

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2012년 9월 7일 (07.09.2012)



(10) 국제공개번호
WO 2012/118351 A2

- (51) 국제특허분류: C08L 75/04 (2006.01) C08G 18/06 (2006.01)
G02B 1/04 (2006.01) C07C 321/02 (2006.01)
C08K 5/37 (2006.01)
 - (21) 국제출원번호: PCT/KR2012/001590
 - (22) 국제출원일: 2012년 3월 2일 (02.03.2012)
 - (25) 출원언어: 한국어
 - (26) 공개언어: 한국어
 - (30) 우선권정보: 10-2011-0018673 2011년 3월 2일 (02.03.2011) KR
 - (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 주식회사 케이오씨솔루션 (KOC SOLUTION CO., LTD.) [KR/KR]; 대전 유성구 문지동 104-15, 305-380 Daejeon (KR).
 - (72) 발명자; 겸
 - (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): 장동규 (JANG, Dong Gyu) [KR/KR]; 대전 서구 둔산 2동 908번지 샘머리아파트 222-804, 302-777 Daejeon (KR). 노수균 (ROH, Soo Gyun) [KR/KR]; 대전 유성구 관평동 892번지 대덕테크노벨리 706-405, 305-790 Daejeon (KR). 김종효 (KIM, Jong Hyo) [KR/KR]; 대전 유성구 대정동 317-1 대전드림아파트 207동 103호, 305-251 Daejeon (KR).
 - (74) 대리인: 유병선 (YOU, Byung Sun); 대전 서구 월평동 241 만년오피스텔 610호, 302-282 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, 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, 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 국내 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, MD, 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:
— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))



WO 2012/118351 A2

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING RESIN FOR THIOURETHANE-BASED OPTICAL MATERIAL USING UNIVERSAL POLYISOCYANATE COMPOUND, RESIN COMPOSITION, AND OPTICAL MATERIAL MANUFACTURED THEREBY

(54) 발명의 명칭 : 범용의 폴리이소시아네이트화합물을 이용한 티오우레탄계 광학재료용 수지의 제조방법과 수지 조성물 및 제조된 광학재료

(57) Abstract: The present invention relates to a method for manufacturing a high-quality thiourethane-based optical material by using a universal polyisocyanate compound, a resin composition therefor, and an optical material manufactured thereby. The present invention provides the thiourethane-based optical material, which is not subject to whitening of the edge of the lens or polymer imbalance, by controlling a polythiol compound obtained from the manufacturing process to be pH 3.1-7, in order to resolve the existing problem of whitening, which occurs by an adhesive agent melting from an adhesive tape when casting the lens.

(57) 요약서: 본 발명은, 범용의 폴리이소시아네이트화합물을 사용하여 고품질의 티오우레탄계 광학재료를 제조하는 방법과 이를 위한 수지 조성물 및 제조된 광학재료에 관한 것이다. 본 발명에서는, 종래의 문제점인 렌즈 캐스팅시 점착테이프에서 점착제가 용출되어 발생하는 백화를 해결하기 위해서, 제조공정에서 얻은 폴리티올화합물을 pH 3.1~7으로 조절함으로써, 반응속도를 증가시켜 렌즈의 가장자리에 백화가 없고, 중합불균형이 없는 티오우레탄계 광학재료를 제공한다.

명세서

발명의 명칭: 범용의 폴리이소시아네이트화합물을 이용한 티오우레탄계 광학재료용 수지의 제조방법과 수지 조성물 및 제조된 광학재료

기술분야

- [1] 본 발명은, 티올을 함유하는 화합물과 이소시아네이트기를 갖는 화합물로 이루어지는 수지 조성물을 중합하는 것에 의해, 광학재료를 제조하는 방법에 관한 것으로, 특히 범용의 폴리이소시아네이트화합물을 사용하여 고품질의 티오우레탄계 광학재료를 제조하는 방법과 이를 위한 수지 조성물 및 제조된 광학재료에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 플라스틱 광학재료는, 무기 재료로 이루어지는 광학재료에 비해 가볍고 쉽게 깨지지 않으며, 염색이 가능하다. 최근에는 다양한 수지의 플라스틱 재료들이 광학재료에 이용되고 있으며 그 요구 물성 또한 날로 높아지고 있다.
- [3] 폴리티올화합물과 이소시아네이트화합물을 사용하여 제조된 폴리티오우레탄 광학수지는 투명성, 아베수, 투과율, 인장강도 등의 광학특성이 우수하여 광학렌즈 소재로 널리 이용되고 있다. 그러나, 폴리티올화합물과 범용의 이소시아네이트화합물을 포함하는 수지 조성물을 경화하여 광학재료를 제조할 때, 흔히, 중합불균형이나 백화가 발생하여 우수한 광학특성을 갖는 광학수지를 나쁘게 한다. 티오우레탄렌즈용 수지 조성물의 주성분인 범용의 이소시아네이트화합물과 폴리티올화합물은 혼합성에 따라 중합불균형, 백화현상 및 백탁현상 등이 발생된다. 따라서, 혼합성이 뛰어난 특성을 갖는 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, 4,9-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 등과 폴리티올화합물을 열경화시켜 제조되는 광학수지는, 폴리티올화합물에 대한 별도의 처리가 없어도 중합불균형과 백화발생의 문제가 거의 나타나지 않는다. 그러나, 이러한 이소시아네이트화합물은 제조가 어려워 생산 비용이 높으며, 따라서 티오우레탄 렌즈의 생산단가를 높이게 되는 문제가 있다. 반면, 가격이 저렴한 범용의 이소시아네이트인 이소포론다이소시아네이트, 디시클로헥실메탄-4,4-다이소시아네이트(H₁₂MDI), 1,6-헥사메틸렌다이소시아네이트 등을 폴리티올화합물을 경화시켜 얻은 광학수지에서는, 흔히, 중합불균형이나 백화현상이 발생한다. 특히, 테이프

백화와 기포현상이 발생하는 경우들이 있는데, 이러한 테이프백화나 기포현상은, 광학재료의 성능에 악영향을 주고, 불량발생 및 렌즈를 품질을 떨어뜨리는 요인이 된다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [4] 본 발명은 범용의 이소시아네이트화합물을 이용하여 광학재료를 중합할 때 나타나는 중합불균형 및 백화현상의 문제점을 해결하여, 범용의 폴리이소시아네이트화합물을 사용하면서도 중합불균형 및 백화의 문제가 없는 고품질의 티오우레탄계 광학재료를 제공하는 것을 목적으로 한다. 본 발명에서는, 이소포론다이소시아네이트, 디시클로헥실메탄-4,4-다이소시아네이트(H_{12} MDI), 1,6-헥사메틸렌다이소시아네이트 등의 가격이 저렴한 범용의 이소시아네이트화합물과 폴리티올화합물을 중합시켜 광학재료를 제조할 때에, 폴리티올화합물의 pH를 조절함으로써 점착테이프의 용출 및 광학렌즈 가장자리에 발생하는 백화현상을 해결한다. 즉, 본 발명자들은 제조 공정에서의 무기산처리로 인해 조성물 내에 잔존하는 무기산이, 광학수지를 제조할 때 중합 촉매의 활성을 떨어뜨리고, 이로 인한 반응속도의 감소로 인해 누액 및 백화현상이 야기되는 것을 확인하고, pH 조절에 의해 이러한 문제를 해결할 수 있음을 제시한다. 본 발명에서는 저렴한 범용의 이소시아네이트화합물을 사용하면서도, pH 조절에 의해 반응성을 증가시켜 중합조성물의 점도를 상승시킴으로써 점착테이프의 용출 및 광학렌즈 가장자리에 발생하는 백화현상과 중합불균형의 문제를 해결한다.

