(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년01월02일
(11) 등록번호 10-1814306
(24) 등록일자 2017년12월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 18/34 (2006.01) *B29C 39/18* (2006.01)
B32B 27/40 (2006.01) *C08G 18/40* (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01) *C08G 18/72* (2006.01)
C08G 18/75 (2006.01) *C08G 18/79* (2006.01)
G02B 1/04 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 18/348 (2013.01)
B29C 39/18 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-7008521
(22) 출원일자(국제) 2014년10월20일
심사청구일자 2016년03월31일
(85) 번역문제출일자 2016년03월31일
(65) 공개번호 10-2016-0052619
(43) 공개일자 2016년05월12일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2014/077858
(87) 국제공개번호 WO 2015/060260
국제공개일자 2015년04월30일
(30) 우선권주장
JP-P-2013-218733 2013년10월21일 일본(JP)
JP-P-2014-175758 2014년08월29일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
WO2012121291 A1*
(뒷면에 계속)
전체 청구항 수 : 총 17 항

(73) 특허권자
미쯔이가가꾸가부시끼가이샤
일본국 도쿄도 미나토쿠 히가시심바시 1초메 5반 2고
(72) 발명자
츠카다 히데타카
일본 8368610 후쿠오카켄 오무타시 아사무타마치 30 미쯔이가가꾸가부시끼가이샤 내
고토 겐이치
일본 2990265 지바켄 소데가우라시 나가우라 580-32 미쯔이가가꾸가부시끼가이샤 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
장수길, 박보현

심사관 : 정태광

(54) 발명의 명칭 **광학 재료용 중합성 조성물 및 광학 재료**

(57) 요 약

본 발명의 광학 재료용 중합성 조성물은, 식물 유래 원료로부터 얻어진, 지방족 폴리이소시아네이트의 변성체를 포함하는 폴리이소시아네이트 (a)와, 지환족 폴리이소시아네이트 (b)와, 수산기값이 300 내지 650mgKOH/g이고, 평균 관능기 수가 2 이상 7 미만인 식물 유래 원료로부터 얻어진 폴리올 (c)를 포함한다.

(52) CPC특허분류
B32B 27/40 (2013.01)
C08G 18/4009 (2013.01)
C08G 18/4883 (2013.01)
C08G 18/4891 (2013.01)
C08G 18/725 (2013.01)
C08G 18/758 (2013.01)
C08G 18/792 (2013.01)
G02B 1/041 (2013.01)
B32B 2551/00 (2013.01)

(72) 발명자
미야타 아츠시
일본 2990265 지바켄 소데가우라시 나가우라 580-32 미쯔이가가꾸가부시끼가이샤 내
나카가와 도시히코
일본 2990265 지바켄 소데가우라시 나가우라 580-32 미쯔이가가꾸가부시끼가이샤 내
야마사키 사토시
일본 2990265 지바켄 소데가우라시 나가우라 580-32 미쯔이가가꾸가부시끼가이샤 내
모리타 히로카즈
일본 2990265 지바켄 소데가우라시 나가우라 580-32 미쯔이가가꾸가부시끼가이샤 내

(56) 선행기술조사문헌
KR1020110118634 A*
KR1020030078494 A
KR1020060117370 A
KR1020100083140 A
KR1020160052618 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명 세 서

청구범위

청구항 1

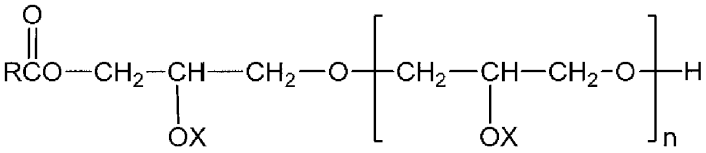
삭제

청구항 2

식물 유래 원료로부터 얻어진, 지방족 폴리이소시아네이트의 변성체를 포함하는 폴리이소시아네이트 (a)와,

지환족 폴리이소시아네이트 (b)와,

화학식 (1)로 표시되는 (폴리)글리세린 지방산 에스테르류 (e)와,



(1)

(화학식 (1)에 있어서, R은 탄소수 5 내지 19의 알킬기 또는 알케닐기를 나타내고, 알킬기 또는 알케닐기는, 직쇄 또는 분지쇄를 갖고 있어도 됨. X는, 수소 원자 또는 RCO(R은 상기 의미를 나타냄)로 표시되는 기를 나타내고, 복수개의 X는 동일해도 되고 상이해도 됨. n은, 0 내지 3의 정수임.)

식물 유래의 화합물인 폴리올 (d)를 포함하는, 광학 재료용 중합성 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 변성체는 지방족 폴리이소시아네이트의 이소시아누레이트체이며, 폴리이소시아네이트 (a) 중에 이소시아누레이트 1핵체가 10중량% 이상 포함되는, 광학 재료용 중합성 조성물.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

제2항에 있어서,

(폴리)글리세린 지방산 에스테르류 (e) 및 폴리올 (d)의 총 수산기에 대한, 폴리올 (d)의 수산기의 몰비((d)/(e)+(d))는 0.5 내지 0.9인, 광학 재료용 중합성 조성물.

청구항 8

제2항에 있어서,

수산기값이 300 내지 650mgKOH/g이고, 평균 관능기 수가 2 이상 7 미만인 식물 유래 원료로부터 얻어진 폴리올 (c)를 더 포함하는, 광학 재료용 중합성 조성물.

청구항 9

제8항에 있어서,

폴리이소시아네이트 (a) 및 지환족 폴리이소시아네이트 (b)의 총 이소시아네이트기에 대한, 지환족 폴리이소시아네이트 (b)의 이소시아네이트기의 몰비 ((b)/(a)+(b))는 0.2 내지 0.85인, 광학 재료용 중합성 조성물.

청구항 10

제8항에 있어서,

폴리올 (c)는, 식물 유래 원료인, 글리세린, 소르비톨, 이소솔비드, 수크로스, 1,4-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,3-프로판디올로부터 선택되는 적어도 1종을 원료로 하여 얻어지는, 광학 재료용 중합성 조성물.

청구항 11

제10항에 있어서,

폴리올 (c)는, 폴리에테르폴리올, 폴리에스테르폴리올, 폴리카르보네이트폴리올, 폴리아크릴폴리올로부터 선택되는 적어도 1종인, 광학 재료용 중합성 조성물.

청구항 12

제2항에 있어서,

폴리올 (d)는, 글리세린, 소르비톨, 이소솔비드, 수크로스, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,3-프로판디올로부터 선택되는 적어도 1종인, 광학 재료용 중합성 조성물.

청구항 13

제2항에 있어서,

비금속 촉매를 포함하는, 광학 재료용 중합성 조성물.

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

제2항에 기재된 광학 재료용 중합성 조성물을 중합 경화하여 얻어진, 폴리우레탄 성형체.

청구항 17

제16항에 있어서,

바이오매스도가 20% 이상 75% 이하인, 폴리우레탄 성형체.

청구항 18

제16항 또는 제17항에 있어서,

Tg가 60℃ 이상인, 폴리우레탄 성형체.

청구항 19

제16항에 기재된 폴리우레탄 성형체를 포함하는 광학 재료.

청구항 20

제19항에 기재된 광학 재료를 포함하는, 플라스틱 안경 렌즈.

청구항 21

편광 필름의 적어도 한쪽 면에, 제2항에 기재된 광학 재료용 중합성 조성물을 중합 경화하여 얻어지는 층이 적층되어 있는, 플라스틱 편광 렌즈.

청구항 22

렌즈 주형용 주형 내에, 제2항에 기재된 광학 재료용 중합성 조성물을 주입하는 공정과,

상기 광학 재료용 중합성 조성물을 중합 경화하는 공정을 포함하는, 플라스틱 안경 렌즈의 제조 방법.

청구항 23

렌즈 주형용 주형 내에, 편광 필름의 적어도 한쪽 면이 몰드로부터 이격된 상태에서, 상기 편광 필름을 고정하는 공정과,

상기 편광 필름과 상기 몰드 사이의 공극에, 제2항에 기재된 광학 재료용 중합성 조성물을 주입하는 공정과,

상기 광학 재료용 중합성 조성물을 중합 경화하여, 상기 편광 필름의 적어도 한쪽 면에 폴리우레탄 수지를 포함하는 층을 적층하는 공정을 포함하는, 플라스틱 편광 렌즈의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 친환경적 광학 재료용 중합성 조성물, 및 그것을 사용하여 얻어지는 지구 환경과 조화된 광학 재료, 플라스틱 렌즈에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 광학 재료로서 사용할 수 있는 소재는 예로부터 유리가 주였지만, 최근에는 광학 재료용 플라스틱이 다양하게 개발되어, 유리의 대체로서 이용이 확산되고 있다. 안경 등의 렌즈 재료로서도, 우수한 광학 특성을 갖고, 경량이고 깨지지 않으며, 성형성도 우수한 점에서, 아크릴 수지, 지방족 카르보네이트 수지, 폴리카르보네이트, 폴리티오우레탄 등의 플라스틱 재료가 주로 사용되게 되었다.

[0003] 플라스틱 재료가 성능 개선의 목적으로 이용되게 되는 한편, 화석 자원을 사용하는 플라스틱 재료는, 자원 고갈이나 탄산 가스 배출과 같은 지구 환경에 대한 영향이 우려되게 되어, 재료의 개발에도 식물 유래 원료와 같은 바이오매스 자원의 활용이 검토되게 되었다.

[0004] 식물 유래 원료를 사용하여 얻어지는 플라스틱 렌즈 재료로서는, 이소솔비드로부터 유도되는 구성 단위를 포함하는 폴리카르보네이트 수지를 주성분으로 하고, 사출 성형에 의해 얻어지는 안경 렌즈(특허문헌 1)가 제안되어 있다.

[0005] 또한, 지방족 폴리이소시아네이트의 변성체를 포함하는 폴리이소시아네이트 성분과, 폴리올 성분을 포함하는 광학용 폴리우레탄 수지 조성물(특허문헌 2)이 제안되어 있다. 그러나, 식물 유래 원료를 사용하여 얻어진 것이 아니고, 광학 물성에도 개선의 여지가 있었다.

[0006] 또한, 특허문헌 3에서는, 식물 유래의 원료를 사용한 바이오 폴리우레탄 수지를 제안하고 있지만, 광학 재료로서의 용도가 아니며 얻어진 수지의 광학 특성 등이 나타나 있지 않다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2010-190919호 공보

(특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2011-12141호 공보

(특허문헌 0003) 일본 특허 공개 제2011-225863호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 비화석 자원의 활용의 관점에서는, 식물 유래 원료를 사용하고, 높은 바이오매스도를 갖는 재료를 사용하는 것이 바람직하다.

[0009] 그러나, 바이오매스도를 높이면, 투명성, 내열성 등의 물성이 저하되는 경우가 있었다. 그래서 예의 검토한 결과, 소정의 조성에 있어서 바이오매스도를 높이면서도, 이들 물성을 개선할 수 있음을 알아내었다.

[0010] 즉, 본 발명이 해결하려는 과제는, 식물 유래 원료로부터 얻어지는 화합물을 사용하여 바이오매스도를 높임과 함께, 투명성, 내열성 등의 성능적으로도 충족하는 광학 재료용 폴리우레탄 성형체를 제공하는 것이며, 이에 의해 지구 환경에 조화되는 플라스틱 렌즈를 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명자들은 예의 검토한 결과, 식물 유래 원료로부터 얻어지는 화합물을 사용한 소정의 조성물에 의해, 물성이 개선된 광학 재료용 폴리우레탄 성형체가 얻어지고, 당해 성형체를 사용하여 지구 환경에 조화되는 플라스틱 렌즈를 제공할 수 있음을 알아내어, 본 발명을 완성하였다.

[0012] 즉, 본 발명은 이하에 나타낼 수 있다.

[0013] [1] 식물 유래 원료로부터 얻어진, 지방족 폴리이소시아네이트의 변성체를 포함하는 폴리이소시아네이트 (a)와,

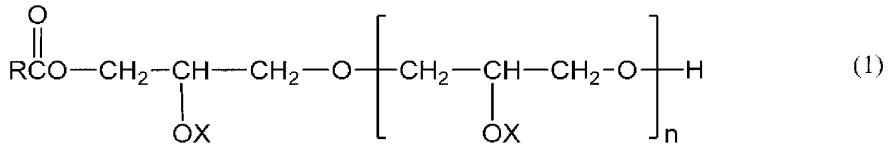
[0014] 지환족 폴리이소시아네이트 (b)와,

[0015] 수산기값이 300 내지 650mgKOH/g이고, 평균 관능기 수가 2 이상 7 미만인 식물 유래 원료로부터 얻어진 폴리올 (c)를 포함하는, 광학 재료용 중합성 조성물.

[0016] [2] 식물 유래 원료로부터 얻어진, 지방족 폴리이소시아네이트의 변성체를 포함하는 폴리이소시아네이트 (a)와,

[0017] 지환족 폴리이소시아네이트 (b)와,

[0018] 화학식 (1)로 표시되는 (폴리)글리세린 지방산 에스테르류 (e)와,

[0019] 

(1)

[0020] (화학식 (1)에 있어서, R은 탄소수 5 내지 19의 알킬기 또는 알케닐기를 나타내고, 알킬기 또는 알케닐기는, 직쇄 또는 분지쇄를 갖고 있어도 됨. X는, 수소 원자 또는 RCO(R은 상기 의미를 나타냄)로 표시되는 기를 나타내고, 복수개의 X는 동일해도 되고 상이해도 됨. n은, 0 내지 3의 정수임.)

[0021] 식물 유래의 화합물인 폴리올 (d)를 포함하는, 광학 재료용 중합성 조성물.

[0022] [3] 상기 변성체는 지방족 폴리이소시아네이트의 이소시아누레이트체이며, 폴리이소시아네이트 (a) 중에 이소시아누레이트 1핵체가 10중량% 이상 포함되는, [1] 또는 [2]에 기재된 광학 재료용 중합성 조성물.

[0023] [4] 폴리이소시아네이트 (a) 및 지환족 폴리이소시아네이트 (b)의 총 이소시아네이트기에 대한, 지환족 폴리이소시아네이트 (b)의 이소시아네이트기의 몰비 ((b)/(a)+(b))는 0.5 이상 0.8 미만인, [1]에 기재된 광학 재료용 중합성 조성물.

[0024] [5] 식물 유래의 화합물인 폴리올 (d)를 더 포함하고,

[0025] 폴리이소시아네이트 (a) 및 지환족 폴리이소시아네이트 (b)의 총 이소시아네이트기에 대한, 지환족 폴리이소시아네이트 (b)의 이소시아네이트기의 몰비 ((b)/(a)+(b))는 0.8 내지 0.95인, [1]에 기재된 광학 재료용 중합성 조성물.

[0026] [6] 폴리올 (c) 및 폴리올 (d)의 총 수산기에 대한, 폴리올 (d)의 수산기의 몰비 ((d)/(c)+(d))는 0.5 내지 0.9인, [5]에 기재된 광학 재료용 중합성 조성물.

[0027] [7] 상기 (폴리)글리세린 지방산 에스테르류 (e) 및 폴리올 (d)의 총 수산기에 대한, 폴리올 (d)의 수산기의 몰비 ((d)/(e)+(d))는 0.5 내지 0.9인, [2]에 기재된 광학 재료용 중합성 조성물.

[0028] [8] 수산기값이 300 내지 650mgKOH/g이고, 평균 관능기 수가 2 이상 7 미만인 식물 유래 원료로부터 얻어진 폴리올 (c)를 더 포함하는, [2] 또는 [7]에 기재된 광학 재료용 중합성 조성물.

[0029] [9] 폴리이소시아네이트 (a) 및 지환족 폴리이소시아네이트 (b)의 총 이소시아네이트기에 대한, 지환족 폴리이소시아네이트 (b)의 이소시아네이트기의 몰비 ((b)/(a)+(b))는 0.2 내지 0.85인, [8]에 기재된 광학 재료용 중합성 조성물.

[0030] [10] 상기 폴리올 (c)는, 식물 유래 원료인 글리세린, 소르비톨, 이소솔비드, 수크로스, 1,4-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,3-프로판디올로부터 선택되는 적어도 1종을 원료로 하여 얻어지는, [1] 또는 [8]에 기재된 광학 재료용 중합성 조성물.

[0031] [11] 폴리올 (c)는, 폴리에테르폴리올, 폴리에스테르폴리올, 폴리카르보네이트폴리올, 폴리아크릴폴리올로부터 선택되는 적어도 1종인, [10]에 기재된 광학 재료용 중합성 조성물.

[0032] [12] 상기 폴리올 (d)는, 글리세린, 소르비톨, 이소솔비드, 수크로스, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,3-프로판디올로부터 선택되는 적어도 1종인, [2] 또는 [5]에 기재된 광학 재료용 중합성 조성물.

[0033] [13] 비금속 촉매를 포함하는, [1] 내지 [12] 중 어느 하나에 기재된 광학 재료용 중합성 조성물.

[0034] [14] [1]에 기재된 광학 재료용 중합성 조성물을 중합 경화하여 얻어진, 폴리우레탄 성형체.

[0035] [15] 바이오매스도가 20% 이상 50% 미만인, [14]에 기재된 폴리우레탄 성형체.

[0036] [16] [2]에 기재된 광학 재료용 중합성 조성물로부터 얻어진, 폴리우레탄 성형체.

[0037] [17] 바이오매스도가 20% 이상 75% 이하인, [16]에 기재된 폴리우레탄 성형체.

[0038] [18] Tg가 60℃ 이상인, [14] 내지 [17] 중 어느 하나에 기재된 폴리우레탄 성형체.

[0039] [19] [14] 내지 [18] 중 어느 하나에 기재된 폴리우레탄 성형체를 포함하는 광학 재료.

[0040] [20] [19]에 기재된 광학 재료를 포함하는, 플라스틱 안경 렌즈.

[0041] [21] 편광 필름의 적어도 한쪽 면에, [1] 내지 [13] 중 어느 하나에 기재된 광학 재료용 중합성 조성물을 중합 경화하여 얻어지는 층이 적층되어 있는, 플라스틱 편광 렌즈.

[0042] [22] 렌즈 주형(注型)용 주형(鑄型) 내에, [1] 내지 [13] 중 어느 하나에 기재된 광학 재료용 중합성 조성물을 주입하는 공정과,

[0043] 상기 광학 재료용 중합성 조성물을 중합 경화하는 공정을 포함하는, 플라스틱 안경 렌즈의 제조 방법.

[0044] [23] 렌즈 주형용 주형 내에, 편광 필름의 적어도 한쪽 면이 몰드로부터 이격된 상태에서, 상기 편광 필름을 고정하는 공정과,

[0045] 상기 편광 필름과 상기 몰드 사이의 공극에, [1] 내지 [13] 중 어느 하나에 기재된 광학 재료용 중합성 조성물을 주입하는 공정과,

[0046] 상기 광학 재료용 중합성 조성물을 중합 경화하여, 상기 편광 필름의 적어도 한쪽 면에 폴리우레탄 수지를 포함하는 층을 적층하는 공정을 포함하는, 플라스틱 편광 렌즈의 제조 방법.

[0047] 또한, 본 명세서에 있어서, 예를 들어, 「300 내지 650mgKOH/g」이라는 표기는 「300mgKOH/g 이상, 650mgKOH/g 이하」를 의미하며, 다른 수치 범위에서도 마찬가지이다.

발명의 효과

[0048] 본 발명의 광학 재료용 중합성 조성물에 의하면, 식물 유래 원료를 사용하고 있어 지구 환경의 보전에 공헌함과 함께, 투명성, 내열성 등의 실용성이 우수한 광학 재료용 폴리우레탄 성형체를 제공할 수 있고, 또한, 지구 환경에 조화된 플라스틱 렌즈를 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0049] 본 발명의 광학 재료용 중합성 조성물을 제1 실시 형태, 제2 실시 형태에 기초하여 설명한다.

[0050] <제1 실시 형태>

[0051] 본 실시 형태의 광학 재료용 중합성 조성물은,

[0052] 식물 유래 원료로부터 얻어진, 지방족 폴리이소시아네이트의 변성체를 포함하는 폴리이소시아네이트 (a)와,

[0053] 지환족 폴리이소시아네이트 (b)와,

[0054] 수산기값이 300 내지 650mgKOH/g이고, 평균 관능기 수가 2 이상 7 미만인 식물 유래 원료로부터 얻어진 폴리올 (c)를 포함한다.

[0055] (폴리이소시아네이트 (a))

[0056] 폴리이소시아네이트 (a)는 식물 유래 원료로부터 얻어지고, 지방족 폴리이소시아네이트의 변성체를 필수 성분으로서 포함한다.

[0057] 식물 유래의 지방족 폴리이소시아네이트는, 예를 들어, 식물 유래의 2가 카르복실산을 산 아미드화, 환원함으로써 말단 아미노기로 변환하고, 또한, 포스겐과 반응시켜, 상기 아미노기를 이소시아네이트기로 변환함으로써 얻어진다.

[0058] 식물 유래의 지방족 폴리이소시아네이트로서는, 펜타메틸렌디이소시아네이트, 헵타메틸렌디이소시아네이트, 리신디이소시아네이트, 리신트리이소시아네이트, 다이머산 디이소시아네이트, 옥타메틸렌디이소시아네이트, 데카메틸렌디이소시아네이트 등을 들 수 있다.

[0059] 또한, 식물 유래의 폴리이소시아네이트는, 식물 유래 원료인 아미노산을 원료로 하고, 그 아미노기를 이소시아네이트기로 변환함으로써도 얻을 수 있다.

[0060] 예를 들어, 펜타메틸렌디이소시아네이트는, 리신의 카르복실기를 탈탄산한 후, 아미노기를 이소시아네이트기로 변환함으로써 얻어진다. 펜타메틸렌디이소시아네이트로서는, 1,5-펜타메틸렌디이소시아네이트를 들 수 있다.

[0061] 지방족 폴리이소시아네이트의 변성체로서는, 예를 들어, 상기 지방족 폴리이소시아네이트의 다량체, 뷰렛 변성체, 알로파네이트 변성체, 옥사디아진트리온 변성체, 폴리올 변성체 등을 들 수 있다.

[0062] 지방족 폴리이소시아네이트의 다량체로서는, 예를 들어, 우레트디온, 우레트이민, 카르보디이미드 등의 이량체, 이소시아누레이트, 이미노옥사디아진디온 등의 삼량체 이상의 다량체를 들 수 있다.

[0063] 지방족 폴리이소시아네이트의 이소시아누레이트는, 지방족 폴리이소시아네이트를 공지된 이소시아누레이트화 촉매의 존재 하에서 반응시킴으로써 얻을 수 있다.

[0064] 지방족 폴리이소시아네이트의 뷰렛 변성체는, 지방족 폴리이소시아네이트와, 예를 들어, 물, 제3급 알코올(예를 들어, t-부틸알코올 등), 제2급 아민(예를 들어, 디메틸아민, 디에틸아민 등) 등을 반응시킨 후, 공지된 뷰렛화 촉매의 존재 하에서 더 반응시킴으로써 얻을 수 있다.

[0065] 지방족 폴리이소시아네이트의 알로파네이트 변성체는, 지방족 폴리이소시아네이트와 모노알코올(1가 알코올, 예를 들어, C1 내지 C10 알코올)을 반응시킨 후, 공지된 알로파네이트화 촉매의 존재 하에서 더 반응시킴으로써 얻을 수 있다.

