본 발명의 광학재료는, 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.

[0041] 본 발명에 따라 얻어진 티오에폭시계 광학재료는 일반적인 티오에폭시계 광학재료와 달리 하드 접착성이 뛰어나 프라이머 없이도 하드 코팅이 가능하고, 코팅이 매우 용이하며, 코팅의 안정성 또한 매우 우수하다. 본 발명에 따라 얻어진 플라스틱 광학렌즈는 이밖에 필요에 따라, 단면 또는 양면에 다양한 코팅층을 형성하여 사용할 수 있다. 코팅층으로서, 프라이머층, 하드코팅층, 반사방지막층, 방담코트막층, 방오염층, 발수층 등이 모두 가능하며, 이들 코팅층은 각각 단독으로 사용하는 것도 복수의 코팅층을 다층화하여 사용해도 좋다. 또한, 양면에 코팅층을 형성하는 경우, 각각의 면에 동일한 코팅층을 형성하는 것이나, 상이한 코팅층을 형성하는 것도 가능하다.

[0042] [실시예]

[0043] 이하 구체적인 실시예를 통해 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 그러나 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0044] [합성예 1]

[0045] 비스(3-클로로-2-히드록시프로필)설파이드(BCPS)의 합성

[0046] 10리터의 반응기에 에피클로로히드린 (5563g, 60.12 mol) 및 메탄올 (2500g)을 첨가하고 반응온도를 6℃에 맞추고 반응온도가 6℃에 도달했을 때 50% 가성소다 (5g, 0.06mol)를 첨가하였다. 또 다른 10리터의 반응기에 NaSH.xH₂O (70% NaSH, 3660g, 45.75mol), 메탄올(1000g) 및 물(500g)을 첨가하고 교반하여 완전히 녹이고, 35.5% 진한염산을 천천히 적가하여 발생한 황화수소 가스를 에피클로로히드린 용액에 첨가하여 비스((3-클로로-2-히드록시프로필)설파이드를 얻었다. 반응종결은 최종생성물을 GC 분석하여 에피클로로히드린과 3-클로로-2-히드록시-프로판-1-티올 화합물이 완전히 없어지고 비스(3-클로로-2-히드록시프로필)설파이드가 생성되는 시점을 반응종결로 하였다. 3-클로로-2-히드록시-프로판-티올이 존재하면 GC 분석의 상대적인 적분비를 함량으로 계산하여 에피클로로히드린을 더 첨가하여 비스(3-클로로-2-히드록시프로필)설파이드(BCPS)를 합성하였으며, 수율은 정량적이었다.

[0047] [합성예 2]

[0048] 비스(3-클로로-2-히드록시프로필)디설파이드(BCPDS)의 합성

[0049] 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 첨가하였다. 또 다른 10리터의 반응기에 NaSH.xH₂O (70% NaSH, 3660g, 45.75mol), 메탄올(1000g) 및 물(500g)을 첨가하고 교반하여 완전히 녹이고, 35.5% 진한염산을 천천히 적가하여 발생한 황화수소 가스를 에피클로로히드린 용액에 첨가하여 3-클로로-2-히드록시-프로판-1-티올 화합물을 얻었다. 최종생성물을 GC 분석하여 에피클로로히드린이 완전히 사라지고, 3-클로로-2-히드록시-프로판-1-티올 화합물이 생성될 때 반응을 종결하였다. 얻은 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, 5.92mol)를 천천히 적가하여 비스(3-클로로-2-히드록시프로필)디설파이드(BCPDS)를 합성하였다. 얻어진 화합물은 정량적이며, 비스(2,3-에폭시프로필)디설파이드 화합물의 제조에 이용하였다.