과제 해결 수단

- [5] 본 발명에서는,
- [6] (a) 폴리티올화합물의 pH를 3.1~7로 조정하는 단계와,
- [7] (b) pH 3.1~7의 폴리티올화합물과 폴리이소시아네이트화합물로 이루어진 수지 조성물을 만들고 주형 중합하는 단계를 포함하는 티오우레탄계 광학재료용 수지의 제조방법을 제공한다.
- [8] 또한, 본 발명에서는, pH 3.1~7로 조정된 폴리티올화합물과 폴리이소시아네이트화합물로 이루어진 티오우레탄계 광학재료용 수지 조성물이 제공된다.
- [9]
- [10] 본 발명은, 광학렌즈용 수지 조성물의 주성분이 되는 폴리티올화합물을 염기성 물질로 처리하여 pH에 의한 수지 조성물의 반응속도를 조절함으로써, 종래의 문제점인 백화현상 등을 해결한다. 통상 폴리티오우레탄 수지용 촉매로 유기주석화합물을 사용하고 있는데, 이 촉매를 사용하여 폴리티오우레탄 수지를 제조할 때 반응속도가 느려 점착테이프에서 누액이 흘러나와

백화현상이 일어나게 된다. 본 발명에서는 이를 해결하기 위해 수지 조성물에 포함되는 폴리티올화합물을 유기 또는 무기의 염기성 물질로 처리하여 pH를 3.1~7로 조절함으로써 반응속도를 증가시키고, 이에 따라 점도가 상승하여 용해도가 떨어짐으로써 점착테이프에서 더 이상 누액이 흘러나오지 않게 되어 백화현상이 해결된다.

- [11] 본 발명은, 범용의 폴리이소시아네이트 화합물을 사용하고, 아울러 폴리티오우레탄 수지용 촉매로서 종래부터 사용되고 있는 유기 주석 화합물을 사용하거나 혹은 사용하지 않고도 안정한 품질의 폴리티오우레탄 광학재료를 제조할 수 있다. 통상 폴리티오우레탄 수지를 제조할 때, 광학 수지 조성물을 몰드 중에 주입하여 가열 경화시키는 주형 중합법이 행해진다. 이때, 저온으로부터 고온으로 서서히 승온하면서 수시간으로부터 수십 시간에 걸쳐 중합반응이 이루어진다. 여기서, 수지 특성을 충분히 인출하기 위해서는 중합을 완결시키는 것도 필요하며, 중합을 완결시키기 위해서는, 중합 활성이 강한 촉매를 사용하거나, 또는 촉매량을 늘리는 방법이 있다. 그러나 촉매량을 늘여서 속도를 증가시킨 경우에는 렌즈에 중합불량의 발생률이 높고, 촉매를 줄이는 경우에는 반응 속도가 저하되어 테이프의 점착제가 용해되어 가변에 백화현상이 발생하게 된다.
- [12] 본 발명자들은 광학변형이나 백탁의 발생 등으로 안정한 품질의 수지를 얻지 못하는 원인이, 상기 기재의 금속 촉매의 산성도가 중합 활성에 영향을 미치기 때문인 것을 발견하였다. 즉, 안정한 품질의 수지가 얻어지지 않는 원인이, 첨가제의 산성도의 차이에 의해서 생긴 중합속도의 편차에 있음을 발견하였다. 특히, 안경용 플라스틱 렌즈 재료를 제조할 때에 사용되는 산성인산에스테르계 내부 이형제나 폴리티올화합물에 있어서는, 그 제조 로트(lot)마다 산성도가 상이한 경우가 있어, 이러한 pH의 변화가 안정한 품질의 플라스틱 렌즈가 얻어지지 못하는 원인이 되는 것으로 추정되었다. 또한, 폴리티올화합물의 제조 공정중 무기산으로 세척하는 세척공정이 필수인데, 이때 무기산이 완전히 제거되지 않고 남아 있음으로 인해 폴리티올화합물의 pH를 낮추게 되고, 이로 인해 촉매의 활성이 떨어져 반응속도가 줄어들게 되고, 이것이 원인이 되어 경화성 수지 조성물의 용해도가 높아져 테이프의 점착제가 용해되고 가변 백화 현상이 발생하였다. 이 문제는 특히 폴리티올과의 혼합성이 떨어지는 이소포론다이소시아네이트, 디시클로헥실메탄-4,4-다이소시아네이트(H₁₂MDI), 헥사메틸렌다이소시아네이트 등의 범용 폴리이소시아네이트화합물에서 발생하였다. 본 발명에서는, 이런 문제를 해결하기 위해, 폴리티올화합물의 세척공정에서 pH를 조절함으로써 반응 속도를 증가시키고 초기 점도를 높여 테이프의 점착제가 용해되는 현상을 최소화하여 백화 문제를 해결하였고, 동시에 폴리티올화합물을 pH 3.1~7로 조절함으로써 중합불균형도 없어진다는 사실을 발견하고 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[13]

- [14] 또한, 본 발명에서는, 상기와 같은 방법으로 제조된 티오우레탄계 광학재료용 수지와 이 수지로 이루어진 광학렌즈가 제공된다. 상기 광학렌즈는 특히 안경렌즈를 포함한다.

발명의 효과

- [15] 본 발명에서는 범용의 폴리이소시아네이트화합물을 사용하면서도 폴리티올화합물의 pH를 조절함으로써, 별도의 촉매 없이도 반응속도를 증가시켜 백탁이 없는 폴리티오우레탄계렌즈를 제조할 수 있으며, 폴리티올화합물의 산도에 따른 편차를 줄여 중합불균형의 문제를 해소할 수 있다. 아울러 폴리티올화합물 제조과정에서 발생하는 염산 등의 무기산 잔존을 없애줌으로써 스테인레스 반응기 및 여과장치 등이 부식하는 문제도 해결할 수 있었다. 본 발명에 따르면, pH를 조절함으로써 유기주석계 촉매의 활성도를 떨어뜨리지 않고 특성이 그대로 유지되면서 반응 속도를 증가시킬 수 있어 중합불균형이 없으면서도 백화현상이 없는 폴리티오우레탄계 광학재료를 제조할 수 있다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [16] 본 발명은 광학렌즈용 수지 조성물에 제공되는 폴리티올화합물의 pH를 조절하여 종래 문제점인 백화현상 및 중합불균형이 없는 폴리티올화합물의 제조에 관한 것이다.
- [17] 폴리티오우레탄계 수지를 제조할 때 백화 현상이 불량률의 상당한 부분을 차지하고 있다. 본 발명은 폴리티오우레탄계 렌즈의 주요 성분인 폴리티올화합물의 pH가 반응 속도와 연관이 있다는 점에 착안하여, 이를 조절함으로써 백화현상이 발생하지 않는 수지를 제조하고자 하였다. pH를 조절하기 위해서 통상적으로 폴리티올화합물의 제조 공정에서, 유기층을 무기산으로 세척한 후, 수차례 물로 세척하게 되는데, 마지막 물로 세척하는 공정에 염기성 용액을 첨가하여 pH가 7이상이 되도록 알칼리 처리를 행한다. 그런 다음 희석용제를 농축하고 여과를 통해 pH 3.1~7인 폴리티올화합물을 얻었다. 혹은, 처리하여 얻어진 폴리티올화합물에 염기성 용액(고상 포함)을 첨가하여 pH 3.1~7인 폴리티올화합물을 얻었다. 폴리티올화합물의 pH가 2~3인 경우에는 백화가 심하게 발생하였고, pH가 7 이상의 경우에는 중합불균형이 심하게 발생하였다. 그러나, 폴리티올화합물의 pH 3.1~7인 경우에는 백화와 중합불균형이 발생하지 않았다. 더욱 바람직하게, 폴리티올화합물의 백화와 중합불균형이 없는 범위는 pH 3.5~6이다.
- [18] 폴리티올의 처리에 사용하는 염기물질은 기상, 액상 및 고상을 모두 포함하며, 특히 암모니아수를 포함한 아민류가 적당하였다. 대표적인 아민류로는 에틸아민, n-프로필아민, 이소프로필아민, n-부틸아민, sec-부틸아민, t-부틸아민, 펜틸아민, 헥실아민, 헵틸아민, 옥틸아민, 데실아민, 라우릴아민, 밀리스틸아민, 3-펜틸아민, 2-에틸헥실아민, 1,2-디메틸헥실아민, 알릴아민,

