



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0028486
(43) 공개일자 2016년03월11일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 319/14 (2006.01) C07C 319/20 (2006.01)
C07C 321/14 (2006.01) C07C 323/12 (2006.01)
C08G 18/38 (2006.01) C08G 18/76 (2006.01)
C08L 75/04 (2006.01) C08L 81/00 (2006.01)
G02B 1/04 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C07C 319/14 (2013.01)
C07C 319/20 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7004565 (분할)
(22) 출원일자(국제) 2013년02월28일
심사청구일자 없음
- (62) 원출원 특허 10-2014-7032265
원출원일자(국제) 2013년02월28일
심사청구일자 2014년11월18일
- (85) 번역문제출일자 2016년02월22일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2013/001207
(87) 국제공개번호 WO 2014/027427
국제공개일자 2014년02월20일
- (30) 우선권주장
JP-P-2012-179896 2012년08월14일 일본(JP)
- (71) 출원인
미쓰이 가가쿠 가부시키키가이샤
일본국 도쿄도 미나토구 히가시심바시 1-5-2
- (72) 발명자
카와구치 마사루
일본국 후쿠오카현 오무타시 아사무타초 30 미쓰
이가가쿠 가부시키키가이샤나이
니시무라 타케시
일본국 후쿠오카현 오무타시 아사무타초 30 미쓰
이가가쿠 가부시키키가이샤나이
- (74) 대리인
장수길, 박보현

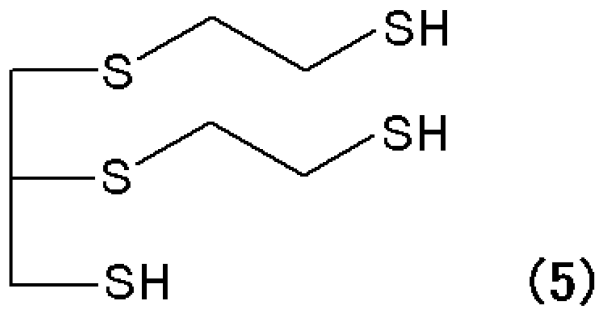
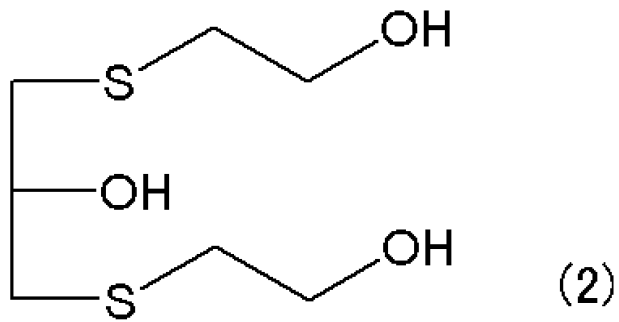
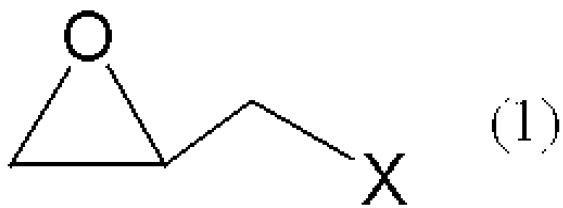
전체 청구항 수 : 총 2 항

(54) 발명의 명칭 폴리티올 화합물의 제조방법, 광학 재료용 중합성 조성물 및 그 용도

(57) 요약

본 발명에 관한 폴리티올 화합물의 제조방법은, 2-메르캅토에탄올과, 하기 일반식(1)로 표시되는 에피할로히드린 화합물을 10~50℃의 온도 하에서 반응시켜, 하기 식(2)로 표시되는 폴리알코올 화합물을 얻는 공정과, 얻어진 폴리알코올 화합물과 티오요소, 염화수소 존재하에 반응시켜 이소티우로늄염을 얻는 공정과, 얻어진 이소티우로늄염을 포함하는 반응액을 15~60℃의 온도로 유지하면서, 그 반응액에 80분 이내에 암모니아수를 가하고, 그 이소티우로늄염을 가수분해하여, 하기 식(5)로 표시되는 폴리티올 화합물을 얻는 공정과, 얻어진 폴리티올 화합물을 포함한 용액에, 25~36% 농도의 염산을 가하고, 10~50℃의 온도에서 세정하여, 폴리티올 화합물을 정제하는 공정을 포함한다.

(뒷면에 계속)



(52) CPC특허분류

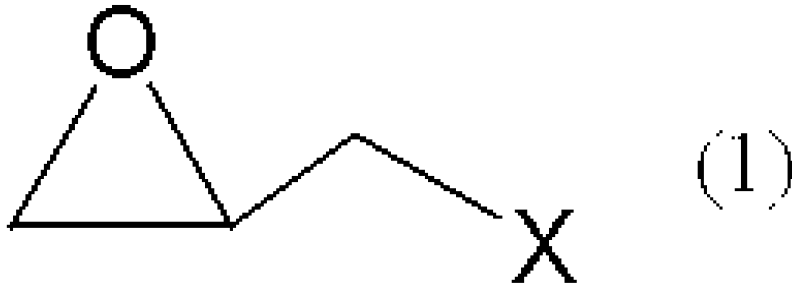
C07C 321/14 (2013.01)
C07C 323/12 (2013.01)
C08G 18/3876 (2013.01)
C08G 18/7642 (2013.01)
C08L 75/04 (2013.01)
C08L 81/00 (2013.01)
G02B 1/041 (2013.01)

명세서

청구범위

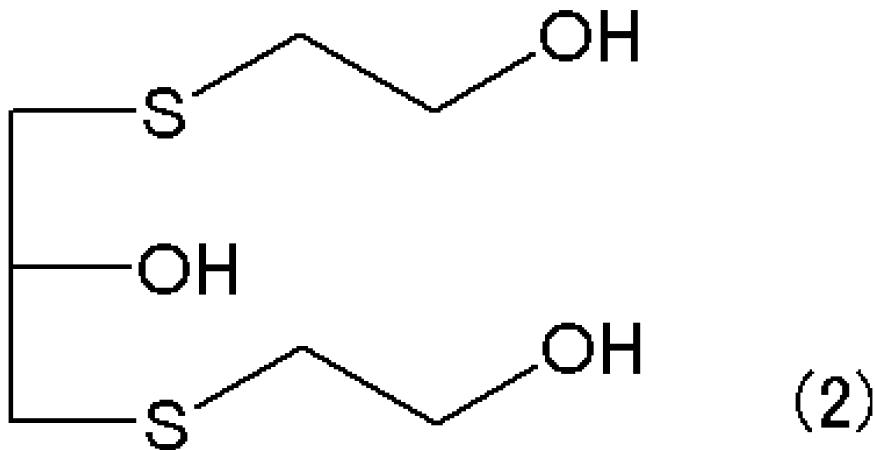
청구항 1

2-메르캅토에탄올과, 하기 일반식(1)



(식 중, X는 할로젠 원자를 나타낸다.)

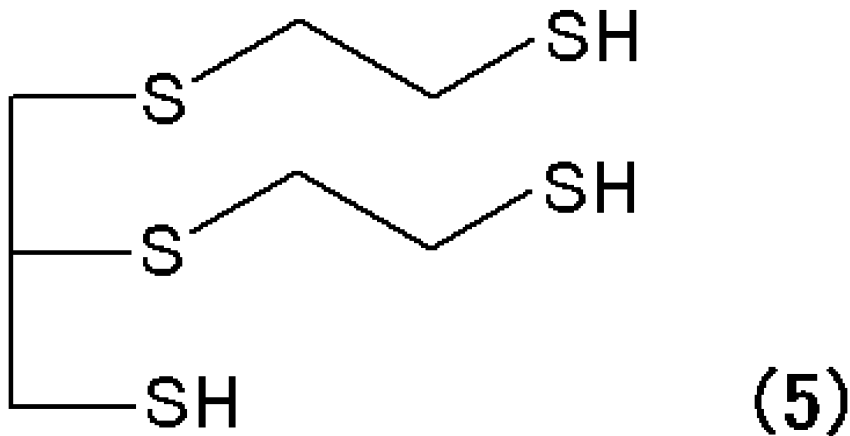
로 표시되는 에피할로히드린 화합물을 10~50℃의 온도 하에서 반응시켜, 하기 식(2)



로 표시되는 폴리알코올 화합물을 얻는 공정과,

얻어진 식(2)로 표시되는 폴리알코올 화합물과 티오요소를, 염화수소 존재하에 반응시켜 이소티우로늄염을 얻는 공정과,

얻어진 이소티우로늄염을 포함하는 반응액을 15~60℃의 온도로 유지하면서, 그 반응액에 80분 이내에 상기 이소티우로늄염을 얻는 공정에 있어서의 상기 염화수소의 사용량 1몰에 대하여, 암모니아(NH₃)로서 1몰 이상의 암모니아수를 가하고, 그 이소티우로늄염을 가수분해하여, 하기 식(5)



로 표시되는 폴리티올 화합물을 얻는 공정과,

얻어진 식(5)로 표시되는 폴리티올 화합물을 포함하는 용액에, 25~36% 농도의 염산을 가하고, 10~50℃의 온도에서 세정하여, 그 폴리티올 화합물을 정제하는 공정을 포함하는,

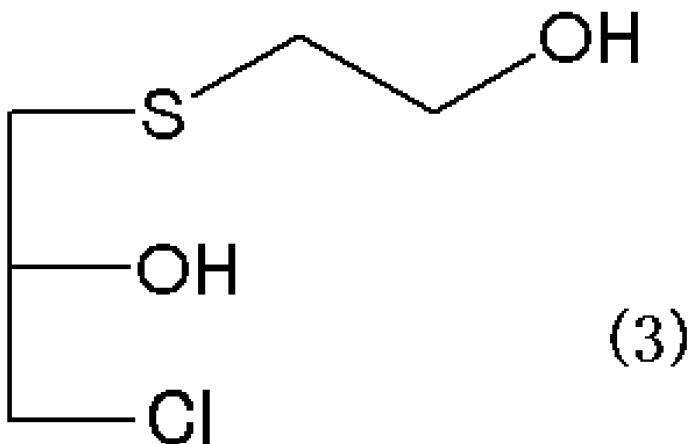
식(5)로 표시되는 폴리티올 화합물의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 식(2)로 표시되는 폴리알코올 화합물을 얻는 공정은,

2-메르캅토에탄올과, 일반식(1)로 표시되는 에피할로히드린 화합물을 10~20℃의 온도 하에서 반응시켜, 하기 식(3)



으로 표시되는 화합물을 얻는 공정과,

식(3)으로 표시되는 상기 화합물과 2-메르캅토에탄올을 10~50℃의 온도 하에서 반응시켜, 식(2)로 표시되는 상기 폴리알코올 화합물을 얻는 공정을 포함하는, 폴리티올 화합물의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은, 폴리티올 화합물의 제조방법, 광학 재료용 중합성 조성물 및 그 용도에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 플라스틱 렌즈는, 무기 렌즈에 비해 경량이며 깨지기 어렵고, 염색이 가능하기 때문에, 최근, 안경 렌즈, 카메라 렌즈 등의 광학 소자에 급속히 보급되고 있다.
- [0003] 플라스틱 렌즈용 수지에는, 더욱 고성능화가 요구되고 있고, 고굴절률화, 고아베수화, 저비중화, 고내열성화 등이 요구되어 왔다. 지금까지도 여러 가지 렌즈용 수지 소재가 개발되어 사용되고 있다.
- [0004] 그 중에서도, 폴리티오우레탄계 수지로 이루어지는 광학 재료는, 고굴절률, 고아베수이며, 내충격성, 염색성, 가공성 등이 뛰어나다. 폴리티오우레탄계 수지는, 폴리티올과 폴리이소(티오)시아네이트 화합물 등을 반응시켜 얻어진다.
- [0005] 플라스틱 렌즈에 사용되는 경우, 폴리티오우레탄계 수지로는, 착색이 적고 수지 색상이 뛰어나고, 투명한 것이 요구되고 있다. 폴리티올의 품질이 나쁜 경우, 얻어지는 수지의 품질도 나빠지는 경우가 있었다.
- [0006] 폴리티올의 제조방법에 관한 특허문헌으로서는 이하의 것을 들 수 있다.
- [0007] 특허문헌 1 또는 2에는, 2-메르캅토에탄올과 에피클로로히드린을 반응시켜, 얻어진 화합물을 티오요소와 반응시켜 이소티우로늄염을 얻고, 이어서 이소티우로늄염을 가수분해하여, 특정의 폴리티올 화합물을 얻는 방법이 기재되어 있다.
- [0008] 특허문헌 3에는, 폴리티올 화합물의 제조방법에 있어서, 2-메르캅토에탄올에 포함되는 특정의 불순물의 양을, 소정의 범위로 하는 방법이 기재되어 있다.
- [0009] 특허문헌 4에는, 폴리티올 화합물의 제조방법에 있어서, 티오요소에 포함되는 칼슘 함유량을, 소정의 범위로 하는 방법이 기재되어 있다.
- [0010] 특허문헌 5에는, 폴리티올 화합물의 제조방법에 있어서, 티오요소에 포함되는 칼슘 함유량과, 2-메르캅토에탄올에 포함되는 특정의 불순물의 양을, 소정의 범위로 하는 방법이 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0011] (특허문헌 0001) [특허문헌 1] 일본국 특허공개공보 평 2-270859호
(특허문헌 0002) [특허문헌 2] 일본국 특허공개공보 평 7-252207호
(특허문헌 0003) [특허문헌 3] 국제공개 팜플렛 제2007/129449호
(특허문헌 0004) [특허문헌 4] 국제공개 팜플렛 제2007/129450호
(특허문헌 0005) [특허문헌 5] 대한민국 특허공개공보 제10-2012-0058635호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0012] 그러나, 이들의 문헌에 기재된 방법에 있어서 얻어지는 폴리티올 화합물을 사용하여, 폴리티오우레탄계 수지로 이루어지는 플라스틱 렌즈를 제조했을 경우, 색상, 투명성, 맥리(脈理) 등의 품질에 개선의 여지가 있었다.
- [0013] 소규모의 생산으로 얻어진 폴리티올 화합물을 사용하여 플라스틱 렌즈를 제조했을 경우에는, 품질에 문제가 생기지 않더라도, 실제의 공업 규모에서의 생산에 있어서, 계속 반복하여 폴리티올 화합물을 제조했을 경우, 제조로트 사이에서, 폴리티올 화합물의 품질이 고르지 않은 일이 있었다. 그리고, 그와 같은 폴리티올 화합물을 사용하여 제조했을 경우, 색상, 투명성, 광학적 균질성 등의 품질에 문제가 있는 플라스틱 렌즈가 얻어지는 일이 있었다. 즉, 폴리티올 화합물로부터 얻어지는 플라스틱 렌즈 중 상기 품질을 충족하는 플라스틱 렌즈가 포함되는 양품률(우량품의 제품수/전체 생산 제품수)도 저하하는 경우가 있었다.