[0066] 지방족 폴리이소시아네이트의 옥사디아진트리온 변성체는, 지방족 폴리이소시아네이트와 이산화탄소와의 반응에 의해 얻을 수 있다.

[0067] 지방족 폴리이소시아네이트의 이미노옥사디아진디온 변성체는, 지방족 폴리이소시아네이트를 공지의 이미노옥사디아진디온화 촉매의 존재 하에서 더 반응시킴으로써 얻을 수 있다.

[0068] 지방족 폴리이소시아네이트의 폴리올 변성체는, 지방족 폴리이소시아네이트와, 알코올과의 반응에 의해 얻을 수 있다. 지방족 폴리이소시아네이트의 변성체를 얻기 위하여 사용되는 알코올로서는, 제3급 알코올, 모노알코올 및 폴리올, 바람직하게는 글리세린, 트리메틸올프로판 등의 3가의 알코올을 들 수 있고, 이것들은 식물 유래의 화합물이 보다 바람직하다.

[0069] 이들 지방족 폴리이소시아네이트의 변성체는, 단독 또는 2종 이상 병용할 수 있다.

[0070] 지방족 폴리이소시아네이트의 변성체 중, 바람직하게는 지방족 폴리이소시아네이트의 다량체를 들 수 있고, 더

욱 바람직하게는 지방족 폴리이소시아네이트의 이소시아누레이트체이다.

[0071] 폴리이소시아네이트 (a)는, 상기 변성체 이외에, 폴리이소시아네이트를 포함하고, 당해 폴리이소시아네이트로서는, 식물 유래의 지방족 폴리이소시아네이트를 들 수 있으며, 상술한 지방족 폴리이소시아네이트여도 된다. 즉, 폴리이소시아네이트 (a)는 폴리이소시아네이트 조성물로서 나타낼 수도 있다.

[0072] 구체적으로는, 본 실시 형태에 있어서, 폴리이소시아네이트 (a)는 ,지방족 폴리이소시아네이트의 변성체를 조제할 때 얻어진 반응액으로서 사용할 수 있다. 이 경우, 폴리이소시아네이트 (a)는 상기 변성체와, 상기 지방족 폴리이소시아네이트를 포함한다.

[0073] 또한, 이 반응액에, 반응에 사용된 지방족 폴리이소시아네이트를 별도로 첨가할 수도 있다.

[0074] 폴리이소시아네이트 (a)의 이소시아네이트기 농도는, 예를 들어, 5 내지 30중량%, 바람직하게는 10 내지 30중량%, 더욱 바람직하게는 20 내지 30중량%이다.

[0075] 본 실시 형태에 있어서, 폴리이소시아네이트 (a)는, 지방족 폴리이소시아네이트의 이소시아누레이트 1핵체(삼량체)를 당해 폴리이소시아네이트 (a) 중에, 10중량% 이상, 바람직하게는 30중량% 이상, 더욱 바람직하게는 45중량% 이상 포함할 수 있다. 이소시아누레이트 1핵체(삼량체)를 상기 범위로 포함함으로써, 내열성이 보다 우수한 실용성이 높은 폴리우레탄 성형체를 제공할 수 있다. 이소시아누레이트 1핵체 함량의 상한은, 얻어지는 폴리우레탄 성형체의 내열성 확보의 관점에서, 80중량% 이하, 바람직하게는 70중량% 이하로 할 수 있다.

[0076] (지환족 폴리이소시아네이트 (b))

[0077] 지환족 폴리이소시아네이트 (b)로서는, 예를 들어, 3-이소시아나토메틸-3,5,5-트리메틸시클로헥실이소시아네이트, 이소포론디이소시아네이트, 4,4'-, 2,4'- 또는 2,2'-디시클로헥실메탄디이소시아네이트 또는 그 혼합물, 1,4- 또는 1,3-비스(이소시아나토메틸)시클로헥산 또는 그 혼합물, 1,4- 또는 1,3-비스(이소시아나토에틸)시클로헥산 또는 그 혼합물, 비스(이소시아나토메틸)-비시클로[2.2.1]헵탄, 1,3-시클로펜탄디이소시아네이트, 1,4- 또는 1,3-시클로헥산디이소시아네이트 또는 그 혼합물, 메틸-2,4-시클로헥산디이소시아네이트, 메틸-2,6-시클로헥산디이소시아네이트 등을 들 수 있다.

[0078] 또한, 비스(이소시아나토메틸)-비시클로[2.2.1]헵탄은, 2,5-비스(이소시아나토메틸)-비시클로[2.2.1]헵탄, 및 2,6-비스(이소시아나토메틸)-비시클로[2.2.1]헵탄의 이성체의 혼합물이다. 본 실시 형태에 있어서, 이 이성체의 혼합물을 포함하는 당해 화합물은, 1종의 화합물로서 사용된다.

[0079] 이들 지환족 폴리이소시아네이트는, 단독 사용 또는 2종 이상 병용할 수 있다. 본 실시 형태에 있어서는, 얻어지는 성형체의 내열성 개선의 관점에서, 지환족 폴리이소시아네이트 (b)로서, 비스(이소시아나토메틸)-비시클로[2.2.1]헵탄을 사용하는 것이 바람직하다.

[0080] 지환족 폴리이소시아네이트 (b)는 식물 유래 원료로부터 얻어진 것이 바람직하지만, 식물 유래 원료로부터 얻어진 것이 아닌 화합물도 사용할 수 있다. 그 때, 폴리우레탄 성형체의 바이오매스도가 소정의 범위(25% 이상 50% 미만)가 되도록 사용할 수 있다.

[0081] 폴리이소시아네이트 (a) 및 지환족 폴리이소시아네이트 (b)의 총 이소시아네이트기에 대한, 지환족 폴리이소시아네이트 (b)의 이소시아네이트기의 몰비 ((b)/(a)+(b))는 0.5 이상 0.8 미만이면 되고, 바람직하게는 0.55 이상 0.65 이하이다.

[0082] 폴리이소시아네이트 (a) 및 지환족 폴리이소시아네이트 (b)의 총 이소시아네이트기에 대한, 지환족 폴리이소시아네이트 (b)의 이소시아네이트기의 몰비를 상기 범위 내로 하고, 또한 후술하는 「폴리올 (c)」 또는 「폴리올 (c) 및 폴리올 (d)」를 포함함으로써, 일정 범위(25% 이상 50% 미만)의 바이오매스도를 갖는 폴리우레탄 성형체를 제공할 수 있다. 본 실시 형태의 조성물로부터 얻어지는 폴리우레탄 성형체에 의하면, 투명성, 내열성 등의 물성도 우수하고, 또한 다른 광학 물성과의 밸런스도 우수한 광학 재료를 얻을 수 있다.

[0083] (폴리올 (c))

[0084] 폴리올 (c)는 식물 유래 원료로부터 얻어진다.

[0085] 폴리올 (c)는 수산기값이 300 내지 650mgKOH/g, 바람직하게는 350 내지 600mgKOH/g이고, 평균 관능기 수가 2 이상 7 미만, 바람직하게는 2 이상 6.5 이하이다.

[0086] 또한, 수산기값은, 공지된 적정법으로 구할 수 있고, 수산기값과 수산기 당량은, 다음 식 (1)의 관계에 있다.

[0087] 수산기값=56100/수산기 당량 (1)

[0088] 폴리올 (c)로서는, 폴리에테르폴리올, 폴리에스테르폴리올, 폴리카르보네이트폴리올, 폴리아크릴폴리올 등을 들 수 있다.

[0089] 폴리에테르폴리올은, 예를 들어, 상기한 평균 관능기 수가 되도록, 적절히 2가 알코올, 3가 알코올 및 수산기를 4개 이상 갖는 알코올로부터 선택되는 1종 이상의 식물 유래의 화합물인 폴리올을 개시제로 하여, 에틸렌옥시드 및/또는 프로필렌옥시드, 스티렌옥시드 등의 알킬렌옥시드를 부가 반응시킴으로써 얻을 수 있다.

[0090] 통상, 폴리올로서는, 히드록실기를 2개 이상 갖는 수 평균 분자량 40 이상 400 미만의 화합물이며, 예를 들어, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 1,3-프로판디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,4-부틸렌글리콜, 1,3-부틸렌글리콜, 1,2-부틸렌글리콜, 2-메틸-1,3-프로판디올, 1,5-펜탄디올, 네오펜틸글리콜, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 2,4-디에틸-1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 2,6-디메틸-1-옥텐-3,8-디올, 알칸(탄소수 7 내지 22)디올, 시클로헥산디메탄올, 수소화 비스페놀 A, 1,4-디히드록시-2-부텐, 비스히드록시에톡시벤젠, 크실렌글리콜, 비스히드록시에틸렌테레프탈레이트, 비스페놀 A, 디에틸렌글리콜, 트리옥시에틸렌글리콜, 테트라옥시에틸렌글리콜, 펜타옥시에틸렌글리콜, 헥사옥시에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 트리옥시프로필렌글리콜, 테트라옥시프로필렌글리콜, 펜타옥시프로필렌글리콜, 헥사옥시프로필렌글리콜, 이소솔비드 등의 2가 알코올;

[0091] 글리세린, 2-메틸-2-히드록시메틸-1,3-프로판디올, 2,4-디히드록시-3-히드록시메틸펜탄, 1,2,6-헥산트리올, 트리메틸올프로판, 2,2-비스(히드록시메틸)-3-부탄올 및 기타 지방족 트리올(탄소수 8 내지 24) 등의 3가 알코올;

[0092] 테트라메틸올메탄(펜타에리트리톨), 디글리세린 등의 4가 알코올;

[0093] 크실리톨 등의 5가 알코올;

[0094] 소르비톨, 만니톨, 알리톨, 이디톨, 둘시톨, 알트리톨, 이노시톨, 디펜타에리트리톨 등의 6가 알코올;

[0095] 페르세이톨 등의 7가 알코올; 자당 등의 8가 알코올; 수크로스, 키틴, 키토산 등을 들 수 있다.

[0096] 개시제로서 사용하는 폴리올은, 식물 유래 원료인, 글리세린, 소르비톨, 이소솔비드, 수크로스, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,3-프로판디올로부터 선택되는 적어도 1종이 바람직하다.

[0097] 폴리에테르폴리올로서는, 폴리에틸렌폴리올, 폴리프로필렌폴리올 및/또는 폴리에틸렌폴리프로펠렌폴리올(랜덤 또는 블록 공중합체) 등의 폴리옥시 C2 내지 C3 알킬렌(에틸렌 및/또는 프로필렌)폴리올 등을 들 수 있고, 1종 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0098] 폴리에스테르폴리올은, 예를 들어, 상기한 평균 관능기 수가 되도록, 적절히, 상기한, 2가 알코올, 3가 알코올 및 수산기를 4개 이상 갖는 알코올로부터 선택되는 1종 이상의 식물 유래의 화합물인 폴리올과, 식물 유래의 다염기산 또는 그 산 무수물 또는 그 산 할라이드와의 반응에 의해 얻을 수도 있다.

[0099] 다염기산 및 그 산 무수물 또는 그 산 할라이드로서는, 예를 들어, 옥살산, 말론산, 숙신산, 메틸 숙신산, 글루탈산, 아디프산, 1,1-디메틸-1,3-디카르복시프로판, 3-메틸-3-에틸글루탈산, 아젤라산, 세바스산, 기타 지방족 디카르복실산(C11 내지 C13); 수소 첨가 다이머산, 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 오르토프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 톨루엔디카르복실산, 다이머산, 헤트산 등의 카르복실산; 이들 카르복실산 등으로부터 유도되는 산 무수물; 이들 카르복실산 등으로부터 유도되는 산 할라이드 등을 들 수 있다.

[0100] 산 무수물로서는, 예를 들어, 무수 옥살산, 무수 숙신산, 무수 말레산, 무수 프탈산, 무수 2-알킬(C12 내지 C18) 숙신산, 무수 테트라히드로프탈산, 무수 트리멜리트산을 들 수 있다.

[0101] 산 할라이드로서는, 예를 들어, 옥살산 디클로라이드, 아디프산 디클로라이드, 세바스산 디클로라이드 등을 들 수 있다.

[0102] 또한, 폴리에스테르폴리올로서는, 예를 들어, 상기한 평균 관능기 수가 되도록, 적절히 상기한 2가 알코올, 3가 알코올 및 수산기를 4개 이상 갖는 알코올을 조합한 폴리올을 처방하고, 그것을 개시제로 하여, 예를 들어, ε-카프로락톤, γ-발레로락톤 등의 락톤류를 개환 중합하여 얻어지는, 폴리카프로락톤폴리올, 폴리발레로락톤폴리올 등의 락톤계 폴리에스테르폴리올 등을 들 수 있다. 폴리에스테르폴리올은 이들로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0103] 또한, 폴리에스테르폴리올로서, 예를 들어, 상기한 2가 알코올, 3가 알코올 및 수산기를 4개 이상 갖는 알코올을 조합하여 처방한 폴리올과, 히드록실기 함유 식물유 지방산(예를 들어, 리시놀레산을 함유하는 피마자유 지

방산, 12-히드록시스테아르산을 함유하는 수소 첨가 피마자유 지방산 등) 등의 히드록시카르복실산을, 공지된 조건 하, 축합 반응시켜서 얻어지는 식물유계 폴리에스테르폴리올 등을 들 수 있다.

[0104] 폴리카르보네이트폴리올로서는, 예를 들어, 상기한 폴리올(바람직하게는 2가 알코올)을 개시제로 하는 에틸렌카르보네이트의 개환 중합물이나, 예를 들어, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 3-메틸-1,5-펜탄디올이나 1,6-헥산디올 등의 2가 알코올과, 개환 중합물을 공중합한 비정질성 폴리카르보네이트폴리올 등을 들 수 있다.

[0105] 아크릴폴리올로서는, 예를 들어, 히드록실기 함유 아크릴레이트와, 히드록실기 함유 아크릴레이트와 공중합 가능한 공중합성 비닐 단량체를, 공중합시킴으로써 얻어지는 공중합체를 들 수 있다.

[0106] 히드록실기 함유 아크릴레이트로서는, 예를 들어, 2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 히드록시부틸(메트)아크릴레이트, 2,2-디히드록시 메틸부틸(메트)아크릴레이트, 폴리히드록시알킬말레에이트, 폴리히드록시알킬푸마레이트 등을 들 수 있다. 바람직하게는 2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0107] 공중합성 비닐 단량체로서는, 예를 들어, 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, 프로필(메트)아크릴레이트, 이소프로필(메트)아크릴레이트, 부틸(메트)아크릴레이트, 이소부틸(메트)아크릴레이트, s-부틸(메트)아크릴레이트, t-부틸(메트)아크릴레이트, 펜틸(메트)아크릴레이트, 이소펜틸(메트)아크릴레이트, 헥실(메트)아크릴레이트, 이소노닐(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, 시클로헥실아크릴레이트, 이소보르닐(메트)아크릴레이트 등의 알킬(메트)아크릴레이트(탄소수 1 내지 15), 예를 들어, 스티렌, 비닐톨루엔, α-메틸스티렌 등의 방향족 비닐, 예를 들어, (메트)아크릴로니트릴 등의 시안화 비닐, 예를 들어, (메트)아크릴산, 푸마르산, 말레산, 이타콘산 등의 카르복실기를 포함하는 비닐 단량체, 또는, 그 알킬에스테르, 예를 들어, 에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 부틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 헥산디올디(메트)아크릴레이트, 올리고에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판디(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트 등의 알칸폴리올폴리(메트)아크릴레이트, 예를 들어, 3-(2-이소시아네이트-2-프로필)-α-메틸스티렌 등의 이소시아네이트기를 포함하는 비닐 단량체 등을 들 수 있다.

[0108] 그리고, 아크릴폴리올은, 이들 히드록실기 함유 아크릴레이트, 및 공중합성 비닐 단량체를, 적당한 용제 및 중합 개시제의 존재 하에서 공중합시킴으로써 얻을 수 있다.

[0109] 또한, 아크릴폴리올에는, 예를 들어, 실리콘 폴리올이나 불소 폴리올이 포함된다.

[0110] 실리콘 폴리올로서는, 예를 들어, 상기한 아크릴폴리올의 공중합에 있어서, 공중합성 비닐 단량체로서, 예를 들어, γ-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란 등의 비닐기를 포함하는 실리콘 화합물이 배합된 아크릴폴리올을 들 수 있다.

[0111] 불소 폴리올은, 플루오로올레핀과, 플루오로올레핀과 공중합 가능한 이중 결합 함유 단량체와의 공중합체이고, 플루오로올레핀에 기초하는 불소의 함유량이 10질량% 이상이며, 이중 결합 함유 단량체 중, 5 내지 30몰%가 수산기를 함유하고, 10 내지 50몰%가 탄소수 3 이상의 분지상 알킬기를 함유하는 약 용제 가용성의 불소 함유 공중합체이다.

[0112] 플루오로올레핀은, 내후성의 관점에서, 바람직하게는 불소 부가수가 2 이상, 보다 바람직하게는 3 내지 4의 플루오로올레핀을 들 수 있고, 구체적으로는, 예를 들어, 테트라플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌, 불화비닐리덴, 헥사플루오로프로필렌 등을 들 수 있고, 바람직하게는 테트라플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌을 들 수 있다. 이들 플루오로올레핀은, 단독 사용 또는 2종 이상 병용할 수도 있다.

[0113] 이중 결합 함유 단량체는, 플루오로올레핀과 공중합 가능하고, 플루오로올레핀 이외의 비닐계 단량체가 바람직하게 사용된다. 상기 비닐계 단량체는, CH2=CH-로 표시되는 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 화합물이다. 상기 비닐계 단량체로서는, 직쇄상, 분지상 또는 환상의 알킬기를 함유하는 알킬비닐에테르, 알킬비닐에스테르 등을 들 수 있다.

[0114] 또한, 이중 결합 단량체는, 수산기를 함유하는 이중 결합 함유 단량체(이하, 수산기 함유 단량체라고 축약함)와 탄소수 3 이상의 분지상 알킬기를 함유하는 이중 결합 함유 단량체(이하, 분지 알킬기 함유 단량체라고 축약함)의 양쪽을 포함한다. 또한, 수산기 함유 단량체가 탄소수 3 이상의 분지상 알킬기를 함유하고 있어도 되고, 분지 알킬기 함유 단량체가 수산기를 함유하고 있어도 된다.

[0115] 또한, 이중 결합 함유 단량체 중, 5 내지 30몰%가 수산기를 함유한다. 수산기 함유 단량체의 함유량이, 5몰% 이상이면, 경도가 높은 도막을 얻을 수 있고, 또한, 수산기 함유 단량체의 함유량이 30몰% 이하이면, 약 용제

에 대하여 충분한 용해성을 유지할 수 있다.

[0116] 수산기 함유 단량체의 탄소수는, 특별히 제한은 없지만, 예를 들어, 2 내지 10, 바람직하게는 2 내지 6, 보다 바람직하게는 2 내지 4이다.

[0117] 이러한 수산기 함유 단량체로서는, 예를 들어, 4-히드록시부틸비닐에테르(HBVE), 2-히드록시에틸비닐에테르, 시클로헥산디메탄올모노비닐에테르 등의 히드록시알킬비닐에테르류, 예를 들어, 히드록시에틸알릴에테르, 시클로헥산디메탄올모노알릴에테르 등의 히드록시알킬알릴에테르류, 예를 들어, 히드록시에틸(메트)아크릴레이트 등의 (메트)아크릴산 히드록시알킬에스테르류 등을 들 수 있다.

[0118] 공중합성이 우수하고, 형성되는 도막의 내후성의 향상을 도모하는 관점에서, 바람직하게는 히드록시알킬비닐에테르류를 들 수 있다. 특히, 약 용제에 대한 용해성이 우수한 관점에서, 바람직하게는 탄소수 2 내지 4의 히드록시알킬비닐에테르, 보다 바람직하게는 HBVE를 들 수 있다. 이들 수산기 함유 단량체는, 단독 사용 또는 2종 이상 병용할 수도 있다.

[0119] 또한, 이중 결합 함유 단량체 중, 10 내지 50몰%가 탄소수 3 이상의 분지 알킬기를 함유한다. 분지 알킬기 함유 단량체가 10 내지 50몰%이면, 상기 비율로 수산기 함유 단량체를 배합해도, 약 용제에 대한 용해성을 확보할 수 있다.

[0120] 분지 알킬기 함유 단량체에 있어서의 분지 알킬기의 탄소수는, 3 이상이면 특별히 제한되지 않지만, 바람직하게는 4 내지 15, 보다 바람직하게는 4 내지 10이다.

[0121] 이러한 분지 알킬기 함유 단량체로서는, 예를 들어, 분지 알킬기를 함유하는 비닐에테르류, 알릴에테르류 또는 (메트)아크릴산 에스테르류를 들 수 있다. 분지 알킬기로서는, 예를 들어, 이소프로필기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 2-에틸헥실기, 2-메틸헥실기 등을 들 수 있다. 또한, 분지 알킬기 함유 단량체로서는, 공중합성이 우수한 관점에서, 바람직하게는 2-에틸헥실비닐에테르(2-EHVE), tert-부틸비닐에테르 등의 비닐에테르류를 들 수 있고, 보다 바람직하게는 2-EHVE를 들 수 있다. 이들 분지 알킬기 함유 단량체는, 단독 사용 또는 2종 이상 병용할 수도 있다.

[0122] 이중 결합 함유 단량체로서, 또한, 수산기 함유 단량체, 분지 알킬기 함유 단량체 이외의 다른 이중 결합 함유 단량체를 함유시킬 수도 있다.

[0123] 다른 이중 결합 함유 단량체로서는, 바람직하게는 알킬기를 함유하는 단량체를 들 수 있고, 그 알킬기로서는, 직쇄상, 분지상 또는 환상의 알킬기를 들 수 있다. 또한, 알킬기의 탄소수는, 예를 들어, 2 내지 8, 바람직하게는 2 내지 6이다. 특히, 환상 알킬기를 함유하는 이중 결합 함유 단량체를 배합하면, 불소 함유 공중합체의 유리 전이 온도(Tg)를 상승시킬 수 있고, 도막의 경도를 더 높일 수 있다.

[0124] 이러한 환상 알킬기를 함유하는 이중 결합 함유 단량체로서는, 예를 들어, 시클로헥실비닐에테르, 시클로헥실메틸비닐에테르등의 환상 알킬비닐에테르류, 시클로헥실(메트)아크릴레이트, 3,3,5-트리메틸시클로헥실(메트)아크릴레이트 등의 (메트)아크릴산 환상 알킬에스테르류 등을 들 수 있다. 이들 다른 이중 결합 함유 단량체는, 단독 사용 또는 2종 이상 병용할 수도 있다. 또한, 다른 이중 결합 함유 단량체의 비율은, 이중 결합 함유 단량체의 전량에 대하여, 바람직하게는 70몰% 이하, 보다 바람직하게는 30 내지 60몰%이다.

[0125] 플루오로올레핀에 기초하는 중합 단위와, 이중 결합 함유 단량체에 기초하는 중합 단위와의 비율은, 플루오로올레핀에 기초하는 중합 단위가, 바람직하게는 30 내지 70몰%, 보다 바람직하게는 40 내지 60몰%이고, 이중 결합 함유 단량체에 기초하는 중합 단위가, 바람직하게는 70 내지 30몰%, 보다 바람직하게는 60 내지 40몰%이다. 플루오로올레핀에 기초하는 중합 단위의 비율이 70몰% 이하이면, 불소 함유 공중합체의 약 용제에 대한 용해성이 충분해지고, 30몰% 이상이면 충분한 내후성을 확보할 수 있다. 또한, 불소 함유 공중합체는, 도료 조성물에 배합하는 양의 약 용제에 완전히 용해되는 것이 바람직하지만, 일부가 약 용제에 불용이어도 된다.