아미노메틸비시클로헵탄, 시클로펜틸아민, 시클로헥실아민,
 2,3-디메틸비시클로헥실아민, 아미노메틸비시클로헥산, 아닐린, 벤질아민,
 페네틸아민, 2,3-, 혹은 4-메틸벤질아민, o-, m-, 혹은 p-메틸아닐린, o-, m-, 혹은
 p-에틸아닐린, 아미노모르폴린, 나프틸아민, 푸르푸릴아민,
 α-아미노디페닐메탄, 톨루이딘, 아미노피리딘, 아미노페놀, 아미노에탄올,
 1-아미노프로판올, 2-아미노프로판올, 아미노부탄올, 아미노펜탄올,
 아미노헥산올, 메톡시에틸아민, 2-(2-아미노에톡시)에탄올, 3-에톡시프로필아민,
 3-프로폭시프로필아민, 3-부톡시프로필아민, 3-이소프로폭시프로필아민,
 3-이소부톡시프로필아민, 2,2-디에톡시에틸아민 등의 단관능 1급 아민 화합물
 및, 에틸렌디아민, 1,2-, 혹은 1,3-디아미노프로판, 1,2-, 1,3-, 혹은
 1,4-디아미노부탄, 1,5-디아미노펜탄, 1,6-디아미노헥산, 1,7-디아미노헵탄,
 1,8-디아미노옥탄, 1,10-디아미노데칸, 1,2-, 1,3-, 혹은 1,4-디아미노비시클로헥산,
 o-, m- 혹은 p-디아미노벤젠, 3,4- 혹은 4,4'-디아미노벤조페논, 3,4- 혹은
 4,4'-디아미노디페닐에테르, 4,4'-디아미노디페닐메탄,
 4,4'-디아미노디페닐설피드, 3,3'-, 혹은 4,4'-디아미노디페닐설피드,
 2,7-디아미노플루오렌, 1,5-, 1,8-, 혹은 2,3-디아미노나프탈렌, 2,3-, 2,6-, 혹은
 3,4-디아미노피리딘, 2,4-, 혹은 2,6-디아미노톨루엔, m-, 혹은 p-크실리렌디아민,
 이소포론디아민, 디아미노메틸비시클로헵탄, 1,3-, 혹은
 1,4-디아미노메틸비시클로헥산, 2-, 혹은 4-아미노피페리딘, 2-, 혹은
 4-아미노메틸피페리딘, 2-, 혹은 4-아미노에틸피페리딘, N-아미노에틸모르폴린,
 N-아미노프로필모르폴린 등의 1급 폴리아민 화합물 및, 디에틸아민,
 디프로필아민, 디-n-부틸아민, 디-sec-부틸아민, 디이소부틸아민, 디-n-펜틸아민,
 디-3-펜틸아민, 디헥실아민, 디옥틸아민, 디(2-에틸헥실)아민, 메틸헥실아민,
 디알릴아민, N-메틸알릴아민, 피페리딘, 피롤리딘, 디페닐아민, N-메틸아민,
 N-에틸아민, 디벤질아민, N-메틸벤질아민, N-에틸벤질아민, 디시클로헥실아민,
 N-메틸아닐린, N-에틸아닐린, 디나프틸아민, 1-메틸피페라진, 모르폴린 등의
 단관능 2급 아민 화합물 및, N,N'-디메틸에틸렌디아민,
 N,N'-디메틸-1,2-디아미노프로판, N,N'-디메틸-1,3-디아미노프로판,
 N,N'-디메틸-1,2-디아미노부탄, N,N'-디메틸-1,3-디아미노부탄,
 N,N'-디메틸-1,4-디아미노부탄, N,N'-디메틸-1,5-디아미노펜탄,
 N,N'-디메틸-1,6-디아미노헥산, N,N'-디메틸-1,7-디아미노헵탄,
 N,N'-디에틸에틸렌디아민, N,N'-디에틸-1,2-디아미노프로판,
 N,N'-디에틸-1,3-디아미노프로판, N,N'-디에틸-1,2-디아미노부탄,
 N,N'-디에틸-1,3-디아미노부탄, N,N'-디에틸-1,4-디아미노부탄,
 N,N'-디에틸-1,5-디아미노펜탄, N,N'-디에틸-1,6-디아미노헥산,
 N,N'-디에틸-1,7-디아미노헵탄, 피페라진, 2-메틸피페라진, 2,5-디메틸피페라진,
 2,6-디메틸피페라진, 호모피페라진, 1,1-디-(4-피페리딜)메탄,
 1,2-디-(4-피페리딜)에탄, 1,3-디-(4-피페리딜)프로판, 1,4-디-(4-피페리딜)부탄,

테트라메틸구아니딘 등의 2급 및 3급 폴리아민 화합물 등을 들 수 있다. 이들 아민 화합물은 단독, 또는 2종류 이상을 혼합하여 사용해도 좋다. 이 외에도 알칼리 수용액 등 염기성을 나타내는 용액이면 모두 사용할 수 있다.

[19]

[20] 본 발명에서 상기 폴리티올화합물과 반응시키는 이소시아네이트화합물로는, 저렴한 범용 폴리이소시아네이트화합물을 사용할 수 있으므로, 티오우레탄 광학재료의 생산단가를 낮출 수 있다. 이소시아네이트화합물로는, 특히 이소포론다이소시아네이트, 디시클로헥실메탄-4,4-다이소시아네이트(H_{12} MDI), 헥사메틸렌다이소시아네이트 중 어느 하나를 단독으로 또는 이들을 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[21]

또한, 상기 이소시아네이트화합물에 다른 이소(티오)시아네이트화합물을 혼합하여 사용하는 것도 가능하다. 다른 이소(티오)시아네이트화합물로는, 2,2-디메틸펜탄다이소시아네이트, 2,2,4-트리메틸헥산다이소시아네이트, 부텐다이소시아네이트, 1,3-부타디엔-1,4-다이소시아네이트, 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌다이소시아네이트, 1,6,11-운데카트리이소시아네이트, 1,3,6-헥사메틸렌트리이소시아네이트, 1,8-다이소시아네이트-4-이소시아네이토메틸옥탄, 비스(이소시아네이토에틸)카보네이트, 비스(이소시아네이토에틸)에테르 등의 지방족 이소시아네이트 화합물 및, 이소포론다이소시아네이트, 1,2-비스(이소시아네이토메틸)시클로헥산, 1,3-비스(이소시아네이토메틸)시클로헥산, 1,4-비스(이소시아네이토메틸)시클로헥산, 디시클로헥실메탄다이소시아네이트, 시클로헥산다이소시아네이트, 메틸시클로헥산다이소시아네이트, 디시클로헥실디메틸메탄이소시아네이트, 2,2-디메틸디시클로헥실메탄이소시아네이트 등의 지방족 이소시아네이트 화합물 및, 비스(이소시아네이토에틸)벤젠, 비스(이소시아네이토프로필)벤젠, 비스(이소시아네이토부틸)벤젠, 비스(이소시아네이토메틸)나프탈렌, 비스(이소시아네이토메틸)디페닐에테르, 페닐렌다이소시아네이트, 에틸페닐렌다이소시아네이트, 이소프로필페닐렌다이소시아네이트, 디메틸페닐렌다이소시아네이트, 디에틸페닐렌다이소시아네이트, 디이소프로필페닐렌다이소시아네이트, 트리메틸벤젠트리이소시아네이트, 벤젠트리이소시아네이트, 비페닐다이소시아네이트, 톨루이딘다이소시아네이트, 4,4-디페닐메탄다이소시아네이트, 3,3-디메틸디페닐메탄-4,4-다이소시아네이트, 비벤질-4,4-다이소시아네이트, 비스(이소시아네이토페닐)에틸렌, 3,3-디메톡시비페닐-4,4-다이소시아네이트, 헥사히드로벤젠다이소시아네이트, 헥사히드로디페닐메탄-4,4-다이소시아네이트 등의 방향족 이소시아네이트 화합물 및, 비스(이소시아네이토에틸)설피드,