[0014] 그러나, 그 원인이 불명하고, 불량품인 폴리티올 화합물이 다발하는 경우도 있었다. 더구나, 모노머로서의 폴리티올 화합물의 품질 평가를, 폴리티올 화합물의 화학분석치로부터 실시하는 것은 곤란하여, 폴리티올 화합물로부터 실제로 얻어지는 플라스틱 렌즈에서의 평가로부터 판단하지 않을 수 없었다. 공업적 생산에 있어서, 원하는 품질을 가지는 플라스틱 렌즈를 얻을 수 없는 폴리티올 화합물은, 모노머로서 사용할 수 없다. 그 때문에, 원하는 품질을 가지는 플라스틱 렌즈 제품을 안정적으로 얻을 수 있는 폴리티올 화합물의 제조방법을 확립하는 것은, 폴리티올 화합물의 공업적인 생산 효율의 면에서, 또한 경제성의 면에서 매우 중요한 것이다.

[0015] 왜냐하면, 티오우레탄 수지로 이루어지는 플라스틱 렌즈는, 렌즈 1매 단위로 제조된다. 구체적으로는, 우선, 유리형 몰드에 티오우레탄계 중합성 조성물을 주입하고, 가열하에 중합하여 경화시킨 후, 유리형 몰드로부터 이형 시킴으로써 렌즈 1매가 제조된다. 즉, 티오우레탄계 플라스틱 렌즈 1매를 얻기 위해서, 많은 공정이나 조작 등이 필요하다. 또한, 티오우레탄계 플라스틱 렌즈가 원하는 품질에 합격되지 않은 경우, 열가소성 수지 등으로 이루어지는 제품과는 달리 티오우레탄 수지로서 재사용하는 것은 곤란하다. 그 때문에, 원하는 품질을 가지는 플라스틱 렌즈 제품을 안정적으로 얻을 수 있는 폴리티올 화합물의 제조방법을 확립하는 것은, 플라스틱 렌즈의 공업적인 생산 효율의 면에서, 또한 경제성의 면에서도 매우 중요한 것이다.

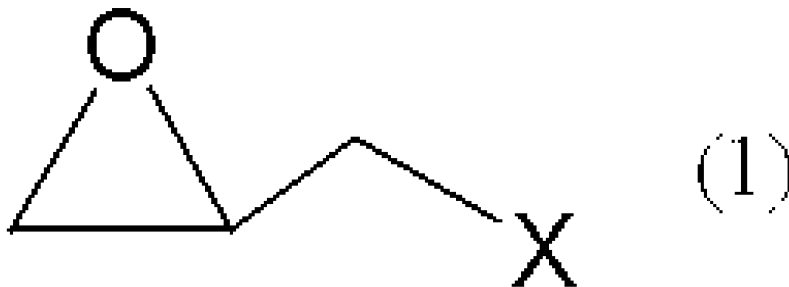
[0016] 그 때문에, 공업적 규모로, 계속 반복하여 폴리티올 화합물을 생산하는 경우에 있어서, 제조 로트 사이에서 폴리티올 화합물의 품질이 고르고, 원하는 품질을 가지는 플라스틱 렌즈의 원료가 되는 폴리티올 화합물을 안정적으로 얻을 수 있는 제조 안정성이 뛰어난 폴리티올 화합물의 제조방법을 확립할 필요가 있다.

과제의 해결 수단

[0017] 본 발명은 이하에 나타낼 수 있다.

[0018] [1] 2-메르캅토폐탄올과, 하기 일반식(1)

[0019] [화학식 1]

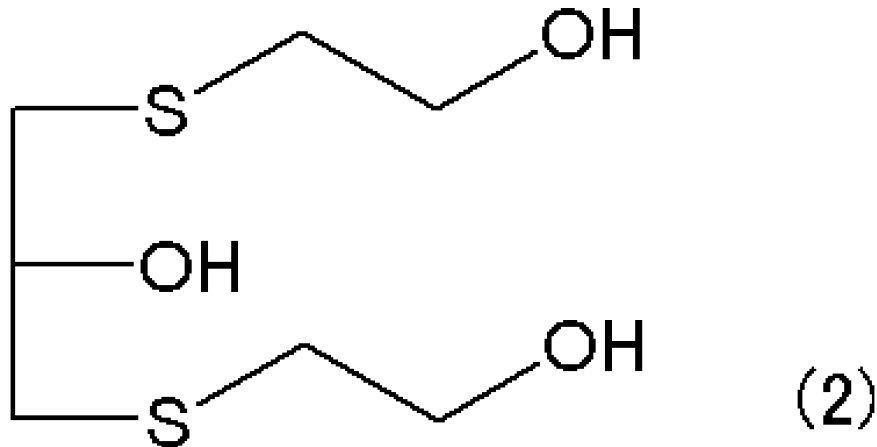


[0020]

[0021] (식 중, X는 할로젠 원자를 나타낸다.)

[0022] 로 표시되는 에피할로히드린 화합물을 10~50℃의 온도 하에서 반응시켜, 하기 식(2)

[0023] [화학식 2]



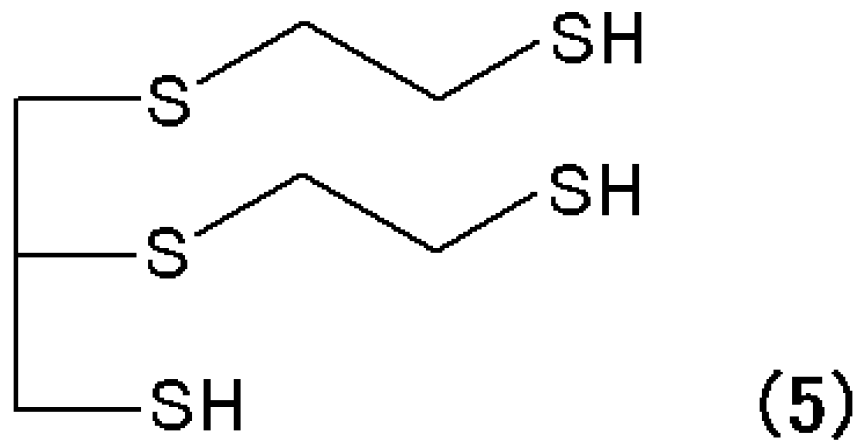
[0024]

[0025] 로 표시되는 폴리알코올 화합물을 얻는 공정과,

[0026] 얻어진 식(2)로 표시되는 폴리알코올 화합물과 티오요소를, 염화수소 존재하에 반응시켜 이소티우로늄염을 얻는 공정과,

[0027] 얻어진 이소티우로늄염을 포함하는 반응액을 15~60℃의 온도로 유지하면서, 그 반응액에 80분 이내에 암모니아수를 가하고, 그 이소티우로늄염을 가수분해하여, 하기 식(5)

[0028] [화학식 3]



[0029]

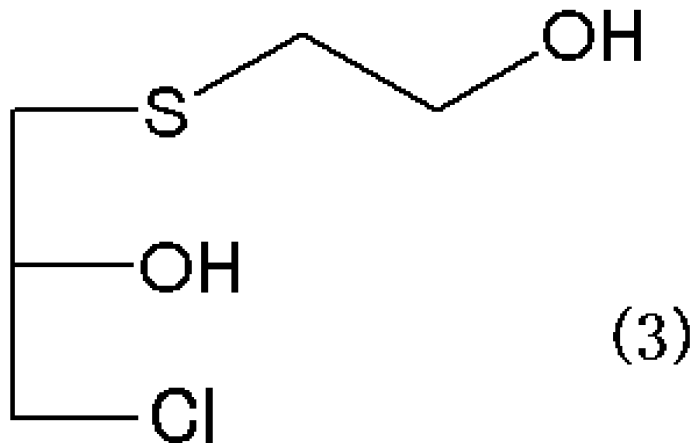
[0030] 으로 표시되는 폴리티올 화합물을 얻는 공정과,

[0031] 얻어진 폴리티올 화합물을 포함한 용액에, 25~36% 농도의 염산을 가하고, 10~50℃의 온도에서 세정하여, 폴리티올 화합물을 정제하는 공정을 포함하는, 폴리티올 화합물의 제조방법.

[0032] [2] 상기 식(2)로 표시되는 폴리알코올 화합물을 얻는 공정은,

[0033] 2-메르캅토에탄올과, 일반식(1)로 표시되는 에피할로히드린 화합물을 10~20℃의 온도 하에서 반응시켜, 하기 식(3)

[0034] [화학식 4]



[0035]

[0036] 으로 표시되는 화합물을 얻는 공정과,

[0037] 식(3)으로 표시되는 상기 화합물과 2-메르캅토에탄올을 10~50℃의 온도 하에서 반응시켜, 식(2)로 표시되는 상기 폴리알코올 화합물을 얻는 공정을 포함하는, [1]에 기재된 폴리티올 화합물의 제조방법.

[0038] [3] [1] 또는 [2]에 기재된 제조방법을 사용하는, 폴리티올 화합물의 공업적 제조방법.

[0039] [4] [1] 내지 [3] 중 어느 하나에 기재된 제조방법으로 얻어진 폴리티올 화합물을 함유하는 광학 재료용 중합성 조성물.

[0040] [5] [4]에 기재된 광학 재료용 중합성 조성물을 경화시켜 얻어지는 성형체.

[0041] [6] [5]에 기재된 성형체로 이루어지는 플라스틱 렌즈.

[0042] 또한, 본 발명에 있어서의 세정이란, 생성물을 포함한 유기층을 물, 산 또는 알칼리 수용액으로 교반, 혼합하고, 정지 후, 분액하여, 반응 생성물을 포함하는 유기층을 얻는 공정을 의미한다. 수세정이란 물에 의한 세정, 산세정이란 산성 수용액에 의한 세정, 알칼리(암모니아수) 세정이란, 알칼리 수용액(암모니아수)에 의한 세정을 의미한다.

[0043] 본 발명의 폴리티올 화합물의 제조방법으로부터 얻어지는 폴리티올 화합물을 사용함으로써, 색상, 투명성, 맥리 등의 품질이 뛰어난 폴리티오우레탄계 수지로 이루어지는 플라스틱 렌즈를 얻을 수 있다. 그리고, 본 발명에 의하면, 실제의 공업 규모에서의 생산에 있어서, 반복하여 폴리티올 화합물을 제조했을 경우에도, 제조 로트 사이에서 폴리티올 화합물의 품질이 흐트러지지 않고, 원하는 품질을 가지는 플라스틱 렌즈를 안정적으로 얻을 수 있고, 폴리티올 화합물의 제조 안정성이 뛰어난 제조방법을 제공할 수 있다. 그리고, 플라스틱 렌즈의 원료로서 적합한 폴리티올 화합물을 안정적으로 공급할 수 있다. 또한, 이러한 방법으로 얻어진 폴리티올 화합물을 사용함으로써, 얻어지는 제품의 수율, 양품률을 개선할 수 있다.

[0044] **발명을 실시하기 위한 형태**

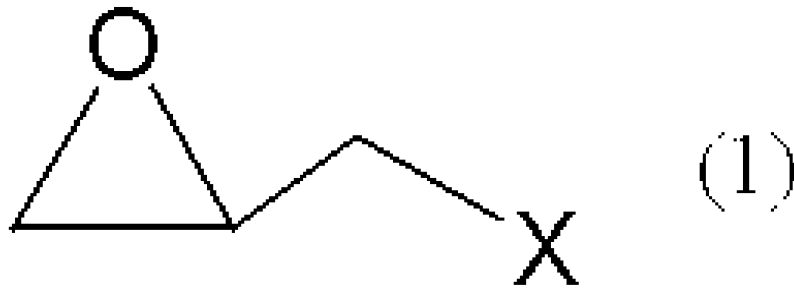
[0045] 본 발명의 “4-메르캅토메틸-1,8-디메르캅토-3,6-디티아옥탄을 주성분으로 하는 폴리티올 화합물(이하 단지 폴리티올 화합물)의 제조방법”을, 이하의 실시의 형태에 근거하여 설명한다.