[0126] 그리고, 불소 함유 공중합체는, 플루오로올레핀과, 수산기 함유 단량체 및 분지 알킬기 함유 단량체를 포함하는 이중 결합 함유 단량체를 배합하고, 중합 매체의 존재 하 또는 비존재 하에서, 중합 개시제 또는 전리성 방사선 등의 중합 개시원을 첨가하여, 공중합함으로써, 얻을 수 있다. 이 공중합 반응은, 공지된 라디칼 공중합 반응이고, 반응 온도, 반응 시간, 반응 압력 등의 반응 조건은 적절히 선택된다.

[0127] 또한, 불소 함유 공중합체는, 카르복실기를 더 함유할 수도 있다. 카르복실기를 함유함으로써, 예를 들어, 도료로서 사용할 때에 안료의 분산성이 향상된다. 불소 함유 공중합체의 카르복실기 함유량은, 불소 함유 공중합

체에 대하여 예를 들어, 1 내지 5mgKOH/g, 바람직하게는 2 내지 5mgKOH/g이다.

[0128] 상기 카르복실기는, 예를 들어, 플루오로올레핀과 이중 결합 함유 단량체와의 중합 반응 후, 불소 함유 공중합체의 수산기에 다가 카르복실산 또는 그 무수물을 반응시킴으로써 도입할 수도 있다. 또한, 카르복실기를 갖는 이중 결합 함유 단량체의 직접 중합에 의해서도 도입할 수 있다.

[0129] 또한, 불소 함유 공중합체는, 플루오로올레핀에 기초하는 불소의 함유량이, 불소 함유 공중합체의 전량에 대하여 10질량% 이상이고, 바람직하게는 20 내지 30질량%이다. 불소의 함유량이 10질량% 이상이면, 도막의 내후성을 향상시킬 수 있다.

[0130] 또한, 불소 함유 공중합체는, 폴리이소시아네이트 성분의 이소시아네이트기와 반응시키기 위한 수산기를 함유하고 있고, 그 수산기값(이하, OHV라고 함)은, 예를 들어, 30 내지 55mgKOH/g, 바람직하게는 35 내지 50mgKOH/g이다. OHV가 30mgKOH/g 이상이면, 도막의 경도를 높일 수 있다. 또한, OHV가 55mgKOH/g 이하이면, 약 용제에 대하여 불소 함유 공중합체를 충분히 용해시킬 수 있다.

[0131] 폴리올 (c)로서, 수산기값 300 내지 650mgKOH/g, 평균 관능기 수가 2 이상 7 미만인 식물 유래 원료로부터 얻어지는 폴리에테르폴리올이 바람직하고, 글리세린(관능기 수 3), 소르비톨(관능기 수 6), 수크로스(관능기 수 8), 이소솔비드(관능기 수 2)로부터 선택되는 적어도 1종의 식물 유래의 화합물을 개시제로 하는 폴리프로필렌폴리올 및/또는 폴리에틸렌폴리프로펠렌폴리올(랜덤 또는 블록 공중합체)을 들 수 있다. 특히 바람직한 것은, 소르비톨(관능기 수 6) 및 글리세린(관능기 수 3)으로부터 선택되는 적어도 1종을 개시제로 하는, 폴리프로필렌폴리올(랜덤 또는 블록 공중합체)이다.

[0132] 이들 폴리올 (c)는, 단독 사용 또는 2종 이상 병용할 수 있다.

[0133] (폴리올 (d))

[0134] 본 실시 형태의 광학 재료용 중합성 조성물은, 또한 식물 유래의 화합물인 폴리올 (d)를 포함할 수 있다.

[0135] 폴리올 (d)는, 폴리올 (c)에 있어서 예시한, 2가 알코올, 3가 알코올 및 수산기를 4개 이상 갖는 알코올로부터 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있다.

[0136] 폴리올 (d)로서, 바람직하게는 글리세린, 소르비톨, 이소솔비드, 수크로스, α-메틸글리코시드, 만니톨, 1,4-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,3-프로판디올로부터 선택되는 적어도 1종이다.

[0137] 여기에서 사용되는 식물 유래의 화합물인 폴리올 (d)는, 수산기값이 700 내지 2000mgKOH/g인 것이 바람직하고, 이들 화합물의 수산기값은 이하와 같다.

[0138] 글리세린: 1827mgKOH/g

[0139] 소르비톨: 1848mgKOH/g

[0140] 이소솔비드: 768mgKOH/g

[0141] 수크로스: 1311mgKOH/g

[0142] 1,3-부탄디올: 1245mgKOH/g

[0143] 1,4-부탄디올: 1245mgKOH/g

[0144] 1,3-프로판디올: 1475mgKOH/g

[0145] α-메틸글리코시드: 1155mgKOH/g

[0146] 만니톨: 1848mgKOH/g

[0147] 폴리올 (d)를 포함하는 경우, 폴리이소시아네이트 (a) 및 지환족 폴리이소시아네이트 (b)의 총 이소시아네이트기에 대한, 지환족 폴리이소시아네이트 (b)의 이소시아네이트기의 몰비 ((b)/(a)+(b))가 0.8 내지 0.95, 바람직하게는 0.85 내지 0.95이다.

[0148] 또한, 폴리올 (c) 및 폴리올 (d)의 총 수산기에 대한, 폴리올 (d)의 수산기의 몰비 ((d)/(c)+(d))는 0.5 내지 0.9, 바람직하게는 0.6 내지 0.9, 더욱 바람직하게는 0.7 내지 0.85이다.

[0149] 본 실시 형태의 조성물에 있어서 상기한 몰비를 모두 만족함으로써, 폴리우레탄 성형체의 바이오매스도가 일정 범위(25% 이상 50% 미만)에 있어서, 투명성, 내열성 등의 물성도 우수하고, 또한 다른 광학 물성과의 밸런스

도 우수한 폴리우레탄 성형체를 얻을 수 있다.

[0150] (촉매)

[0151] 본 실시 형태의 광학 재료용 중합성 조성물로부터 폴리우레탄 수지를 얻는 중합 반응의 촉매로서는, 유기 금속 화합물, 아민류나 산 등의 공지된 촉매를 사용할 수 있다.

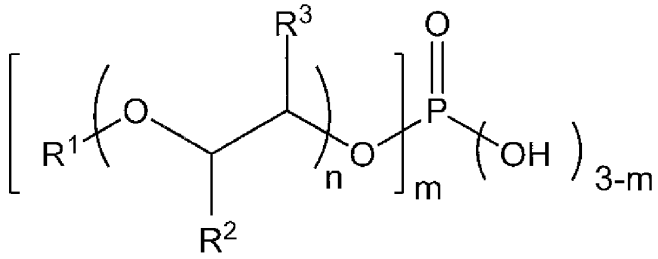
[0152] 유기 금속 화합물로서는, 주석, 티타늄, 수은, 아연, 비스무트, 지르코늄, 망간, 니켈, 코발트, 구리, 납 등을 함유하는 화합물을 들 수 있다. 예를 들어, 아세트산 주석, 옥틸산 주석, 올레산 주석, 라우르산 주석, 디부틸 주석 디아세테이트, 디메틸 주석 디라우레이트, 디부틸 주석 디라우레이트, 디부틸 주석 디메르캅티드, 디부틸 주석 말레에이트, 디부틸 주석 디네오데카노에이트, 디옥틸 주석 디메르캅티드, 디옥틸 주석 디라우레이트, 디메틸 주석 디클로라이드, 디부틸 주석 디클로라이드 등의 유기 주석 화합물, 예를 들어, 옥탄산납, 나프텐산납 등의 유기납 화합물, 예를 들어, 나프텐산 아연 등의 유기아연 화합물, 예를 들어, 나프텐산 망간 등의 유기 망간 화합물, 예를 들어, 나프텐산 니켈 등의 유기 니켈 화합물, 예를 들어, 나프텐산 코발트 등의 유기 코발트 화합물, 예를 들어, 옥텐산 구리 등의 유기 동 화합물, 예를 들어, 옥틸산 비스무트, 네오데칸산 비스무트 등의 유기 비스무트 화합물을 들 수 있다.

[0153] 아민류로서는, 예를 들어, 트리에틸아민, 트리-n-프로필아민, 트리이소프로필아민, 트리-n-부틸아민, 트리이소부틸아민, N,N-디메틸벤질아민, N-메틸모르폴린, N,N-디메틸시클로헥실아민, 디메틸디프로필렌트리아민, 펜타메틸디에틸렌트리아민, 비스(2-디메틸아미노에틸)에테르, N-메틸모르폴린, N,N'-디메틸피페라진, 트리에틸렌디아민, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민, 비시클로옥탄디아민(DABCO) 등의 3급 아민류, 예를 들어, 테트라에틸암모늄 히드록시드 등의 4급 암모늄염류, 예를 들어, 이미다졸, 1,2-디메틸이미다졸, 벤질메틸이미다졸, 2-에틸-4-이미다졸 등의 이미다졸류, 예를 들어, 피라졸, 3,5-디메틸피라졸 등의 피라졸류, 예를 들어, 1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딘올, 1,2,2,6,6-펜타메틸-4-히드록시에틸-4-피페리딘올, 메틸-1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜세바케이트, 메틸-1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜세바케이트와 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)세바케이트와의 혼합물, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)세바케이트, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-1-(옥틸옥시)-4-피페리딜)세바케이트, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜) [[3,5-비스(1,1-디메틸에틸)-4-히드록시페닐]메틸]부틸말로네이트, 테트라키스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)부탄-1,2,3,4-테트라카르복실레이트 등의 힌더드아민류를 들 수 있다.

[0154] 아민류로서는, 이소시아네이트기의 블록제로서도 기능할 수 있는 이미다졸류, 피라졸류, 힌더드아민류 등의 아민류가 바람직하고, 힌더드아민류가 보다 바람직하다.

[0155] 힌더드아민은 광 안정화제로서도 사용되는 것으로, 시판품으로서 Chemtura사 제조의 Lowilite76, Lowilite92, BASF사 제조의 Tinuvin144, Tinuvin292, Tinuvin765, ADEKA사 제조의 아데카스탭 LA-52, LA-72, 죠호쿠카가쿠코교사 제조의 JF-95 등을 들 수 있다.

[0156] 산류로서는 예를 들어, 메탄술폰산, 벤젠술폰산, 톨루엔술폰산 등의 술폰산, 인산 모노에스테르, 인산 디에스테르 등의 산성 인산 에스테르를 들 수 있다. 산성 인산 에스테르의 구체예는 화학식 (2)로 표시된다.



(2)

[0157]

[0158] 식 중, m은 1 또는 2의 정수를 나타내고, n은 0 내지 18의 정수를 나타내고, R^1은 탄소수 1 내지 20의 알킬기를 나타내고, R^2, R^3은 각각 독립적으로 수소 원자 또는, 메틸기, 에틸기를 나타낸다. [ ]m 내의 탄소수는 4 내지 20인 것이 바람직하다.

[0159] 화학식 (2) 중의 R^1로서는, 예를 들어, 메탄, 에탄, 프로판, 부탄, 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 노난, 데칸, 운데칸, 도데칸, 테트라데칸, 헥사데칸 등의 직쇄의 지방족 화합물로부터 유도되는 유기 잔기;

[0160] 2-메틸프로판, 2-메틸부탄, 2-메틸펜탄, 3-메틸펜탄, 3-에틸펜탄, 2-메틸헥산, 3-메틸헥산, 3-에틸헥산, 2-메틸헵탄, 3-메틸헵탄, 4-메틸헵탄, 3-에틸헵탄, 4-에틸헵탄, 4-프로필헵탄, 2-메틸옥탄, 3-메틸옥탄, 4-메틸옥탄, 3-에틸옥탄, 4-에틸옥탄, 4-프로필옥탄 등의 분지쇄의 지방족 화합물로부터 유도되는 유기 잔기;

[0161] 시클로펜탄, 시클로헥산, 1,2-디메틸시클로헥산, 1,3-디메틸시클로헥산, 1,4-디메틸시클로헥산 등의 지환족 화합물로부터 유도되는 유기 잔기;

[0162] 등을 들 수 있지만, 이들 예시 화합물에만 한정되는 것은 아니다.

[0163] 산성 인산 에스테르는 플라스틱 렌즈의 제조에 있어서의 이형제로서도 사용되는 것으로, 시판품으로서, STEPAN사 제조의 ZelecUN, 죠호쿠카가쿠코교사 제조의 JP 시리즈, 도호카가쿠코교사 제조의 포스파놀 시리즈, 다이하치카가쿠코교사 제조의 AP, DP 시리즈 등을 들 수 있다.

[0164] 본 실시 형태의 중합 촉매로서는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 식물 유래 원료로부터 광학 재료용 폴리우레탄 수지를 합성하고, 지구 환경에 조화되는 플라스틱 렌즈를 제공할 목적을 감안하여, 비금속 촉매인 것이 바람직하다. 비금속 촉매로서는 아민류, 산류의 촉매가 사용되지만, 그 중에서도 촉매 자체가 식물 유래인 화합물을 사용하여 얻을 수 있는 아민류, 산류가 특히 바람직하다. 또한, 아민류로서 특정한 환상 아민류를 인산 에스테르류와 병용하면, 우레탄화 반응성을 조절하는 관점에서 바람직한 경우가 있다.

[0165] 아민류로서 특히 바람직한 예로서는 메틸-1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜세바케이트와 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)세바케이트와의 혼합물(BASF사 제조의 Tinuvin292)을 들 수 있다. 또한 그 산류로서 특히 바람직한 예로서는, 산성 인산 에스테르(STEPAN사 제조의 ZelecUN)를 들 수 있다.

[0166] 이들 촉매는 단독 또는 2종류 이상 병용하여 사용할 수 있다.

[0167] 촉매로서의 아민류의 첨가량은 구성 성분 (a) 내지 (d)의 합계 100중량부에 대하여, 0.1중량부 내지 6.0중량부가 바람직하고, 1.0중량부 내지 3.0중량부가 보다 바람직하다. 촉매로서의 산류의 첨가량은 구성 성분 (a) 내지 (d)의 합계 100중량부에 대하여, 0.1중량부 내지 6.0중량부가 바람직하고, 1.0중량부 내지 3.0중량부가 보다 바람직하다.

[0168] (그 밖의 성분)

[0169] 본 실시 형태의 중합성 조성물은, 목적에 따라, 광안정제, 자외선 흡수제, 산화 방지제, 착색 방지제, 염료, 블루잉제, 수지 개질제 등의 첨가제를 포함할 수 있다.

[0170] 광안정제로서는, 힌더드아민계 화합물을 사용할 수 있다.

[0171] 힌더드아민계 화합물은, Chemtura사 제조의 Lowilite76, Lowilite92, BASF사 제조의 Tinuvin123, Tinuvin144, Tinuvin292, Tinuvin765, Tinuvin770DF, ADEKA사 제조의 아데카스탭 LA-52, LA-72, 죠호쿠카가쿠코교사 제조의 JF-90, JF-95 등을 들 수 있다.

[0172] 블루잉제로서는, 가시광 영역 중 주황색부터 노란색 파장 영역에 흡수대를 갖고, 수지를 포함하는 광학 재료의 색상을 조정하는 기능을 갖는 것을 들 수 있다. 블루잉제는, 더욱 구체적으로는, 청색부터 자색을 나타내는 물질을 포함한다.

[0173] 사용되는 자외선 흡수제로서는, 2,2'-디히드록시-4-메톡시벤조페논, 2-히드록시-4-아크릴로일옥시벤조페논, 2-히드록시-4-아크릴로일옥시-5-tert-부틸벤조페논, 2-히드록시-4-아크릴로일옥시-2',4'-디클로로벤조페논 등의 벤조페논계 자외선 흡수제,

[0174] 2-[4-[(2-히드록시-3-도데실옥시프로필)옥시]-2-히드록시페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-[4-(2-히드록시-3-트리데실옥시프로필)옥시]-2-히드록시페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-[4-[(2-히드록시-3-(2'-에틸)헥실)옥시]-2-히드록시페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2,4-비스(2-히드록시-4-부틸옥시페닐)-6-(2,4-비스-부틸옥시페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2-히드록시-4-[1-옥틸옥시카르보닐에톡시]페닐)-4,6-비스(4-페닐페닐)-1,3,5-트리아진 등의 트리아진계 자외선 흡수제,

[0175] 2-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4-메틸페놀, 2-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4-tert-옥틸페놀, 2-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4,6-비스(1-메틸-1-페닐에틸)페놀, 2-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4,6-디-tert-펜틸페놀, 2-(5-클로로-2H-벤조트리아졸-2-일)-4-메틸-6-tert-부틸페놀, 2-(5-클로로-2H-벤조트리아졸-2-일)-2,4-tert-부틸페놀, 2,2'-메틸렌비스[6-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페놀] 등의 벤조트리아졸계 자외선 흡수제 등을 들

수 있지만, 바람직하게는 2-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4-tert-옥틸페놀이나 2-(5-클로로-2H-벤조트리아졸-2-일)-4-메틸-6-tert-부틸페놀의 벤조트리아졸계 자외선 흡수제를 들 수 있다. 이들 자외선 흡수제는 단독일 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0176] 이들 첨가제의 첨가량은 구성 성분 (a) 내지 (d)의 합계 100중량부에 대하여 0.05중량부 내지 2.0중량부가 바람직하고, 0.05중량부 내지 1.5중량부가 보다 바람직하다.

[0177] 본 실시 형태의 광학 재료용 중합성 조성물은, 상술한 성분을 혼합함으로써 얻을 수 있다. 혼합 방법은, 종래 공지된 방법에 의해 행할 수 있다.

[0178] 본 실시 형태의 광학 재료용 중합성 조성물은, 구성 성분 (a) 내지 (b)의 총 이소시아나토기에 대한 구성 성분 (c) 내지 (d)의 총 수산기의 몰비는 0.8 내지 1.2의 범위 내이고, 바람직하게는 0.85 내지 1.15의 범위 내이며, 더욱 바람직하게는 0.9 내지 1.1의 범위 내이다. 상기 범위 내에서, 광학 재료, 특히 안경 렌즈로서 적절하게 사용되는 성형체를 얻을 수 있다.

[0179] [폴리우레탄 성형체]

[0180] 본 실시 형태의 광학 재료용 중합성 조성물을 중합 경화함으로써, 식물 유래 원료로부터 얻어지고, 지구 환경에 조화되는 폴리우레탄 성형체를 얻을 수 있다. 폴리우레탄 성형체의 바이오매스도를 25% 이상 50% 미만으로 할 수 있다.

[0181] 비화석 자원 활용의 관점에서는, 식물 유래 원료를 사용하고, 높은 바이오매스도를 갖는 재료를 사용하는 것이 바람직하다. 그러나, 성형체의 바이오매스도를 향상시켜 가면, 물성 등이 저하되는 경우가 있었다.

[0182] 본 발명자들이 예의 검토한 결과, 본 실시 형태의 조성물에 의해, 바이오매스도가 25% 이상 50% 미만인 폴리우레탄 성형체 및 광학 재료가 얻어지고, 비화석 자원의 활용에 공헌할 수 있음과 함께, 또한 투명성, 내열성이 우수하고, 또한 굴절률, 아베수, 이형성 등의 물성의 밸런스도 우수한 폴리우레탄 성형체 및 광학 재료가 얻어지는 것을 알아내어, 본 발명을 완성시킨 것이다.

[0183] 폴리우레탄 성형체의 Tg는, 60℃ 이상, 바람직하게는 70℃ 이상, 더욱 바람직하게는 80℃ 이상이다.

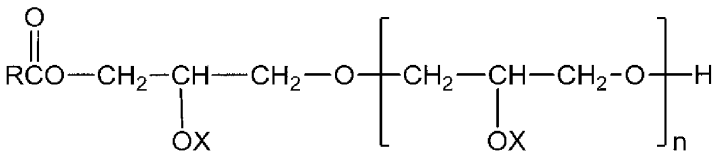
[0184] <제2 실시 형태>

[0185] 본 실시 형태의 광학 재료용 중합성 조성물은,

[0186] 식물 유래 원료로부터 얻어진, 지방족 폴리이소시아네이트의 변성체를 포함하는 폴리이소시아네이트 (a)와,

[0187] 지환족 폴리이소시아네이트 (b)와,

[0188] 화학식 (1)로 표시되는 (폴리)글리세린 지방산 에스테르류 (e)와,

[0189] 

(1)

[0190] (식 중, R은 탄소수 5 내지 19의 알킬기 또는 알케닐기를 나타내고, 알킬기 또는 알케닐기는, 직쇄 또는 분지쇄를 갖고 있어도 됨. X는, 수소 원자 또는 RCO(R은 상기 의미를 나타냄)로 표시되는 기를 나타내고, 복수개의 X는 동일해도 되고 상이해도 됨. n은, 0 내지 3의 정수임.)

[0191] 식물 유래의 화합물인 폴리올 (d)를 포함한다.

[0192] 또한, 폴리이소시아네이트 (a)는 제1 실시 형태와 마찬가지의 것을 사용할 수 있기 때문에, 설명을 생략한다.

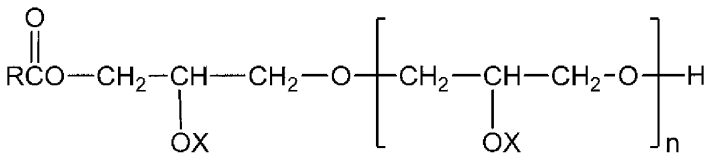
[0193] (지환족 폴리이소시아네이트 (b))

[0194] 본 실시 형태의 광학 재료용 중합성 조성물은, 지환족 폴리이소시아네이트 (b)를 포함한다. 지환족 폴리이소시아네이트 (b)는 제1 실시 형태와 마찬가지의 것을 사용할 수 있다.

[0195] 지환족 폴리이소시아네이트 (b)는 식물 유래 원료로부터 얻어진 것이 바람직하지만, 식물 유래 원료로부터 얻어진 것이 아닌 화합물도 사용할 수 있다. 그 때, 폴리우레탄 성형체의 바이오매스도가 소정의 범위(20% 이상 75% 이하)가 되도록 사용할 수 있다.

[0196] ((폴리)글리세린 지방산 에스테르류 (e))

[0197] 본 실시 형태의 광학 재료용 중합성 조성물은, 화학식 (1)로 표시되는 (폴리)글리세린 지방산 에스테르류 (e)를 포함한다.

[0198] 

(1)

[0199] 식 중, R은 탄소수 5 내지 19의 알킬기 또는 알케닐기를 나타내고, 알킬기 또는 알케닐기는, 직쇄 또는 분지쇄를 갖고 있어도 된다. R은, 탄소수 6 내지 19의 알킬기가 바람직하다.

[0200] X는, 수소 원자 또는 RCO(R은 상기 의미를 나타냄)로 표시되는 기를 나타내고, 복수개의 X는 동일해도 되고 상이해도 된다. X는 수소 원자인 것이 바람직하다. n은, 0 내지 3의 정수이다.