[0050] [합성예 3]

[0051] **비스(2,3-에피티오프로필)설페이트(BEPS)의 합성**

[0052] 10리터의 반응용기에 비스(3-클로로-2-히드록시-프로필)설페이트 (1070.48g, 4.88 mol), 톨루엔 1300g, 메탄올 800g을 넣고 교반하면서 반응온도를 30℃에 맞추었다. 25℃에 도달했을 때 NaOH(50% (aq), 783.08g, 9.78 mol)를 천천히 적가하고 적가시 반응온도는 35~37℃를 유지하면서 반응시켰다. 적가는 1시간 이내로 하였으며, 속성은 37℃에서 30분 동안 하였고, 속성이 끝나면 톨루엔 2000g을 첨가하여 약 10분 동안 교반하고 층분리하여 물층은 제거하고, 상층액인 유기용액은 물로 2회 세척하고 물을 최대한 제거하고 얻은 용액에 메탄올 400g을 더 첨가하여 교반하였다. 반응온도 8℃에서 티오우레아(1117.65g, 14.68 mol) 및 무수초산(70g)을 첨가하고, 반응온도 18℃에서 18시간 동안 반응시켰다. 반응의 종결은 HPLC로 확인하여 출발물질이 거의 사라지고, 2,3-에폭시프로필(2,3-에피티오프로필)설페이트 화합물이 GC 분석에서 적분의 함량이 9% 존재할 때 반응을 종결하고 교반을 정지하였다. 층분리에서 얻은 유기층은 물로 5회 세척하고, 감압 하에서 유기용매를 제거하여 비스(2,3-에피티오프로필)설페이트 화합물 680.35g을 얻었다. 2,3-에폭시프로필(2,3-에피티오프로필)설페이트 화합물의 함량%은 GC 분석의 적분 값을 백분율로 환산한 값이다.

[0053] **[합성에 4]**

[0054] **비스(2,3-에피티오프로필)디설페이트(BEPDS)의 합성**

[0055] 10리터의 반응용기에 비스(3-클로로-2-히드록시-프로필)디설페이트 (1229.34g, 4.89 mol), 톨루엔 1300g, 메탄올 800g을 넣고 교반하면서 반응온도를 30℃에 맞추었다. 25℃에 도달했을 때 NaOH(50% (aq), 783.08 mol, 9.79 mol)를 천천히 적가하고, 적가할 때의 반응온도는 35~37℃를 유지하면서 반응시켰다. 적가는 1시간 이내로 하였으며 속성은 37℃에서 30분 동안 하였고, 속성이 끝나면 톨루엔 2000g을 첨가하여 약 10분 동안 교반하고, 층분리하여 상층액인 유기층을 물로 2회 세척하고 물을 최대한 제거하고, 얻은 용액에 메탄올 400g을 더 첨가하여 교반하였다. 반응온도 8℃에서 티오우레아(1117.65g, 14.30 mol) 및 무수초산(70g)을 첨가하고, 반응온도 18℃에서 18시간 동안 반응시켰다. 반응의 종결은 HPLC로 확인하여 출발물질이 거의 사라지고, 2,3-에폭시프로필(2,3-에피티오프로필)디설페이트 화합물이 GC 분석에서 적분의 함량이 2% 미만 존재할 때 반응을 종결하고 교반을 정지하였다. 층분리에서 얻은 유기층은 물로 6회 세척하고, 감압 하에 유기용매를 제거하여 비스(2,3-에피티오프로필)디설페이트 화합물을 얻었다. 2,3-에폭시프로필(2,3-에피티오프로필)설페이트 화합물의 함량%은 GC 분석의 적분 값을 백분율로 환산한 값이다. 얻은 화합물을 플래시 칼럼용 실리카겔(동공크기 60 옹그스트롱, 입자크기 70-230 메쉬 및 63-200 마이크로메타)으로 시클로헥산 용매를 이용하여 실리카겔 칼럼 크로마토그래피 분리하였다. 이 방법에 의해 비스(2,3-에피티오프로필)디설페이트 화합물에 포함하는 2,3-에폭시프로필(2,3-에피티오프로필)디설페이트 화합물의 함량을 0.01%까지 줄인 비스(2,3-에피티오프로필)디설페이트 화합물(BEPDS)740.77g(3.52mol, 72%)을 얻었다.