[0046] 본 실시 형태의 폴리티올 화합물의 제조방법은, 하기의 공정을 포함할 수 있다.

[0047] 공정 A: 2-메르캅토에탄올과, 하기 일반식(1)로 표시되는 에피할로히드린 화합물을, 10~50℃의 온도 하에서 반응시켜, 하기 식(2)로 표시되는 폴리알코올 화합물을 얻는다.

[0048]

[화학식 5]



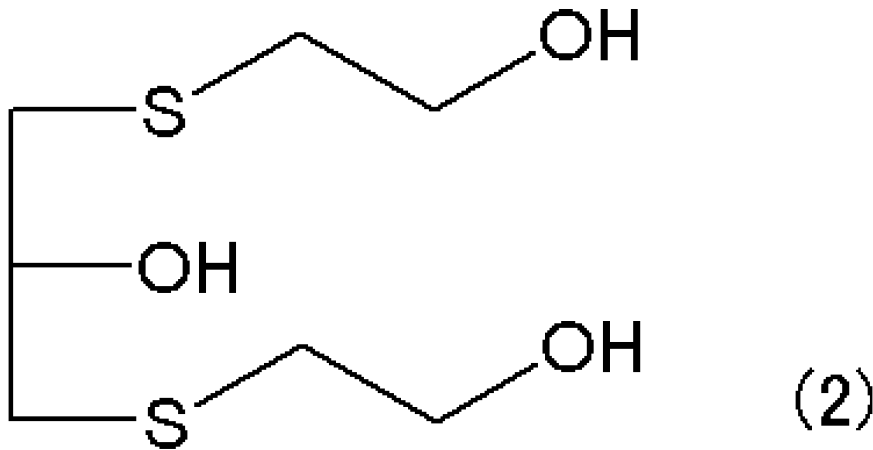
[0049]

[0050]

(식 중, X는 할로젠 원자를 나타낸다.)

[0051]

[화학식 6]



[0052]

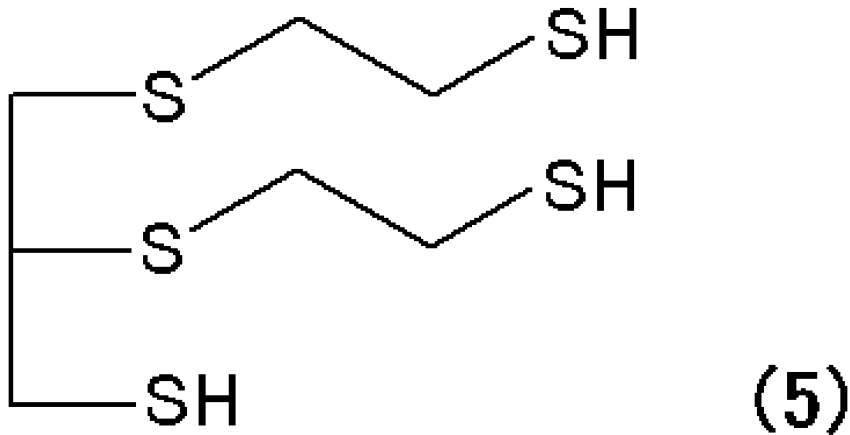
[0053]

공정 B: 공정 A에서 얻어진 폴리알코올 화합물과 티오요소를, 염화수소 존재하에 반응시켜 이소티우로늄염을 얻는다.

[0054]

공정 C: 공정 B에서 얻어진 이소티우로늄염을 포함하는 반응액을 15~60℃의 온도로 유지하면서, 그 반응액에 80분 이내에 암모니아수를 가하고, 그 이소티우로늄염을 가수분해하여, 하기 식(5)로 표시되는 폴리티올 화합물을 얻는다.

[0055] [화학식 7]



[0056]

[0057] 공정 D: 공정 C에서 얻어진 폴리티올 화합물을 포함한 용액에, 25~36% 농도의 염산을 가하고, 10~50℃의 온도에서 세정하여, 폴리티올 화합물을 정제한다.

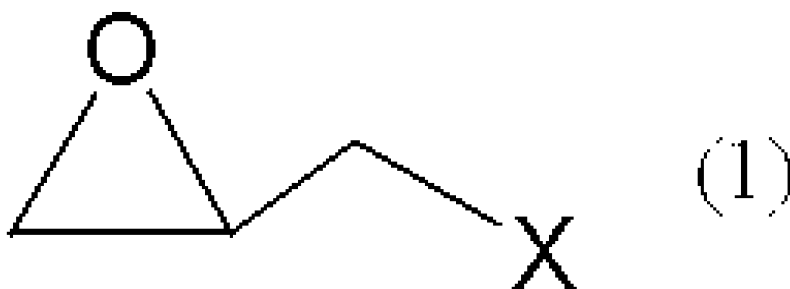
[0058] 본 실시 형태의 제조방법에 의하면, 특히 공정 A와 공정 C와 공정 D를 본 발명의 범위 내에서 실시함으로써, 얻어진 폴리티올 화합물을 사용하여 제조된 폴리티오우레탄계 수지로 이루어지는 플라스틱 렌즈는, 색상, 투명성, 맥리 등의 품질이 뛰어나다. 또한, 본 실시 형태의 제조방법에 의하면, 실제의 공업 규모에서의 생산에 있어서, 반복하여 폴리티올 화합물을 제조했을 경우에도, 제조 로트 사이에서 폴리티올 화합물의 품질이 흐트러지지 않고, 원하는 품질을 가지는 폴리티올 화합물을 안정적으로 얻을 수 있고, 제조 안정성이 뛰어나다. 본 실시 형태의 제조방법은, 폴리티올 화합물의 공업적 제조방법으로서 특히 유용하다.

[0059] 이하, 각 공정순서로 설명한다.

[0060] (공정 A)

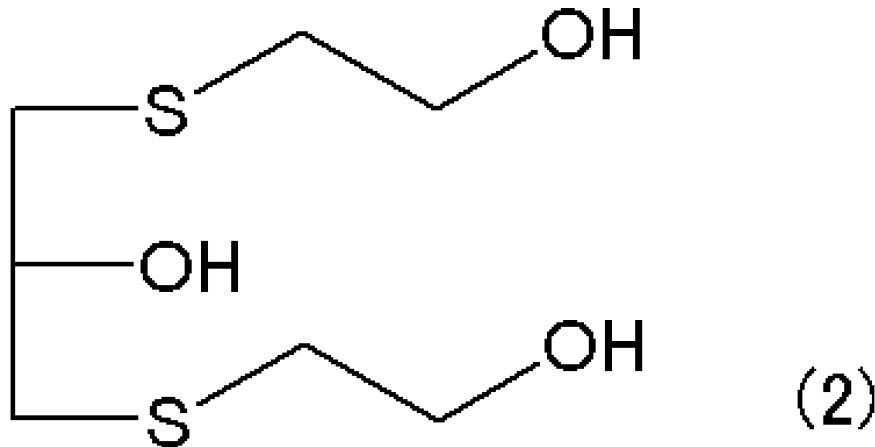
[0061] 공정 A에 있어서는, 2-메르캅토에탄올과, 하기 일반식(1)로 표시되는 에피할로히드린 화합물을 반응시켜, 폴리알코올 화합물로서 하기 식(2)로 표시되는 트리올 화합물을 얻을 수 있다.

[0062] [화학식 8]



[0063]

[0064] [화학식 9]



[0065]

[0066] 상기 일반식(1) 중, X는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 또는 요오드 원자인 할로겐 원자이며, 바람직하게는 염소 원자이다.

[0067] 본 실시 형태에 있어서, 당해 반응은 10~50℃, 바람직하게는 15~50℃, 보다 바람직하게는 25~45℃의 범위에서 실시할 수 있다. 반응 온도가 10℃보다 낮으면 반응 전반에서 반응이 충분히 진행되지 않아, 반응계 내에 미반응물이 체류하여 급격하게 반응이 진행되는 일이 있고, 50℃보다 높으면 렌즈의 색상이 악화되는 일이 있다. 즉, 상기 온도 범위이면, 반응의 제어성이 뛰어나고, 더욱이 얻어지는 플라스틱 렌즈의 색상도 뛰어나다.

[0068] 당해 반응은, 2~12시간, 바람직하게는 3~10시간에서 실시할 수 있다.

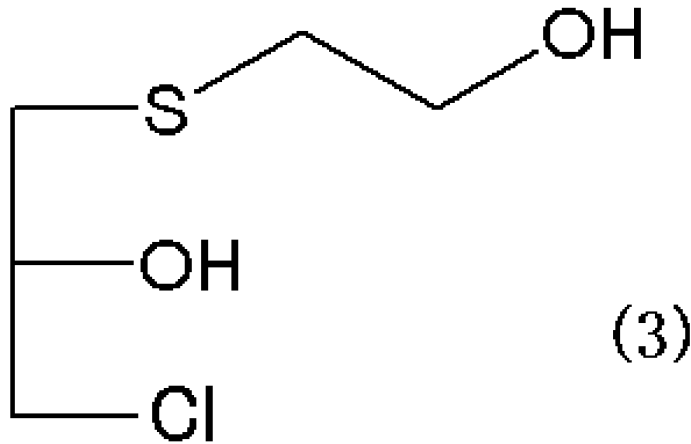
[0069] 상기 반응은, 예를 들면 이하와 같이 실시할 수 있다. 우선, 2-메르캅토에탄올과 염기를 필요에 따라 물 또는, 메탄올, 에탄올 등의 저급 알코올 용매 중에 가한 후, 에피할로히드린을 적하하여, 반응을 실시한다. 반응 온도 및 반응 시간은, 상술한 범위가 되도록 조정하는 것이 바람직하다. 또한 반응 시간에는 에피할로히드린 적하 시간이 포함되고, 적하 시의 반응 용액의 온도는 상기 반응 온도로 조정할 필요가 있다. 2-메르캅토에탄올의 사용량은, 에피할로히드린 1몰에 대해 1.8몰 이상, 3몰 이하 필요하고, 1.8몰 이상, 3몰 이하가 바람직하고, 1.9몰 이상, 2.1몰 이하가 보다 바람직하다.

[0070] 염기로서는, 수산화나트륨, 수산화칼륨 등의 금속 수산화물, 탄산나트륨, 탄산칼륨 등의 금속 탄산염, 트리에틸아민, 트리부틸아민 등의 제3급 아민을 들 수 있지만, 반응성과 경제성의 면에서 수산화나트륨이 가장 바람직하다. 염기의 사용량은, 1가 염기의 경우, 에피할로히드린 1몰에 대하여 0.5몰 이상, 2몰 이하이며, 0.9몰 이상, 1.1몰 이하가 바람직하다. 2가 염기의 경우는 1가 염기의 사용량의 반의 양이 바람직하다. 염기는 수용액, 알코올 용액 등으로서 사용할 수 있고, 용액으로서 사용하는 경우, 염기의 농도는 적절히 선택할 수 있다.

[0071] 또한, 상기 방법 이외에도, 일단 하기 식(3)으로 표시되는 디올 화합물을 생성시키고, 그 후 2-메르캅토에탄올을 적하시켜서 2단계의 반응에 의해 식(2)로 표시되는 트리올 화합물을 얻을 수도 있다.

[0072] 당해 방법은, 우선, 2-메르캅토에탄올과, 상기 일반식(1)로 표시되는 에피할로히드린 화합물을 반응시켜, 하기 식(3)으로 표시되는 화합물을 얻는다.

[0073] [화학식 10]



[0074]

[0075] 반응 온도는, 10~20℃이다. 반응 시간은, 2~10시간 정도이다.

[0076] 뒤이어, 식(3)으로 표시되는 상기 화합물과 2-메르캅토에탄올을 반응시켜, 식(2)로 표시되는 트리올 화합물을 얻는다. 반응 온도는, 10~50℃, 바람직하게는 15~50℃, 보다 바람직하게는 25~45℃이다. 반응 시간은, 2~12시간 정도이다.

[0077] 이들의 공정을 상기 온도 범위에서 실시함으로써, 반응의 제어성이 뛰어나고, 더욱이 얻어지는 플라스틱 렌즈의 색상도 뛰어나다.

[0078] 당해 방법은, 구체적으로 이하와 같이 실시할 수 있다.

[0079] 우선, 2-메르캅토에탄올과 필요에 따라서 물 또는, 메탄올, 에탄올 등의 저급 알코올과 촉매량의 염기의 수용액 또는 메탄올, 에탄올 등의 저급 알코올 용액 중에 에피할로히드린을 적하한다. 반응 온도 및 반응 시간은, 상술한 범위가 되도록 조정하는 것이 바람직하다. 에피할로히드린을 적하한 용액 중에 있어서, 2-메르캅토에탄올의 사용량은, 에피할로히드린 1몰에 대하여 1몰 이상, 3몰 이하, 바람직하게는 1몰 이상, 2몰 이하이다. 또한, 촉매량의 상기 염기를 사용하고, 상기 염기의 사용량은, 1가 염기의 경우 에피할로히드린에 대해서, 0.001몰 이상, 0.1몰 이하이다. 2가 염기의 경우는 1가 염기의 사용량의 절반의 양이 바람직하다. 염기는 수용액, 알코올 용액 등으로서 사용할 수 있고, 용액으로서 사용하는 경우, 염기의 농도는 적절히 선택할 수 있다. 상기 용액에 에피할로히드린을 적하함으로써, 식(3)으로 표시되는 디올 화합물을 얻을 수 있다.