[0201] 화학식 (1)로 표시되는 (폴리)글리세린 지방산 에스테르류 (e)는, 글리세린, 또는 폴리글리세린과 탄소수 6 내지 20의 지방산을 에스테르화함으로써 얻어진다.

[0202] (폴리)글리세린 지방산 에스테르류 (e)의 구체예로서는, 디글리세린카프릴레이트, 테트라글리세린모노라우레이트, 테트라글리세린리시놀레에이트, 이소스테아르산 디글리세릴, 디글리세린라우레이트, 스테아르산 글리세릴 등이 예시된다.

[0203] (폴리)글리세린 지방산 에스테르류 (e)의 첨가량은 구성 성분 (a), (b), (d) 및 (e)의 합계 100중량부에 대하여, 3.0중량부 내지 20.0중량부가 바람직하고, 5.0중량부 내지 15.0중량부가 보다 바람직하다.

[0204] (폴리올 (d))

[0205] 본 실시 형태의 광학 재료용 중합성 조성물은, 식물 유래의 화합물인 폴리올 (d)를 포함한다.

[0206] 폴리올 (d)는, 2가 알코올, 3가 알코올 및 수산기를 4개 이상 갖는 알코올로부터 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있다.

[0207] 폴리올 (d)로서, 바람직하게는 글리세린, 소르비톨, 이소솔비드, 수크로스, α-메틸글리코시드, 만니톨, 1,4-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,3-프로판디올로부터 선택되는 적어도 1종이다.

[0208] 여기에서 사용되는 식물 유래의 화합물인 폴리올 (d)는, 수산기값이 700 내지 2000mgKOH/g인 것이 바람직하고, 이들 화합물의 수산기값은 이하와 같다.

[0209] 또한, 본 명세서에 있어서, 예를 들어, 「300 내지 650mgKOH/g」이라는 표기는, 「300mgKOH/g 이상, 650mgKOH/g 이하」를 의미하고, 다른 수치 범위에서도 마찬가지이다.

[0210] 글리세린: 1827mgKOH/g

[0211] 소르비톨: 1848mgKOH/g

[0212] 이소솔비드: 768mgKOH/g

[0213] 수크로스: 1311mgKOH/g

[0214] 1,3-부탄디올: 1245mgKOH/g

[0215] 1,4-부탄디올: 1245mgKOH/g

[0216] 1,3-프로판디올: 1475mgKOH/g

[0217] α-메틸글리코시드: 1155mgKOH/g

[0218] 만니톨: 1848mgKOH/g

[0219] (폴리)글리세린 지방산 에스테르류 (e) 및 폴리올 (d)의 총 수산기에 대한, 폴리올 (d)의 수산기의 몰비((d)/(e)+(d))는, 0.5 내지 0.9, 바람직하게는 0.6 내지 0.9, 더욱 바람직하게는 0.6 내지 0.81이다.

[0220] 본 실시 형태의 조성물에 있어서 상기한 몰비를 만족함으로써, 폴리우레탄 성형체의 바이오매스도가 일정 범위

(20% 이상 75% 이하)에 있어서, 이형성, 투명성, 내열성 등의 물성도 우수하고, 또한 다른 광학 물성과의 밸런스도 우수한 폴리우레탄 성형체를 얻을 수 있다.

[0221] (폴리)글리세린 지방산 에스테르류 (e) 및 폴리올 (d)의 총 수산기에 대한, 폴리올 (d)의 수산기의 몰비 ((d)/(e)+(d))를 만족하고, 또한 폴리이소시아네이트 (a) 및 지환족 폴리이소시아네이트 (b)의 총 이소시아네이트기에 대한, 지환족 폴리이소시아네이트 (b)의 이소시아네이트기의 몰비 ((b)/(a)+(b))는 0.2 내지 0.85, 바람직하게는 0.2 내지 0.65, 더욱 바람직하게는 0.35 내지 0.65이다.

[0222] 이 범위를 모두 만족함으로써, 일정 범위(20% 이상 75% 이하)의 바이오매스도를 갖는 폴리우레탄 성형체를 제공할 수 있다. 본 실시 형태의 조성물로부터 얻어지는 폴리우레탄 성형체에 의하면, 이형성, 투명성, 내열성 등의 물성도 우수하고, 또한 다른 광학 물성과의 밸런스도 우수한 광학 재료를 얻을 수 있다.

[0223] (폴리올 (c))

[0224] 본 실시 형태의 광학 재료용 중합성 조성물은, 폴리올 (c)를 더 포함할 수도 있다. 폴리올 (c)는, 식물 유래 원료로부터 얻어진다. 폴리올 (c)는, 제1 실시 형태와 마찬가지의 것을 사용할 수 있다.

[0225] (촉매)

[0226] 본 실시 형태의 광학 재료용 중합성 조성물로부터 폴리우레탄 성형체를 얻는 중합 반응의 촉매로서는, 유기 금속 화합물, 아민류나 산 등의 공지된 촉매를 사용할 수 있다. 이들 촉매는, 제1 실시 형태와 마찬가지의 것을 사용할 수 있기 때문에, 설명을 생략한다.

[0227] 촉매로서의 아민류의 첨가량은 구성 성분 (a), (b), (d) 및 (e)의 합계 100중량부에 대하여, 0.1중량부 내지 6.0중량부가 바람직하고, 1.0중량부 내지 3.0중량부가 보다 바람직하다. 촉매로서의 산류의 첨가량은 구성 성분 (a), (b), (d) 및 (e)의 합계 100중량부에 대하여, 0.1중량부 내지 7.0중량부가 바람직하고, 1.0중량부 내지 4.0중량부가 보다 바람직하다.

[0228] (그 밖의 성분)

[0229] 본 실시 형태의 중합성 조성물은, 목적에 따라, 광안정제, 자외선 흡수제, 산화 방지제, 착색 방지제, 염료, 블루잉제, 수지 개질제 등의 첨가제를 포함할 수 있다. 이들 첨가제는, 제1 실시 형태와 마찬가지의 것을 사용할 수 있기 때문에, 설명을 생략한다.

[0230] 이들 첨가제의 첨가량은 구성 성분 (a) 내지 (e)의 합계 100중량부에 대하여, 0.05중량부 내지 2.0중량부가 바람직하고, 0.05중량부 내지 1.5중량부가 보다 바람직하다.

[0231] 본 실시 형태의 광학 재료용 중합성 조성물은, 상술한 성분을 혼합함으로써 얻을 수 있다. 혼합 방법은, 종래 공지된 방법에 의해 행할 수 있다.

[0232] 본 실시 형태의 광학 재료용 중합성 조성물은, 구성 성분 (a) 내지 (b)의 총 이소시아나토기에 대한 구성 성분 (c) 내지 (e)의 총 수산기의 몰비는 0.8 내지 1.2의 범위 내이고, 바람직하게는 0.85 내지 1.15의 범위 내이며, 더욱 바람직하게는 0.9 내지 1.1의 범위 내이다. 상기 범위 내에서, 광학 재료, 특히 안경 렌즈로서 적절하게 사용되는 성형체를 얻을 수 있다.

[0233] [폴리우레탄 성형체]

[0234] 본 실시 형태의 광학 재료용 중합성 조성물을 중합 경화함으로써, 식물 유래 원료로부터 얻어지고, 지구 환경에 조화되는 폴리우레탄 성형체를 얻을 수 있다. 폴리우레탄 성형체의 바이오매스도를 20% 이상 75% 이하로 할 수 있다.

[0235] 비화석 자원 활용의 관점에서는, 식물 유래 원료를 사용하고, 높은 바이오매스도를 갖는 재료를 사용하는 것이 바람직하다. 그러나, 성형체의 바이오매스도를 향상시켜 가면, 물성 등이 저하되는 경우가 있었다.

[0236] 본 발명자들이 예의 검토한 결과, 본 실시 형태의 조성물에 의해, 바이오매스도가 20% 이상 75% 이하인 폴리우레탄 성형체 및 광학 재료가 얻어지고, 비화석 자원의 활용에 공헌할 수 있음과 함께, 또한 이형성, 투명성, 내열성이 우수하며, 또한 굴절률, 아베수, 이형성 등의 물성의 밸런스도 우수한 폴리우레탄 성형체 및 광학 재료가 얻어지는 것을 알아내어, 본 발명을 완성시킨 것이다.

[0237] 폴리우레탄 성형체의 Tg는, 60℃ 이상, 바람직하게는 70℃ 이상, 더욱 바람직하게는 80℃ 이상이다.

[0238] [용도]

[0239] 제1 실시 형태 및 제2 실시 형태(이하, 본 실시 형태)의 광학 재료용 폴리우레탄 성형체를 포함하는 광학 재료는, 주형 중합 시의 몰드를 바꿈으로써 다양한 형상으로서 얻을 수 있다. 구체적으로는, 플라스틱 렌즈, 카메라 렌즈, 발광 다이오드(LED), 프리즘, 광 파이버, 정보 기록 기판, 필터, 발광 다이오드, 자동차용 광학 렌즈, 로봇용 광학 렌즈 등의 각종 용도로 사용하는 것이 가능하다. 특히, 플라스틱 렌즈, 카메라 렌즈, 발광 다이오드 등의 광학 재료, 광학 소자로서 적합하다.

[0240] 플라스틱 렌즈로서는, 폴리우레탄 성형체를 포함하는 플라스틱 안경 렌즈, 편광 필름의 적어도 한쪽 면에, 폴리우레탄 수지를 포함하는 층이 적층되어 있는 플라스틱 편광 렌즈를 들 수 있다.

[0241] [플라스틱 안경 렌즈의 제조 방법]

[0242] 본 실시 형태의 플라스틱 안경 렌즈의 제조 방법은, 이하의 공정을 구비한다.

[0243] 공정 (1): 렌즈 주형용 주형 내에, 본 실시 형태의 광학 재료용 중합성 조성물을 주입한다.

[0244] 공정 (2): 렌즈 주형용 주형 내의 광학 재료용 중합성 조성물을 중합 경화한다.

[0245] 이하, 각 공정에 따라서 순서대로 설명한다.

[0246] 공정 (1)

[0247] 본 공정에 있어서는, 가스킷 또는 테이프 등으로 보유 지지된 성형 몰드(렌즈 주형용 주형) 내에, 본 실시 형태의 중합성 조성물을 주입한다. 이때, 얻어지는 성형체에 요구되는 물성에 따라서는, 필요에 따라, 감압 하에서의 탈포 처리나 가압, 감압 등의 여과 처리 등을 행하는 것이 바람직하다.

[0248] 공정 (2)

[0249] 본 공정에 있어서는, 소정의 온도에서 성형 몰드 내에 주형된 중합성 조성물의 중합을 개시하고, 해당 조성물을 중합한다. 중합 조건에 대해서는, 사용하는 폴리이소시아네이트나 알코올의 종류, 몰드의 형상 등에 따라 크게 조건이 상이하기 때문에 한정되는 것은 아니지만, 약 0 내지 140℃의 온도에서 1 내지 48시간에 걸쳐 행해진다.

[0250] 얻어진 플라스틱 안경 렌즈는 필요에 따라, 편면 또는 양면에 코팅층을 입혀서 사용해도 된다. 코팅층으로서는, 프라이머층, 하드 코팅층, 반사 방지층, 김서림 방지 코팅층, 오염 방지층, 발수층 등을 들 수 있다. 이들 코팅층은 각각 단독으로 사용해도 되고, 복수의 코팅층을 다층화하여 사용해도 된다. 양면에 코팅층을 입히는 경우, 각각의 면에 마찬가지의 코팅층을 입혀도 되고, 상이한 코팅층을 입혀도 된다.

[0251] 이들 코팅층은 각각, 자외선으로부터 렌즈나 눈을 보호할 목적으로 자외선 흡수제, 적외선으로부터 눈을 보호할 목적으로 적외선 흡수제, 렌즈의 내후성을 향상시킬 목적으로 광안정제나 산화 방지제, 렌즈의 패션성을 높일 목적으로 염료나 안료, 또한 포토크로믹 염료나 포토크로믹 안료, 대전 방지제, 기타, 렌즈의 성능을 높이기 위한 공지된 첨가제를 병용해도 된다. 도포에 의한 코팅을 행하는 층에 대해서는 도포성의 개선을 목적으로 한 각종 레벨링제를 사용해도 된다.

[0252] 프라이머층은 통상, 후술하는 하드 코팅층과 광학 렌즈와의 사이에 형성된다. 프라이머층은, 그 위에 형성하는 하드 코팅층과 렌즈와의 밀착성을 향상시킬 것을 목적으로 하는 코팅층이고, 경우에 따라 내충격성을 향상시키는 것도 가능하다. 프라이머층에는 얻어진 광학 렌즈에 대한 밀착성이 높은 것이라면 어떠한 소재라도 사용할 수 있지만, 통상, 우레탄계 수지, 에폭시계 수지, 폴리에스테르계 수지, 멜라닌계 수지, 폴리비닐아세탈을 주성분으로 하는 프라이머 조성물 등이 사용된다. 프라이머 조성물은 조성물의 점도를 조정할 목적으로 렌즈에 영향을 미치지 않는 적당한 용제를 사용해도 된다. 물론, 무용제로 사용해도 된다.

[0253] 프라이머 조성물은 도포법, 건식법 중 어느 방법에 의해서도 형성시킬 수 있다. 도포법을 사용하는 경우, 렌즈에 스핀 코팅, 딥 코팅 등 공지된 도포 방법으로 도포한 후, 고화시킴으로써 프라이머층이 형성된다. 건식법으로 행하는 경우에는, CVD법이나 진공 증착법 등의 공지된 건식법으로 형성된다. 프라이머층을 형성할 때, 밀착성의 향상을 목적으로 하여, 필요에 따라 렌즈의 표면은, 알칼리 처리, 플라즈마 처리, 자외선 처리 등의 전처리를 행해 두어도 된다.

[0254] 하드 코팅층은, 렌즈 표면에 내찰상성, 내마모성, 내습성, 내온수성, 내열성, 내후성 등 기능을 부여하는 것을 목적으로 한 코팅층이다.

[0255] 하드 코팅층은, 일반적으로는 경화성을 갖는 유기 규소 화합물과 Si, Al, Sn, Sb, Ta, Ce, La, Fe, Zn, W, Zr, In 및 Ti의 원소 군에서 선택되는 원소의 산화물 미립자의 1종 이상 및/또는 이들 원소 군에서 선택되는 2종 이상의 원소의 복합 산화물로 구성되는 미립자의 1종 이상을 포함하는 하드 코팅 조성물이 사용된다.

[0256] 하드 코팅 조성물에는 상기 성분 이외에 아민류, 아미노산류, 금속 아세틸아세토네이트 착체, 유기산 금속염, 과염소산류, 과염소산류의 염, 산류, 금속 염화물 및 다관능성 에폭시 화합물 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것이 바람직하다. 하드 코팅 조성물에는 렌즈에 영향을 미치지 않는 적당한 용제를 사용해도 된다. 물론, 무용제로 사용해도 된다.

[0257] 하드 코팅층은, 통상, 하드 코팅 조성물을 스핀 코팅, 딥 코팅 등 공지된 도포 방법으로 도포한 후, 경화하여 형성된다. 경화 방법으로서는, 열경화, 자외선이나 가시광선 등의 에너지선 조사에 의한 경화 방법 등을 들 수 있다. 간섭 줄무늬의 발생을 억제하기 위해서, 하드 코팅층의 굴절률은, 렌즈와의 굴절률의 차가 ±0.1의 범위에 있는 것이 바람직하다.

[0258] 반사 방지층은, 통상, 필요에 따라 상기 하드 코팅층 위에 형성된다. 반사 방지층에는 무기계 및 유기계가 있고, 무기계의 경우, SiO_2, TiO_2 등의 무기 산화물을 사용하고, 진공 증착법, 스퍼터링법, 이온 플레이팅법, 이온 빔 어시스트법, CVD법 등의 건식법에 의해 형성된다. 유기계의 경우, 유기 규소 화합물과, 내부 공동을 갖는 실리카계 미립자를 포함하는 조성물을 사용하고, 습식에 의해 형성된다.

[0259] 반사 방지층은 단층 및 다층이 있고, 단층으로 사용하는 경우에는 하드 코팅층의 굴절률보다도 굴절률이 적어도 0.1 이상 낮아지는 것이 바람직하다. 효과적으로 반사 방지 기능을 발현하기 위해서는 다층막 반사 방지막으로 하는 것이 바람직하고, 그 경우, 저굴절률막과 고굴절률막을 교대로 적층한다. 이 경우에도 저굴절률막과 고굴절률막과의 굴절률 차는 0.1 이상인 것이 바람직하다. 고굴절률막으로서는 ZnO, TiO_2, CeO_2, Sb_2O_5, SnO_2, ZrO_2, Ta_2O_5 등의 막이 있고, 저굴절률막으로서는 SiO_2막 등을 들 수 있다.

[0260] 반사 방지층 위에는, 필요에 따라 김서림 방지 코팅층, 오염 방지층, 발수층을 형성시켜도 된다. 김서림 방지 코팅층, 오염 방지층, 발수층을 형성하는 방법으로서는, 반사 방지 기능에 악영향을 초래하는 것이 아니면, 그 처리 방법, 처리 재료 등에 대해서는 특별히 한정되지 않고, 공지된 김서림 방지 코팅 처리 방법, 오염 방지 처리 방법, 발수 처리 방법, 재료를 사용할 수 있다. 예를 들어, 김서림 방지 코팅, 오염 방지 처리 방법으로는, 표면을 계면 활성제로 덮는 방법, 표면에 친수성의 막을 부가하여 흡수성으로 하는 방법, 표면을 미세한 요철로 덮어 흡수성을 높이는 방법, 광촉매 활성을 이용하여 흡수성으로 하는 방법, 초 발수성 처리를 실시하여 물방울의 부착을 방지하는 방법 등을 들 수 있다. 또한, 발수 처리 방법으로는, 불소 함유 실란 화합물 등을 증착이나 스퍼터에 의해 발수 처리층을 형성하는 방법이나, 불소 함유 실란 화합물을 용매에 용해한 후, 코팅하여 발수 처리층을 형성하는 방법 등을 들 수 있다.

[0261] 본 실시 형태의 플라스틱 안경 렌즈는 패션성이나 포토크로믹성의 부여 등을 목적으로 하여, 목적에 따른 색소를 사용하여, 염색해서 사용해도 된다. 렌즈의 염색은 공지된 염색 방법으로 실시 가능하지만, 통상 이하에 나타내는 방법으로 실시된다.

[0262] 일반적으로는, 사용하는 색소를 용해 또는 균일하게 분산시킨 염색액 내에 소정의 광학면으로 마무리된 렌즈 원단을 침지(염색 공정)한 후, 필요에 따라 렌즈를 가열하여 색소를 고정화(염색 후 어닐 공정)하는 방법이다. 염색 공정에 사용되는 색소는 공지된 색소라면 특별히 한정되지 않지만, 통상적으로는 유용 염료 또는 분산 염료가 사용된다. 염색 공정에서 사용되는 용제는 사용하는 색소가 용해 가능하거나 또는 균일하게 분산 가능한 것이라면 특별히 한정되지 않는다. 이 염색 공정에서는, 필요에 따라 염색액에 색소를 분산시키기 위한 계면 활성제나, 염착을 촉진하는 캐리어를 첨가해도 된다. 염색 공정은, 색소 및 필요에 따라서 첨가되는 계면 활성제를 물 또는 물과 유기 용매와의 혼합물 중에 분산시켜서 염색욕을 조제하고, 이 염색욕 중에 광학 렌즈를 침지하여, 소정 온도에서 소정 시간 염색을 행한다. 염색 온도 및 시간은, 원하는 착색 농도에 따라 변동되는데, 통상, 120℃ 이하에서 수분 내지 수십시간 정도면 되고, 염색욕의 염료 농도는 0.01 내지 10중량%로 실시된다. 또한, 염색이 곤란한 경우에는 가압 하에서 행해도 된다. 필요에 따라 실시되는 염색 후 어닐 공정은, 염색된 렌즈 원단에 가열 처리를 행하는 공정이다. 가열 처리는, 염색 공정에서 염색된 렌즈 원단의 표면에 남는 물을 용제 등으로 제거하거나, 용매를 풍건하거나 한 후에, 예를 들어 대기 분위기의 적외선 가열로, 또는 저항 가열로 등의 로 중에 소정 시간 체류시킨다. 염색 후 어닐 공정은, 염색된 렌즈 원단의 색 빠짐을 방지함(색 빠짐 방지 처리)과 함께, 염색 시에 렌즈 원단의 내부에 침투한 수분의 제거가 행해진다.

[0263] [플라스틱 편광 렌즈의 제조 방법]

[0264] 본 실시 형태의 플라스틱 편광 렌즈의 제조 방법은, 이하의 공정을 구비한다.

[0265] 공정 (a): 렌즈 주형용 주형 내에, 편광 필름의 적어도 한쪽 면이 몰드로부터 이격된 상태에서, 상기 편광 필름을 고정한다.

[0266] 공정 (b): 상기 편광 필름과 상기 몰드 사이의 공극에, 본 실시 형태의 광학 재료용 중합성 조성물을 주입한다.

[0267] 공정 (c): 상기 광학 재료용 중합성 조성물을 중합 경화하고, 상기 편광 필름의 적어도 한쪽 면에 폴리우레탄 수지를 포함하는 층을 적층한다.

[0268] 이하, 각 공정에 따라서 순서대로 설명한다.

[0269] 공정 (a)

[0270] 렌즈 주형용 주형의 공간 내에, 열가소성 폴리에스테르 등을 포함하는 편광 필름을, 필름면 중 적어도 한쪽이 대향하는 몰드 내면과 병행이 되도록 설치한다. 편광 필름과 몰드의 사이에는, 공극부가 형성된다. 편광 필름은 미리 부형되어 있어도 된다.

[0271] 공정 (b)

[0272] 이어서, 렌즈 주형용 주형의 공간 내에서, 몰드와 편광 필름 사이의 공극부에, 소정의 주입 수단에 의해 본 실시 형태의 광학 재료용 중합성 조성물을 주입한다.

[0273] 공정 (c)

[0274] 이어서, 광학 재료용 중합성 조성물이 주입된 편광 필름이 고정된 렌즈 주형용 주형을 오븐 내 또는 수중 등의 가열 가능 장치 내에서 소정의 온도 프로그램으로 수시간 내지 수십시간에 걸쳐 가열하여 경화 성형한다.

[0275] 중합 경화의 온도는, 중합성 조성물의 조성, 촉매의 종류, 몰드의 형상 등에 따라 조건이 상이하기 때문에 한정할 수 없지만, 0 내지 140℃의 온도에서 1 내지 48시간에 걸쳐 행해진다.

[0276] 경화 성형 종료 후, 렌즈 주형용 주형으로부터 취출함으로써 편광 필름의 적어도 한쪽 면에 폴리우레탄 수지를 포함하는 층이 적층된, 본 실시 형태의 플라스틱 편광 렌즈를 얻을 수 있다.

[0277] 본 실시 형태의 플라스틱 편광 렌즈는, 중합에 의한 변형을 완화할 것을 목적으로 하여, 이형된 렌즈를 가열해 어닐 처리를 실시하는 것이 바람직하다.

[0278] 본 실시 형태의 플라스틱 편광 렌즈는, 필요에 따라, 편면 또는 양면에 코팅층을 입혀서 사용된다. 코팅층으로서는, 플라스틱 안경 렌즈와 마찬가지인, 프라이머층, 하드 코팅층, 반사 방지층, 김서림 방지 코팅층, 오염 방지층, 발수층 등을 들 수 있다.