[0056] **[화합물의 준비]**

[0057] **화합물 1**

[0058] **합성에 3**에서 얻은 비스(2,3-에피티오프로필)설페이트 화합물 중 2,3-에폭시프로필(2,3-에피티오프로필)설페이트 화합물의 함량 8.95%인 것을 플래시 칼럼용 실리카겔(입자크기 200-300 메쉬 및 45-75 마이크로메타)을 이용하여 실리카겔 크로마토그래피 방법에 의해서 디클로로메탄과 시클로헥산의 혼합용매(디클로로메탄(부피): 시클로헥산(부피) = 3 : 1)로 분리하였다. 용리액을 순서대로 분리하여 비스(2,3-에피티오프로필)설페이트 화합물은 농축한 후, 2,3-에폭시프로필(2,3-에피티오프로필)설페이트 화합물의 함량이 0.11%(391g), 4.32%(78g), 6.64%(51g)인 것을 얻었다. 이를 이용하여 비스(2,3-에피티오프로필)설페이트 화합물중 2,3-에폭시프로필(2,3-에피티오프로필)설페이트 화합물의 함량을 1.6%으로 혼합한 에피설페이트 화합물을 얻었다.

[0059] **화합물 2**

[0060] **합성에 3**에서 얻은 비스(2,3-에피티오프로필)설페이트 화합물 중 2,3-에폭시프로필(2,3-에피티오프로필)설페이트 화합물의 함량 8.95%인 것을 플래시 칼럼용 실리카겔(입자크기 200-400 메쉬 및 40-75 마이크로메타)을 이용하여 실리카겔 크로마토그래피 방법에 의해서 디클로로메탄과 시클로헥산의 혼합용매(디클로로메탄(부피): 시클로헥산(부피) = 3 : 1)로 분리하였다. 용리액을 순서대로 분리하여 비스(2,3-에피티오프로필)설페이트 화합물은 농축한 후, 2,3-에폭시프로필(2,3-에피티오프로필)설페이트 화합물의 함량이 0.11%(391g), 4.32%(78g), 6.64%(51g)인 것을 얻었다. 이를 이용하여 비스(2,3-에피티오프로필)설페이트 화합물중 2,3-에폭시프로필(2,3-에피티오프로필)설페이트 화합물의 함량을 1.6%으로 혼합한 에피설페이트 화합물을 얻었다.

[0061] **화합물 3**

[0062] **합성예 3**에서 얻은 비스(2,3-에피티오프로필)설파이드 화합물 중 2,3-에폭시프로필(2,3-에피티오프로필)설파이드 화합물의 함량 8.95%인 것을 플래시 칼럼용 실리카겔(동공크기 60 옹그스트룡, 입자크기 230-400 메쉬 및 40-63 마이크로메타)을 이용하여 실리카겔 크로마토그래피 방법에 의해서 디클로로메탄과 시클로헥산의 혼합용매(디클로로메탄(부피): 시클로헥산(부피) = 3 : 1)로 분리하였다. 용리액을 순서대로 분리하여 비스(2,3-에피티오프로필)설파이드 화합물은 농축한 후, 2,3-에폭시프로필(2,3-에피티오프로필)설파이드 화합물의 함량이 0.11%(391g), 4.32%(78g), 6.64%(51g)인 것을 얻었다. 이를 이용하여 비스(2,3-에피티오프로필)설파이드 화합물 중 2,3-에폭시프로필(2,3-에피티오프로필)설파이드 화합물의 함량을 1.6%으로 혼합한 에피설파이드 화합물을 얻었다.

[0063] **화합물 4**

[0064] **합성예 3**에서 얻은 비스(2,3-에피티오프로필)설파이드 화합물 중 2,3-에폭시프로필(2,3-에피티오프로필)설파이드 화합물의 함량 8.95%인 것을 플래시 칼럼용 실리카겔(입자크기 300-400 메쉬 및 40-45 마이크로메타)을 이용하여 실리카겔 크로마토그래피 방법에 의해서 디클로로메탄과 시클로헥산의 혼합용매(디클로로메탄(부피): 시클로헥산(부피) = 3 : 1)로 분리하였다. 용리액을 순서대로 분리하여 비스(2,3-에피티오프로필)설파이드 화합물은 농축한 후, 2,3-에폭시프로필(2,3-에피티오프로필)설파이드 화합물의 함량이 0.11%(391g), 4.32%(78g), 6.64%(51g)인 것을 얻었다. 이를 이용하여 비스(2,3-에피티오프로필)설파이드 화합물 중 2,3-에폭시프로필(2,3-에피티오프로필)설파이드 화합물의 함량을 1.6%으로 혼합한 에피설파이드 화합물을 얻었다.