[0080] 이어서, 2-메르캅토에탄올이, 에피할로히드린 1몰에 대하여 1.5몰 이상, 3.0몰 이하가 되도록, 부족분이 있으면 2-메르캅토에탄올을 더 가하고, 또한 에피할로히드린에 대해서 1.0몰 이상, 2.0몰 이하가 되도록 염기의 부족분을 가함으로써, 식(2)로 표시되는 폴리알코올 화합물을 얻을 수 있다. 반응 온도 및 반응 시간은, 상술한 범위가 되도록 조정하는 것이 바람직하다.

[0081] 식(3)으로 표시되는 디올 화합물의 합성에 있어서, 수산화나트륨 등의 강염기를 사용하는 경우의 반응 온도는, 10℃ 이상, 50℃ 이하로 하는 것이 적당하다. 반응 온도가 너무 높으면, 촉매량으로 가한 염기가, 디올 화합물로부터 폴리알코올 화합물의 생성 반응에 소비되어, 디올체의 수율이 저하할 가능성이 있다.

[0082] (공정 B)

[0083] 뒤이어, 공정 A에서 얻어진 식(2)로 표시되는 폴리알코올 화합물과 티오요소를, 염화수소 존재하에 반응시켜 이소티우로늄염을 얻는다.

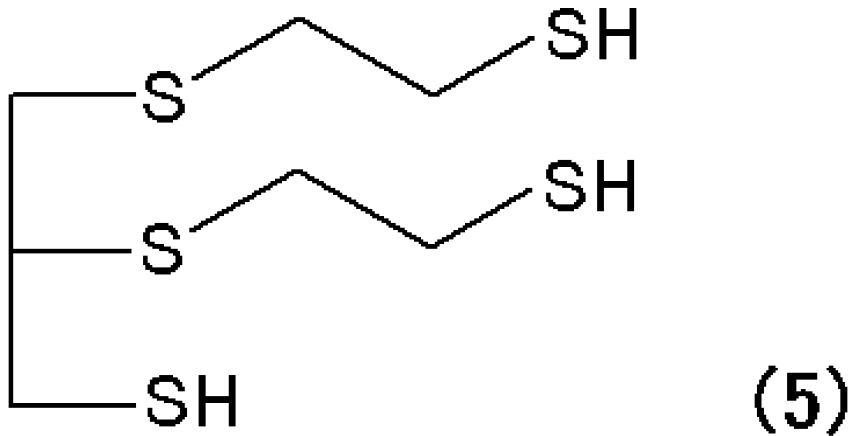
[0084] 구체적으로는, 식(2)로 표시되는 폴리알코올 화합물에, 그 폴리알코올 화합물 1몰에 대하여 2.7몰 이상, 바람직하게는 2.7몰 이상, 6.0몰 이하, 보다 바람직하게는, 2.9몰 이상, 3.2몰 이하의 티오요소를 가하여, 반응시킨다. 반응은, 폴리알코올 화합물 1몰에 대하여 3몰 이상, 바람직하게는 3몰 이상, 12몰 이하, 보다 바람직하게는 3몰 이상, 5몰 이하의 염화수소 존재하에 있어서, 실온으로부터 환류 온도의 범위, 바람직하게는 90~120℃의 온도에서, 1~10시간 정도로 실시한다. 폴리알코올 화합물과 티오요소와의 반응에 의해, 이소티우로늄염화합물이 형성된다. 염화수소를 사용함으로써, 충분한 반응속도가 얻어지고, 게다가 티올 화합물의 착색, 얻어지는 플라스틱 렌즈의 색상을 제어할 수 있다. 염화수소로서는, 염산 수용액, 염화수소 가스를 사용할 수

있다. 염산 수용액을 사용하는 경우, 그 농도는 적절히 선택할 수 있다.

[0085] (공정 C)

[0086] 공정 B에서 얻어진 이소티우로늄염을 포함하는 반응액에 암모니아수를 가하여, 그 이소티우로늄염을 가수분해하고, 폴리티올 화합물을 얻는다. 폴리티올 화합물로서, 하기 식(5)로 표시되는 4-메르캅토메틸-1,8-디메르캅토-3,6-디티아옥탄을 주성분으로 하는 폴리티올 화합물을 얻을 수 있다.

[0087] [화학식 11]



[0088]

[0089] 구체적으로는, 이소티우로늄염을 포함하는 반응액을 15~60℃, 바람직하게는 31~55℃, 보다 바람직하게는 31~45℃의 온도 범위로 유지하면서, 그 반응액에 80분 이하, 바람직하게는 70분 이하, 보다 바람직하게는 20~60분 사이에서 암모니아수를 가한다. 암모니아수를 가하는 시간은, 짧은 것이 바람직하지만 냉각 능력 등 설비의 능력 등을 고려하여, 상기 시간 내로 설정된다.

[0090] 이러한 조건으로 가수분해 반응을 실시함으로써, 공업적 규모에서의 지속적인 생산에 있어서, 원하는 품질을 가지는 플라스틱 렌즈를 안정적으로 얻을 수 있다. 즉, 이 폴리티올 화합물을 사용함으로써, 색상, 투명성, 맥리 등의 품질이 뛰어난 폴리티오우레탄계 수지로 이루어지는 플라스틱 렌즈를 안정적인 품질로 얻을 수 있다. 즉, 본 실시형태의 가수분해 반응에 의하면, 제품의 수율이나 양품률을 개선할 수 있다.

[0091] 암모니아수를 가하기 전에, 유기용매를 가하는 것이 바람직하다. 유기용매를 가함으로써, 얻어지는 플라스틱 렌즈의 색상 등의 품질이 개선된다. 유기용매의 첨가량은, 용매의 종별 등에 의해 적절히 선택되지만, 티우로늄염 반응액에 대해서, 0.1~3.0배량, 바람직하게는 0.2~1.0배량이 되는 양으로 가할 수 있다. 유기용매로서는, 톨루엔, 크실렌, 클로로벤젠, 디클로로벤젠 등을 들 수 있다. 상기 효과의 관점에서, 톨루엔이 바람직하다.

[0092] 암모니아수는, 상기 첨가 시간 내에, 상기한 염화수소의 사용량 1몰에 대하여, 암모니아(NH₃)로서, 1몰 이상, 바람직하게는 1몰 이상, 3몰 이하, 더욱 바람직하게는 1.1몰 이상, 2몰 이하가 되도록, 암모니아수를 가할 수 있다. 암모니아수의 농도는, 10~25%로 할 수 있다. 또한, 암모니아수를 대신하여, 암모니아 가스를 사용할 수도 있다. 암모니아수의 전부 혹은 일부를 암모니아 가스로 대신하여 첨가하는 경우, 암모니아수와 같은 조건(사용량, 첨가 시간, 첨가 온도)에서 실시할 수 있다.

[0093] 본 실시 형태에 있어서는, 염화수소 1몰에 대하여, 암모니아(NH₃)를, 첨가 속도 1.25몰%/분 이상, 바람직하게는 1.25몰%/분 이상, 3.75몰%/분 이하, 보다 바람직하게는 1.38몰%/분 이상, 2.5몰%/분 이하가 되도록 가한다. 본 공정에 있어서는, 계속적으로 상기 속도로 첨가할 필요는 없고, 상기 첨가 시간의 평균 첨가 속도가, 이 범위에 포함되어 있으면 된다.

[0094] 그리고, 암모니아수를 가한 후, 실온에서 환류 온도 범위, 바람직하게는 30~80℃에 있어서, 1~8시간 정도의 사이에서 가수분해 반응을 계속하여 실시한다.

[0095] (공정 D)

[0096] 본 실시 형태에 있어서는, 공정 C에서 얻어진 폴리티올 화합물을 세정에 의해 정제한다.

- [0097] 구체적으로는, 산세정, 이어서 복수회의 수세정을 실시할 수 있다. 산세정 전에 수세정을, 산세정 후에 알칼리세정을 실시할 수도 있다. 알칼리세정에 의해, 수세 회수를 감소시킬 수 있다. 세정 공정에 의해 불순물 등을 효율 좋게 제거할 수 있다. 이러한 세정에 의한 정제에 의해, 폴리티올 화합물로부터 얻어지는 플라스틱 렌즈의 색상이 개선되고, 또한 백탁, 맥리의 발생이 저감된 고품질의 플라스틱 렌즈를 수율 좋게 생산할 수 있고, 양품률도 개선된다. 바람직한 형태의 예로서는, 가수분해 후에, 수세-산세정-수세-알칼리세정-수세를 실시하는 방법, 또한, 산세정-수세-알칼리세정-수세를 실시하는 방법, 또는 산세정-수세를 실시하는 방법 등을 들 수 있다. 각 세정은 복수회 반복해도 된다.
- [0098] 산세정은, 얻어진 폴리티올 화합물을 포함한 용액에, 염산을 가하여 실시할 수 있다. 염산의 농도는 25~36%, 바람직하게는 30~36%로 할 수 있다. 염산의 농도가 25%보다 낮으면 불순물 등에 의해 플라스틱 렌즈에 백탁이 생기는 일이 있다. 또한, 산세정의 온도는 10~50℃, 바람직하게는, 15~50℃, 보다 바람직하게는 20~50℃, 더욱 보다 바람직하게는 30~45℃로 할 수 있다.
- [0099] 염산의 농도 및 온도 조건을 충족시킴으로써, 색상이 뛰어나고, 탁함이 저감된 플라스틱 렌즈를 수율 좋게 얻을 수 있고, 양품률도 개선된다.
- [0100] 수세정은, 산소 농도가 5mg/L 이하인 탈기수를 사용할 수 있다.
- [0101] 탈기수의 제조방법으로서는 질소를 불어넣어 용존 산소를 제거하는 방법, 가열 처리에 의해 용존 산소를 제거하는 방법, 진공탈기에 의해 용존 산소를 제거하는 방법 등을 들 수 있지만, 산소 농도를 5mg/L 이하로 할 수 있다면 특별히 한정되지는 않는다.
- [0102] 이것에 의해, 플라스틱 렌즈와 같은 광학 재료에 있어서 문제가 되는 색상이나 탁함을, 효과적으로 억제할 수 있다.
- [0103] 또한, 알칼리세정은, 알칼리성 수용액을 가하고, 20~50℃의 범위에서 10분~3시간 교반함으로써 실시할 수 있다. 알칼리성 수용액으로서는 암모니아수가 바람직하다. 또한, 암모니아수의 농도는 0.1~10%, 바람직하게는 0.1~1%, 보다 바람직하게는 0.1~0.5%로 할 수 있다.
- [0104] 또한, 산세정, 알칼리세정에 있어서도, 산소 농도가 5mg/L 이하인 물을 사용함으로써, 플라스틱 렌즈와 같은 광학 재료에 있어서 문제가 되는 색상이나 탁함을, 효과적으로 억제할 수 있다.
- [0105] 공정 D의 후, 용매 제거 공정, 필요에 따라 저비점 화합물의 제거 공정, 여과 공정, 증류 공정을 실시하고, 폴리티올 화합물로서 4-메르캅토메틸-1,8-디메르캅토-3,6-디티아옥탄을 포함하는 폴리티올 화합물을 얻을 수 있다.
- [0106] 용매 제거 공정은, 상압 또는 감압 하, 유기용매를 제거하는 공정이며, 감압도, 온도는 사용하는 용매 등에 따라 적절히 선택되지만, 감압 하, 100℃ 이하, 바람직하게는 85℃ 이하로 실시하는 것이 바람직하다.
- [0107] 저비점 화합물의 제거 공정은, 용매 제거 공정 후, 상압 또는 감압 하, 함유하는 저비점 화합물을 제거하는 공정이며, 감압도, 온도는 사용하는 용매 등에 따라 적절히 선택되지만, 감압 하, 100℃ 이하, 바람직하게는 85℃ 이하로 실시하는 것이 바람직하다. 그 때, 질소 가스 등의 불활성 가스를 통기하면서 실시해도 된다.
- [0108] 여과 공정은, 염 등의 고형물을 여과에 의해 제거하는 공정으로, 여과의 방법 등은 적절히 선택되지만, 멤브레인 필터나 카트리지 필터를 사용한 감압 여과나 가압 여과 등을 사용할 수 있다. 필터의 공경(孔徑)은 5 μ m 이하, 바람직하게는 2 μ m 이하의 것으로 실시하는 것이 바람직하다.
- [0109] 증류 공정은, 증류에 의해 폴리티올 화합물을 정제하는 공정으로, 감압도, 온도는 사용하는 용매 등에 따라 적절히 선택되지만, 감압 하, 250℃ 이하, 바람직하게는 200℃ 이하로 실시하는 것이 바람직하다.
- [0110] 또한, 본 실시 형태의 제조방법은 공기 중에서도 실시할 수 있지만, 전체를 질소 분위기하에서 실시하는 것이 색상의 면에서 바람직하다.
- [0111] <광학 재료용 중합성 조성물>
- [0112] 본 실시 형태에 있어서의 광학 재료용 중합성 조성물은, 상술의 방법으로 얻어진 광학 재료용 폴리티올 화합물과, 폴리이소(티오)시아네이트 화합물을 포함한다.
- [0113] 폴리이소(티오)시아네이트 화합물은, 1분자 중에 적어도 2개 이상의 이소(티오)시아네이트기를 가지는 화합물이면, 특별히 한정되지 않지만, 구체적으로는, 예를 들면, 헥사메틸렌디이소시아네이트, 1,5-펜탄디이소시아네이트