[0279] 이상, 본 발명의 실시 형태에 대하여 설명했지만, 이것들은 본 발명의 예시이며, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 상기 이외의 다양한 구성을 채용할 수 있다.

[0280] [실시예]

[0281] 이하에, 실시예 A, B에 의해 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다. 이하 설명 중, 특별히 언급이 없는 한 「부」, %는 중량 기준이다.

[0282] <실시예 A>

[0283] (폴리이소시아네이트 중의 미반응 1,5-펜타메틸렌디이소시아네이트 농도(단위: 중량%)의 측정 방법)

[0284] 이하의 장치를 사용하여, 후술하는 제조예 A2에서 얻어진 1,5-펜타메틸렌디이소시아네이트를 표품으로서 제작한 검량선으로부터 폴리이소시아네이트 중의 미반응 1,5-펜타메틸렌디이소시아네이트의 농도를 구하였다.

[0285] 장치: Prominence(시마즈세이사쿠쇼사 제조)

[0286] 칼럼: SHISEIDO SILICA SG-120

[0287] 칼럼 온도: 40℃

[0288] 용리액: n-헥산/메탄올/1,2-디클로로에탄=90/5/5(체적비)

[0289] 유량: 0.2ml/min

[0290] 검출기: UV 225nm

[0291] R.Time: 16.9min

[0292] 측정 용액 조정: 50ml의 메스 플라스크에 시료 0.1g 및 시료의 약 20배몰의 디벤질아민을 첨가하고, 1,2-디클로로에탄으로 메스 업(메스 플라스크의 선까지 희석)하여 측정 용액으로 하였다.

[0293] 측정: 측정 용액 1μL를 주입하여 측정을 행하였다.

[0294] (폴리이소시아네이트의 이소시아네이트기 농도(단위: 중량%)의 측정 방법)

[0295] 전위차 적정 장치를 사용하여, JIS K-1556에 준거한 n-디부틸아민법에 의해 측정해서 구하였다.

[0296] (폴리이소시아네이트 중의 이소시아누레이트 1핵체 농도(단위: 중량%)의 측정 방법)

[0297] 이하의 장치를 사용하여, 겔 투과 크로마토그래피에 의해 구해진 크로마토그램으로부터, 전체 피크 면적에 대한 1,5-펜타메틸렌이소시아네이트의 3배의 분자량에 상당하는 피크의 면적 비율을 폴리이소시아네이트 중의 이소시아누레이트 1핵체 농도(중량%)로 하였다.

[0298] 장치: HLC-8020(도소사 제조)

[0299] 칼럼: G1000HXL, G2000HXL, G3000HXL(도소사 제조)의 직렬 연결

[0300] 칼럼 온도: 40℃

[0301] 용리액: 테트라히드로푸란

[0302] 유량: 0.8ml/min

[0303] 검출기: 시차 굴절계

[0304] R.Time: 이소시아누레이트 1핵체 27.2min

[0305] 표준 물질: 폴리에틸렌옥시드(도소사 제조 TSK 표준 폴리에틸렌옥시드)

[0306] 측정: 시료 30㎎을 테트라히드로푸란 10㎖에 용해하고, 얻어진 용액 100μL를 주입하여 측정을 행하였다.

[0307] (폴리이소시아네이트의 평균 관능기 수의 산출 방법)

[0308] 폴리이소시아네이트의 평균 관능기 수는, 폴리이소시아네이트 중의 이소시아누레이트 1핵체 농도와 마찬가지의 측정으로 얻어진 수 평균 분자량 및 폴리이소시아네이트의 이소시아네이트기 농도를 사용하여, 이하의 식으로부터 산출하였다.

[0309] (폴리이소시아네이트의 평균 관능기 수)=(폴리이소시아네이트의 수 평균 분자량)×(폴리이소시아네이트의 이소시아네이트기 농도)/4202

[0310] (폴리올의 수산기값의 측정 방법)

[0311] 수산기값(mgKOH/g): JIS K1557-1(B법)의 규격에 준거해 측정하였다.

[0312] (폴리올의 평균 관능기 수의 산출 방법)

[0313] 폴리올의 평균 관능기 수는, 이하의 식으로부터 산출하였다.

[0314] $\Sigma(Mn/MWn \times fn)/\Sigma(Mn/MWn)$

[0315] Mn: 다관능 알코올의 중량부

[0316] MWn: 다관능 알코올의 분자량

[0317] fn: 다관능 알코올 1분자 중의 히드록실기 수

[0318] (폴리이소시아네이트 (a) 및 폴리올 (c)의 바이오매스도(단위: %)의 산출 방법)

[0319] 합성예 A1 내지 A11에 기재한 폴리이소시아네이트 및 폴리올의 바이오매스도는 이하의 식으로부터 산출하였다.

[0320] 식물 유래 탄소수/(식물 유래 탄소수+석유 유래 탄소수)×100

[0321] (폴리우레탄 성형체의 바이오매스도(단위: %)의 산출 방법)

[0322] 실시예 A1 내지 A8, 비교예 A1 내지 A4에 기재한 폴리우레탄 성형체의 바이오매스도는 이하의 식에 의해 산출하였다.

[0323] {[(a)의 중량부×(a)의 바이오매스도/100]+[(c)의 중량부×(c)의 바이오매스도/100]+[(d)의 중량부×(d)의 바이오매스도/100]}/[(a)+(b)+(c)+(d)의 총중량(중량부)]

[0324] 상기 식에 있어서의 (a) 내지 (d);는 이하와 같다.

[0325] (a): 폴리이소시아네이트 (a)

[0326] (b): 지환족 폴리이소시아네이트 (b)

[0327] (c): 폴리올 (c)

[0328] (d): 폴리올 (d)

[0329] 폴리이소시아네이트 (a), 폴리올 (c)의 바이오매스도에 대해서는, 상기 산출 방법으로 계산한 값을 사용하여, 폴리우레탄 성형체의 바이오매스도를 구하였다. 폴리올 (d)에 대해서는, 바이오매스도 100%로 하여, 폴리우레탄 성형체의 바이오매스도를 구하였다.

[0330] (렌즈의 성능 시험법)

[0331] 중합에 의해 얻어진 렌즈는 성능 시험을 행하여 평가했다. 성능 시험은, 굴절률·아베수, 내열성, 비중으로 하고, 이하의 시험법에 의해 평가하였다.

[0332] ·굴절률(ne) 아베수(νe): 시마즈세이사쿠쇼 제조 폴프리히 굴절계 KPR-30을 사용하여, 20℃에서 측정하였다.

[0333] ·내열성: 시마즈세이사쿠쇼 제조 TMA-60을 사용하고, TMA 펜네트레이션법(50g 하중, 핀끝 0.5mmφ)에서의 유리전이 온도(Tg)를 내열성으로 하였다.

[0334] ·비중: 20℃에서 아르키메데스법에 의해 측정하였다.

[0335] [참고 조제예 A]

[0336] (식물 유래 원료를 사용한 1,5-펜타메틸렌디이소시아네이트의 합성)

[0337] 조제예 A1(균체 파쇄액의 조제)

[0338] (리신 탈탄산 효소 유전자(cadA)의 클로닝)

[0339] Escherichia coli W3110주(ATCC27325)로부터 통상법에 따라 조제한 게놈 DNA를 PCR의 주형에 사용하였다.

[0340] PCR용 프라이머에는, 리신 탈탄산 효소 유전자(cadA)(GenBank Accession No. AP009048)의 염기 배열에 기초하여 설계한 서열 번호 1 및 2로 나타낸 염기 배열을 갖는 올리고뉴클레오티드(인비트로젠사에 위탁하여 합성함)를 사용하였다. 이들 프라이머는, 5' 말단 부근에 각각 KpnI 및 XbaI의 제한 효소 인식 배열을 갖는다.

[0341] 상기 게놈 DNA 1ng/μL 및 각 프라이머 0.5pmol/μL를 포함하는 25μL의 PCR 반응액을 사용하여, 변성: 94℃, 30초간, 어닐링: 55℃, 30초간, 신장 반응: 68℃, 2분간으로 이루어지는 반응 사이클을 30사이클의 조건에서, PCR을 행하였다.

[0342] PCR 반응 산물 및 플라스미드 pUC18(다카라슈조사 제조)을 KpnI 및 XbaI로 소화하고, 라이게이션·하이(도요보사 제조)를 사용하여 연결한 후, 얻어진 재조합 플라스미드를 사용하여, Escherichia coli DH5α(도요보사 제조)를 형질 전환하였다. 형질 전환체를, 암피실린(Am) 100μg/mL 및 X-Gal(5-브로모-4-클로로-3-인돌릴-β-D-갈락토시드)을 포함하는 LB 한천 배지에서 배양하고, Am 내성이고 또한 백색 콜로니가 된 형질 전환체를 얻었다. 이와 같이 하여 얻어진 형질 전환체로부터 플라스미드를 추출하였다.

[0343] 통상의 염기 배열 결정법에 따라, 플라스미드에 도입된 DNA 단편의 염기 배열이 서열 번호 3으로 나타낸 염기 배열임을 확인하였다.

[0344] 얻어진 리신 탈탄산 효소를 코드하는 DNA를 갖는 플라스미드를 pCADA라고 명명하였다. pCADA를 사용하여 형질 전환한 대장균을 배양함으로써, 서열 번호 4로 기재된 아미노산 서열을 갖는 리신 탈탄산 효소를 생산할 수 있

었다.

[0345] (형질 전환체의 제작)

[0346] pCADA를 사용하여 Escherichia coli W3110주를 통상의 방법으로 형질 전환하고, 얻어진 형질 전환체를 W/pCADA라고 명명하였다.

[0347] 이 형질 전환체를 배플이 구비된 삼각 플라스크 내의 Am 100㎍/mL를 포함하는 LB 배지 500㎖에 접종하고, 30℃에서 OD(660㎚)가 0.5가 될 때까지 진탕 배양한 후, IPTG(이소프로필-β-티오갈락토피라노시드)가 0.1mmol/L가 되도록 첨가하고, 14시간 더 진탕 배양하였다. 배양액을 8000rpm으로 20분간 원심 분리하여, 균체를 얻었다. 이 균체를 20mmol/L 인산나트륨 완충액(pH6.0)에 현탁한 후, 초음파 파쇄를 행하여, 균체 파쇄액을 조제하였다.

[0348] 조제예 A2(1,5-펜타메틸렌디아민 수용액의 제조)

[0349] 플라스크에, L-리신 일염산염(와코쥰야쿠 제조)을 최종 농도가 45중량%가 되도록, 및, 피리독살 인산(와코쥰야쿠 제조)을 최종 농도가 0.15mmol/L가 되도록 조제한 기질 용액 120중량부를 첨가하였다. 이어서, 상기 W/pCADA 균체 파쇄액(투입 건조 균체 환산 중량 0.3g)을 첨가해 반응을 개시하였다. 반응 조건은 37℃, 200rpm으로 하였다. 반응액의 pH는 6mol/L의 염산으로 pH6으로 조정하였다. 24시간 후의 1,5-펜타메틸렌디아민의 반응 수율은 99%에 도달하였다. 상기 반응 24시간 후의 반응액을, 6mol/L의 염산으로 pH2로 조정하고, 0.6중량부의 활성탄(미쿠라카세이사 제조 분말 활성탄 PM-SX)을 첨가하여, 25℃에서 1시간 교반을 행한 후, 여과지(ADVANTEC사 제조 5C)로 여과를 행하였다. 이어서, 이 여과액을 수산화나트륨으로 pH12로 조정하여, 1,5-펜타메틸렌디아민 수용액(17.0중량% 수용액)을 얻었다.

[0350] 제조예 A1(1,5-펜타메틸렌디아민의 조제)

[0351] 23℃에서, 분액 깔때기에 1,5-펜타메틸렌디아민 수용액 100중량부와 n-부탄올 100중량부를 투입하여, 10분간 혼합하고, 그 후 30분간 정치하였다. 수층인 하층을 뽑아 내고, 이어서 유기층(1,5-펜타메틸렌디아민을 포함하는 n-부탄올)인 상층을 뽑아 냈다. 추출율을 측정한 결과, 91.6%였다. 이어서, 온도계, 증류탑, 냉각관 및 질소 도입관을 구비한 4구 플라스크에 유기층의 추출액 80중량부를 투입하고, 오일 배스 온도를 120℃로 하여, 10㎪의 감압 하에서 n-부탄올을 증류 제거시켰다. 이어서, 오일 배스 온도를 140℃로 하고, 10㎪의 감압 하에서 1,5-펜타메틸렌디아민을 증류 제거시켜, 순도 99.9중량%의 1,5-펜타메틸렌디아민을 얻었다.

[0352] 제조예 A2(1,5-펜타메틸렌디이소시아네이트의 제조)

[0353] 전자기 유도 교반기, 자동 압력 조정 밸브, 온도계, 질소 도입 라인, 포스겐 도입 라인, 응축기, 원료 피드 펌프를 구비한 재킷이 장착된 가압 반응기에, o-디클로로벤젠 2000중량부를 투입하였다. 이어서, 포스겐 2300중량부를 포스겐 도입 라인으로부터 첨가하고, 교반을 개시하였다. 반응기의 재킷에는 냉수를 통과시켜, 내부 온도를 약 10℃로 유지하였다. 거기에, 제조예 A1에서 얻은 1,5-펜타메틸렌디아민 400중량부를 o-디클로로벤젠 2600중량부에 용해한 용액을, 피드 펌프로 60분에 걸쳐 피드하고, 30℃ 이하, 상압 하에서 냉 포스겐화를 개시하였다. 피드 종료 후, 가압 반응기 내는 담갈백색 슬러리상 액이 되었다.

[0354] 이어서, 반응기의 내액을 서서히 160℃까지 승온하면서, 0.25㎫로 가압하고, 또한 압력 0.25㎫, 반응 온도 160℃에서 90분간 열 포스겐화하였다. 또한, 열 포스겐화 도중에, 포스겐 1100중량부를 더 첨가하였다. 열 포스겐화의 과정에서, 가압 반응기 내액은, 담갈색의 맑은 용액이 되었다. 열 포스겐화 종료 후, 100 내지 140℃에서, 질소 가스를 100L/시로 통기하여, 탈가스하였다.

[0355] 이어서, 감압 하에서 o-디클로로벤젠을 증류 제거한 후, 동일하게 감압 하에서 1,5-펜타메틸렌디이소시아네이트를 증류 제거시켜, 순도 98.7%의 1,5-펜타메틸렌디이소시아네이트를 558중량부 얻었다.

[0356] 이어서, 1,5-펜타메틸렌디이소시아네이트 558중량부, 및 트리스(트리데실)포스파이트(죠호쿠카가쿠사 제조, 상품명: JP-333E)를 1,5-펜타메틸렌디이소시아네이트 100중량부에 대하여 0.02중량부를, 교반기, 온도계, 환류관, 및, 질소 도입관을 구비한 4구 플라스크에 장입하고, 질소를 도입하면서, 상압 하에서, 210℃, 2시간 가열 처리를 행하여, 순도 98.3%의 1,5-펜타메틸렌디이소시아네이트를 553중량부 얻었다. 열처리에 있어서의 1,5-펜타메틸렌디이소시아네이트의 수율은 99.6%였다.

[0357] 이어서, 가열 처리 후의 1,5-펜타메틸렌디이소시아네이트를, 유리제 플라스크에 장입하고, 충전물(스미토모쥬키카이코교사 제조, 상품명: 스미토모/슐처 라보 패킹 EX형)을 4엘리먼트 충전한 증류관, 환류비 조절 타이머를 장착한 증류탑(시바타카가쿠사 제조, 상품명: 증류두 K형) 및, 냉각기를 장비하는 정류 장치를 사용하여, 127

내지 132℃, 2.7KPa의 조건 하, 또한 환류하면서 정류하여, 순도 99.9중량%의 1,5-펜타메틸렌디이소시아네이트를 얻었다. 하기 기재된 방법으로 바이오매스도를 측정한 결과, 1,5-펜타메틸렌디이소시아네이트의 바이오매스도는 71%였다.

[0358] (1,5-펜타메틸렌디이소시아네이트의 바이오매스도 측정법)

[0359] 바이오매스도는, ASTM D6866 METHOD-B의 규격에 준거해 측정하였다.

[0360] 1,5-펜타메틸렌디이소시아네이트를 메탄올로 메틸카르바메이트화(우레탄화)하여, 메틸카르바메이트체의 바이오매스도를 측정하였다. 그 결과, 바이오매스도는 56%였다. 이 값을 바탕으로, 다음 식으로부터 1,5-펜타메틸렌디이소시아네이트의 바이오매스도를 구하였다.

[0361] 식물 유래 탄소수/(식물 유래 탄소수+석유 유래 탄소수)×100

[0362] [합성예 A1]

[0363] (폴리이소시아네이트 A1의 합성)

[0364] 교반기, 온도계, 환류관, 및 질소 도입관을 구비한 4구 플라스크에 제조예 A2에서 얻어진 1,5-펜타메틸렌디이소시아네이트(이하, PDI라고 약기하는 경우가 있음) 500부, 이소부틸알코올(이하, IBA라고 약기하는 경우가 있음)을 1부, 2,6-디(tert-부틸)-4-메틸페놀(이하, BHT라고 약기하는 경우가 있음)을 0.3부, 트리스(트리데실)포스파이트(죠호쿠카가쿠(주) 제조, 상품명: JP-333E)를 0.3부 장입하여, 80℃에서 2시간 반응시켰다. 이어서, 이소시아누레이트화 촉매로서 N-(2-히드록시프로필)-N,N,N-트리메틸암모늄-2-에틸헥사노에이트(에어프로덕츠재팬(주) 제조, 상품명: DABCO(R)TMR)를 0.05부 첨가하였다. 50분 반응 후 o-톨루엔술폰아미드(이하, OTS라고 약기하는 경우가 있음)를 0.12부 첨가해 폴리이소시아네이트 A1을 502부 얻었다. 폴리이소시아네이트 A1을 구성하는 1,5-펜타메틸렌디이소시아네이트 유래의 양은, 99.6중량%였다.

[0365] 이 폴리이소시아네이트 A1 중의 미반응 1,5-펜타메틸렌디이소시아네이트 농도는 82중량%, 이소시아누레이트 1핵체 농도는 12중량%, 이소시아네이트기 농도는 49%, 평균 관능기 수는 2.1, 바이오매스도는 71%였다.

[0366] 이하에, 바이오매스도의 계산 방법을 나타낸다. 사용한 이소시아누레이트화 촉매의 DABCO(R)TMR은, N-(2-히드록시프로필)-N,N,N-트리메틸암모늄-2-에틸헥사노에이트가 33.8중량%, 2-에틸헥산산이 41.2중량%, 에틸렌글리콜이 25중량%인 혼합물이었다.

[0367] 폴리이소시아네이트 A1의 바이오매스도={502(폴리이소시아네이트 A1의 중량부)×99.8(폴리이소시아네이트 A1을 구성하는 PDI 유래의 양)/100/154.2(PDI의 분자량)×5(PDI 1분자 중의 식물 유래 탄소수)}/{502(폴리이소시아네이트 A1의 중량부)×99.8(폴리이소시아네이트 A1을 구성하는 PDI 유래의 양)/100/154.2(PDI의 분자량)×7(PDI 1분자 중의 탄소수)+1(IBA의 중량부)/74.1(IBA의 분자량)×4(IBA 1분자 중의 탄소수)+0.3(BHT의 중량부)/220.4(BHT의 분자량)×15(BHT 1분자 중의 탄소수)+0.3(JP-333E의 중량부)/628(JP-333E의 분자량)×39(JP-333E 1분자 중의 탄소수)+0.02(N-(2-히드록시프로필)-N,N,N-트리메틸암모늄-2-에틸헥사노에이트의 중량부)/118.2(N-(2-히드록시프로필)-N,N,N-트리메틸암모늄-2-에틸헥사노에이트의 분자량)×6(N-(2-히드록시프로필)-N,N,N-트리메틸암모늄-2-에틸헥사노에이트 1분자 중의 탄소수)+0.02(2-에틸헥산산의 중량부)/144.2(2-에틸헥산산의 분자량)×8(2-에틸헥산산 1분자 중의 탄소수)+0.01(에틸렌글리콜의 중량부)/62.1(에틸렌글리콜의 분자량)×2(에틸렌글리콜 1분자 중의 탄소수)+0.12(OTS의 중량부)/171.2(OTS의 분자량)×7(OTS 1분자 중의 탄소수)}×100=71%

[0368] [합성예 A2]

[0369] (폴리이소시아네이트 A2의 합성)

[0370] 교반기, 온도계, 환류관, 및 질소 도입관을 구비한 4구 플라스크에 제조예 A2에서 얻어진 1,5-펜타메틸렌디이소시아네이트 500부, 이소부틸알코올을 1부, 2,6-디(tert-부틸)-4-메틸페놀을 0.3부, 트리스(트리데실)포스파이트를 0.3부 장입하여, 80℃에서 2시간 반응시켰다. 이어서, 삼량체화 촉매로서 N-(2-히드록시프로필)-N,N,N-트리메틸암모늄-2-에틸헥사노에이트(에어프로덕츠재팬(주) 제조, 상품명: DABCO(R)TMR)를 0.05부 첨가하였다. 50분 반응 후 o-톨루엔술폰아미드를 0.12부 첨가하였다. 얻어진 반응액을 박막 증류 장치에 통액하고 진공도 0.09KPa, 온도 150℃에서 증류하여, 미반응된 펜타메틸렌디이소시아네이트를 401부 얻었다. 또한 얻어진 조성물 100부에 대하여 o-톨루엔술폰아미드를 0.02부 첨가해 폴리이소시아네이트 A2를 100부 얻었다. 폴리이소시아네이트 A2를 구성하는 1,5-펜타메틸렌디이소시아네이트 유래의 양은, 98중량%였다.

[0371] 이 폴리이소시아네이트 A2 중의 미반응 1,5-펜타메틸렌디이소시아네이트 농도는 1%중량 미만, 이소시아누레이트 1핵체 농도는 65중량%, 이소시아네이트기 농도는 25%, 평균 관능기 수는 3.3, 바이오매스도는 70%였다.

[0372] [합성예 A3]

[0373] (폴리이소시아네이트 A3의 합성)

[0374] 교반기, 온도계, 환류관, 및 질소 도입관을 구비한 4구 플라스크에 제조예 A2에서 얻어진 1,5-펜타메틸렌디이소시아네이트 500부, 이소부틸알코올을 5부, 2,6-디(tert-부틸)-4-메틸페놀을 0.3부, 트리스(트리데실)포스파이트를 0.3부 장입하여, 80℃에서 2시간 반응시켰다. 이어서, 이소시아누레이트화 촉매로서 N-(2-히드록시프로필)-N,N,N-트리메틸암모늄-2-에틸헥사노에이트(에어프로덕츠재팬(주) 제조, 상품명: DABCO(R)TMR)를 0.05부 첨가하였다. 40분 반응 후 o-톨루엔술폰아미드를 0.12부 첨가하였다. 얻어진 반응액을 박막 증류 장치에 통액하고 진공도 0.09KPa, 온도 150℃에서 증류하여, 미반응된 펜타메틸렌디이소시아네이트를 405부 얻었다. 또한 얻어진 조성물 100부에 대하여 o-톨루엔술폰아미드를 0.02부 첨가해 폴리이소시아네이트 A3을 101부 얻었다. 폴리이소시아네이트 A3을 구성하는 1,5-펜타메틸렌디이소시아네이트 유래의 양은, 94중량%였다.