[0065] **화합물 5**

[0066] **합성예 3**에서 얻은 비스(2,3-에피티오프로필)설파이드 화합물 중 2,3-에폭시프로필(2,3-에피티오프로필)설파이드 화합물의 함량 8.95%인 것을 플래시 칼럼용 실리카겔(입자크기 60-120 메쉬 및 125-250 마이크로메타)을 이용하여 실리카겔 크로마토그래피 방법에 의해서 디클로로메탄과 시클로헥산의 혼합용매(디클로로메탄(부피): 시클로헥산(부피) = 3 : 1)로 분리하였다. 용리액을 순서대로 분리하여 비스(2,3-에피티오프로필)설파이드 화합물은 농축한 후, 2,3-에폭시프로필(2,3-에피티오프로필)설파이드 화합물의 함량이 0.11%(391g), 4.32%(78g), 6.64%(51g)인 것을 얻었다. 이를 이용하여 비스(2,3-에피티오프로필)설파이드 화합물 중 2,3-에폭시프로필(2,3-에피티오프로필)설파이드 화합물의 함량을 1.6%으로 혼합한 에피설파이드 화합물을 얻었다.

[0067] **화합물 6**

[0068] **합성예 3**에서 얻은 비스(2,3-에피티오프로필)설파이드 화합물 중 2,3-에폭시프로필(2,3-에피티오프로필)설파이드 화합물의 함량 8.95%인 것을 플래시 칼럼용 실리카겔(입자크기 100-200 메쉬 및 75-150 마이크로메타)을 이용하여 실리카겔 크로마토그래피 방법에 의해서 디클로로메탄과 시클로헥산의 혼합용매(디클로로메탄(부피): 시클로헥산(부피) = 3 : 1)로 분리하였다. 용리액을 순서대로 분리하여 비스(2,3-에피티오프로필)설파이드 화합물은 농축한 후, 2,3-에폭시프로필(2,3-에피티오프로필)설파이드 화합물의 함량이 0.11%(391g), 4.32%(78g), 6.64%(51g)인 것을 얻었다. 이를 이용하여 비스(2,3-에피티오프로필)설파이드 화합물 중 2,3-에폭시프로필(2,3-에피티오프로필)설파이드 화합물의 함량을 1.6%으로 혼합한 에피설파이드 화합물을 얻었다.

[0069] **화합물 7**

[0070] **합성예 3**에서 얻은 비스(2,3-에피티오프로필)설파이드 화합물 중 2,3-에폭시프로필(2,3-에피티오프로필)설파이드 화합물의 함량 8.95%인 것을 플래시 칼럼용 실리카겔(입자크기 70-230 메쉬 및 63-200 마이크로메타)을 이용하여 실리카겔 크로마토그래피 방법에 의해서 디클로로메탄과 시클로헥산의 혼합용매(디클로로메탄(부피): 시클로헥산(부피) = 3 : 1)로 분리하였다. 용리액을 순서대로 분리하여 비스(2,3-에피티오프로필)설파이드 화합물은 농축한 후, 2,3-에폭시프로필(2,3-에피티오프로필)설파이드 화합물의 함량이 0.11%(391g), 4.32%(78g), 6.64%(51g)인 것을 얻었다. 이를 이용하여 비스(2,3-에피티오프로필)설파이드 화합물 중 2,3-에폭시프로필(2,3-에피티오프로필)설파이드 화합물의 함량을 1.60%으로 혼합한 에피설파이드 화합물을 얻었다.

[0071] **[실시예 1]**

[0072] 반응기를 1.0 torr 이하로 감압하고, 외부온도를 54℃으로 조절한다. 이 반응기를 교반하면서 비스(2,3-에피티오프로필)설파이드 화합물 내에 2,3-에폭시프로필(2,3-에피티오프로필)설파이드 화합물의 함유량이 1.60%인 티오에폭시화합물 80g(**화합물 1**)을 넣고, 황 15.5g, 자외선 차단제 UV 31 0.8g, 트라이페닐포스핀 0.1g, 카테콜 0.15g, 유기염료 HTAQ(88ppm) 및 PRD(30ppm)을 첨가하고, 30분 동안 감압하여 탈포한 후에 2-메르캅토-1-메틸