트, 2,2-디메틸펜탄디이소시아네이트, 2,2,4-트리메틸헥산디이소시아네이트, 부텐디이소시아네이트, 1,3-부타디엔-1,4-디이소시아네이트, 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌디이소시아네이트, 1,6,11-운데칸트라이소시아네이트, 1,3,6-헥사메틸렌트라이소시아네이트, 1,8-디이소시아나토-4-이소시아나토메틸옥탄, 비스(이소시아나토에틸)카보네이트, 비스(이소시아나토에틸)에테르, 리신디이소시아나토메틸에스테르, 리신트라이소시아네이트 등의 지방족 폴리이소시아네이트 화합물;

[0114] 이소포론디이소시아네이트, 비스(이소시아나토메틸)시클로헥산, 디시클로헥실메탄디이소시아네이트, 시클로헥산디이소시아네이트, 메틸시클로헥산디이소시아네이트, 디시클로헥실디메틸메탄이소시아네이트, 2,5-비스(이소시아나토메틸)-비시클로[2.2.1]헵탄, 2,6-비스(이소시아나토메틸)-비시클로[2.2.1]헵탄, 3,8-비스(이소시아나토메틸)트리시클로데칸, 3,9-비스(이소시아나토메틸)트리시클로데칸, 4,8-비스(이소시아나토메틸)트리시클로데칸, 4,9-비스(이소시아나토메틸)트리시클로데칸, 비스(4-이소시아나토시클로헥실)메탄, 1,3-비스(이소시아나토메틸)시클로헥산, 1,4-비스(이소시아나토메틸)시클로헥산 등의 지환족 폴리이소시아네이트 화합물;

[0115] 1,2-디이소시아나토벤젠, 1,3-디이소시아나토벤젠, 1,4-디이소시아나토벤젠, 톨릴렌디이소시아네이트, 2,4-디이소시아나토톨루엔, 2,6-디이소시아나토톨루엔, 에틸페닐렌디이소시아네이트, 이소프로필페닐렌디이소시아네이트, 디메틸페닐렌디이소시아네이트, 디에틸페닐렌디이소시아네이트, 디이소프로필페닐렌디이소시아네이트, 트리메틸벤젠트라이소시아네이트, 벤젠트라이소시아네이트, 비페닐디이소시아네이트, 톨루이딘디이소시아네이트, 4,4'-메틸렌비스(페닐이소시아네이트), 4,4'-메틸렌비스(2-메틸페닐이소시아네이트), 비벤질-4,4'-디이소시아네이트, 비스(이소시아나토페닐)에틸렌, 비스(이소시아나토메틸)벤젠, m-크실릴렌디이소시아네이트, 비스(이소시아나토에틸)벤젠, 비스(이소시아나토프로필)벤젠, α, α', α', α'-테트라메틸크실릴렌디이소시아네이트, 비스(이소시아나토부틸)벤젠, 비스(이소시아나토메틸)나프탈렌, 비스(이소시아나토메틸페닐)에테르, 비스(이소시아나토에틸)프탈레이트, 2,5-디(이소시아나토메틸)푸란 등의 방향족 화합물을 가지는 폴리이소시아네이트 화합물;

[0116] 비스(이소시아나토메틸)술피드, 비스(이소시아나토에틸)술피드, 비스(이소시아나토프로필)술피드, 비스(이소시아나토헥실)술피드, 비스(이소시아나토메틸)술폰, 비스(이소시아나토메틸)디술피드, 비스(이소시아나토에틸)디술피드, 비스(이소시아나토프로필)디술피드, 비스(이소시아나토메틸티오)메탄, 비스(이소시아나토에틸티오)메탄, 비스(이소시아나토메틸티오)에탄, 비스(이소시아나토에틸티오)에탄, 1,5-디이소시아나토-2-이소시아나토메틸-3-티아펜탄, 1,2,3-트리스(이소시아나토메틸티오)프로판, 1,2,3-트리스(이소시아나토에틸티오)프로판, 3,5-디티아-1,2,6,7-헵탄테트라이소시아네이트, 2,6-디이소시아나토메틸-3,5-디티아-1,7-헵탄디이소시아네이트, 2,5-디이소시아나토메틸티오펜, 4-이소시아나토에틸티오-2,6-디티아-1,8-옥탄디이소시아네이트 등의 함황 지방족 폴리이소시아네이트 화합물;

[0117] 2-이소시아나토페닐-4-이소시아나토페닐술피드, 비스(4-이소시아나토페닐)술피드, 비스(4-이소시아나토메틸페닐)술피드 등의 방향족 술피드계 폴리이소시아네이트 화합물;

[0118] 비스(4-이소시아나토페닐)디술피드, 비스(2-메틸-5-이소시아나토페닐)디술피드, 비스(3-메틸-5-이소시아나토페닐)디술피드, 비스(3-메틸-6-이소시아나토페닐)디술피드, 비스(4-메틸-5-이소시아나토페닐)디술피드, 비스(4-메톡시-3-이소시아나토페닐)디술피드 등의 방향족 디술피드계 폴리이소시아네이트 화합물;

[0119] 2,5-디이소시아나토테트라히드로티오펜, 2,5-디이소시아나토메틸테트라히드로티오펜, 3,4-디이소시아나토메틸테트라히드로티오펜, 2,5-디이소시아나토-1,4-디티안, 2,5-디이소시아나토메틸-1,4-디티안, 4,5-디이소시아나토-1,3-디티오란, 4,5-비스(이소시아나토메틸)-1,3-디티오란, 4,5-디이소시아나토메틸-2-메틸-1,3-디티오란 등의 함황 지환족 폴리이소시아네이트 화합물;

[0120] 1,2-디이소티오시아나토에탄, 1,6-디이소티오시아나토헥산 등의 지방족 폴리이소티오시아네이트 화합물; 시클로헥산디이소티오시아네이트 등의 지환족 폴리이소티오시아네이트 화합물; 1,2-디이소티오시아나토벤젠, 1,3-디이소티오시아나토벤젠, 1,4-디이소티오시아나토벤젠, 2,4-디이소티오시아나토톨루엔, 2,5-디이소티오시아나토-m-크실렌, 4,4'-메틸렌비스(페닐이소티오시아네이트), 4,4'-메틸렌비스(2-메틸페닐이소티오시아네이트), 4,4'-메틸렌비스(3-메틸페닐이소티오시아네이트), 4,4'-디이소티오시아나토벤조페논, 4,4'-디이소티오시아나토-3,3'-디메틸벤조페논, 비스(4-이소티오시아나토페닐)에테르 등의 방향족 폴리이소티오시아네이트 화합물;

[0121] 또한, 1,3-벤젠디카르보닐디이소티오시아네이트, 1,4-벤젠디카르보닐디이소티오시아네이트, (2,2-피리딘)-4,4-디카르보닐디이소티오시아네이트 등의 카르보닐폴리이소티오시아네이트 화합물; 티오비스(3-이소티오시아나토프로판), 티오비스(2-이소티오시아나토에탄), 디티오비스(2-이소티오시아나토에탄) 등의 함황지방족 폴리이소

티오시아네이트 화합물;

- [0122] 1-이소티오시아나토-4-[(2-이소티오시아나토)술포닐]벤젠, 티오비스(4-이소티오시아나토벤젠), 술포닐(4-이소티오시아나토벤젠), 디티오비스(4-이소티오시아나토벤젠) 등의 함황 방향족 폴리이소티오시아네이트 화합물;
- [0123] 2,5-다이소티오시아나토티오펜, 2,5-다이소티오시아나토-1,4-디티안 등의 함황 치환족 폴리이소티오시아네이트 화합물;
- [0124] 1-이소시아나토-6-이소티오시아나토헥산, 1-이소시아나토-4-이소티오시아나토시클로헥산, 1-이소시아나토-4-이소티오시아나토벤젠, 4-메틸-3-이소시아나토-1-이소티오시아나토벤젠, 2-이소시아나토-4,6-다이소티오시아나토-1,3,5-트리아진, 4-이소시아나토펜-4-이소티오시아나토펜술포드, 2-이소시아나토펜-2-이소티오시아나토펜술포드 등의 이소시아나토기와 이소티오시아나토기를 가지는 화합물 등을 들 수 있다.
- [0125] 폴리이소(티오)시아네이트 화합물은, 바람직한 것으로서 헥사메틸렌다이소시아네이트, 1,5-펜탄다이소시아네이트, 이소포론다이소시아네이트, 비스(이소시아나토메틸)시클로헥산, 디시클로헥실메탄다이소시아네이트, 2,5-비스(이소시아나토메틸)-비시클로[2.2.1]헵탄, 2,6-비스(이소시아나토메틸)-비시클로[2.2.1]헵탄, 비스(4-이소시아나토시클로헥실)메탄, 1,3-비스(이소시아나토메틸)시클로헥산, 1,4-비스(이소시아나토메틸)시클로헥산 등의 지방족계 폴리이소시아네이트 화합물; 비스(이소시아나토메틸)벤젠, m-크실릴렌다이소시아네이트, 1,3-다이소시아나토벤젠, 톨릴렌다이소시아네이트, 2,4-다이소시아나토톨루엔, 2,6-다이소시아나토톨루엔, 4,4'-메틸렌비스(페닐이소시아네이트) 등의 방향족계 화합물을 가지는 폴리이소시아네이트 화합물을 들 수 있다.
- [0126] 더욱, 이들의 염소 치환체, 브롬 치환체 등의 할로겐 치환체, 알킬 치환체, 알콕시 치환체, 니트로 치환체나 다가가 알코올과의 프리폴리머형 변성체, 카르보디이미드 변성체, 우레아 변성체, 뷰렛 변성체, 다이머화 혹은 트리머화 반응 생성물 등도 사용할 수 있다. 이들 화합물은 단독 또는 2종 이상을 혼합하여 사용해도 된다.
- [0127] 광학 재료용 중합성 조성물에 사용되는 폴리티올 화합물로서는, 상술의 방법으로 얻어진 광학 재료용 폴리티올 화합물에 더하여, 다른 광학 재료용 폴리티올 화합물을 사용할 수도 있다.
- [0128] 다른 광학 재료용 폴리티올 화합물은, 바람직한 것으로서, 메탄디티올, 1,2-에탄디티올, 1,2,3-프로판트리티올, 펜타에리트리톨테트라키스(2-메르캅토아세테이트), 펜타에리트리톨테트라키스(3-메르캅토프로피오네이트), 비스(메르캅토에틸)술포드, 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, 2,5-디메르캅토메틸-1,4-디티안, 테트라키스(메르캅토메틸티오메틸)메탄, 테트라키스(2-메르캅토에틸티오메틸)메탄, 테트라키스(3-메르캅토프로필티오메틸)메탄, 비스(2,3-디메르캅토프로필)술포드, 2,5-디메르캅토메틸-1,4-디티안, 2,5-디메르캅토-1,4-디티안, 2,5-디메르캅토메틸-2,5-디메틸-1,4-디티안, 1,1,3,3-테트라키스(메르캅토메틸티오)프로판, 1,1,2,2-테트라키스(메르캅토메틸티오)에탄, 4,6-비스(메르캅토메틸티오)-1,3-디티안 등의 지방족 폴리티올 화합물을 들 수 있다.
- [0129] 폴리티올 화합물과 폴리이소(티오)시아네이트 화합물의 사용 비율은, 특별히 한정되지 않지만, 통상, 몰비가 SH기/NCO기=0.5~3.0의 범위 내, 바람직하게는 0.6~2.0, 더욱 바람직하게는 0.8~1.3의 범위 내이다. 사용 비율이 상기 범위 내라면, 플라스틱 렌즈 등의 광학 재료 및 투명 재료로서 요구되는 굴절률, 내열성 등의 여러 가지의 성능을 균형 좋게 충족하는 것이 가능해진다.
- [0130] 본 발명의 폴리티오우레탄계 수지의 여러 가지 물성, 조작성, 및 중합 반응성 등을 개량할 목적으로, 우레탄 수지를 형성하는 폴리티올 화합물과 이소(티오)시아네이트 화합물에 더하여, 그 외의 물질을 가해도 된다. 예를 들면, 우레탄 형성 원료에 더하여, 아민 등으로 대표되는 활성 수소화합물, 카보네이트 화합물, 에스테르 화합물, 금속, 금속 산화물, 유기 금속 화합물, 무기물 등의 1종 또는 2종 이상을 가해도 된다.
- [0131] 또한, 목적에 따라, 공지의 성형법과 동일하게, 쇄연장제, 가교제, 광안정제, 자외선 흡수제, 산화 방지제, 유평(油溶) 염료, 충전제, 이형제 등의 여러 가지의 물질을 첨가해도 된다. 원하는 반응속도로 조정하기 위해서, 티오펜카르바민산S-알킬에스테르 혹은, 폴리티오우레탄계 수지의 제조에 있어서 사용되는 공지의 반응 촉매를 적절히 첨가해도 된다.
- [0132] 반응 촉매로서는, 티오펜카르바민산S-알킬에스테르 혹은, 폴리티오우레탄계 수지의 제조에 있어서 사용되는 공지의 반응 촉매를 적절히 첨가할 수 있다.
- [0133] 반응 촉매의 예로서는, 디부틸주석디클로라이드, 디메틸주석디클로라이드 등의 디알킬주석할로겐화물류, 디메틸주석디아세테이트, 디부틸주석디옥타노에이트, 디부틸주석디라우레이트 등의 디알킬주석디카르복실레이트류, 디

부틸주석디부톡사이드, 디옥틸주석디부톡사이드 등의 디알킬주석디알콕사이드류, 디부틸주석디(티오부톡사이드) 등의 디알킬주석디티오알콕사이드류, 디(2-에틸헥실)주석옥사이드, 디옥틸주석옥사이드, 비스(부톡시디부틸주석)옥사이드 등의 디알킬주석산화물류, 디부틸주석술피드 등의 디알킬주석황화물류를 들 수 있다. 디부틸주석디클로라이드, 디메틸주석디클로라이드 등의 디알킬주석할로겐화물류는 적합한 예로서 들 수 있다.