[0375] 이 폴리이소시아네이트 A3 중의 미반응 1,5-펜타메틸렌디이소시아네이트 농도는 1%중량 미만, 이소시아누레이트 1핵체 농도는 50중량%, 이소시아네이트기 농도는 24%, 평균 관능기 수는 3, 바이오매스도는 67%였다.

[0376] [합성예 A4]

[0377] (폴리이소시아네이트 A4의 합성)

[0378] 교반기, 온도계, 환류관, 및 질소 도입관을 구비한 4구 플라스크에 제조예 A2에서 얻어진 1,5-펜타메틸렌디이소시아네이트 500부, 이소부틸알코올을 1부, 2,6-디(tert-부틸)-4-메틸페놀을 0.3부, 트리스(트리데실)포스파이트를 0.3부 장입하여, 80℃에서 2시간 반응시켰다. 이어서, 이소시아누레이트화 촉매로서 N-(2-히드록시프로필)-N,N,N-트리메틸암모늄-2-에틸헥사노에이트(에어프로덕츠재팬(주) 제조, 상품명: DABCO(R)TMR)를 0.05부 첨가하였다. 130분 반응 후 o-톨루엔술폰아미드를 0.12부 첨가하였다. 얻어진 반응액을 박막 증류 장치에 통액하고 진공도 0.09KPa, 온도 150℃에서 증류하여, 미반응된 펜타메틸렌디이소시아네이트를 341부 얻었다. 또한 얻어진 조성물 100부에 대하여 o-톨루엔술폰아미드를 0.02부 첨가해 폴리이소시아네이트 A4를 161부 얻었다. 폴리이소시아네이트 A4를 구성하는 1,5-펜타메틸렌디이소시아네이트 유래의 양은, 99중량%였다.

[0379] 이 폴리이소시아네이트 A4 중의 미반응 1,5-펜타메틸렌디이소시아네이트 농도는 1%중량 미만, 이소시아누레이트 1핵체 농도는 46중량%, 이소시아네이트기 농도는 23%, 평균 관능기 수는 3.5, 바이오매스도는 70%였다.

[0380] [합성예 A5]

[0381] (폴리이소시아네이트 A5의 합성)

[0382] 적하 깔때기에 트리메틸올프로판(이하, TMP라고 약기함)을 12부 투입하고, 리본 히터에 의해 가열하여, TMP를 용해시켰다. 이어서, 교반기, 온도계, 환류관, 및 질소 도입관을 구비한 4구 플라스크에 제조예 A2에서 얻어진 1,5-펜타메틸렌디이소시아네이트 500부, 2,6-디(tert-부틸)-4-메틸페놀을 0.3부, 트리스(트리데실)포스파이트를 0.3부 장입하고, 질소 분위기 하에서, 교반하면서 95℃까지 승온한 후, 용해된 TMP를 약 60분간에 걸쳐, 적하하였다. 그 후, 이소시아네이트기 농도가 계산값에 도달할 때까지, 반응을 계속하였다.

[0383] 이어서, 이소시아누레이트화 촉매로서 N-(2-히드록시프로필)-N,N,N-트리메틸암모늄-2-에틸헥사노에이트(에어프로덕츠재팬(주) 제조, 상품명: DABCO(R)TMR)를 0.05부 첨가하였다. 100분 반응 후 o-톨루엔술폰아미드를 0.12부 첨가하였다. 얻어진 반응액을 박막 증류 장치에 통액하고 진공도 0.09KPa, 온도 150℃에서 증류하여, 미반응된 펜타메틸렌디이소시아네이트를 292부 얻었다. 또한 얻어진 조성물 100부에 대하여 o-톨루엔술폰아미드를 0.02부 첨가해 폴리이소시아네이트 A5를 221부 얻었다. 폴리이소시아네이트 A5를 구성하는 1,5-펜타메틸렌디이소시아네이트 유래의 양은, 94중량%였다.

[0384] 이 폴리이소시아네이트 A5 중의 미반응 1,5-펜타메틸렌디이소시아네이트 농도는 1%중량 미만, 이소시아누레이트 1핵체 농도는 30중량%, 이소시아네이트기 농도는 22%, 평균 관능기 수는 4.4, 바이오매스도는 67%였다.

[0385] [합성예 A6]

[0386] (폴리올 A1의 합성)

[0387] 폴리올로서, 식물 유래의 글리세린(사카모토야쿠힌코교(주) 제조, 상품명: 정제 글리세린)을 77중량부, 수크로

스를 244중량부, 및 96% 순도의 수산화 칼륨을 2중량부 오토클레이브에 투입하고, 질소 치환 후, 90℃로 승온하고, 내압이 0.4㎫(게이지압)를 초과하지 않도록, 프로필렌옥시드(이하, PO라고 약기하는 경우가 있음) 685중량부를 서서히 장입하였다. 장입 종료 후, 오토클레이브의 내압 저하가 보이지 않게 될 때까지 110℃에서 반응을 계속하였다. 반응 종료 후, 감압 하에서 잔존하는 프로필렌옥시드를 제거, 계량한 결과, 미반응된 PO는 5중량부였다. 투입 시에 첨가한 수산화 칼륨과 등몰인 85% 인산 수용액 및 50중량부의 순수를 첨가하여 중화 정제를 행하였다. 그 후, 투입한 글리세린, 수크로스 및 반응한 프로필렌옥시드로부터 계산한 폴리올의 질량에 대하여 0.2중량%의 흡착제(도미타세이야쿠(주) 제조, 상품명: 도믹스 AD-600)를 첨가하고, 감압 탈수 후, 여과 조작을 행하였다. 또한, 여과액 100중량부에 대하여 BHT를 0.03중량부 첨가하여, 폴리올 A1을 얻었다. 폴리올 A1은, 수산기값 459mgKOH/g, 평균 관능기 수 5.3 및 바이오매스도 24%였다.

[0388] 이하에, 평균 관능기 수의 계산 방법을 나타낸다.

[0389] 폴리올 A1의 평균 관능기 수={77(글리세린의 중량부)/92.1(글리세린의 분자량)×3(글리세린 1분자 중의 히드록실기 수)+244(수크로스의 중량부)/342.3(수크로스의 분자량)×8(수크로스 1분자 중의 히드록실기 수)}/{77(정제 글리세린의 중량부)/92.1(글리세린의 분자량)+244(수크로스의 중량부)/342.3(수크로스의 분자량)}

[0390] 이하에, 바이오매스도의 계산 방법을 나타낸다.

[0391] 폴리올 A1의 바이오매스도={77(글리세린의 중량부)/92.1(글리세린의 분자량)×3(글리세린 1분자 중의 식물 유래 탄소수)+244(수크로스의 중량부)/342.3(수크로스의 분자량)×12(수크로스 1분자 중의 식물 유래 탄소수)}/{77(글리세린의 중량부)/92.1(글리세린의 분자량)×3(글리세린 1분자 중의 식물 유래 탄소수)+244(수크로스의 중량부)/342.3(수크로스의 분자량)×12(수크로스 1분자 중의 식물 유래 탄소수)+680(반응한 프로필렌옥시드의 중량부)/58.1(프로필렌옥시드의 분자량)×3(프로필렌옥시드 1분자 중의 탄소수)+0.3(BHT의 중량부)/220.4(BHT의 분자량)×15(BHT 1분자 중의 탄소수)}×100=24%

[0392] [합성예 A7]

[0393] (폴리올 A2의 합성)

[0394] 식물 유래의 글리세린을 121중량부, 수크로스를 182중량부, 및 프로필렌옥시드를 700중량부 사용한 것 이외에는 합성예 A6과 마찬가지의 조작으로 폴리올 A2를 얻었다. 부가 중합 반응한 프로필렌옥시드는 697중량부였다. 폴리올 A2는, 수산기값 451mgKOH/g, 평균 관능기 수 4.4 및 바이오매스도 22%였다.

[0395] [합성예 A8]

[0396] (폴리올 A3의 합성)

[0397] 식물 유래의 소르비톨을 216중량부, 및 프로필렌옥시드를 790중량부 사용한 것 이외에는 합성예 A6과 마찬가지의 조작으로 폴리올 A3을 얻었다. 부가 중합 반응한 프로필렌옥시드는 784중량부였다. 폴리올 A3은, 수산기값 396mgKOH/g, 평균 관능기 수 6 및 바이오매스도 15%였다.

[0398] [합성예 A9]

[0399] (폴리올 A4의 합성)

[0400] 식물 유래의 소르비톨을 265중량부, 및 프로필렌옥시드를 740중량부 사용한 것 이외에는 합성예 A6과 마찬가지의 조작으로 폴리올 A4를 얻었다. 부가 중합 반응한 프로필렌옥시드는 735중량부였다. 폴리올 A4는, 수산기값 489mgKOH/g, 평균 관능기 수 6 및 바이오매스도 19%였다.

[0401] [합성예 A10]

[0402] (폴리올 A5의 합성)

[0403] 식물 유래의 소르비톨을 232중량부, 식물 유래의 글리세린을 16중량부, 및 프로필렌옥시드를 760중량부 사용한 것 이외에는 합성예 A6과 마찬가지의 조작으로 폴리올 A5를 얻었다. 부가 중합 반응한 프로필렌옥시드는 752중량부였다. 폴리올 A5는, 수산기값 450mgKOH/g, 평균 관능기 수 5.6 및 바이오매스도 17%였다.

[0404] [합성예 A11]

[0405] (폴리올 A6의 합성)

[0406] 폴리올로서, 식물 유래의 이소솔비드(ROQUETTE사 제조, 상품명: POLYSORB P)를 716중량부, 및 디메틸팔미틸아민

을 2중량부, 오토클레이브에 투입하고, 질소 치환 후, 내압이 0.4MPa(게이지압)를 초과하지 않도록, 프로필렌옥시드 286중량부를 서서히 장입하였다. 장입 종료 후, 오토클레이브의 내압 저하가 보이지 않게 될 때까지 110℃에서 반응을 계속하였다. 반응 종료 후, 감압 하에서 잔존하는 프로필렌옥시드를 제거하였다. 부가 중합 반응한 프로필렌옥시드는 284중량부였다. 또한, 반응액 100중량부에 대하여 BHT를 0.03중량부 첨가하여, 폴리올 A6을 얻었다. 폴리올 A6은, 수산기값 557mgKOH/g, 평균 관능기 수 2 및 바이오매스도는 67%였다.

[0407] [실시예 A1]

[0408] Zelec UN(산성 인산 에스테르: 등록 상표, Stepan사 제조) 1.3g과 폴리올 A3 19.8g을 혼합하고, 실온에서 5분간 교반 분산시킨 후, 폴리이소시아네이트 A2를 9.8g, 비스(이소시아나토메틸)-비시클로[2.2.1]헵탄(2,5-비스(이소시아나토메틸)-비시클로[2.2.1]헵탄, 및 2,6-비스(이소시아나토메틸)-비시클로[2.2.1]헵탄의 혼합물)을 8.4g 첨가하고, 또한 Tinuvin292(힌더드아민: 등록 상표, BASF사 제조) 1.0g을 첨가하여 실온에서 1시간 교반 혼합시켰다. 이 액을 동일하게 실온에서 3시간 탈포를 행한 후, 유리 몰드와 테이프를 포함하는 몰드형에 주입하여 오븐에 투입하고, 30℃ 내지 130℃까지 약 24시간에 걸쳐 서서히 승온하여 중합하였다. 중합 종료 후, 오븐으로부터 몰드형을 취출하고, 이형하여 성형체를 얻었다. 얻어진 성형체는 무색 투명한 외관을 갖고, 굴절률(ne) 1.51, 아베수(νe) 51, 내열성 76℃, 비중 1.16, 바이오매스도 26%였다.

[0409] [실시예 A2 내지 실시예 A5]

[0410] 실시예 A1과 마찬가지로 하여 폴리올과 폴리이소시아네이트 및 지환족 폴리이소시아네이트를 촉매와 함께 표 1에 나타내는 종별, 투입량으로 혼합시키고, 그 후에도 실시예 A1과 마찬가지로 하여 탈포, 몰드형으로의 주입, 중합을 행하고, 이형하여 성형체를 얻었다. 얻어진 성형체의 물성도 표 1에 정리하여 나타낸다.

[0411] [실시예 A6]

[0412] Zelec UN(산성 인산 에스테르: 등록 상표, Stepan사 제조) 3.6g과 폴리올 A 58.0g, 그리고 글리세린 8.0g을 혼합해 실온에서 5분간 교반 분산시킨 후, 폴리이소시아네이트 A2를 7.0g, 비스(이소시아나토메틸)-비시클로[2.2.1]헵탄을 29.2g 첨가하고, 또한 Tinuvin292(힌더드아민: 등록 상표, BASF사 제조) 2.6g을 첨가하여 실온에서 1시간 교반 혼합시켰다. 이 액을 동일하게 실온에서 3시간 탈포를 행한 후, 유리 몰드와 테이프를 포함하는 몰드형에 주입하여 오븐에 투입하고, 30℃ 내지 130℃까지 약 24시간에 걸쳐 서서히 승온하여 중합하였다. 중합 종료 후, 오븐으로부터 몰드형을 취출하고, 이형하여 성형체를 얻었다. 얻어진 성형체는 무색 투명한 외관을 갖고, 굴절률(ne) 1.52, 아베수(νe) 51, 내열성 124℃, 비중 1.21, 바이오매스도 28%였다.

[0413] [실시예 A7 내지 실시예 A8]

[0414] 실시예 A6과 마찬가지로 하여 폴리올 및 폴리올과 폴리이소시아네이트 및 지환족 폴리이소시아네이트를 촉매와 함께 표 1에 나타내는 종별, 투입량으로 혼합시키고, 그 후에도 실시예 A6과 마찬가지로 하여 탈포, 몰드형으로의 주입, 중합을 행하고, 이형하여 성형체를 얻었다. 얻어진 성형체의 물성도 표 1에 정리하여 나타낸다.

[0415] [비교예 A1]

[0416] Zelec UN(산성 인산 에스테르: 등록 상표, Stepan사 제조) 3.2g과 폴리올 A3 20.0g을 혼합해 실온에서 5분간 교반 분산시킨 후, 참고 조제예 A에서 얻어진 1,5-펜타메틸렌디이소시아네이트를 10.9g 첨가하고, 또한 Tinuvin292(힌더드아민: 등록 상표, BASF사 제조) 2.4g을 첨가하여 실온에서 1시간 교반 혼합시켰다. 이 액을 동일하게 실온에서 3시간 탈포를 행한 후, 유리 몰드와 테이프를 포함하는 몰드형에 주입하여 오븐에 투입하고, 30℃ 내지 130℃까지 약 24시간에 걸쳐 서서히 승온하여 중합하였다. 중합 종료 후, 오븐으로부터 몰드형을 취출하고, 이형하여 성형체를 얻었다. 얻어진 성형체는 무색 투명한 외관을 갖고, 굴절률(ne) 1.49, 아베수(νe) 51, 내열성 45℃, 비중 1.17, 바이오매스도 35%였다.

[0417] [비교예 A2 내지 비교예 A4]

[0418] 비교예 A1과 마찬가지로 하여 폴리올과 폴리이소시아네이트를 촉매와 함께 표 1에 나타내는 종별, 투입량으로 혼합시키고, 그 후에도 비교예 A1과 마찬가지로 하여 탈포, 몰드형으로의 주입, 중합을 행하고, 이형하여 성형체를 얻었다. 얻어진 성형체의 물성도 표 1에 정리하여 나타낸다.

표 1

	폴리이소시아네이트						폴리올							촉매		렌즈 물성			
	폴리이소시아네이트 (a)				지환족 폴리이소시아네이트 (b)	총 NCO 몰	폴리올 (c)				폴리올 (d)	총 OH 몰	Zelec UN (g)	Tinuvin 292 (g)	바이오매스도 (%)	내열성 T_g (℃)	굴절률	아베수	비중
	No.	이소시아누레이트 1핵체 농도 (wt%)	g	NCO 몰	g/ NCO 몰		No.	수산기가 mgKOH/g	g	OH 몰	g/OH몰								
실시예A1	A2	63	9.3	0.065	혼합물A 8.4/0.092	0.137	A3	396	19.8	0.140	-	0.140	1.3	1.0	26	76	1.51	51	1.16
실시예A2	A3	50	10.8	0.060	혼합물A 8.8/0.035	0.145	A3	396	20.5	0.146	-	0.146	1.4	1.0	26	72	1.50	53	1.16
실시예A3	A2	65	9.8	0.065	혼합물A 10.8/0.103	0.168	A5	450	20.0	0.160	-	0.160	1.4	1.0	25	89	1.51	59	1.17
실시예A4	A3	50	10.8	0.060	혼합물A 10.4/0.100	0.160	A5	450	20.0	0.160	-	0.160	1.4	1.0	26	82	1.51	49	1.17
실시예A5	A4	46	10.8	0.060	혼합물A 10.4/0.100	0.160	A5	450	20.0	0.160	-	0.160	1.4	1.0	27	77	1.51	51	1.17
실시예A6	A2	55	7.0	0.042	혼합물A 29.2/0.283	0.325	A5	450	8.0	0.064	글리세린 8.0/0.261	0.325	3.6	2.6	28	124	1.52	51	1.21
실시예A7	A4	46	6.1	0.034	혼합물A 30.0/0.291	0.325	A5	450	8.0	0.064	글리세린 8.0/0.261	0.325	3.5	2.6	26	121	1.52	51	1.19
실시예A8	A2	55	10	0.080	혼합물A 25.1/0.242	0.302	A5	450	10.0	0.080	1,3-부탄디올 10.0/0.222	0.302	3.7	2.6	34	81	1.52	51	1.20
비교예A1	화합물B	0	10.9	0.142	-	0.142	A3	356	20.0	0.142	-	0.142	3.2	2.4	35	45	1.49	51	1.17
비교예A2	화합물B	0	12.4	0.161	-	0.161	A5	450	20.0	0.160	-	0.160	3.2	2.4	38	49	1.50	51	1.16
비교예A3	A3	50	28.9	0.162	-	0.162	A2	451	20.0	0.161	-	0.161	0.8	0.6	49	55	1.51	53	1.20
비교예A4	A2	65	23.8	0.142	-	0.142	A3	356	20.0	0.142	-	0.142	1.6	1.2	45	55	1.51	50	1.18

화합물 A: 2,5-비스(이소시아나토메틸)-비시클로[2.2.1]헵탄, 및 2,6-비스(이소시아나토메틸)-비시클로[2.2.1]헵탄의 혼합물
화합물 B: 1,5-펜타메틸렌디이소시아네이트

[0419]

[0420] 상기한 바와 같이 폴리이소시아네이트 (a)와, 지환족 폴리이소시아네이트 (b)와, 폴리올 (c)와, 소정의 조건 하에서 적절히 포함되는 폴리올 (d)를 포함하는 광학 재료용 중합성 조성물에 의하면, 바이오매스도 25% 이상 50% 미만임과 함께, 투명성, 내열성 등의 실용성이 우수한 광학 재료용 폴리우레탄 성형체를 얻을 수 있었다.

[0421] 또한, 비교예 A1 및 비교예 A2와 같이, 이소시아누레이트 1핵체 농도가 10중량% 미만이고, 또한 지환족 폴리이소시아네이트 (b)를 포함하지 않는 경우, 바이오매스도 25% 이상 50% 미만의 폴리우레탄 성형체가 얻어졌다고 하더라도, 폴리우레탄 성형체의 내열성이 낮았다. 또한, 비교예 A3 및 비교예 A4와 같이, 이소시아누레이트 1핵체 농도는 10중량% 이상이었다고 하더라도, 지환족 폴리이소시아네이트 (b)를 포함하지 않는 경우, 바이오매스도는 25% 이상 50% 미만의 폴리우레탄 성형체가 얻어졌다고 하더라도, 폴리우레탄 성형체의 내열성이 낮았다.

[0422] <실시예 B>

[0423] (폴리이소시아네이트 중의 미반응 1,5-펜타메틸렌디이소시아네이트 농도(단위: 중량%)의 측정 방법)

[0424] 이하의 장치를 사용하여, 후술하는 제조예 B2에서 얻어진 1,5-펜타메틸렌디이소시아네이트를 표품으로서 제작한 검량선으로부터 폴리이소시아네이트 중의 미반응 1,5-펜타메틸렌디이소시아네이트의 농도를 구하였다.

[0425] 장치: Prominence(시마즈세이사쿠쇼사 제조)

[0426] 칼럼: SHISEIDO SILICA SG-120

[0427] 칼럼 온도: 40℃

[0428] 용리액: n-헥산/메탄올/1,2-디클로로에탄=90/5/5(체적비)

[0429] 유량: 0.2ml/min

[0430] 검출기: UV 225nm

[0431] R.Time: 16.9min

[0432] 측정 용액 조정: 50ml의 메스 플라스크에 시료 0.1g 및 시료의 약 20배 몰의 디벤질아민을 첨가하고, 1,2-디클로로에탄으로 메스 업하여 측정 용액으로 하였다.

[0433] 측정: 측정 용액 1μL를 주입하여 측정을 행하였다.

[0434] (폴리이소시아네이트의 이소시아네이트기 농도(단위: 중량%)의 측정 방법)

[0435] 전위차 적정 장치를 사용하고, JISK-1556에 준거한 n-디부틸아민법에 의해 측정하여, 구하였다.

[0436] (폴리이소시아네이트 중의 이소시아누레이트 1핵체 농도(단위: 중량%)의 측정 방법)

[0437] 이하의 장치를 사용하여, 겔 투과 크로마토그래피에 의해 구해진 크로마토그램으로부터, 전체 피크 면적에 대한 1,5-펜타메틸렌이소시아네이트의 3배의 분자량에 상당하는 피크의 면적 비율을 폴리이소시아네이트 중의 이소시아누레이트 1핵체 농도(중량%)로 하였다.

[0438] 장치: HLC-8020(도소사 제조)

[0439] 칼럼: G1000HXL, G2000HXL, G3000HXL(도소사 제조)의 직렬 연결

[0440] 칼럼 온도: 40℃

[0441] 용리액: 테트라히드로푸란

[0442] 유량: 0.8ml/min

[0443] 검출기: 시차 굴절계

[0444] R.Time: 이소시아누레이트 1핵체 27.2min

[0445] 표준 물질: 폴리에틸렌옥시드(도소사 제조 TSK 표준 폴리에틸렌옥시드)

[0446] 측정: 시료 30mg을 테트라히드로푸란 10mℓ에 용해하고, 얻어진 용액 100μL를 주입하여 측정을 행하였다.

[0447] (폴리이소시아네이트의 평균 관능기 수의 산출 방법)

[0448] 폴리이소시아네이트의 평균 관능기 수는, 폴리이소시아네이트 중의 이소시아누레이트 1핵체 농도와 마찬가지의 측정으로 얻어진 수 평균 분자량 및 폴리이소시아네이트의 이소시아네이트기 농도를 사용하여, 이하의 식으로부터 산출하였다.

[0449] (폴리이소시아네이트의 평균 관능기 수)=(폴리이소시아네이트의 수 평균 분자량)×(폴리이소시아네이트의 이소시아네이트기 농도)/4202

[0450] (폴리올의 수산기값의 측정 방법)

[0451] 수산기값(mgKOH/g): JIS K1557-1(B법)의 규격에 준거해 측정하였다.