비스(이소시아네이토프로필)설퍼드, 비스(이소시아네이토헥실)설퍼드,
 비스(이소시아네이토크실)설퍼드, 비스(이소시아네이토크실)디설퍼드,
 비스(이소시아네이토프로필)디설퍼드, 비스(이소시아네이토크실티오)메탄,
 비스(이소시아네이토크실티오)메탄, 비스(이소시아네이토크실티오)에탄,
 비스(이소시아네이토크실티오)에탄,
 1,5-다이소시아네이토-2-이소시아네이토크실-3-티아펜탄 등의 함황 지방족
 이소시아네이트 화합물 및 디페닐설퍼드-2,4-다이소시아네이트,
 디페닐설퍼드-4,4-다이소시아네이트,
 3,3-디메톡시-4,4-다이소시아네이토크실티오에테르,
 비스(4-이소시아네이토크실벤젠)설퍼드,
 4,4-메톡시벤젠티오에틸렌글리콜-3,3-다이소시아네이트,
 디페닐디설퍼드-4,4-다이소시아네이트,
 2,2-디메틸디페닐디설퍼드-5,5-다이소시아네이트,
 3,3-디메틸디페닐디설퍼드-5,5-다이소시아네이트,
 3,3-디메틸디페닐디설퍼드-6,6-다이소시아네이트,
 4,4-디메틸디페닐디설퍼드-5,5-다이소시아네이트, 3,3-디메톡시
 디페닐디설퍼드-4,4-다이소시아네이트,
 4,4-디메톡시디페닐디설퍼드-3,3-다이소시아네이트 등의 함황 방향족
 이소시아네이트 화합물 및, 2,5-다이소시아네이토크실티오펜,
 2,5-비스(이소시아네이토크실티오)펜,
 2,5-다이소시아네이토크실티오펜,
 2,5-비스(이소시아네이토크실티오)테트라히드로티오펜,
 3,4-비스(이소시아네이토크실티오)테트라히드로티오펜,
 2,5-다이소시아네이토-1,4-디티안, 2,5-비스(이소시아네이토크실티오)-1,4-디티안,
 4,5-다이소시아네이토-1,3-디티오란,
 4,5-비스(이소시아네이토크실티오)-1,3-디티오란,
 4,5-비스(이소시아네이토크실티오)-2-메틸-1,3-디티오란 등의 함황 복소환
 이소시아네이트 화합물 중 1종 또는 2종 이상을 혼합 사용하는 것이 가능하다.

[22] 상기 폴리티올화합물로는, 바람직하게는,

4-메르캅토메틸-1,8-디메르캅토-3,6-디티아옥탄,
 2,3-비스(2-메르캅토에틸티오)프로판-1-티올,
 2,2-비스(메르캅토메틸)-1,3-프로판디티올, 비스(2-메르캅토에틸)설퍼드,
 테트라키스(메르캅토메틸)메탄; 2-(2-메르캅토에틸티오)프로판-1,3-디티올,
 2-(2,3-비스(2-메르캅토에틸티오)프로필티오)에탄티올,
 비스(2,3-디메르캅토프로판닐)설퍼드,
 비스(2,3-디메르캅토프로판닐)디설퍼드,
 1,2-비스(2-메르캅토에틸티오)-3-메르캅토프로판,
 1,2-비스(2-(2-메르캅토에틸티오)-3-메르캅토프로필티오)에탄,

비스(2-(2-메르캅토에틸티오)-3-메르캅토프로필)설페이드,
 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-펜타티어헵탄-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),
 펜타에리트리톨테트라키스(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-디티에탄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 화합물을 혼합하여 사용할 수 있다.

[23] 또한, 상기와 같이 염기성 물질을 처리한 폴리티올화합물에, 따로 염기성 물질을 처리하지 않은 폴리티올화합물을 1종 또는 2종 이상 첨가하여 함께 사용하는 것도 가능하다.

[24]

[25] 또한, 폴리티오우레탄광학수지의 광학적인 물성을 향상시키기 위해서, 내충격성, 비중 및 모노머 점도 등의 조절 목적으로 광학렌즈용 수지 조성물에 반응성 수지개질제를 가할 수 있다.

[26]

수지개질제로서 첨가할 수 있는 올레핀 화합물로는, 벤질아크릴레이트, 벤질메타크릴레이트, 부톡시에틸아크릴레이트, 부톡시메틸메타크릴레이트, 시클로헥실아크릴레이트, 시클로헥실메타크릴레이트, 2-히드록시에틸아크릴레이트, 2-히드록시메틸메타크릴레이트, 글리시딜아크릴레이트, 글리시딜메타크릴레이트, 페녹시 에틸아크릴레이트, 페녹시에틸메타크릴레이트, 페닐메타크릴레이트, 에틸렌글리콜

디아크릴레이트, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트,
 디에틸렌글리콜디아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디메타크릴레이트,
 트리에틸렌글리콜디아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디메타크릴레이트,
 테트라에틸렌글리콜디아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디메타크릴레이트,
 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디메타크릴레이트,
 네오펜틸글리콜디아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디메타크릴레이트,
 에틸렌글리콜 비스글리시딜아크릴레이트,
 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,
 디메틸트리시클로데칸디아크릴레이트, 트리메틸롤프로판트리아크릴레이트,
 트리메틸롤프로판트리메타크릴레이트, 글리세롤디아크릴레이트,
 글리세롤디메타크릴레이트, 펜타에리트리톨트리아크릴레이트,
 펜타에리트리톨테트라크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라메타크릴레이트,
 메틸티오아크릴레이트, 메틸티오메타크릴레이트, 페닐티오아크릴레이트,
 벤질티오메타크릴레이트, 크실리렌디티올디아크릴레이트,
 크실리렌디티올디메타크릴레이트, 메르캅토에틸설피드디아크릴레이트,
 메르캅토에틸설피드디메타크릴레이트 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 등을 들 수 있지만, 이들 예시
 화합물로만 제한되는 것은 아니다. 이들 올레핀 화합물은 단독, 또는 2종류
 이상을 혼합하여 사용해도 좋다.

- [27] 본 발명에 있어서, 원료로서 사용되는 이소시아네이트 화합물과 폴리티올 화합물, 또한 수지개질제 화합물까지 포함한 원료의 사용 비율은, $(\text{NCO} + \text{NCS}) / (\text{SH} + \text{OH})$ 의 관능기 몰비가, 통상, 0.5~3.0의 범위 내, 바람직하게는 0.6~2.0, 더욱 바람직하게는 0.8~1.5의 범위 내이다.
- [28] 본 발명의 수지 조성물은, 이밖에도 필요에 따라, 내부 이형제, 자외선 흡수제, 염료, 안정제, 블루잉제 등의 임의 성분을 더 포함하고 있어도 좋다. 예를 들면, 우레탄계 광학재료용 수지는, 이러한 수지 조성물, 즉 폴리티올 화합물과 폴리이소시아네이트 화합물, 그리고 필요에 따라서 임의 성분을 렌즈용의

몰드에 주입하여 경화함으로써 제조할 수 있다. 또한, 여기에, 우레탄수지 조성물과 공중합이 가능한, 에폭시화합물, 티오에폭시화합물, 비닐기 혹은 불포화기를 갖는 화합물 및 금속화합물 등을 더 혼합하여 중합하는 것도 가능하다.

[29]

[30] 이소시아네이트화합물과 폴리티올화합물 및 촉매, 그 외 첨가제를 혼합하여 광학렌즈용 수지 조성물을 조제하는 경우의 온도는 통상 25°C 이하에서 행해진다. 수지 조성물의 포트라이프의 관점에서, 더욱 저온으로 하면 바람직한 경우가 있다. 다만, 촉매나 첨가제의 모노머에의 용해성이 양호하지 않은 경우는, 미리 가온하여, 모노머인 이소시아네이트류 또는 티올류, 혹은 모노머 혼합물에 용해시키는 것도 가능하다.