[0134] 더욱이, 수지의 개질을 목적으로 하여, 히드록시 화합물, 에폭시 화합물, 에피술피드 화합물, 유기산 및 그 무수물, (메트)아크릴레이트 화합물 등을 포함하는 올레핀 화합물 등의 수지 개질제를 가해도 된다. 여기서, 수지 개질제란, 티오우레탄계 수지로 이루어지는 재료의 굴절률, 아베수, 내열성, 비중 등의 물성이나 내충격성 등의 기계 강도 등을 조제 혹은 향상시키는 화합물이다.

[0135] 또한, 본 실시 형태의 광학 재료용 중합성 조성물은, 필요에 따라, 블루잉제를 포함할 수 있다. 블루잉제는, 가시광 영역 중 오렌지색으로부터 황색의 파장역에 흡수대를 가지며, 수지로 이루어지는 광학 재료의 색상을 조정하는 기능을 가진다. 블루잉제는, 더욱 구체적으로는, 청색으로부터 보라색을 나타내는 물질을 포함한다.

[0136] 본 실시 형태의 광학 재료용 중합성 조성물에 사용되는 블루잉제는, 특별히 한정되는 것은 아니고, 구체적으로는, 염료, 형광증백제, 형광 안료, 무기 안료 등을 들 수 있지만, 블루잉제로서 사용할 수 있는 것 중에서 광학 부품에 요구되는 물성이나 수지 색상 등에 맞추어 적절히 선택된다. 이들의 블루잉제는, 각각 단독으로 사용해도, 2종류 이상 조합하여 사용해도 된다.

[0137] 이들의 블루잉제 중, 중합성 조성물에 대한 용해성의 관점 및 얻어지는 광학 재료의 투명성의 관점에서는, 염료가 바람직하다.

[0138] 흡수 파장의 관점에서는, 바람직하게는, 극대 흡수 파장이 520nm 이상 600nm 이하인 염료이며, 더욱 바람직하게는 극대 흡수 파장이 540nm 이상 580nm 이하인 염료를 들 수 있다.

[0139] 또한, 화합물의 구조의 관점에서는, 안트라퀴논계 염료가 바람직하다.

[0140] 블루잉제의 첨가 방법에 관해서는, 특별히 한정되는 것은 아니고, 우선 모노머계에 첨가해 두는 것이 바람직하다. 그 방법으로서, 모노머에 용해시켜 두는 방법, 혹은, 고농도의 블루잉제를 함유한 마스터 용액을 조제해 두고, 그 마스터 용액을 사용한 모노머나 다른 첨가제로 희석하여 첨가하는 방법 등, 여러 가지 방법을 채용할 수 있다.

[0141] 본 실시 형태의 광학 재료용 중합성 조성물은, 구체적으로는, 상술한 제조방법에 의해 얻어진 폴리티올 화합물과, 폴리이소(티오)시아네이트 화합물과, 더욱 필요에 따라 다른 성분을 혼합하여, 혼합액으로서 얻어진다. 이 혼합액을 필요에 따라 적당한 방법으로 탈포를 실시한 후, 몰드 중에 주입하고, 통상, 저온에서 고온으로 서서히 가열하여 중합시킨다.

[0142] 이와 같이 하여, 본 실시 형태의 중합성 조성물을 경화시켜 얻어지는 폴리티오우레탄계 수지로 이루어지는 성형체는, 고굴절률이고 저분산이며, 내열성, 내구성이 뛰어나고, 경량이며 내충격성이 뛰어난 특징을 가지고 있고, 게다가 색상이 양호하여, 안경 렌즈, 카메라 렌즈 등의 광학 재료 및 투명 재료 소재로서 적합하다.

[0143] 또한, 본 실시 형태의 폴리티오우레탄계 수지를 사용하여 얻어지는 플라스틱 렌즈는, 필요에 따라 반사 방지, 고경도 부여, 내마모성 향상, 내약품성 향상, 방운성 부여, 혹은 패션성 부여 등의 개량을 실시하기 위해, 표면 연마, 대전 방지 처리, 하드 코트 처리, 무반사 코트 처리, 염색 처리, 조광(調光)처리 등의 물리적, 화학적 처리를 실시해도 된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0144] **실시예**

[0145] 이하에, 실시예에 의해 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들로 한정되는 것은 아니다.

[0146] 또한, 이하의 실시예에 있어서는, 이하의 측정법에 의해 물성을 측정했다.

[0147] · APHA: 색상의 표시 방법이며, 백금과 코발트의 시약을 용해하여 조제한 표준액을 사용하고, 시료의 색과 동등한 농도의 표준액 희석액을 비교에 의해 구하여, 그 “도수”를 측정치로 했다.

[0148] · 수분량: 톨루엔에 용해시켜, 칼피셔 수분계로 수분 측정을 실시했다.

- [0149] · 점도: JIS K 7117에 준거하여 측정했다.
- [0150] · 굴절률: 교토 전자 공업사 RA-600의 디지털 굴절계로, 20℃에서 측정했다.
- [0151] · 암모늄분: 클로로포름에 용해시켜, 물로 추출하고, 이온 크로마토그래피로 측정했다.
- [0152] · 산분: 용매에 용해시켜, KOH의 메탄올 용액에 의해 적정하고, HCl분으로서 산출했다.
- [0153] · 수지 실투도(失透度): 실시예의 플라스틱 렌즈 작성 조건으로 9mm평판을 작성하고, 실투도 측정 장치(HAYASHI 사 제: LUMINAR ACE LA-150SE)에 의해 측정했다.
- [0154] · 수지 YI: 색상 평가에 있어서의 옐로우 인덱스의 것이고, 색채색차계로 측정한다. 실시예의 플라스틱 렌즈 작성 조건으로 9mm평판을 작성하고, 미놀타사 제 색채색차계(CR-400)를 사용하여, YI치를 측정했다.
- [0155] · 맥리: 실시예의 플라스틱 렌즈 작성 조건으로 렌즈를 작성하고, 고압 수은등하 육안으로 관찰하여, 줄무늬상(stripped pattern)의 것이 관찰되지 않는 것을 ○, 관찰된 것을 ×로 했다.
- [0156] 또한, 물에 질소를 불어넣어 용존 산소를 제거함으로써, 용존 산소 농도 2ppm의 탈기수를 얻었다.
- [0157] [실시예 A-1]
- [0158] (4-메르캅토메틸-1,8-디메르캅토-3,6-디티아옥탄을 주성분으로 하는 폴리티올 화합물의 합성)
- [0159] 반응기 내에, 2-메르캅토에탄올 124.6중량부, 탈기수(용존 산소 농도 2ppm) 18.3중량부를 장입했다. 12~35℃에서, 32중량%의 수산화나트륨 수용액 101.5중량부를 40분에 걸쳐 적하장입한 후, 에피클로로히드린 73.6중량부를 29~36℃에서 4.5시간에 걸쳐 적하장입하고, 계속해서 40분 교반을 실시했다. NMR 데이터로부터, 1,3-비스(2-히드록시에틸티오)-2-프로판올의 생성을 확인했다.
- [0160] 35.5%의 염산 331.5중량부를 장입하고, 다음으로, 순도 99.90%의 티오요소 183.8중량부를 장입하고, 110℃ 환류하에서 3시간 교반하여, 티우로늄염화반응을 실시했다. 45℃까지 냉각한 후, 톨루엔 320.5중량부를 가하고, 31℃까지 냉각하고, 25중량%의 암모니아 수용액 243.1중량부를 31~41℃에서 44분에 걸쳐 장입하고, 54~62℃에서 3시간 교반에 의해 가수분해 반응을 실시하여, 4-메르캅토메틸-1,8-디메르캅토-3,6-디티아옥탄을 주성분으로 하는 폴리티올의 톨루엔 용액을 얻었다. 그 톨루엔 용액에, 35.5%염산 162.8중량부 첨가하고, 35~43℃에서 1시간 산세정했다. 탈기수(용존 산소 농도 2ppm) 174.1중량부를 첨가하여 35~45℃에서 30분 세정을 2회 실시했다. 0.1%암모니아수 162.1중량부를 가하여, 30분 세정했다. 탈기수(용존 산소 농도 2ppm) 174.2중량부를 첨가하여 35~45℃에서 30분 세정을 2회 실시했다. 가열 감압 하에서 톨루엔 및 미량의 수분을 제거 후, 1.2μm의 PTFE 타입 멤브레인 필터로 감압 여과하여 4-메르캅토메틸-1,8-디메르캅토-3,6-디티아옥탄을 주성분으로 하는 폴리티올 화합물 205.0중량부를 얻었다. 얻어진 폴리티올 화합물의 물성을 표-1에 나타냈다.
- [0161] (중합성 조성물의 점도 측정)
- [0162] m-크실릴렌디이소시아네이트 52중량부, 경화 촉매로서 디부틸주석디클로라이드 0.015중량부, 제렉(ZELEC) UN(상품명 Stepan사 제품; 산성 인산 에스테르) 0.10중량부, 바이오소브 583(교도약품사제; 자외선 흡수제) 0.05중량부를, 20℃에서 혼합 용해시켰다. 얻어진 4-메르캅토메틸-1,8-디메르캅토-3,6-디티아옥탄을 주성분으로 하는 폴리티올 화합물 48중량부를 장입혼합하여, 혼합 균일액으로 했다.
- [0163] 혼합 균일 용액 작성시를 0시간으로 하고, 7시간 후의 점도를 B형 점도계로 측정했다. 중합성 조성물의 7시간 후의 점도를 중합 속도의 지표로 했다. 점도의 값이 250mPa·s 이하를 ○, 1000mPa·s 이상을 ×로 하여 평가했다. 결과를 표-2에 나타냈다.
- [0164] 4-메르캅토메틸-1,8-디메르캅토-3,6-디티아옥탄의 원소분석 및 NMR분석의 결과를 나타냈다.
- [0165] 원소분석(C₇H₁₆S₅로서)
- [0166] CHS 분석치 32.12 6.19 61.69 계산치 32.27 6.19 61.53 ¹H NMR(CDC₃)
- [0167] δ_{ppm}=1.74~1.91(3H, m, SH)
- [0168] 2.70~3.00(13H, m, CH)

표 1

^{13}C NMR (in CDCl_3)

$\delta_{\text{ppm}} = 24.7 \quad -\text{S}-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{SH}$

24.9 $-\text{S}-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{SH}$

28.6 $-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{SH}$
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad \text{S}-$

[0169]

표 2

35.4 $-\text{S}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2\text{SH}$

36.0 $-\text{S}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2\text{SH}$

36.8 $-\text{S}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}-\text{CH}_2\text{SH}$
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad \text{S}-$

48.7 $-\text{SCH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2\text{SH}$
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad \text{S}-$

[0170]

[0171]

(플라스틱 렌즈의 제조)

[0172]

m-크실릴렌디이소시아네이트 52중량부, 경화 촉매로서 디부틸주석디클로라이드 0.015중량부, 제렉UN(상품명 Stepan사 제품; 산성 인산 에스테르) 0.10중량부, 바이오소브 583(교도약품사제; 자외선 흡수제) 0.05중량부를, 20℃에서 혼합 용해시켰다. 얻어진 4-메르캅토메틸-1,8-디메르캅토-3,6-디티아옥탄을 주성분으로 하는 폴리티올

화합물 48중량부를 장입혼합하여, 혼합 균일액으로 했다. 이 균일액을 600Pa에서 1시간 탈포를 실시한 후, 1 μ m 테프론(등록상표) 필터로 여과를 실시한 후, 유리 몰드와 테이프로 이루어지는 몰드형에 주입했다. 이 몰드형을 오븐에 투입하고, 10℃~120℃까지 서서히 승온하여, 20시간 동안 중합했다. 중합 종료후, 오븐으로부터 몰드형을 꺼내고, 이형하여 수지를 얻었다. 얻어진 수지를 더욱 120℃에서 3시간 어닐을 실시했다. 얻어진 렌즈의 물성을 표-2에 나타냈다.

[0173] [실시에 A-2~A-10]

[0174] 표-1에 기재된 제조 조건으로 한 이외는, 실시예 A-1과 동일하게 4-메르캅토메틸-1,8-디메르캅토-3,6-디티아옥탄을 주성분으로 하는 폴리티올 화합물을 제조했다. 얻어진 폴리티올 화합물의 물성을 표-1에 나타냈다. 재차, 실시예 A-1과 동일하게, 중합성 조성물의 7시간 후의 점도를 측정하고, 플라스틱 렌즈를 제조했다. 결과를 표-2에 나타냈다.