[0452] (폴리올의 평균 관능기 수의 산출 방법)

[0453] 폴리올의 평균 관능기 수는, 이하의 식으로부터 산출하였다.

[0454] $\Sigma(Mn/MWn \times fn)/\Sigma(Mn/MWn)$

[0455] Mn: 다관능 알코올의 중량부

[0456] MWn: 다관능 알코올의 분자량

[0457] fn: 다관능 알코올 1분자 중의 히드록실기 수

[0458] (폴리이소시아네이트 (a)의 바이오매스도(단위: %)의 산출 방법)

[0459] 합성예 B1에 기재한 폴리이소시아네이트의 바이오매스도는 이하의 식으로부터 산출하였다.

[0460] 식물 유래 탄소수/(식물 유래 탄소수+석유 유래 탄소수)×100

[0461] (폴리우레탄 성형체의 바이오매스도(단위: %)의 산출 방법)

[0462] 실시예 B1에 기재한 폴리우레탄 성형체의 바이오매스도는 이하의 식에 의해 산출하였다.

[0463] {[(a)의 중량부×(a)의 바이오매스도/100]+[(b)의 중량부×(b)의 바이오매스도/100]+[(e)의 중량부×(e)의 바이오매스도/100]+[(d)의 중량부×(d)의 바이오매스도/100]}/[(a)+(b)+(e)+(d)의 총중량(중량부)]

[0464] 상기 식에 있어서의 (a), (b), (d) 및 (e)는 이하와 같다.

[0465] (a): 폴리이소시아네이트 (a)

[0466] (b): 지환족 폴리이소시아네이트 (b)

[0467] (d): 폴리올 (d)

[0468] (e): (폴리)글리세린 지방산 에스테르류 (e)

[0469] 폴리이소시아네이트 (a)의 바이오매스도에 대해서는, 상기 산출 방법으로 계산한 값을 사용하여, 폴리우레탄 성형체의 바이오매스도를 구하였다. 폴리올 (d), (폴리)글리세린 지방산 에스테르류 (e)에 대해서는, 바이오매스도 100%로 하여, 폴리우레탄 성형체의 바이오매스도를 구하였다.

[0470] (렌즈의 성능 시험법)

[0471] 중합에 의해 얻어진 렌즈는 성능 시험을 행하여 평가했다. 성능 시험은, 굴절률·아베수, 내열성, 비중으로 하고, 이하의 시험법에 의해 평가하였다.

[0472] ·굴절률(ne) 아베수(νe): 시마즈세이사쿠쇼 제조 풀프리히 굴절계 KPR-30을 사용하여, 20℃에서 측정하였다.

[0473] ·내열성: 시마즈세이사쿠쇼 제조 TMA-60을 사용하고, TMA 펜니트레이션법(50g 하중, 핀끝 0.5mmφ)에서의 유리전이 온도(Tg)를 내열성으로 하였다.

[0474] ·비중: 20℃에서 아르키메데스법에 의해 측정하였다.

[0475] [참고 조제예 B]

[0476] (식물 유래 원료를 사용한 1,5-펜타메틸렌디이소시아네이트의 합성)

[0477] 조제예 B1(균체 파쇄액의 조제)

[0478] (리신 탈탄산 효소 유전자(cadA)의 클로닝)

[0479] Escherichia coli W3110주(ATCC27325)로부터 통상법에 따라 조제한 게놈 DNA를 PCR의 주형에 사용하였다.

[0480] PCR용 프라이머에는, 리신 탈탄산 효소 유전자(cadA)(GenBank Accession No.AP009048)의 염기 배열에 기초하여 설계한 서열 번호 1 및 2로 나타낸 염기 배열을 갖는 올리고뉴클레오티드(인비트로젠사에 위탁하여 합성함)를 사용하였다. 이들 프라이머는, 5' 말단 부근에 각각 KpnI 및 XbaI의 제한 효소 인식 배열을 갖는다.

[0481] 상기 게놈 DNA 1ng/μL 및 각 프라이머 0.5pmol/μL를 포함하는 25μL의 PCR 반응액을 사용하여, 변성: 94℃, 30초간, 어닐링: 55℃, 30초간, 신장 반응: 68℃, 2분간으로 이루어지는 반응 사이클을 30사이클의 조건에서, PCR을 행하였다.

[0482] PCR 반응 산물 및 플라스미드 pUC18(다카라슈조사 제조)을 KpnI 및 XbaI로 소화하고, 라이게이션·하이(도요보사 제조)를 사용하여 연결한 후, 얻어진 재조합 플라스미드를 사용하여, Escherichia coli DH5α(도요보사 제조)를 형질 전환하였다. 형질 전환체를, 암피실린(Am) 100μg/mL 및 X-Gal(5-브로모-4-클로로-3-인돌릴-β-D-갈락토시드)을 포함하는 LB 한천 배지에서 배양하고, Am 내성이고 또한 백색 콜로니가 된 형질 전환체를 얻었

다. 이와 같이 하여 얻어진 형질 전환체로부터 플라스미드를 추출하였다.

[0483] 통상의 염기 배열 결정법에 따라, 플라스미드에 도입된 DNA 단편의 염기 배열이 서열 번호 3으로 나타낸 염기 배열임을 확인하였다.

[0484] 얻어진 리신 탈탄산 효소를 코드하는 DNA를 갖는 플라스미드를 pCADA라고 명명하였다. pCADA를 사용하여 형질 전환한 대장균을 배양함으로써, 서열 번호 4에 기재된 아미노산 서열을 갖는 리신 탈탄산 효소를 생산할 수 있었다.

[0485] (형질 전환체의 제작)

[0486] pCADA를 사용하여 Escherichia coli W3110주를 통상의 방법으로 형질 전환하고, 얻어진 형질 전환체를 W/pCADA라고 명명하였다.

[0487] 이 형질 전환체를 배플이 구비된 삼각 플라스크 내의 Am 100㎍/mL를 포함하는 LB 배지 500mℓ에 접종하고, 30℃에서 OD(660nm)가 0.5가 될 때까지 진탕 배양한 후, IPTG(이소프로필-β-티오갈락토피라노시드)가 0.1mmol/L가 되도록 첨가하고, 14시간 더 진탕 배양하였다. 배양액을 8000rpm으로 20분간 원심 분리하여, 균체를 얻었다. 이 균체를 20mmol/L 인산나트륨 완충액(pH6.0)에 현탁한 후, 초음파 파쇄를 행하여, 균체 파쇄액을 조제하였다.

[0488] 조제예 B2(1,5-펜타메틸렌디아민 수용액의 제조)

[0489] 플라스크에, L-리신 일염산염(와코쥰야쿠 제조)을 최종 농도가 45중량%가 되도록, 및, 피리독살 인산(와코쥰야쿠 제조)을 최종 농도가 0.15mmol/L가 되도록 조제한 기질 용액 120중량부를 첨가하였다. 이어서, 상기 W/pCADA 균체 파쇄액(투입 건조 균체 환산 중량 0.3g)을 첨가해 반응을 개시하였다. 반응 조건은 37℃, 200rpm으로 하였다. 반응액의 pH는 6mol/L의 염산으로 pH6으로 조정하였다. 24시간 후의 1,5-펜타메틸렌디아민의 반응 수율은 99%에 도달하였다. 상기 반응 24시간 후의 반응액을, 6mol/L의 염산으로 pH2로 조정하고, 0.6중량부의 활성탄(미쿠라카세이사 제조 분말 활성탄 PM-SX)을 첨가하여, 25℃에서 1시간 교반을 행한 후, 여과지(ADVANTEC사 제조 5C)로 여과를 행하였다. 이어서, 이 여과액을 수산화 나트륨으로 pH12로 조정하여, 1,5-펜타메틸렌디아민 수용액(17.0중량% 수용액)을 얻었다.

[0490] 제조예 B1(1,5-펜타메틸렌디아민의 조제)

[0491] 23℃에서, 분액 깔때기에 1,5-펜타메틸렌디아민 수용액 100중량부와 n-부탄올 100중량부를 투입하여, 10분간 혼합하고, 그 후 30분간 정치하였다. 수층인 하층을 뽑아 내고, 이어서 유기층(1,5-펜타메틸렌디아민을 포함하는 n-부탄올)인 상층을 뽑아 냈다. 추출율을 측정한 결과, 91.6%였다. 이어서, 온도계, 증류탑, 냉각관 및 질소 도입관을 구비한 4구 플라스크에 유기층의 추출액 80중량부를 투입하고, 오일 배스 온도를 120℃로 하여, 10kPa의 감압 하에서 n-부탄올을 증류 제거시켰다. 이어서, 오일 배스 온도를 140℃로 하고, 10kPa의 감압 하에서 1,5-펜타메틸렌디아민을 증류 제거시켜, 순도 99.9중량%의 1,5-펜타메틸렌디아민을 얻었다.

[0492] 제조예 B2(1,5-펜타메틸렌디이소시아네이트의 제조)

[0493] 전자기 유도 교반기, 자동 압력 조정 밸브, 온도계, 질소 도입 라인, 포스겐 도입 라인, 응축기, 원료 피드 펌프를 구비한 재킷이 장착된 가압 반응기에, o-디클로로벤젠 2000중량부를 투입하였다. 이어서, 포스겐 2300중량부를 포스겐 도입 라인으로부터 첨가하고, 교반을 개시하였다. 반응기의 재킷에는 냉수를 통과시켜, 내부 온도를 약 10℃로 유지하였다. 거기에, 제조예 B1에서 얻은 1,5-펜타메틸렌디아민 400중량부를 o-디클로로벤젠 2600중량부에 용해한 용액을, 피드 펌프로 60분에 걸쳐 피드하고, 30℃ 이하, 상압 하에서 냉 포스겐화를 개시하였다. 피드 종료 후, 가압 반응기 내는 담갈백색 슬러리상 액이 되었다.

[0494] 이어서, 반응기의 내액을 서서히 160℃까지 승온하면서, 0.25MPa로 가압하고, 또한 압력 0.25MPa, 반응 온도 160℃에서 90분간 열 포스겐화하였다. 또한, 열 포스겐화 도중에, 포스겐 1100중량부를 더 첨가하였다. 열 포스겐화의 과정에서, 가압 반응기 내액은, 담갈색의 맑은 용액이 되었다. 열 포스겐화 종료 후, 100 내지 140℃에서, 질소 가스를 100L/시로 통기하여, 탈가스하였다.

[0495] 이어서, 감압 하에서 o-디클로로벤젠을 증류 제거한 후, 동일하게 감압 하에서 1,5-펜타메틸렌디이소시아네이트를 증류 제거시켜, 순도 98.7%의 1,5-펜타메틸렌디이소시아네이트를 558중량부 얻었다.

[0496] 이어서, 1,5-펜타메틸렌디이소시아네이트 558중량부, 및 트리스(트리데실)포스파이트(죠호쿠카가쿠 제조, 상품명: JP-333E)를 1,5-펜타메틸렌디이소시아네이트 100중량부에 대하여 0.02중량부를, 교반기, 온도계, 환류관, 및, 질소 도입관을 구비한 4구 플라스크에 장입하고, 질소를 도입하면서, 상압 하에서, 210℃, 2시간 가열 처리

를 행하여, 순도 98.3%의 1,5-펜타메틸렌디이소시아네이트를 553중량부 얻었다. 열처리에 있어서의 1,5-펜타메틸렌디이소시아네이트의 수율은 99.6%였다.

[0497] 이어서, 가열 처리 후의 1,5-펜타메틸렌디이소시아네이트를, 유리제 플라스크에 장입하고, 충전물(스미토모쥬키카이코교사 제조, 상품명: 스미토모/슐처 라보 패킹 EX형)을 4엘리먼트 충전한 증류관, 환류비 조절 타이머를 장착한 증류탑(시바타카가쿠사 제조, 상품명: 증류두 K형) 및, 냉각기를 장비하는 정류 장치를 사용하여, 127 내지 132℃, 2.7KPa의 조건 하, 또한 환류하면서 정류하여, 순도 99.9중량%의 1,5-펜타메틸렌디이소시아네이트를 얻었다. 하기 기재된 방법으로 바이오매스도를 측정한 결과, 1,5-펜타메틸렌디이소시아네이트의 바이오매스도는 71%였다.

[0498] (1,5-펜타메틸렌디이소시아네이트의 바이오매스도 측정법)

[0499] 바이오매스도는, ASTM D6866 METHOD-B의 규격에 준거해 측정하였다.

[0500] 1,5-펜타메틸렌디이소시아네이트를 메탄올로 메틸카르바메이트화(우레탄화)하여, 메틸카르바메이트체의 바이오매스도를 측정하였다. 그 결과, 바이오매스도는 56%였다. 이 값을 바탕으로, 다음 식으로부터 1,5-펜타메틸렌디이소시아네이트의 바이오매스도를 구하였다.

[0501] 식물 유래 탄소수/(식물 유래 탄소수+석유 유래 탄소수)×100

[0502] [합성예 B1]

[0503] (폴리이소시아네이트 B1의 합성)

[0504] 교반기, 온도계, 환류관, 및 질소 도입관을 구비한 4구 플라스크에 제조예 B2에서 얻어진 1,5-펜타메틸렌디이소시아네이트 500부, 이소부틸알코올을 1부, 2,6-디(tert-부틸)-4-메틸페놀을 0.3부, 트리스(트리데실)포스파이트를 0.3부 장입하여, 80℃에서 2시간 반응시켰다. 이어서, 삼량체화 촉매로서 N-(2-히드록시프로필)-N,N,N-트리메틸암모늄-2-에틸헥사노에이트(에어프로덕츠재팬(주) 제조, 상품명: DABCO(R)TMR)를 0.05부 첨가하였다. 50분 반응 후 o-톨루엔술폰아미드를 0.12부 첨가하였다. 얻어진 반응액을 박막 증류 장치에 통액하고 진공도 0.09KPa, 온도 150℃에서 증류하여, 미반응된 펜타메틸렌디이소시아네이트를 401부 얻었다. 또한 얻어진 조성물 100부에 대하여 o-톨루엔술폰아미드를 0.02부 첨가해 폴리이소시아네이트 B1을 100부 얻었다. 폴리이소시아네이트 B1을 구성하는 1,5-펜타메틸렌디이소시아네이트 유래의 양은, 98중량%였다.

[0505] 이 폴리이소시아네이트 B1 중의 미반응 1,5-펜타메틸렌디이소시아네이트 농도는 1중량% 미만, 이소시아누레이트 1핵체 농도는 65중량%, 이소시아네이트기 농도는 25%, 평균 관능기 수는 3.3, 바이오매스도 70%였다.

[0506] 이하에, 바이오매스도의 계산 방법을 나타낸다. 사용한 이소시아누레이트화 촉매의 DABCO(R)TMR은, N-(2-히드록시프로필)-N,N,N-트리메틸암모늄-2-에틸헥사노에이트가 33.8중량%, 2-에틸헥산산이 41.2중량%, 에틸렌글리콜이 25중량%인 혼합물이었다.

[0507] 폴리이소시아네이트 B1의 바이오매스도={500(폴리이소시아네이트 B1의 중량부)×98.0(폴리이소시아네이트 B1을 구성하는 PDI 유래의 양)/100/154.2(PDI의 분자량)×5(PDI 1분자 중의 식물 유래 탄소수)}/{500(폴리이소시아네이트 B1의 중량부)×98.0(폴리이소시아네이트 B1을 구성하는 PDI 유래의 양)/100/154.2(PDI의 분자량)×7(PDI 1분자 중의 탄소수)+1(IBA의 중량부)/74.1(IBA의 분자량)×4(IBA 1분자 중의 탄소수)+0.3(BHT의 중량부)/220.4(BHT의 분자량)×15(BHT 1분자 중의 탄소수)+0.3(JP-333E의 중량부)/628(JP-333E의 분자량)×39(JP-333E 1분자 중의 탄소수)+0.05(N-(2-히드록시프로필)-N,N,N-트리메틸암모늄-2-에틸헥사노에이트의 중량부)/118.2(N-(2-히드록시프로필)-N,N,N-트리메틸암모늄-2-에틸헥사노에이트의 분자량)×6(N-(2-히드록시프로필)-N,N,N-트리메틸암모늄-2-에틸헥사노에이트 1분자 중의 탄소수)+0.05(2-에틸헥산산의 중량부)/144.2(2-에틸헥산산의 분자량)×8(2-에틸헥산산 1분자 중의 탄소수)+0.05(에틸렌글리콜의 중량부)/62.1(에틸렌글리콜의 분자량)×2(에틸렌글리콜 1분자 중의 탄소수)+0.12(OTS의 중량부)/171.2(OTS의 분자량)×7(OTS 1분자 중의 탄소수)}×100=70%

[0508] [실시예 B1]

[0509] 1,3-프로판디올(Dupont사 제조) 3.0중량부, 글리세린(가오가부시키가이샤 제조) 3.0중량부 및 디글리세린카프릴레이트 3.0중량부의 혼합물에 ZelecUN(산성 인산 에스테르: 등록 상표, Stepan사) 1.4중량부 및 Tinuvin292(힌더드아민: 등록 상표, BASF사) 1.0중량부를 순차 첨가하고, 10분간 실온에서 교반하였다.

[0510] 합성예 B1에서 제조한 폴리이소시아네이트 B1을 20.0중량부 및 2,5-비스(이소시아나토메틸)-비시클로[2.2.1]헵

탄, 및 2,6-비스(이소시아나토메틸)-비시클로[2.2.1]헵탄의 이성체의 혼합물(미쓰이카가쿠 가부시키가이샤 제조) 11.4중량부를 순차 첨가하고, 감압 하에서 3시간 교반하면서 탈기한 후, 유리 몰드와 테이프를 포함하는 몰드형에 주입하여 오븐에 투입하고, 혼합액을 25 내지 120℃까지 21시간에 걸쳐 승온하고, 그 후, 1시간에 걸쳐 25℃까지 강온하여, 성형체를 얻었다. 몰드로부터의 렌즈의 이형은 원활하였다. 얻어진 렌즈는 굴절률(ne) 1.53, 아베수 45, Tg 89℃, 계산에 의해 산출된 바이오매스도는 54%, ASTMD6866-12 측정법으로 측정된 바이오매스도는 51%였다.

[0511] 상기한 바와 같이 폴리이소시아네이트 (a)와, 지환족 폴리이소시아네이트 (b)와, 폴리올 (d)와, (폴리)글리세린 지방산 에스테르류 (e)를, 소정의 조건 하에서 적절히 포함되는 폴리올 (c)를 포함하는 광학 재료용 중합성 조성물에 의하면, 바이오매스도 20% 이상 75% 이하임과 함께, 이형성이 우수하고, 투명성, 내열성 등의 실용성이 우수한 광학 재료용 폴리우레탄 성형체를 얻을 수 있었다.

[0512] 이 출원은, 2013년 10월 21일에 출원된 일본 특허 출원 제2013-218733호 및 2014년 8월 29일에 출원된 일본 특허 출원 제2014-175758호를 기초로 하는 우선권을 주장하고, 그 개시의 전부를 여기에 도입한다.

[0513] [a1] 식물 유래 원료로부터 얻어진, 지방족 폴리이소시아네이트의 변성체를 포함하는 폴리이소시아네이트 (a)와,

[0514] 지환족 폴리이소시아네이트 (b)와,

[0515] 수산기값이 300 내지 650mgKOH/g이고, 평균 관능기 수가 2 이상 7 미만인 식물 유래 원료로부터 얻어진 폴리올 (c)를 포함하는 광학 재료용 중합성 조성물.

[0516] [a2] 상기 변성체는 지방족 폴리이소시아네이트의 이소시아누레이트체이며, 폴리이소시아네이트 (a) 중에 이소시아누레이트 1핵체가 10중량% 이상 포함되는, [a1]에 기재된 광학 재료용 중합성 조성물.

[0517] [a3] 폴리이소시아네이트 (a) 및 지환족 폴리이소시아네이트 (b)의 총 이소시아네이트기에 대한, 지환족 폴리이소시아네이트 (b)의 이소시아네이트기의 몰비 ((b)/(a)+(b))는 0.5 이상 0.8 미만인, [a2]에 기재된 광학 재료용 중합성 조성물.

[0518] [a4] 식물 유래의 화합물인 폴리올 (d)를 더 포함하고,

[0519] 폴리이소시아네이트 (a) 및 지환족 폴리이소시아네이트 (b)의 총 이소시아네이트기에 대한, 지환족 폴리이소시아네이트 (b)의 이소시아네이트기의 몰비 ((b)/(a)+(b))는 0.8 내지 0.95인, [a2]에 기재된 광학 재료용 중합성 조성물.

[0520] [a5] 폴리올 (c) 및 폴리올 (d)의 총 수산기에 대한, 폴리올 (d)의 수산기의 몰비 ((d)/(c)+(d))는 0.5 내지 0.9인, [a4]에 기재된 광학 재료용 중합성 조성물.

[0521] [a6] 폴리올 (c)는, 식물 유래 원료인 글리세린, 소르비톨, 이소솔비드, 수크로스, 1,4-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,3-프로판디올로부터 선택되는 적어도 1종을 원료로 하여 얻어지는, [a1] 내지 [a5] 중 어느 하나에 기재된 광학 재료용 중합성 조성물.

[0522] [a7] 상기 폴리올 (d)는, 글리세린, 소르비톨, 이소솔비드, 수크로스, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,3-프로판디올로부터 선택되는 적어도 1종인, [a4] 내지 [a6] 중 어느 하나에 기재된 광학 재료용 중합성 조성물.

[0523] [a8] 비금속 촉매를 포함하는, [a1] 내지 [a7] 중 어느 하나에 기재된 광학 재료용 중합성 조성물.

[0524] [a9] [a1] 내지 [a8] 중 어느 하나에 기재된 광학 재료용 중합성 조성물로부터 얻어진, 폴리우레탄 수지.

[0525] [a10] 바이오매스도가 25% 이상 50% 미만인, [a9]에 기재된 폴리우레탄 수지.

[0526] [a11] Tg가 60℃ 이상인, [a9] 또는 [a10]에 기재된 폴리우레탄 수지.

[0527] [a12] [a9] 내지 [a11] 중 어느 하나에 기재된 폴리우레탄 수지를 포함하는 광학 재료.

[0528] [a13] [a12]에 기재된 광학 재료를 포함하는, 플라스틱 안경 렌즈.

[0529] [a14] 편광 필름의 적어도 한쪽 면에, [a9] 내지 [a11] 중 어느 하나에 기재된 폴리우레탄 수지를 포함하는 층이 적층되어 있는, 플라스틱 편광 렌즈.

[0530] [a15] 렌즈 주형용 주형 내에, [a1] 내지 [a8] 중 어느 하나에 기재된 광학 재료용 중합성 조성물을 주입하는

공정과,

[0531] 상기 광학 재료용 중합성 조성물을 중합 경화하는 공정을 포함하는, 플라스틱 안경 렌즈의 제조 방법.