이미다졸 0.75g을 첨가하고 1시간 동안 교반한다. 이 후 30℃로 냉각하고 2,3-비스(2-메르캅토에틸티오)프로판-1-티올 3.92g, 비스(2-메르캅토에틸)설파이드 1g, 디부틸틴디클로라이드 0.5g, 테트라부틸포스포늄브로마이드 0.2g 및 내부이형제인 인산에스테르계인 8-PENPP[폴리옥시에티렌노닐페놀에스테르포스페이트(에틸렌옥사이드 9몰 부가된 것 3중량%, 8몰 부가된 것 80중량%, 9몰 부가된 것 5중량%, 7몰 부가된 것 6중량%, 6몰 부가된 것 6중량%) 0.08g의 혼합용액을 반응기에 넣고, 광학렌즈용 수지 조성물을 만든 후 아래와 같은 방법으로 광학 렌즈를 제조하고 광학렌즈의 물성을 측정하였다.

[0073] (1) 위와 같이 제조된 광학렌즈용 수지 조성물을 43℃에서 감압하에서 1시간 동안 교반하면 탈포하거, 30℃로 냉각하고 여과한 다음, 감압탈포를 5분 동안 더 행하고, 폴리에스테르 점착테이프를 조립된 유리몰드에 주입하였다.

[0074] (2) 안경 렌즈용 수지조성물이 주입된 유리 몰드를 강제 순환식 오븐에서 30℃에서 110℃까지 20시간에 걸쳐서 가열 경화시킨 후, 70℃로 냉각하여 유리몰드를 탈착하여 렌즈를 얻었다. 얻어진 렌즈는 지름 72mm로 가공한 후 알칼리 수성 세척액에 초음파 세척한 다음, 100℃에서 2시간 어닐링 처리하였다. 아래와 같은 방법으로 물성을 측정하여 그 결과를 표 1에 나타내었다.

[0075] 물성 실험방법

[0076] 실시예에서 제조된 광학렌즈의 물성을 아래의 실험방법으로 측정하여 그 결과를 표 1에 기재하였다.

[0077] **뿌연이:** 100매의 렌즈를 USHIO USH-10D인 수은 아크램프(Mercury Arc Lamp) 아래 육안으로 관찰하여, 광학렌즈의 뿌연이를 판단하였다. 렌즈 1장을 기준으로 광학렌즈의 일부분에서 뿌연이가 미세하게 발견되면 '있음'으로 표시하고, 렌즈 전체에 걸쳐 뿌연이가 발견되면 '심함'으로 표시하였다. 결과는 표 1에 기재하였다.

[0078] [실시예 2~4]

[0079] 실시예 1과 같은 방법으로 표 1에 기재된 조성에 따라 광학렌즈를 제조하고, 그 물성의 실험을 하였으며, 그 결과는 표 1에 기재하였다.

[0080] [실시예 5]

[0081] 반응기를 1.0 torr 이하로 감압하고, 외부온도를 54℃으로 조절한다. 이 반응기를 교반하면서 비스(2,3-에피티오프로필)설파이드 화합물과 비스(2,3-에피티오프로필)디설파이드 화합물내에 2,3-에폭시프로필(2,3-에피티오프로필)설파이드 화합물의 함유량이 1.60%인 티오에폭시화합물 80g을 넣고, 황 15.5g, 자외선 차단제 UV 31 0.8g, 트라이페닐포스핀 0.1g, 카테콜 0.15g, 유기염료 HTAQ(88ppm) 및 PRD(30ppm)을 첨가하고, 30분 동안 감압하여 탈포한 후에 2-메르캅토-1-메틸이미다졸 0.75g을 첨가하고 1시간 동안 교반하였다. 이 후 30℃로 냉각하고 2,3-비스(2-메르캅토에틸티오)프로판-1-티올 3.92g, 비스(2-메르캅토에틸)설파이드 1g, 디부틸틴디클로라이드 0.5g, 테트라부틸포스포늄브로마이드 0.2g 및 내부이형제인 인산에스테르계인 8-PENPP[폴리옥시에티렌노닐페놀에스테르포스페이트(에틸렌옥사이드 9몰 부가된 것 3중량%, 8몰 부가된 것 80중량%, 9몰 부가된 것 5중량%, 7몰 부가된 것 6중량%, 6몰 부가된 것 6중량%) 0.08g의 혼합용액을 반응기에 넣고, 광학렌즈용 수지 조성물을 만든 후 광학 렌즈를 제조하고 광학렌즈의 뿌연이 여부를 평가하였으며, 그 결과는 표 1에 기재하였다.