[0175] [실시에 B-1]

[0176] (4-메르캅토메틸-1,8-디메르캅토-3,6-디티아옥탄을 주성분으로 하는 폴리티올의 합성)

[0177] 반응기 내에, 2-메르캅토에탄올 124.6중량부, 탈기수(용존 산소 농도 2ppm) 18.3중량부를 장입했다. 12~35℃에서, 32중량%의 수산화나트륨 수용액 101.5중량부를 40분에 걸쳐 적하장입한 후, 에피클로로히드린 73.6중량부를 28~36℃에서 4.5시간에 걸쳐 적하장입하고, 계속해서 40분 교반을 실시했다. NMR 데이터로부터, 1,3-비스(2-히드록시에틸티오)-2-프로판올의 생성을 확인했다.

[0178] 다음으로, 순도 99.90%의 티오요소 183.7중량부를 장입하고, 순도 90.7%의 염산 가스 108.6중량부를 붙여넣고, 110℃ 환류하에서 3시간 교반하여, 티우로늄염화반응을 실시했다. 45℃까지 냉각한 후, 톨루엔 320.5중량부를 가하여, 31℃까지 냉각하고, 25중량%의 암모니아 수용액 216.7중량부를 31~40℃에서 29분에 걸쳐 장입하고, 54~63℃에서 3시간 숙성에 의해 가수분해 반응을 실시하여, 4-메르캅토메틸-1,8-디메르캅토-3,6-디티아옥탄을 주성분으로 하는 폴리티올의 톨루엔 용액을 얻었다. 그 톨루엔 용액을, 35.5% 염산 162.9중량부 첨가하고, 34~43℃에서 1시간 산세정했다. 탈기수(용존 산소 농도 2ppm) 174.2중량부를 첨가하여 35~45℃에서 30분 세정을 2회 실시했다. 0.1% 암모니아수 162.8중량부를 가하여, 30분 세정했다. 탈기수(용존 산소 농도 2ppm) 174.2중량부를 첨가하여 34~45℃에서 30분 세정을 2회 실시했다. 가열 감압 하에서 톨루엔 및 미량의 수분을 제거 후, 1.2 μ m의 PTFE 타입 멤브레인 필터로 감압 여과하여 4-메르캅토메틸-1,8-디메르캅토-3,6-디티아옥탄을 주성분으로 하는 폴리티올 화합물 205.0중량부를 얻었다. 얻어진 폴리티올 화합물의 물성을 표-1에 나타냈다. 중합성 조성물의 점도의 측정은 실시예 A-1과 동일하게 실시하였다. 결과를 표-2에 나타냈다.

[0179] 4-메르캅토메틸-1,8-디메르캅토-3,6-디티아옥탄의 동정(同定)은 실시예 A-1 과 동일하게 실시하여, 동일한 결과가 얻어졌다.

[0180] (플라스틱 렌즈의 제조)

[0181] m-크실릴렌디이소시아네이트 52중량부, 경화 촉매로서 디부틸주석디클로라이드 0.015중량부, 제렉 UN(상품명 Stepan사 제품; 산성 인산 에스테르) 0.10중량부, 바이오소브 583(교도약품사제; 자외선 흡수제) 0.05중량부를, 20℃에서 혼합 용해시켰다. 얻어진 4-메르캅토메틸-1,8-디메르캅토-3,6-디티아옥탄을 주성분으로 하는 폴리티올 화합물 48중량부를 장입혼합하여, 혼합 균일액으로 했다. 이 균일액을 600Pa에서 1시간 탈포를 실시한 후, 1 μ m 테프론(등록상표) 필터로 여과를 실시한 후, 유리 몰드와 테이프로 이루어지는 몰드형에 주입했다. 이 몰드형을 오븐에 투입하고, 10℃~120℃까지 서서히 승온하여, 20시간 동안 중합했다. 중합 종료후, 오븐으로부터 몰드형을 꺼내고, 이형하여 수지를 얻었다. 얻어진 수지를 더욱 120℃에서 3시간 어닐을 실시했다. 얻어진 렌즈의 물성을 표-2에 나타냈다.

[0182] [실시에 B-2-B-10]

[0183] 표-1에 기재된 제조 조건으로 한 이외는, 실시예 B-1과 동일하게 4-메르캅토메틸-1,8-디메르캅토-3,6-디티아옥탄을 주성분으로 하는 폴리티올 화합물을 제조했다. 얻어진 폴리티올 화합물의 물성을 표-1에 나타냈다. 또한, 실시예 B-1과 동일하게, 중합성 조성물의 7시간 후의 점도를 측정하고, 플라스틱 렌즈를 제조했다. 결과를 표-2에 나타냈다.

표 3

표-1

	조건 I	조건 II		조건 III		모노머 분석치						
	반응온도 ℃	장입온도 ℃	장입시간 분	산농도 %	산세정온도 ℃	색상	비중	산도 ppm	수분 ppm	점도 mPa·s	굴절률	NH4 ppm
실시예A-1	29-36	31-41	44	35.5	35-43	10	1.257	10	70	32	1.6310	0.02
실시예A-2	28-39	31-41	52	35.5	34-40	10	1.256	10	30	33	1.6308	0.01
실시예A-3	29-39	31-41	42	35.5	34-43	10	1.256	12	50	34	1.6308	0.02
실시예A-4	28-36	31-41	56	35.5	35-44	10	1.257	11	60	33	1.6309	0.05
실시예A-5	29-38	31-40	57	35.5	35-44	10	1.256	12	120	33	1.6308	0.05
실시예A-6	29-32	31-42	53	35.5	34-43	10	1.255	13	80	33	1.6310	0.06
실시예A-7	29-41	31-42	37	35.5	35-44	10	1.256	12	110	33	1.6309	0.04
실시예A-8	29-37	31-41	55	35.5	34-44	10	1.257	7	20	33	1.6312	0.02
실시예A-9	28-40	31-40	47	30	34-44	10	1.257	8	20	33	1.6312	0.02
실시예A-10	28-41	31-41	36	30	35-43	10	1.257	8	20	33	1.6313	0.03
실시예B-1	28-36	31-40	29	35.5	34-43	10	1.256	14	160	33	1.6312	0.04
실시예B-2	29-41	31-40	37	35.5	35-43	10	1.256	20	50	33	1.6315	0.01
실시예B-3	28-37	31-40	35	35.5	35-43	10	1.256	19	20	33	1.6311	0.02
실시예B-4	28-39	31-39	38	35.5	35-43	10	1.256	19	70	33	1.6309	0.02
실시예B-5	28-40	31-39	37	35.5	35-43	10	1.256	19	60	33	1.6306	0.01
실시예B-6	27-40	31-40	31	35.5	35-43	10	1.256	16	50	33	1.6309	0.01
실시예B-7	25-36	31-40	33	35.5	35-42	10	1.256	15	50	33	1.6309	0.04
실시예B-8	29-38	31-39	32	35.5	35-42	10	1.256	17	60	33	1.6309	0.04
실시예B-9	29-40	31-39	21	30	35-42	10	1.256	16	20	33	1.6312	0.02
실시예B-10	29-39	31-38	38	30	35-43	10	1.256	16	20	33	1.6313	0.01

[0184]

[0185] 조건 I : 2-메르캅토에탄올과 에피클로로히드린과의 반응조건

[0186] 조건 II : 가수분해반응에 있어서의 암모니아 수용액의 장입조건

[0187] 조건 III : 염산세정조건

표 4

표-2

	조건 I	조건 II		조건 III			수지평가		
	반응온도	장입온도	장입시간	산세정시 염산농도	산세정 온도	7h후 점도(*)	색상	실투도	맥리
	°C	°C	분	%	°C	mPa·s	YI		
실시예A-1	29-36	31-41	44	35.5	35-43	○	4.2	18	○
실시예A-2	28-39	31-41	52	35.5	34-40	○	4.3	18	○
실시예A-3	29-39	31-41	42	35.5	34-43	○	4.3	18	○
실시예A-4	28-36	31-41	56	35.5	35-44	○	4.3	18	○
실시예A-5	29-38	31-40	57	35.5	35-44	○	4.0	17	○
실시예A-6	29-32	31-42	53	35.5	34-43	○	4.0	18	○
실시예A-7	29-41	31-42	37	35.5	35-44	○	3.9	17	○
실시예A-8	29-37	31-41	55	35.5	34-44	○	4.2	17	○
실시예A-9	28-40	31-40	47	30	34-44	○	4.2	17	○
실시예A-10	28-41	31-41	36	30	35-43	○	4.4	18	○
실시예B-1	28-36	31-40	29	35.5	34-43	○	4.4	17	○
실시예B-2	29-41	31-40	37	35.5	35-43	○	4.5	18	○
실시예B-3	28-37	31-40	35	35.5	35-43	○	4.3	17	○
실시예B-4	28-39	31-39	38	35.5	35-43	○	4.2	18	○
실시예B-5	28-40	31-39	37	35.5	35-43	○	4.3	19	○
실시예B-6	27-40	31-40	31	35.5	35-43	○	4.3	18	○
실시예B-7	25-36	31-40	33	35.5	35-42	○	4.2	18	○
실시예B-8	29-38	31-39	32	35.5	35-42	○	4.3	18	○
실시예B-9	29-40	31-39	21	30	35-42	○	4.3	18	○
실시예B-10	29-39	31-38	38	30	35-43	○	4.3	19	○

[0188]

조건 I : 2-메르캅토에탄올과 에피클로로히드린과의 반응 조건

[0189]

조건 II : 가수분해 반응의 암모니아 수용액 장입조건

[0190]

조건 III : 염산 세정 조건

[0191]

(*) 7시간 후의 점도가 250mPa·s 이하를 ○, 1000mPa·s 이상을 ×로서 평가했다

[0192]

[실시예 C-1~C-12, 비교예 A-1~A-5]

[0193]

표-3에 기재된 제조 조건으로 한 이외는, 실시예 A-1과 동일하게 4-메르캅토메틸-1,8-디메르캅토-3,6-디티아옥탄을 주성분으로 하는 폴리티올 화합물을 제조하고, 중합성 조성물의 7시간 후의 점도를 측정하여, 플라스틱 렌즈를 제조했다. 결과를 표-3에 나타냈다.

[0194]

표 5

표-3

	조건 I	조건 II		조건 III			수지평가		
	반응온도	장입온도	장입시간	산세정시 염산농도	산세정 온도	7h후의 점도(*)	색상	실투도	맥리
	°C	°C	분	%	°C	mPa·s	Yl		
실시예C-1	29-31	32-41	33	35.5	37-42	○	4.4	18	○
실시예C-2	47-50	32-43	32	35.5	38-43	○	4.2	19	○
실시예C-3	27~29	15	35	35.5	36-40	○	4.4	19	○
실시예C-4	26~31	37-40	38	35.5	35-39	○	4.4	18	○
실시예C-5	28~30	51-55	35	35.5	37-44	○	4.3	19	○
실시예C-6	26~29	32-43	32	35.5	18-22	○	4.3	20	○
실시예C-7	27~29	32-43	10	35.5	38-43	○	4.4	18	○
실시예C-8	26~30	31-42	60	35.5	37-42	○	4.4	20	○
실시예C-9	28~33	33-42	80	35.5	36-40	○	4.4	23	○
실시예C-10	27~31	31-40	29	25.0	36-43	○	4.1	17	○
실시예C-11	27~29	32-40	35	35.5	11-14	○	4.4	18	○
실시예C-12	26~30	24-25	30	35.5	35-41	○'	4.1	18	○
비교예A-1	8~9	33-42	31	35.5	35-39	○	5.3	20	○
비교예A-2	26~32	63-65	34	35.5	34-41	○	5.1	20	○
비교예A-3	27~29	32-40	120	35.5	33-40	○	5.0	20	○
비교예A-4	27~30	32-40	28	20.0	34-39	×	3.9	17	×
비교예A-5	26~30	31-40	31	35.5	53-57	○	5.1	26	○

조건 I : 2-메르캅토에탄올과 에피클로로히드린과의 반응 조건

조건 II : 가수분해 반응에 있어서의 암모니아수용액의 장입조건

조건 III : 염산 세정 조건

(*) 7시간 후의 점도가 250mPa·s 이하를 ○, 1000mPa·s 이상을 ×로서 평가했다.

이상과 같이, 실시예의 폴리티올 화합물을 사용함으로써, 고품질의 플라스틱 렌즈가 얻어졌다. 한편, 비교예에 있어서는, 색상, 실투도 및 맥리 중 적어도 하나에 문제가 있고, 충분한 품질을 가지는 플라스틱 렌즈가 얻어지지 않았다.

또한, 비교예 A-4의 폴리티올 화합물을 포함하는 증합성 조성물은, 7시간 후에 점도가 1000mPa·s 이상이 되기 때문에, 플라스틱 렌즈의 제조 안정성에도 영향을 미치는 것이 분명해졌다.

실제의 제조시에 있어서는, 용적 효율(조작 중에 석출 등의 결함), 교반성, 전공정의 조작 온도에 비해 너무 낮은 경우는 냉각 조작이 필요하게 되는 등의 점을 고려할 필요가 있다. 이들의 점에서, 조건 II(가수분해 반응시의 암모니아수 장입)에 있어서는, 조작 온도를 15℃ 이상으로 하는 것이 바람직하고, 조건 III(염산 세정)에 있어서는 조작 온도를 10℃ 이상으로 하는 것이 바람직하게 선택된다.