[31] 본 발명에서 폴리티오우레탄 수지는 주형 중합에 의해 제조된다. 먼저, 개스킷 또는 테이프 등으로 유지된 성형 몰드 사이에, 본 발명에 관한 중합성 조성물을 주입한다. 이때, 얻어지는 플라스틱 렌즈에 요구되는 물성에 따라서는, 필요에 따라, 감압 하에서의 탈포처리나 가압, 감압 등의 여과처리 등을 실시하는 것이 바람직한 경우가 많다. 중합조건에 대해서는, 중합성 조성물, 촉매의 종류와 사용량, 몰드의 형상 등에 의해서 크게 조건이 다르기 때문에 한정되는 것은 아니지만, 약 -50~150°C의 온도에서 1~50시간에 걸쳐 실시된다. 경우에 따라서는, 10~150°C의 온도범위에서 유지 또는 서서히 승온하여, 1~48시간에서 경화시키는 것이 바람직하다.

[32] 얻어진 폴리티오우레탄 수지에 대해서는, 필요에 따라, 어닐링 등의 처리를 실시해도 좋다. 처리 온도는 통상 50~150°C의 사이에 행해지지만, 90~140°C에서 실시하는 것이 바람직하고, 100~130°C에서 실시하는 것이 보다 바람직하다.

[33] 본 발명의 폴리티오우레탄 수지는, 주형 중합 시의 몰드를 바꾸는 것으로 여러 가지의 형상의 성형체로서 얻을 수 있어, 안경 렌즈, 카메라 렌즈, 발광다이오드(LED) 등의 광학용 수지로서의 각종 용도에 사용하는 것이 가능하다. 특히, 안경 렌즈, 카메라 렌즈, 발광다이오드 등의 광학재료, 광학소자로서 적합하다.

[34] 본 발명의 폴리티오우레탄 수지를 사용한 플라스틱 렌즈는 필요에 따라, 편면 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.

[35]

[36] 본 발명의 우레탄계 수지로 이루어진 광학재료는, 테아프백화나 기포가 매우 적은 것이 특징이며, 또한 수율 좋게 제조할 수 있다. 본 발명의 광학재료는, 필요에 따라서 반사방지, 고경도 부여, 내마모성 향상, 내약품성 향상, 방운성

부여, 혹은 패션성 부여 등의 개량을 목적으로 하여, 표면 연마, 대전방지 처리, 하드코트 처리, 무반사 코트 처리, 염색처리, 조광 처리 등의 물리적, 화학적 처리를 실시할 수 있다. 본 발명에 의해 제조되는 우레탄계 수지는, 고굴절율로 저분산이고, 내열성, 내구성이 뛰어나고, 경량으로 내충격성이 뛰어난 특징을 갖고 있으며, 아울러 색상이 양호하다. 따라서, 본 발명의 우레탄계 수지는 렌즈나 프리즘 등의 광학재료 용도에 적합하며, 특히 안경 렌즈, 카메라 렌즈 등의 렌즈 용도에 매우 적합하다.

[37]

[38]

[39] **[실시예]**

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

[41]

[42] **시험방법**

[43] 가사시간, 수지의 백화, 중합불균형 및, 렌즈의 성능시험(굴절율, 아베수, 내열성)은 이하의 시험 방법에 의해 평가했다.

[44] 가사시간 : A&D Company Limited사의 SV-10 Viscometer을 이용하여 30°C에서 점도 변화를 관찰하여 300cps에 도달하는 시간을 측정하여 가사시간으로 하였다.

[45] 수지의 백화(백화의 유무): 상기의 백화의 유무는, 수지의 투명성으로서 이하와 같이 하여 판단했다. 얻어진 수지를 암소에서 프로젝터에 조사하여, 렌즈의 흐림 및 불투명 물질의 유무를 눈으로 판단했다. 렌즈의 흐림 및 불투명 물질이 없는 것을 ○(백화 없음), 있는 것을 ×(백화 있음)로 나타내었다.

[46] 중합불균형(백리): USHIO USH-102D인 수은 아크 램프(Mercury Arc Lamp)를 조사하여 렌즈내부의 광학 변형을 관찰하여 중합불균형으로 판단되는 불균형한 무늬가 렌즈중심부에서 반경 30mm내에 관찰되지 않을 경우 ○(중합불균형 없음), 관찰될 경우 ×(중합불균형 있음)로 나타내었다.

[47] 굴절율(nE), 아베수 : Atago 사의 IT 및DR-M4 모델인 아베굴절계를 이용하여 20°C에서 측정했다.

[48] 유리전이온도(Tg): TMAQ400(TA instruments)의 페네이트레이션법(20g 하중, 핀끝 0.5mmφ, 승온속도 5°C/min)으로 고순도의 질소하에서 TMA를 측정하였다.

[49]

[50] **[합성예 1]**

[51] 2-메르캅토에탄올 532g, 수산화나트륨 1,010g(25%수용액) 균일 용액을 만든 후 40°C이하가 되게 에피클로로 히드린 300g을 적가하였다. 적가 종료후 45°C에서 1시간 더 교반한 후 실온으로 냉각하고 35%염산 수용액 2,040g 및 티오요소 926g을 첨가후 108°C에서 4시간 가열 교반 하였다. 그후 30°C이하로 냉각한 후

암모니아수 25% 수용액 2,000g을 30°C이하를 유지하면서 적가하였다. 적가후 내부온도 65°C에서 1시간 동안 가수분해를 행하였다. 이후 톨루엔 1,000g을 첨가하여 유기층으로 추출하고 유기층을 35%염산 수용액 500mL로 세척하였다. 이후 물 1,000g으로 1회 세척하고 마지막으로 암모니아수 0.5%수용액(1,000g)으로 알카리 처리하였다. 물층은 버리고 유기층을 감압 농축하여 pH가 4.0인 760g의 2,3-비스(2-메르캅토에틸티오)프로판-1-티올(GST)을 얻었다.

[52]

[53] [합성예 2]

[54] 2-메르캅토에탄올 532g, 수산화나트륨 1,010g(25%수용액) 균일 용액을 만든 후 40°C이하가 되게 에피클로로 히드린 300g을 적가하였다. 적가 종료후 45°C에서 1시간 더 교반한 후 실온으로 냉각하고 35%염산 수용액 2,040g 및 티오요소 926g을 첨가후 108°C에서 4시간 가열 교반 하였다. 그후 30°C이하로 냉각한 후 암모니아수 25% 수용액 2,000g을 30°C이하를 유지하면서 적가하였다. 적가후 내부온도 65°C에서 1시간 동안 가수분해를 행하였다. 이후 톨루엔 1,000g을 첨가하여 유기층으로 추출하고 유기층을 35%염산 수용액 500mL로 세척하였다. 이후 물 1,000g으로 1회 세척하고, 물층은 버리고 유기층을 감압 농축하고, 암모니아수를 첨가하여 pH가 4.5인 763g의 2,3-비스(2-메르캅토에틸티오)프로판-1-티올(GST)을 얻었다.

[55]

[56] [합성예 3]

[57] 에탄디티올 295g 및 트라이에틸아민 10 mL를 첨가하고, 반응온도를 40°C에 맞추고, 45°C를 유지하면서 에피클로로 히드린 560g를 천천히 적가한다. 적가종료 후, 1시간 더 교반한다. 이 용액에 2-메르캅토에탄올 473g과 NaOH 수용액 968g(25%수용액)을 혼합하여 얻은 균일 용액을 45°C로 유지하면서, 천천히 적가한다. 적가 종료 후 45°C에서 1시간 더 교반한 후 실온으로 냉각하고 35%염산 수용액 1577g 및 티오요소 1013g을 첨가 후, 108°C에서 4시간 가열 교반 하였다. 그 후 30°C이하로 냉각한 후, 암모니아수 25% 수용액 1,500g을 30°C이하를 유지하면서 적가하였다. 적가후 내부온도 65°C에서 1시간 동안 가수분해를 행하였다. 이후 톨루엔 1,000g을 첨가하여 유기층으로 추출하고 유기층을 35%염산 수용액 500mL로 세척하였다. 이후 물 1,000g으로 1회 세척하고, 물층은 버리고 유기층을 감압 농축하고, 암모니아수를 첨가하여 pH가 5.0인 1203g의 1,2-비스(2-(2-메르캅토에틸티오)-3-메르캅토프로필티오)에탄(ETS-4)을 얻었다.