[0082] [비교예 1]

[0083] 반응기를 1.0 torr 이하로 감압하고, 외부온도를 54℃으로 조절한다. 이 반응기를 교반하면서 비스(2,3-에피티오프로필)설파이드 화합물 내에 2,3-에폭시프로필(2,3-에피티오프로필)설파이드 화합물의 함유량이 1.60%(**화합물 5**)인 티오에폭시화합물 80g을 넣고, 황 15.5g, 자외선 차단제 UV 31 0.8g, 트라이페닐포스핀 0.1g, 카테콜 0.15g, 유기염료 HTAQ(88ppm) 및 PRD(30ppm)을 첨가하고, 30분 동안 감압하여 탈포한 후에 2-메르캅토-1-메틸이미다졸 0.75g을 첨가하고 1시간 동안 교반한다. 이 후 30℃로 냉각하고 2,3-비스(2-메르캅토에틸티오)프로판-1-티올 3.92g, 비스(2-메르캅토에틸)설파이드 1g, 디부틸틴디클로라이드 0.5g, 테트라부틸포스포늄브로마이드 0.2g 및 내부이형제인 인산에스테르계인 8-PENPP[폴리옥시에티렌노닐페놀에스테르포스페이트(에틸렌옥사이드 9몰 부가된 것 3중량%, 8몰 부가된 것 80중량%, 9몰 부가된 것 5중량%, 7몰 부가된 것 6중량%, 6몰 부가된 것 6중량%) 0.08g의 혼합용액을 반응기에 넣고, 광학렌즈용 수지 조성물을 만든 후, 광학 렌즈를 제조하고, 광학렌즈의 뿌연이 여부를 평가하였으며, 그 결과를 표 1에 기재하였다.

[0084] [비교예 2~3]

[0085] 비교예 1과 같은 방법으로 기재된 조성에 따라 광학렌즈를 제조하고, 그 결과는 표 1에 기재하였다.

[0086] [비교예 4]

[0087] 실시예 5와 같은 방법으로 기재된 조성에 따라 광학렌즈를 제조하고, 그 결과는 표 1에 기재하였다.

표 1

[0088]

구 분	분리용 실리카겔 입자 크기 (mesh)	화합물	에피설파이드 화합물 내에 A의 함량(%)	B(g)	C(g)	D(g)	E(g)	뿌연이 여부
실시예 1	200-300	화합물 1	1.60	80	0	3.92	1	없음
실시예 2	200-400	화합물 2	1.60	80	0	3.92	1	없음
실시예 3	230-400	화합물 3	1.60	80	0	3.92	1	없음
실시예 4	300-400	화합물 4	1.60	80	0	3.92	1	없음
실시예 5	230-400	화합물 3	1.60	15	65	3.92	1	없음
비교예 1	60-120	화합물 5	1.60	80	0	3.92	1	심함
비교예 2	100-200	화합물 6	1.60	80	0	3.92	1	있음
비교예 3	70-230	화합물 7	1.60	80	0	3.92	1	심함
비교예 4	70-230	화합물 7	1.60	15	65	3.92	1	심함

[0089] <약어>

[0090] A: 2,3-에폭시프로필(2,3-에피티오프로필)설파이드

[0091] B: 비스(2,3-에피티오프로필)설파이드

[0092] C: 비스(2,3-에피티오프로필)디설파이드

[0093] D: 2,3-비스(2-메르캅토에틸티오)프로판-1-티올

[0094] E: 비스(2-메르캅토에틸)설파이드.

산업상 이용가능성

[0095] 본 발명에 따라 얻어진 티오에폭시계 초고굴절 광학재료는 교정용렌즈, 선글라스용렌즈, 패션렌즈, 변색렌즈, 카메라렌즈, 광학 장치용 렌즈 등으로 유용하게 이용될 수 있다.