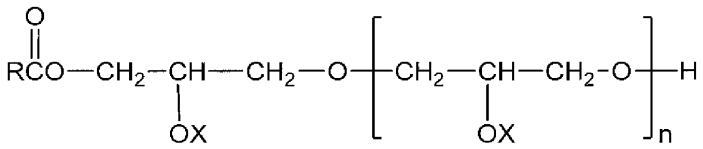
[0532] [a16] 렌즈 주형용 주형 내에, 편광 필름의 적어도 한쪽 면이 몰드로부터 이격된 상태에서, 상기 편광 필름을 고정하는 공정과,

[0533] 상기 편광 필름과 상기 몰드 사이의 공극에, [a1] 내지 [a8] 중 어느 하나에 기재된 광학 재료용 중합성 조성물을 주입하는 공정과,

[0534] 상기 광학 재료용 중합성 조성물을 중합 경화하고, 상기 편광 필름의 적어도 한쪽 면에 폴리우레탄 수지를 포함하는 층을 적층하는 공정을 포함하는, 플라스틱 편광 렌즈의 제조 방법.

[0535] [b1] 식물 유래 원료로부터 얻어진, 지방족 폴리이소시아네이트의 변성체를 포함하는 폴리이소시아네이트(a)와,

[0536] 화학식 (1)로 표시되는 (폴리)글리세린 지방산 에스테르류 (e)와,

[0537] 

(1)

[0538] (식 중, R은 탄소수 5 내지 19의 알킬기 또는 알케닐기를 나타내고, 알킬기 또는 알케닐기는, 직쇄 또는 분지쇄를 갖고 있어도 됨. X는, 수소 원자 또는 RCO(R은 상기 의미를 나타냄)로 표시되는 기를 나타내고, 복수개의 X는 동일해도 되고 상이해도 됨. n은, 0 내지 3의 정수임.)

[0539] 식물 유래의 화합물인 폴리올 (d)를 포함하는 광학 재료용 중합성 조성물.

[0540] [b2] 상기 변성체는 지방족 폴리이소시아네이트의 이소시아누레이트체이고, 상기 폴리이소시아네이트 (a) 중에 이소시아누레이트 1핵체 10중량% 이상 포함되는, [b1]에 기재된 광학 재료용 중합성 조성물.

[0541] [b3] 상기 (폴리)글리세린 지방산 에스테르류 (e) 및 폴리올 (d)의 총 수산기에 대한, 폴리올 (d)의 수산기의 몰비 ((d)/(e)+(d))는 0.5 내지 0.9인, [b2]에 기재된 광학 재료용 중합성 조성물.

[0542] [b4] 폴리올 (c) 및/또는, 지환족 폴리이소시아네이트 (b)를 더 포함하는, [b2] 또는 [b3]에 기재된 광학 재료용 중합성 조성물.

[0543] [b5] 폴리이소시아네이트 (a) 및 지환족 폴리이소시아네이트 (b)의 총 이소시아네이트기에 대한, 지환족 폴리이소시아네이트 (b)의 이소시아네이트기의 몰비 ((b)/(a)+(b))는 0.2 내지 0.85인, [b4]에 기재된 광학 재료용 중합성 조성물.

[0544] [b6] 폴리올 (d)는, 글리세린, 소르비톨, 이소솔비드, 수크로스, α-메틸글리코시드, 만니톨, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,3-프로판디올로부터 선택되는 적어도 1종인, [b1] 내지 [b5] 중 어느 하나에 기재된 광학 재료용 중합성 조성물.

[0545] [b7] 폴리올 (c)는 식물 유래 원료인, 글리세린, 소르비톨, 이소솔비드, 수크로스, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,3-프로판디올로부터 선택되는 적어도 1종을 원료로 하여 얻어지는, [b4] 내지 [b6] 중 어느 하나에 기재된 광학 재료용 중합성 조성물.

[0546] [b8] 폴리올 (c)는 폴리에테르폴리올, 폴리에스테르폴리올, 폴리카르보네이트폴리올, 폴리아크릴폴리올로부터 선택되는 적어도 1종인, [b7]에 기재된 광학 재료용 중합성 조성물.

[0547] [b9] 비금속 촉매를 포함하는, [b1] 내지 [b8] 중 어느 하나에 기재된 광학 재료용 중합성 조성물.

[0548] [b10] [b1] 내지 [b9] 중 어느 하나에 기재된 광학 재료용 중합성 조성물로부터 얻어진, 폴리우레탄 성형체.

[0549] [b11] 바이오매스도가 20% 이상 75% 이하인, [b10]에 기재된 폴리우레탄 성형체.

[0550] [b12] Tg가 60℃ 이상인, [b10] 또는 [b11]에 기재된 폴리우레탄 성형체.

[0551] [b13] [b10] 내지 [b12] 중 어느 하나에 기재된 폴리우레탄 성형체를 포함하는 광학 재료.

[0552] [b14] [b13]에 기재된 광학 재료를 포함하는, 플라스틱 안경 렌즈.

[0553] [b15] 편광 필름의 적어도 한쪽 면에, [b10] 내지 [b12] 중 어느 하나에 기재된 폴리우레탄 성형체를 포함하는 층이 적층되어 있는, 플라스틱 편광 렌즈.

[0554] [b16] 렌즈 주형용 주형 내에, [b1] 내지 [b9] 중 어느 하나에 기재된 광학 재료용 중합성 조성물을 주입하는 공정과,

[0555] 상기 광학 재료용 중합성 조성물을 중합 경화하는 공정을 포함하는, 플라스틱 안경 렌즈의 제조 방법.

[0556] [b17] 렌즈 주형용 주형 내에, 편광 필름의 적어도 한쪽 면이 몰드로부터 이격된 상태에서, 상기 편광 필름을 고정하는 공정과,

[0557] 상기 편광 필름과 상기 몰드 사이의 공극에, [b1] 내지 [b9] 중 어느 하나에 기재된 광학 재료용 중합성 조성물을 주입하는 공정과,

[0558] 상기 광학 재료용 중합성 조성물을 중합 경화하고, 상기 편광 필름의 적어도 한쪽 면에 폴리우레탄 성형체를 포함하는 층을 적층하는 공정을 포함하는, 플라스틱 편광 렌즈의 제조 방법.

서 열 목 록

SEQUENCE LISTING

<110> Mitsui chemicals, inc.

<120> POLYMERIZABLE COMPOSITION FOR OPTICAL MATERIAL, OPTICAL MATERIAL

<130> MC-70825WO

<150> JP2013-218733

<151> 2013-10-21

<150> JP2014-175758

<151> 2014-8-29

<160> 4

<170> PatentIn version 3.3

<210> 1

<211> 47

<212> DNA

<213> Artificial

<220><223> Primer

<400> 1

aaggtaccac aaaaaggata aaacaatgaa cgttattgca atattga 47

<210> 2

<211> 30

<212> DNA

<213> Artificial

<220><223> Primer

<400> 2

agtctagatt atttttgct ttcttctttc 30

<210> 3

<211> 2177

<212> DNA

<213> Escherichia coli

<220><221> CDS

<222> (24)..(2171)

<400> 3

ggtaccacaa aaaggataaa aca atg aac gtt att gca ata ttg aat cac atg 53

Met Asn Val Ile Ala Ile Leu Asn His Met

1 5 10

ggg gtt tat ttt aaa gaa gaa ccc atc cgt gaa ctt cat cgc gcg ctt 101

Gly Val Tyr Phe Lys Glu Glu Pro Ile Arg Glu Leu His Arg Ala Leu

15 20 25

gaa cgt ctg aac ttc cag att gtt tac ccg aac gac cgt gac gac tta 149

Glu Arg Leu Asn Phe Gln Ile Val Tyr Pro Asn Asp Arg Asp Asp Leu

30 35 40

tta aaa ctg atc gaa aac aat gcg cgt ctg tgc ggc gtt att ttt gac 197

Leu Lys Leu Ile Glu Asn Asn Ala Arg Leu Cys Gly Val Ile Phe Asp

45 50 55

tgg gat aaa tat aat ctc gag ctg tgc gaa gaa att agc aaa atg aac 245

Trp Asp Lys Tyr Asn Leu Glu Leu Cys Glu Glu Ile Ser Lys Met Asn

60 65 70

gag aac ctg ccg ttg tac gcg ttc gct aat acg tat tcc act ctc gat 293

Glu Asn Leu Pro Leu Tyr Ala Phe Ala Asn Thr Tyr Ser Thr Leu Asp

75 80 85 90

gta agc ctg aat gac ctg cgt tta cag att agc ttc ttt gaa tat gcg 341

Val Ser Leu Asn Asp Leu Arg Leu Gln Ile Ser Phe Phe Glu Tyr Ala

95 100 105

ctg ggt gct gct gaa gat att gct aat aag atc aag cag acc act gac 389

Leu Gly Ala Ala Glu Asp Ile Ala Asn Lys Ile Lys Gln Thr Thr Asp

```
            110                 115                 120
gaa tat atc aac act att ctg cct ccg ctg act aaa gca ctg ttt aaa      437

Glu Tyr Ile Asn Thr Ile Leu Pro Pro Leu Thr Lys Ala Leu Phe Lys
        125                 130                 135
tat gtt cgt gaa ggt aaa tat act ttc tgt act cct ggt cac atg ggc      485
Tyr Val Arg Glu Gly Lys Tyr Thr Phe Cys Thr Pro Gly His Met Gly
    140                 145                 150
ggt act gca ttc cag aaa agc ccg gta ggt agc ctg ttc tat gat ttc      533
Gly Thr Ala Phe Gln Lys Ser Pro Val Gly Ser Leu Phe Tyr Asp Phe

155                 160                 165                 170
ttt ggt ccg aat acc atg aaa tct gat att tcc att tca gta tct gaa      581
Phe Gly Pro Asn Thr Met Lys Ser Asp Ile Ser Ile Ser Val Ser Glu
                175                 180                 185
ctg ggt tct ctg ctg gat cac agt ggt cca cac aaa gaa gca gaa cag      629
Leu Gly Ser Leu Leu Asp His Ser Gly Pro His Lys Glu Ala Glu Gln
            190                 195                 200

tat atc gct cgc gtc ttt aac gca gac cgc agc tac atg gtg acc aac      677
Tyr Ile Ala Arg Val Phe Asn Ala Asp Arg Ser Tyr Met Val Thr Asn
        205                 210                 215
ggt act tcc act gcg aac aaa att gtt ggt atg tac tct gct cca gca      725
Gly Thr Ser Thr Ala Asn Lys Ile Val Gly Met Tyr Ser Ala Pro Ala
    220                 225                 230
ggc agc acc att ctg att gac cgt aac tgc cac aaa tcg ctg acc cac      773

Gly Ser Thr Ile Leu Ile Asp Arg Asn Cys His Lys Ser Leu Thr His
235                 240                 245                 250
ctg atg atg atg agc gat gtt acg cca atc tat ttc cgc ccg acc cgt      821
Leu Met Met Met Ser Asp Val Thr Pro Ile Tyr Phe Arg Pro Thr Arg
                255                 260                 265
aac gct tac ggt att ctt ggt ggt atc cca cag agt gaa ttc cag cac      869
```

```
Asn Ala Tyr Gly Ile Leu Gly Gly Ile Pro Gln Ser Glu Phe Gln His

            270                 275                 280

gct acc att gct aag cgc gtg aaa gaa aca cca aac gca acc tgg ccg      917
Ala Thr Ile Ala Lys Arg Val Lys Glu Thr Pro Asn Ala Thr Trp Pro
        285                 290                 295
gta cat gct gta att acc aac tct acc tat gat ggt ctg ctg tac aac      965
Val His Ala Val Ile Thr Asn Ser Thr Tyr Asp Gly Leu Leu Tyr Asn
    300                 305                 310

acc gac ttc atc aag aaa aca ctg gat gtg aaa tcc atc cac ttt gac     1013
Thr Asp Phe Ile Lys Lys Thr Leu Asp Val Lys Ser Ile His Phe Asp
315                 320                 325                 330
tcc gcg tgg gtg cct tac acc aac ttc tca ccg att tac gaa ggt aaa     1061
Ser Ala Trp Val Pro Tyr Thr Asn Phe Ser Pro Ile Tyr Glu Gly Lys
                335                 340                 345
tgc ggt atg agc ggt ggc cgt gta gaa ggg aaa gtg att tac gaa acc     1109

Cys Gly Met Ser Gly Gly Arg Val Glu Gly Lys Val Ile Tyr Glu Thr
            350                 355                 360
cag tcc act cac aaa ctg ctg gcg gcg ttc tct cag gct tcc atg atc     1157
Gln Ser Thr His Lys Leu Leu Ala Ala Phe Ser Gln Ala Ser Met Ile
        365                 370                 375
cac gtt aaa ggt gac gta aac gaa gaa acc ttt aac gaa gcc tac atg     1205
His Val Lys Gly Asp Val Asn Glu Glu Thr Phe Asn Glu Ala Tyr Met

    380                 385                 390
atg cac acc acc act tct ccg cac tac ggt atc gtg gcg tcc act gaa     1253
Met His Thr Thr Thr Ser Pro His Tyr Gly Ile Val Ala Ser Thr Glu
395                 400                 405                 410
acc gct gcg gcg atg atg aaa ggc aat gca ggt aag cgt ctg atc aac     1301
Thr Ala Ala Ala Met Met Lys Gly Asn Ala Gly Lys Arg Leu Ile Asn
                415                 420                 425
```

```
ggt tct att gaa cgt gcg atc aaa ttc cgt aaa gag atc aaa cgt ctg     1349
Gly Ser Ile Glu Arg Ala Ile Lys Phe Arg Lys Glu Ile Lys Arg Leu
            430                 435                 440
aga acg gaa tct gat ggc tgg ttc ttt gat gta tgg cag ccg gat cat     1397
Arg Thr Glu Ser Asp Gly Trp Phe Phe Asp Val Trp Gln Pro Asp His
        445                 450                 455
atc gat acg act gaa tgc tgg ccg ctg cgt tct gac agc acc tgg cac     1445

Ile Asp Thr Thr Glu Cys Trp Pro Leu Arg Ser Asp Ser Thr Trp His
    460                 465                 470
ggc ttc aaa aac atc gat aac gag cac atg tat ctt gac ccg atc aaa     1493
Gly Phe Lys Asn Ile Asp Asn Glu His Met Tyr Leu Asp Pro Ile Lys
475                 480                 485                 490
gtc acc ctg ctg act ccg ggg atg gaa aaa gac ggc acc atg agc gac     1541
Val Thr Leu Leu Thr Pro Gly Met Glu Lys Asp Gly Thr Met Ser Asp

                495                 500                 505
ttt ggt att ccg gcc agc atc gtg gcg aaa tac ctc gac gaa cat ggc     1589
Phe Gly Ile Pro Ala Ser Ile Val Ala Lys Tyr Leu Asp Glu His Gly
            510                 515                 520
atc gtt gtt gag aaa acc ggt ccg tat aac ctg ctg ttc ctg ttc agc     1637
Ile Val Val Glu Lys Thr Gly Pro Tyr Asn Leu Leu Phe Leu Phe Ser
        525                 530                 535

atc ggt atc gat aag acc aaa gca ctg agc ctg ctg cgt gct ctg act     1685
Ile Gly Ile Asp Lys Thr Lys Ala Leu Ser Leu Leu Arg Ala Leu Thr
    540                 545                 550
gac ttt aaa cgt gcg ttc gac ctg aac ctg cgt gtg aaa aac atg ctg     1733
Asp Phe Lys Arg Ala Phe Asp Leu Asn Leu Arg Val Lys Asn Met Leu
555                 560                 565                 570
ccg tct ctg tat cgt gaa gat cct gaa ttc tat gaa aac atg cgt att     1781

Pro Ser Leu Tyr Arg Glu Asp Pro Glu Phe Tyr Glu Asn Met Arg Ile
                575                 580                 585
cag gaa ctg gct cag aat atc cac aaa ctg att gtt cac cac aat ctg     1829
```

Gln Glu Leu Ala Gln Asn Ile His Lys Leu Ile Val His His Asn Leu

590 595 600

ccg gat ctg atg tat cgc gca ttt gaa gtg ctg ccg acg atg gta atg 1877

Pro Asp Leu Met Tyr Arg Ala Phe Glu Val Leu Pro Thr Met Val Met

605 610 615

act ccg tat gct gca ttc cag aaa gag ctg cac ggt atg acc gaa gaa 1925

Thr Pro Tyr Ala Ala Phe Gln Lys Glu Leu His Gly Met Thr Glu Glu

620 625 630

gtt tac ctc gac gaa atg gta ggt cgt att aac gcc aat atg atc ctt 1973

Val Tyr Leu Asp Glu Met Val Gly Arg Ile Asn Ala Asn Met Ile Leu

635 640 645 650

ccg tac ccg ccg gga gtt cct ctg gta atg ccg ggt gaa atg atc acc 2021

Pro Tyr Pro Pro Gly Val Pro Leu Val Met Pro Gly Glu Met Ile Thr

655 660 665

gaa gaa agc cgt ccg gtt ctg gag ttc ctg cag atg ctg tgt gaa atc 2069

Glu Glu Ser Arg Pro Val Leu Glu Phe Leu Gln Met Leu Cys Glu Ile

670 675 680

ggc gct cac tat ccg ggc ttt gaa acc gat att cac ggt gca tac cgt 2117

Gly Ala His Tyr Pro Gly Phe Glu Thr Asp Ile His Gly Ala Tyr Arg

685 690 695

cag gct gat ggc cgc tat acc gtt aag gta ttg aaa gaa gaa agc aaa 2165

Gln Ala Asp Gly Arg Tyr Thr Val Lys Val Leu Lys Glu Glu Ser Lys

700 705 710

aaa taa tctaga 2177

Lys

715

<210> 4

<211> 715

<212> PRT

<213> Escherichia coli

<400> 4

```
Met Asn Val Ile Ala Ile Leu Asn His Met Gly Val Tyr Phe Lys Glu
1               5                  10                  15
Glu Pro Ile Arg Glu Leu His Arg Ala Leu Glu Arg Leu Asn Phe Gln
            20                  25                  30
Ile Val Tyr Pro Asn Asp Arg Asp Asp Leu Leu Lys Leu Ile Glu Asn
        35                  40                  45

Asn Ala Arg Leu Cys Gly Val Ile Phe Asp Trp Asp Lys Tyr Asn Leu
    50                  55                  60
Glu Leu Cys Glu Glu Ile Ser Lys Met Asn Glu Asn Leu Pro Leu Tyr
65                  70                  75                  80
Ala Phe Ala Asn Thr Tyr Ser Thr Leu Asp Val Ser Leu Asn Asp Leu
                85                  90                  95
Arg Leu Gln Ile Ser Phe Phe Glu Tyr Ala Leu Gly Ala Ala Glu Asp
            100                 105                 110

Ile Ala Asn Lys Ile Lys Gln Thr Thr Asp Glu Tyr Ile Asn Thr Ile
        115                 120                 125
Leu Pro Pro Leu Thr Lys Ala Leu Phe Lys Tyr Val Arg Glu Gly Lys
    130                 135                 140
Tyr Thr Phe Cys Thr Pro Gly His Met Gly Gly Thr Ala Phe Gln Lys
145                 150                 155                 160
Ser Pro Val Gly Ser Leu Phe Tyr Asp Phe Phe Gly Pro Asn Thr Met
                165                 170                 175

Lys Ser Asp Ile Ser Ile Ser Val Ser Glu Leu Gly Ser Leu Leu Asp
            180                 185                 190
His Ser Gly Pro His Lys Glu Ala Glu Gln Tyr Ile Ala Arg Val Phe
        195                 200                 205
Asn Ala Asp Arg Ser Tyr Met Val Thr Asn Gly Thr Ser Thr Ala Asn
    210                 215                 220
Lys Ile Val Gly Met Tyr Ser Ala Pro Ala Gly Ser Thr Ile Leu Ile
225                 230                 235                 240

Asp Arg Asn Cys His Lys Ser Leu Thr His Leu Met Met Met Ser Asp
```

245 250 255

Val Thr Pro Ile Tyr Phe Arg Pro Thr Arg Asn Ala Tyr Gly Ile Leu

260 265 270

Gly Gly Ile Pro Gln Ser Glu Phe Gln His Ala Thr Ile Ala Lys Arg

275 280 285

Val Lys Glu Thr Pro Asn Ala Thr Trp Pro Val His Ala Val Ile Thr

290 295 300

Asn Ser Thr Tyr Asp Gly Leu Leu Tyr Asn Thr Asp Phe Ile Lys Lys

305 310 315 320

Thr Leu Asp Val Lys Ser Ile His Phe Asp Ser Ala Trp Val Pro Tyr

325 330 335

Thr Asn Phe Ser Pro Ile Tyr Glu Gly Lys Cys Gly Met Ser Gly Gly

340 345 350

Arg Val Glu Gly Lys Val Ile Tyr Glu Thr Gln Ser Thr His Lys Leu

355 360 365

Leu Ala Ala Phe Ser Gln Ala Ser Met Ile His Val Lys Gly Asp Val

370 375 380

Asn Glu Glu Thr Phe Asn Glu Ala Tyr Met Met His Thr Thr Thr Ser

385 390 395 400

Pro His Tyr Gly Ile Val Ala Ser Thr Glu Thr Ala Ala Ala Met Met

405 410 415

Lys Gly Asn Ala Gly Lys Arg Leu Ile Asn Gly Ser Ile Glu Arg Ala

420 425 430

Ile Lys Phe Arg Lys Glu Ile Lys Arg Leu Arg Thr Glu Ser Asp Gly

435 440 445

Trp Phe Phe Asp Val Trp Gln Pro Asp His Ile Asp Thr Thr Glu Cys

450 455 460

Trp Pro Leu Arg Ser Asp Ser Thr Trp His Gly Phe Lys Asn Ile Asp

465 470 475 480

Asn Glu His Met Tyr Leu Asp Pro Ile Lys Val Thr Leu Leu Thr Pro

485 490 495

Gly Met Glu Lys Asp Gly Thr Met Ser Asp Phe Gly Ile Pro Ala Ser
500 505 510

Ile Val Ala Lys Tyr Leu Asp Glu His Gly Ile Val Val Glu Lys Thr
515 520 525

Gly Pro Tyr Asn Leu Leu Phe Leu Phe Ser Ile Gly Ile Asp Lys Thr
530 535 540

Lys Ala Leu Ser Leu Leu Arg Ala Leu Thr Asp Phe Lys Arg Ala Phe
545 550 555 560

Asp Leu Asn Leu Arg Val Lys Asn Met Leu Pro Ser Leu Tyr Arg Glu
565 570 575

Asp Pro Glu Phe Tyr Glu Asn Met Arg Ile Gln Glu Leu Ala Gln Asn
580 585 590

Ile His Lys Leu Ile Val His His Asn Leu Pro Asp Leu Met Tyr Arg
595 600 605

Ala Phe Glu Val Leu Pro Thr Met Val Met Thr Pro Tyr Ala Ala Phe
610 615 620

Gln Lys Glu Leu His Gly Met Thr Glu Glu Val Tyr Leu Asp Glu Met
625 630 635 640

Val Gly Arg Ile Asn Ala Asn Met Ile Leu Pro Tyr Pro Pro Gly Val
645 650 655

Pro Leu Val Met Pro Gly Glu Met Ile Thr Glu Glu Ser Arg Pro Val
660 665 670

Leu Glu Phe Leu Gln Met Leu Cys Glu Ile Gly Ala His Tyr Pro Gly
675 680 685

Phe Glu Thr Asp Ile His Gly Ala Tyr Arg Gln Ala Asp Gly Arg Tyr
690 695 700

Thr Val Lys Val Leu Lys Glu Glu Ser Lys Lys
705 710 715