[58]

[59] [합성비교예 1]

[60] 2-메르캅토에탄올 532g, 수산화나트륨 1,010g(25%수용액) 균일 용액을 만든 후 40°C이하가 되게 에피클로로 히드린 300g을 적가하였다. 적가 종료후 45°C에서

1시간 더 교반한 후 실온으로 냉각하고 35%염산 수용액 2,040g 및 티오요소 926g을 첨가후 108°C에서 4시간 가열 교반 하였다. 그후 30°C이하로 냉각한 후 암모니아수 25% 수용액 2,000g을 30°C이하를 유지하면서 적가하였다. 적가후 내부온도 65°C에서 1시간 동안 가수분해를 행하였다. 이후 톨루엔 1,000g을 첨가하여 유기층으로 추출하고 유기층을 35%염산 수용액 500mL로 세척하였다. 이후 물 1,000g으로 1회 세척하고, 물층은 버리고 유기층을 감압 농축하고, pH가 2.8인 755g의 2,3-비스(2-메르캅토에틸티오)프로판-1-티올(GST)을 얻었다.

[61]

[62] [합성비교예 2]

[63] 2-메르캅토에탄올 532g, 수산화나트륨 1,010g(25%수용액) 균일 용액을 만든 후 40°C이하로 되게 에피클로로히드린 300g을 적가하였다. 적가 종료후 45°C에서 1시간 더 교반한 후 실온으로 냉각하고 35%염산 수용액 2,040g 및 티오요소 926g을 첨가후 108°C에서 4시간 가열 교반 하였다. 그후 30°C이하로 냉각한 후 암모니아수 25% 수용액 2,000g을 30°C이하를 유지하면서 적가하였다. 적가후 내부온도 65°C에서 1시간 동안 가수분해를 행하였다. 이후 톨루엔 1,000g을 첨가하여 유기층으로 추출하고 유기층을 35%염산 수용액 500mL로 세척하였다. 이후 물 1,000g으로 1회 세척하고, 물층은 버리고 유기층을 감압 농축하고, 암모니아수를 첨가하여 pH가 7.5인 769g의 2,3-비스(2-메르캅토에틸티오)프로판-1-티올(GST)을 얻었다.

[64]

[65] [실시예 1]

[66] 이소포론다이소시아네이트 56g, pH가 4.0인

2,3-비스(2-메르캅토에틸티오)프로판-1-티올(GST) 44g, 디부틸틴디클로라이드 0.1g, 유기염료 HTAQ(20ppm) 및 PRD(10ppm), 자외선 흡수제 HOPBT 1.5g, 내부이형제(STEPAN사, 상품명 Zelec UN) 0.1g을 20°C에서 혼합 용해하여, 균일 용액으로 했다. 이 혼합 용액을 400Pa에서 1시간 탈포를 실시했다. 그 후, 1 μ m PTFE제 필터로 여과를 실시하고, 유리 몰드와 테이프로 이루어지는 몰드형에 주입했다. 이 몰드형을 중합 오븐에 투입, 25°C~130°C까지 21시간에 걸쳐 서서히 승온하여 중합했다. 중합종료 후, 오븐으로부터 몰드형을 꺼냈다. 몰드형으로부터의 이형성은 양호했다. 얻어진 수지를 더 130°C에서 4시간 어닐링처리를 실시했다. 얻어진 수지의 물성은, 굴절율(nE) 1.601, 아베수 39, 내열성(Tg) 116°C였다. 몰드형에 주입전 용해된 상태를 육안으로 관찰하였고, 탈형후 이물질 여부를 확인결과 이상이 없었고 백화는 보이지 않고, 안정한 품질의 수지가 얻어지는 것을 확인했다. 평가 결과를 [표 1]에 나타내었다.

[67]

[68] [실시예 2~6]

[69] 실시예1과 같은 방법으로 표1에 기재된 조성에 따라 각각 조성물 및 렌즈를 제조하고 그 평가의 결과를 표1에 나타내었다.

[70]

[71] [비교예 1]

[72] 이소포론다이소시아네이트 56g, pH가 2.8인

2,3-비스(2-메르캅토에틸티오)프로판-1-티올(GST) 44g, 디부틸틴디클로라이드 0.1g, 유기염료 HTAQ(20ppm) 및 PRD(10ppm), 자외선 흡수제 HOPBT 1.5g, 내부이형제(STEPAN사, 상품명 Zelec UN) 0.1g을 20°C에서 혼합 용해하여, 균일 용액으로 했다. 이 혼합 용액을 400Pa에서 1시간 탈포를 실시했다. 그 후, 1 μ m PTFE제 필터로 여과를 실시하고, 유리 몰드와 테이프를 이루어지는 몰드형에 주입했다. 이 몰드형을 중합 오븐에 투입, 25°C~130°C까지 21시간에 걸쳐 서서히 승온하여 중합했다. 중합종료 후, 오븐으로부터 몰드형을 꺼냈다.

몰드형으로부터의 이형성은 양호했다. 얻어진 수지를 더 130°C에서 4시간 어닐링처리를 실시했다. 얻어진 수지의 물성은, 굴절율(nE) 1.602, 아베수 39, 내열성(Tg) 116°C 이었다. 몰드형에 주입전 용해된 상태를 육안으로 관찰하였고, 탈형후 이물질 여부를 확인결과 이상이 없었고, 백화가 심하였다. 평가의 결과를 [표 1]에 나타내었다.

[73]

[74] [비교예 2]

[75] 비교예1과 같은 방법으로, 표1에 기재된 조성에 따라 각각 조성물 및 렌즈를 제조하고 그 평가의 결과를 표 1에 나타내었다.

[76]

[77] 표 1

[Table 1]

		실시예						비교예	
		1	2	3	4	5	6	1	2
모노머 조성물(g)	GST(pH 4.0)	44.0 0		47.04					
	GST(pH 4.5)				48.4 5		44.0 0		
	ETS-4(pH 5.0)		48.9 0			52.0 9			
	GST(pH 2.8)							44.0 0	
	GST(pH 7.5)								44.00
	IPDI	56.0 0	51.1 0	30.15	18.6 3	27.2 8	56.0 0	56.0 0	56.00
	HDI			22.81	32.9 0	20.6 4			
이형제(g)	Zelec UN	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
자외선흡수제(g)	HOPBT	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
중합개시제(g)	BTC	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
유기염료(ppm)	HTAQ	20	20	20	20	20	20	20	20
	PRD	10	10	10	10	10	10	10	10
렌즈 물성	굴절률(nE, 20°C)	1.60 1	1.61 1	1.608	1.60 9	1.61 4	1.60 1	1.60	1.601
	아베수	39	38	38	38	38	38	38	38
	유리전이온도(T g, °C)	116	115	97	82	96	116	116	116
	중합불균형	O	O	O	O	O	O	O	X
	백화현상	O	O	O	O	O	O	X	O

[78]

[79]

본 발명에서, 표 1에 대한 평가의 결과를 보면, 암모니아수의 염기성 용액으로 처리 혹은 첨가한 폴리티올화합물(pH 3.1~7)을 사용함으로써, pH 2.8인

폴리티올화합물과 유기주석화합물의 촉매로 사용하였을 때 문제시되는 종래의 백화 문제를 해결할 수 있었으며, 또한 수지와와의 혼합성이 우수하며, 광학용 투명한 렌즈 수지로서 적합하게 사용되는 폴리티오우레탄 수지가 얻어졌다. 특히, 본 발명의 폴리티올화합물을 사용한 경우, 수지와와의 혼합성이 우수하며 중합속도의 편차폭이 작고, 백화현상이 적은 광학렌즈의 제조가 가능하였다. 여기서, 실시예 1 내지 2에 있어서의 폴리티올화합물의 경우도 수산화알칼리 및 아민 등의 유기 또는 무기 염기성 용액(고상, 기상 포함)으로 pH를 조절하지 않으면 중합속도가 느리고, 가사시간이 길어지게 된다. 그러나, 본 발명에서는 티올화합물을 염기성 용액으로 처리하여 pH를 조절하여 사용하였기 때문에, 수지와와의 혼합성이 우수하며 중합속도를 일정부분 빠르게 할 수 있고, 백화 및 중합불균형문제를 해결할 수 있게 되었다. 이러한 결과로, 본 발명에서 염기성용액으로 pH를 조절한 폴리티올화합물은 혼합성이 우수하며, 안정되게 폴리티오우레탄 수지를 제조하기 위해 적합한 것이다.