이상의 결과에서, 조건 I에 있어서, 2-메르캅토에탄올과, 에피할로히드린 화합물을 10~50℃의 온도 하에서 반응시키고, 조건 II에 있어서, 반응액을 15~60℃의 온도로 유지하면서, 80분 이내에 암모니아수를 가하여, 이소티우로늄염을 가수분해하고, 다시금, 조건 III에 있어서, 폴리티올 화합물을 포함한 용액에, 25~36% 농도의 염산을 가하여, 10~50℃의 온도에서 세정하고, 폴리티올 화합물을 정제하여 얻어진 폴리티올 화합물을 사용함으로써, 색상, 투명성, 맥리 등의 품질이 뛰어난 폴리티오우레탄계 수지로 이루어지는 플라스틱 렌즈를 제조할 수 있는 것이 분명해졌다. 그리고, 본 발명에 의하면, 실제의 공업 규모에서의 생산에 있어서, 반복하여 폴리티올 화합물을 제조했을 경우에도, 제조 로트 사이에서 폴리티올 화합물의 품질이 흐트러지지 않고, 원하는

품질을 가지는 플라스틱 렌즈가 안정적으로 얻어지는 것이 분명해졌다.

[0204] 이 출원은, 2012년 8월 14일에 출원된 일본 출원특원 2012-179896을 기초로 하는 우선권을 주장하고, 그 개시된 전부를 여기에 원용했다.

[0205] 본 발명은, 이하의 양태를 포함한다.

[0206] [a1] 폴리알코올 화합물과 티오요소를, 염화수소 존재하에 반응시켜 이소티우로늄염을 얻는 공정과,

[0207] 얻어진 이소티우로늄염을 포함하는 반응액을 20~60℃의 온도로 유지하면서, 그 반응액에 80분 이내에 암모니아수를 가하고, 그 이소티우로늄염을 가수분해하여, 폴리티올 화합물을 얻는 공정을

[0208] 포함하는, 폴리티올 화합물의 제조방법.

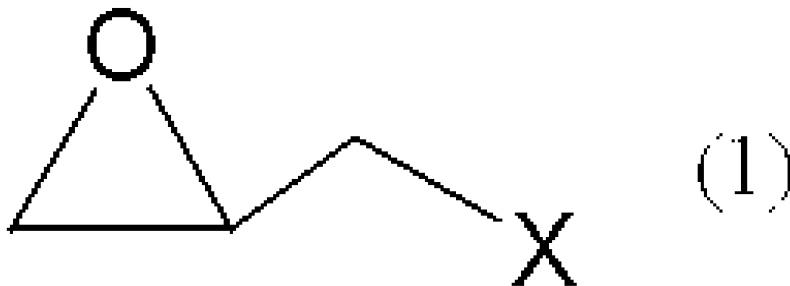
[0209] [a2] 폴리티올 화합물을 얻는 상기 공정의 후에,

[0210] 얻어진 폴리티올 화합물을 포함한 용액에, 25~36% 농도의 염산을 가하고, 20~50℃의 온도에서 세정하여, 폴리티올 화합물을 정제하는 공정을 더 포함하는, [a1]에 기재된 폴리티올 화합물의 제조방법.

[0211] [a3] 이소티우로늄염을 생성하는 상기 공정의 전에,

[0212] 2-메르캅토에탄올과, 하기 식(1)

[0213] [화학식 12]

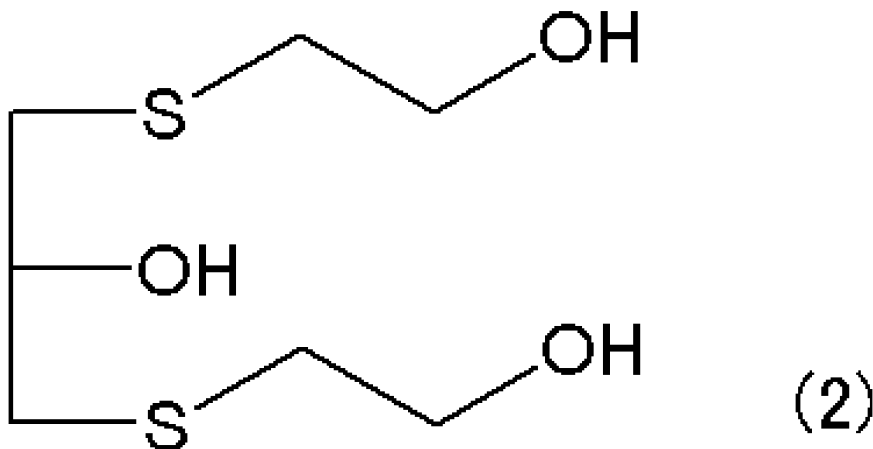


[0214]

[0215] (식 중, X는 할로젠 원자를 나타낸다.)

[0216] 로 표시되는 에피할로히드린 화합물을 2~50℃의 온도 하에서 반응시켜, 하기 식(2)

[0217] [화학식 13]



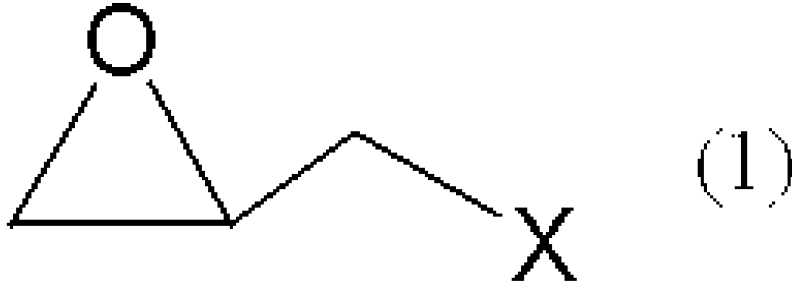
[0218]

[0219] 로 표시되는 폴리알코올 화합물을 얻는 공정을 포함하는, [a1] 또는 [a2]에 기재된 폴리티올 화합물의 제조방법.

[0220] [a4] 폴리알코올 화합물을 얻는 상기 공정은,

[0221] 2-메르캅토에탄올과, 하기 식(1)

[0222] [화학식 14]

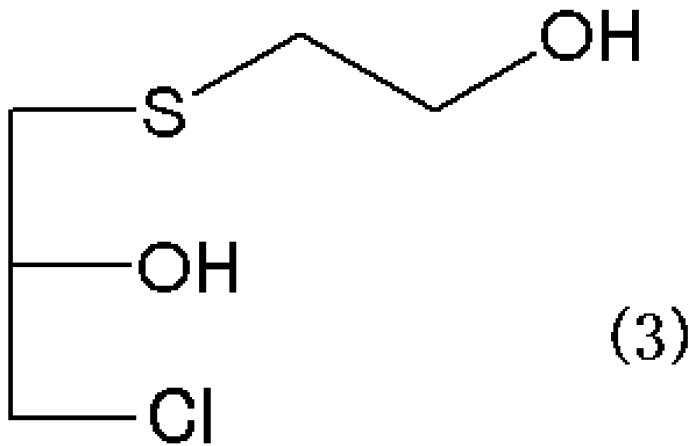


[0223]

[0224] (식 중, X는 할로겐 원자를 나타낸다.)

[0225] 로 표시되는 에피할로히드린 화합물을 2~20℃의 온도 하에서 반응시켜, 하기 식(3)

[0226] [화학식 15]

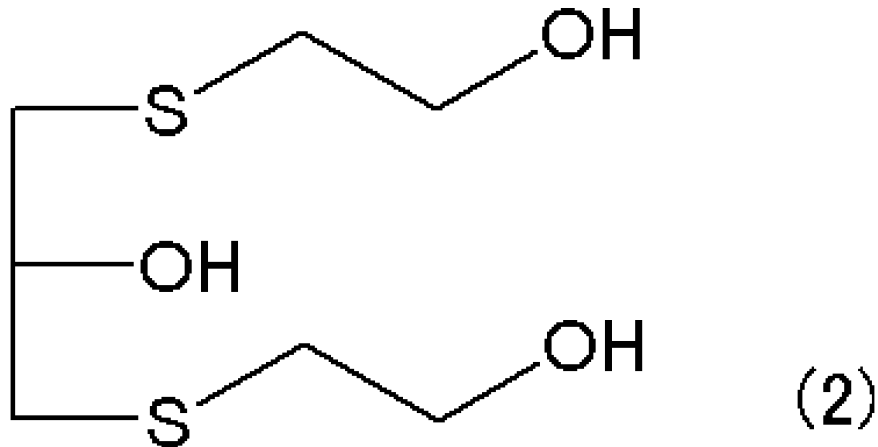


[0227]

[0228] 으로 표시되는 화합물을 얻는 공정과,

[0229] 식(3)으로 표시되는 상기 화합물과 2-메르캅토에탄올을 10~50℃의 온도 하에서 반응시켜, 하기 식(2)

[0230] [화학식 16]



[0231]

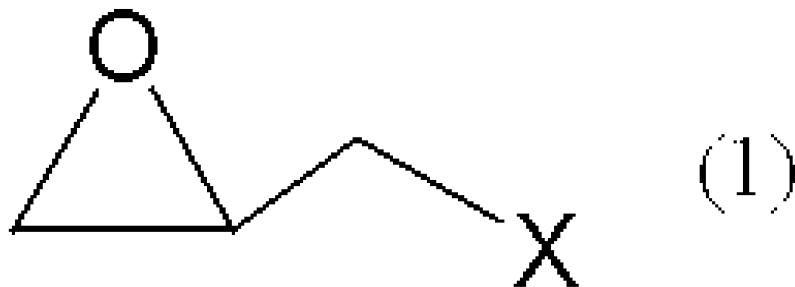
[0232] 로 표시되는 폴리알코올 화합물을 얻는 공정을 포함하는, [a3]에 기재된 폴리티올 화합물의 제조방법.

[0233] [a5] 상기 폴리티올 화합물이, 4-메르캅토메틸-1,8-디메르캅토-3,6-디티아옥탄인, [a3] 또는 [a4]에 기재된 폴리티올 화합물의 제조방법.

[0234] [a6] 이소티우로늄염을 생성하는 상기 공정의 전에,

[0235] 2-메르캅토에탄올과, 하기 식(1)

[0236] [화학식 17]

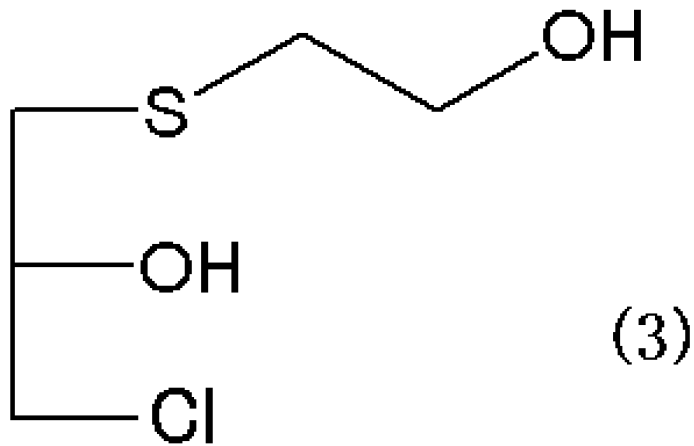


[0237]

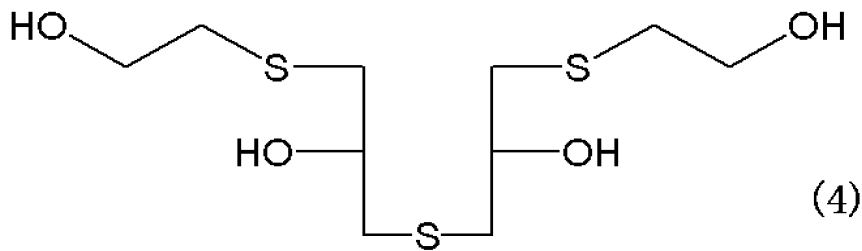
[0238] (식 중, X는 할로젠 원자를 나타낸다.)

[0239] 로 표시되는 에피할로히드린 화합물을, 2~20℃의 온도 하에서 반응시켜, 하기 식(3)

[0240] [화학식 18]



[0241]
 [0242] 으로 표시되는 화합물을 얻는 공정과,
 [0243] 식(3)으로 표시되는 화합물을 황화나트륨과 반응시켜, 하기 식(4)
 [0244] [화학식 19]



[0245]
 [0246] 로 표시되는 폴리알코올 화합물을 얻는 공정을 포함하는, [a1] 또는 [a2]에 기재된 폴리티올 화합물의 제조방법.
 [0247] [a7] 상기 폴리티올 화합물이, 4,8-디메르캅토메틸-1,11-디메르캅토-3,6,9- 트리티아운데칸, 4,7-디메르캅토메틸-1,11-디메르캅토-3,6,9-트리티아운데칸, 및 5,7-디메르캅토메틸-1,11-디메르캅토-3,6,9-트리티아운데칸으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상을 주성분으로 하는, [a6]에 기재된 폴리티올 화합물의 제조 방법.
 [0248] [a8] [a1] 내지 [a7] 중 어느 하나에 기재된 제조방법을 사용하는, 폴리티올 화합물의 공업적 제조방법.
 [0249] [a9] [a1] 내지 [a8] 중 어느 하나에 기재된 제조방법으로 얻어진 폴리티올 화합물을 함유하는 광학 재료용 중합성 조성물.
 [0250] [a10] [a9]에 기재된 광학 재료용 중합성 조성물을 경화시켜 얻어지는 성형체.
 [0251] [a11] [a10]에 기재된 성형체로 이루어지는 플라스틱 렌즈.