[80]

[81] [약어][82] 모노머

[83] IPDI : 이소포론다이소시아네이트(isophorone diisocyanate)

[84] HDI : 1,6-헥사메틸렌다이소시아네이트(hexamethylene-1,6-diisocyanate)

[85] GST : 2,3-비스(2-메르캅토에틸티오)프로판-1-티올

[86] (2,3-bis(2-mercaptoethylthio)propane-1-thiol)

[87] ETS-4 : 1,2-비스(2-(2-메르캅토에틸티오)-3-메르캅토프로필티오)에탄

(1,2-bis(2-(2-mercaptoethylthio)-3-mercaptoethylthio)ethane)

[88]

[89] 이형제

[90] ZELEC UN: Stepan사에서 제조하는 산성 인산에스테르화합물로 상품명

ZELEC UN™

[91]

[92] 자외선 흡수제

[93] HOPBT: 2-(2'-히드록시-5'-t-옥틸페닐)-2H-벤조트리아졸

[94] (2-(2'-hydroxy-5'-t-octylphenyl)benzotriazole)

[95]

[96] 유기염료

[97] HTAQ: 1-히드록시-4-(p-톨루딘)엔트로퀴논

[98] [1-hydroxy-4-(p-toluidin)anthraquinone]

[99] PRD: 퍼리논 염료(perinone dye)

[100]

[101] 중합개시제

[102] BTC: 디부틸틴디클로라이드

청구범위

- [청구항 1] (a) 폴리티올화합물의 pH를 3.1~7로 조정하는 단계와,
(b) pH 3.1~7의 폴리티올화합물과 폴리이소시아네이트화합물로 이루어진 수지 조성물을 만들고 주형 중합하는 단계를 포함하는 티오우레탄계 광학재료용 수지의 제조방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 폴리이소시아네이트화합물은 이소포론다이소시아네이트, 디시클로헥실메탄-4,4-다이소시아네이트(H₁₂MDDI), 헥사메틸렌다이소시아네이트 중에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 화합물인 것을 특징으로 하는 티오우레탄계 광학재료용 수지의 제조방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 폴리티올화합물은 유기 또는 무기의 염기성 물질을 가하여 pH를 3.1~7로 조정하는 것을 특징으로 하는 티오우레탄계 광학재료용 수지의 제조방법.
- [청구항 4] 제3항에 있어서, 상기 유기 또는 무기의 염기성 물질은, 암모니아, 암모니아 가스, 1차 아민류, 2차 아민류, 3차 아민류, 4차 아민류, 폴리아민류, 알칼리 수용액 중 어느 하나 또는 2종 이상을 혼합 사용하는 것을 특징으로 하는 티오우레탄계 광학재료용 수지의 제조방법.
- [청구항 5] 제3항에 있어서, 상기 유기 또는 무기의 염기성 물질은, 암모니아, 암모니아 가스, 에틸아민, n-프로필아민, 이소프로필아민, n-부틸아민, sec-부틸아민, t-부틸아민, 펜틸아민, 헥실아민, 헵틸아민, 옥틸아민, 데실아민, 라우릴아민, 밀리스틸아민, 3-펜틸아민, 2-에틸헥실아민, 1,2-디메틸헥실아민, 알릴아민, 아미노메틸비시클로헥탄, 시클로펜틸아민, 시클로헥실아민, 2,3-디메틸시클로헥실아민, 아미노메틸시클로헥산, 아닐린, 벤질아민, 페넨틸아민, 2,3-, 혹은 4-메틸벤질아민, o-, m-, 혹은 p-메틸아닐린, o-, m-, 혹은 p-에틸아닐린, 아미노모르폴린, 나프틸아민, 푸르푸릴아민, α-아미노디페닐메탄, 톨루이딘, 아미노피리딘, 아미노페놀, 아미노에탄올, 1-아미노프로판올, 2-아미노프로판올, 아미노부탄올, 아미노펜탄올, 아미노헥산올, 메톡시에틸아민, 2-(2-아미노에톡시)에탄올, 3-에톡시프로필아민, 3-프로폭시프로필아민, 3-부톡시프로필아민, 3-이소프로폭시프로필아민, 3-이소부톡시프로필아민, 2,2-디에톡시에틸아민과 같은 단관능 1급 아민 화합물; 에틸렌디아민, 1,2-, 혹은 1,3-디아미노프로판, 1,2-, 1,3-, 혹은 1,4-디아미노부탄, 1,5-디아미노펜탄, 1,6-디아미노헥산,

1,7-디아미노헵탄, 1,8-디아미노 옥탄, 1,10-디아미노데칸, 1,2-, 1,3-, 혹은 1,4-디아미노시클로헥산, o-, m- 혹은 p-디아미노벤젠, 3,4- 혹은 4,4'-디아미노벤조페논, 3,4- 혹은 4,4'-디아미노디페닐에테르, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐설피드, 3,3'-, 혹은 4,4'-디아미노디페닐설피드, 2,7-디아미노플루오렌, 1,5-, 1,8-, 혹은 2,3-디아미노나프탈렌, 2,3-, 2,6-, 혹은 3,4-디아미노피리딘, 2,4-, 혹은 2,6-디아미노톨루엔, m-, 혹은 p-크실리렌디아민, 이소포론디아민, 디아미노메틸비시클로헵탄, 1,3-, 혹은 1,4-디아미노메틸시클로헥산, 2-, 혹은 4-아미노피페리딘, 2-, 혹은 4-아미노메틸피페리딘, 2-, 혹은 4-아미노에틸피페리딘, N-아미노에틸모르폴린, N-아미노프로필모르폴린과 같은 1급 폴리아민 화합물; 디에틸아민, 디프로필아민, 디-n-부틸아민, 디-sec-부틸아민, 디이소부틸아민, 디-n-펜틸아민, 디-3-펜틸아민, 디헥실아민, 디옥틸아민, 디(2-에틸헥실)아민, 메틸헥실아민, 디알릴아민, N-메틸알릴아민, 피페리딘, 피롤리딘, 디페닐아민, N-메틸아민, N-에틸아민, 디벤질아민, N-메틸벤질아민, N-에틸벤질아민, 디시클로헥실아민, N-메틸아닐린, N-에틸아닐린, 디나프틸아민, 1-메틸피페라진, 모르폴린과 같은 단관능 2급 아민 화합물; N,N'-디메틸에틸렌디아민, N,N'-디메틸-1,2-디아미노프로판, N,N'-디메틸-1,3-디아미노프로판, N,N'-디메틸-1,2-디아미노부탄, N,N'-디메틸-1,3-디아미노부탄, N,N'-디메틸-1,4-디아미노부탄, N,N'-디메틸-1,5-디아미노펜탄, N,N'-디메틸-1,6-디아미노헥산, N,N'-디메틸-1,7-디아미노헵탄, N,N'-디에틸에틸렌디아민, N,N'-디에틸-1,2-디아미노프로판, N,N'-디에틸-1,3-디아미노프로판, N,N'-디에틸-1,2-디아미노부탄, N,N'-디에틸-1,3-디아미노부탄, N,N'-디에틸-1,4-디아미노부탄, N,N'-디에틸-1,5-디아미노펜탄, N,N'-디에틸-1,6-디아미노헥산, N,N'-디에틸-1,7-디아미노헵탄, 피페라진, 2-메틸피페라진, 2,5-디메틸피페라진, 2,6-디메틸피페라진, 호모피페라진, 1,1-디-(4-피페리딜)메탄, 1,2-디-(4-피페리딜)에탄, 1,3-디-(4-피페리딜)프로판, 1,4-디(4-피페리딜)부탄, 테트라메틸구아니딘과 같은 2급 및 3급 폴리아민 화합물 및 알칼리 수용액으로 구성된 균으로부터 선택된 어느 하나 또는 2종 이상을 혼합 사용하는 것을 특징으로 하는 티오우레탄계 광학재료용 수지의 제조방법.

제1항에 있어서, 상기 폴리티올화합물은,

[청구항 6]

4-메르캅토메틸-1,8-디메르캅토-3,6-디티아옥탄,
 2,3-비스(2-메르캅토에틸티오)-3-프로판-1-티올,
 2,2-비스(메르캅토메틸)-1,3-프로판디티올,
 비스(2-메르캅토에틸)설파이드, 테트라키스(메르캅토메틸)메탄;
 2-(2-메르캅토에틸티오)프로판-1,3-디티올,
 2-(2,3-비스(2-메르캅토에틸티오)프로필티오)에탄티올,
 비스(2,3-디메르캅토프로판닐)설파이드,
 비스(2,3-디메르캅토프로판닐)디설파이드,
 1,2-비스(2-메르캅토에틸티오)-3-메르캅토프로판,
 1,2-비스(2-(2-메르캅토에틸티오)-3-메르캅토프로필티오)에탄,
 비스(2-(2-메르캅토에틸티오)-3-메르캅토프로필)설파이드,
 2-(2-메르캅토에틸티오)-3-2-메르캅토-3-[3-메르캅토-2-(2-메르캅
 토에틸티오)-프로필티오]프로필티오-프로판-1-티올, 2,2
 -비스-(3-메르캅토-프로피오닐옥시메틸)-부틸 에스테르,
 2-(2-메르캅토에틸티오)-3-(2-(2-[3-메르캅토-2-(2-메르캅토에틸티
 오)-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)티
 오)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-펜타티어헵탄-1,17-
 디티올,
 (7R,12S)-7,12-비스(메르캅토메틸)-3,6,9,10,13,16-헥사티아옥타데
 칸-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),
 펜타에리트리톨테트라키스(2-메르캅토아세테이트),
 비스펜타에리트리톨-에테르-헥사키스(3-메르캅토프로피오네이
 트), 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-디티에탄으로 구성된

- [청구항 7] 균으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 화합물인 것을 특징으로 하는 티오우레탄계 광학재료용 수지의 제조방법. 제1항에 있어서, 상기 수지 조성물은, 따로 염기성 물질을 처리하지 않은 폴리티올화합물을 1종 또는 2종 이상 더 포함하는 것을 특징으로 하는 티오우레탄계 광학재료용 수지의 제조방법.
- [청구항 8] 제1항에 있어서, 상기 수지 조성물은,
- 2,2-디메틸펜탄다이소시아네이트,
 - 2,2,4-트리메틸헥산다이소시아네이트, 부텐다이소시아네이트,
 - 1,3-부타디엔-1,4-다이소시아네이트,
 - 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌다이소시아네이트,
 - 1,6,11-운데카트리이소시아네이트,
 - 1,3,6-헥사메틸렌트리이소시아네이트,
 - 1,8-다이소시아네이트-4-이소시아네이토메틸옥탄,
 - 비스(이소시아네이토에틸)카보네이트,
 - 비스(이소시아네이토에틸)에테르와 같은 지방족 이소시아네이트 화합물; 1,2-비스(이소시아네이토메틸)시클로헥산,
 - 1,3-비스(이소시아네이토메틸)시클로헥산,
 - 1,4-비스(이소시아네이토메틸)시클로헥산,
 - 시클로헥산다이소시아네이트, 메틸시클로헥산다이소시아네이트,
 - 디시클로헥실디메틸메탄이소시아네이트,
 - 2,2-디메틸디시클로헥실메탄이소시아네이트와 같은 지환족 이소시아네이트 화합물; 비스(이소시아네이토부틸)벤젠,
 - 비스(이소시아네이토메틸)나프탈렌,
 - 비스(이소시아네이토메틸)디페닐에테르,
 - 페닐렌다이소시아네이트, 에틸페닐렌다이소시아네이트,
 - 이소프로필페닐렌다이소시아네이트,
 - 디메틸페닐렌다이소시아네이트, 디에틸페닐렌다이소시아네이트,
 - 디이소프로필페닐렌다이소시아네이트,
 - 트리메틸벤젠트리이소시아네이트, 벤젠트리이소시아네이트,
 - 비페닐다이소시아네이트, 톨루이딘다이소시아네이트,
 - 4,4-디페닐메탄다이소시아네이트,
 - 3,3-디메틸디페닐메탄-4,4-다이소시아네이트,
 - 비벤질-4,4-다이소시아네이트, 비스(이소시아네이토페닐)에틸렌,
 - 3,3-디메톡시비페닐-4,4-다이소시아네이트,
 - 헥사히드로벤젠다이소시아네이트,
 - 헥사히드로디페닐메탄-4,4-다이소시아네이트 등의 방향족 이소시아네이트 화합물 및, 비스(이소시아네이토에틸)설피드,
 - 비스(이소시아네이토프로필)설피드,

비스(이소시아네이토헥실)설퍼드,
 비스(이소시아네이토메틸)설퍼드,
 비스(이소시아네이토메틸)디설퍼드,
 비스(이소시아네이토프로필)디설퍼드,
 비스(이소시아네이토메틸티오)메탄,
 비스(이소시아네이토에틸티오)메탄,
 비스(이소시아네이토에틸티오)에탄,
 비스(이소시아네이토메틸티오)에탄,
 1,5-다이소시아네이토-2-이소시아네이토메틸-3-티아펜탄과 같은
 함황 지방족 이소시아네이트 화합물;
 디페닐설퍼드-2,4-다이소시아네이트,
 디페닐설퍼드-4,4-다이소시아네이트,
 3,3-디메톡시-4,4-다이소시아네이토디벤질티오에테르,
 비스(4-이소시아네이토메틸벤젠)설퍼드,
 4,4-메톡시벤젠티오에틸렌글리콜-3,3-다이소시아네이트,
 디페닐디설퍼드-4,4-다이소시아네이트,
 2,2-디메틸디페닐디설퍼드-5,5-다이소시아네이트,
 3,3-디메틸디페닐디설퍼드-5,5-다이소시아네이트,
 3,3-디메틸디페닐디설퍼드-6,6-다이소시아네이트,
 4,4-디메틸디페닐디설퍼드-5,5-다이소시아네이트, 3,3-디메톡시
 디페닐디설퍼드-4,4-다이소시아네이트,
 4,4-디메톡시디페닐디설퍼드-3,3-다이소시아네이트와 같은 함황
 방향족 이소시아네이트 화합물; 2,5-다이소시아네이토티오펜,
 2,5-비스(이소시아네이토메틸)티오펜,
 2,5-다이소시아네이토테트라히드로티오펜,
 2,5-비스(이소시아네이토메틸)테트라히드로티오펜,
 3,4-비스(이소시아네이토메틸)테트라히드로티오펜,
 2,5-다이소시아네이토-1,4-디티안,
 2,5-비스(이소시아네이토메틸)-1,4-디티안,
 4,5-다이소시아네이토-1,3-디티오란,
 4,5-비스(이소시아네이토메틸)-1,3-디티오란,
 4,5-비스(이소시아네이토메틸)-2-메틸-1,3-디티오란과 같은 함황
 복소환 이소시아네이트 화합물로 구성된 군으로부터 선택되는
 1종 또는 2종 이상의 이소(티오)시아네이트화합물을 더 포함하는
 것을 특징으로 하는 티오우레탄계 광학재료용 수지의 제조방법.
 pH 3.1~7로 조정된 폴리티올화합물과
 폴리이소시아네이트화합물로 이루어진 티오우레탄계 광학재료용
 수지 조성물.

[청구항 9]

- [청구항 10] 제1항의 방법으로 제조된 티오우레탄계 광학재료용 수지.
- [청구항 11] 제10항의 티오우레탄계 광학재료용 수지로 이루어진 광학렌즈.
- [청구항 12] 제11항에 있어서, 상기 광학렌즈는 안경렌즈인 것을 특징으로 하는 광학렌즈.