



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년10월12일
(11) 등록번호 10-1665831
(24) 등록일자 2016년10월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 18/38 (2006.01) C08G 18/50 (2006.01)
G02B 1/00 (2006.01) G02B 1/10 (2015.01)
G02B 1/11 (2015.01)
(21) 출원번호 10-2014-7012387
(22) 출원일자(국제) 2012년11월16일
심사청구일자 2014년05월08일
(85) 번역문제출일자 2014년05월08일
(65) 공개번호 10-2014-0074386
(43) 공개일자 2014년06월17일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2012/007362
(87) 국제공개번호 WO 2013/073194
국제공개일자 2013년05월23일
(30) 우선권주장
MI2011A002102 2011년11월18일 이탈리아(IT)
(56) 선행기술조사문헌
JP08208794 A*
KR100191067 B1*
JP09208651 A
KR100191066 B1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
미쓰이 가가쿠 가부시키키가이샤
일본국 도쿄도 미나토쿠 히가시심바시 1-5-2
(72) 발명자
렌지 피오렌조
비아 돈 지. 부조니, 15, 라벤나 48100 이탈리아
포레스티에리 로베르토
비아 발 가테나 34 라벤나 48100 이탈리아
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인원전

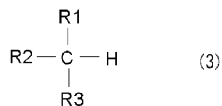
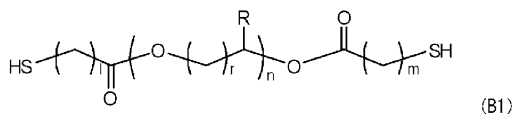
전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 정태광

(54) 발명의 명칭 중합성 조성물, 이로부터 얻어진 광학부품 및 그 광학부품의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 폴리이소시아네이트(A), 폴리티올(B), 티올(C), 및 촉매(D)로 구성된 중합성 조성물에 관한 것이다. 상기 폴리이소시아네이트(A)는 적어도 하나의 2관능 이상의 지환식 폴리이소시아네이트이고; 상기 폴리티올(B)은 하기 일반식(B1)으로 표시되는 폴리티올로부터 선택되는 적어도 하나의 화합물이며; 상기 티올(C)은 일반식(3)을 갖는 티올로부터 선택되는 적어도 하나의 화합물이고; 촉매(D)는 금속 화합물, 4급 암모늄염, 유기설폰산, 3급 아민 및 관련된 무기 또는 유기 염으로부터 선택되는 적어도 하나의 중합 촉매이다.



(72) 발명자

베치오네 안드라

비아 프레딜 22 리미니 47900 이탈리아

보스 윌렘

마르큐세스트랏 4 제이비 아른헴 6836 네덜란드

명세서

청구범위

청구항 1

폴리이소시아네이트(A), 폴리티올(B), 티올(C) 및 촉매(D)를 포함하고,

폴리이소시아네이트(A)는, 1,3-비스(이소시아네이트메틸)시클로헥산, 1,4-비스(이소시아네이트메틸)시클로헥산, 비스(4-이소시아네이트시클로헥실)메탄, 및 비스(이소시아네이트메틸)-비시클로-[2.2.1]헵탄으로부터 선택되고,

폴리티올(B)은, 에틸렌글리콜비스(3-메르캅토프로피오네이트) 및 1,4-부탄디올비스(3-메르캅토프로피오네이트)로부터 선택된 적어도 하나이고,

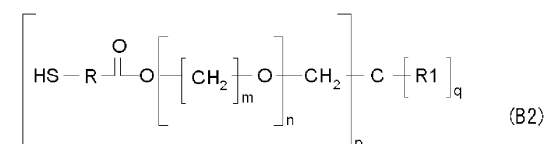
상기 티올(C)은, 4-메르캅토메틸-1,8-디메르캅토-3,6-디티아옥탄, 및 4,8-, 4,7-, 또는 5,7-디메르캅토메틸-1,11-디메르캅토-3,6,9-트리-티아운데칸으로부터 선택되고,

촉매(D)는, 금속 화합물, 4급 암모늄염, 유기실폰산, 3급 아민 및 이들의 무기 또는 유기 염으로부터 선택되는 적어도 하나의 중합 촉매인, 중합성 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

일반식(B2)을 가지는 티올로부터 선택되는 적어도 하나의 화합물을 더 포함하는, 중합성 조성물.



(식 중, R은 서로 같거나 다르고, 탄소 원자수 1~6의 알킬렌기를 나타내고, R1은 서로 같거나 다르고, 탄소 원자수 1~10의 알킬기를 나타내고, n은 1~6의 정수이고, m은 1~6의 정수이고; p는 1~4의 정수이고; q는 0 또는 1이며 p+q는 4이다)

청구항 3

제1항에 있어서,

폴리이소시아네이트(A)는, 비스(4-이소시아네이트시클로헥실)메탄, 비스(이소시아네이트메틸)-비시클로[2.2.1]헵탄, 1,3-비스(이소시아네이트메틸)시클로헥산, 및 1,4-비스(이소시아네이트메틸)시클로헥산으로부터 선택되는 적어도 2개의 화합물의 조합인, 중합성 조성물.

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서,

폴리티올(B)은 에틸렌글리콜비스(3-메르캅토프로피오네이트)인, 중합성 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서,

비환식 지방족 폴리이소시아네이트, 방향족 폴리이소시아네이트, 황 원자를 포함하는 지방족 폴리이소시아네이트, 황 원자를 포함하는 방향족 폴리이소시아네이트로부터 선택되는 폴리이소시아네이트(E)를 더 포함하는, 중합성 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서,

폴리이소시아네이트(E)는, m-크실렌다이소시아네이트, 2,4-톨릴렌다이소시아네이트, 2,6-톨릴렌다이소시아네이트, 4,4'-디페닐메탄다이소시아네이트, 펜타메틸렌다이소시아네이트, 헥사메틸렌다이소시아네이트, 헵타메틸렌다이소시아네이트, 옥타메틸렌다이소시아네이트 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는, 중합성 조성물.

청구항 8

삭제

청구항 9

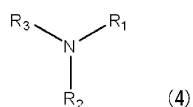
제2항에 있어서,

폴리이소시아네이트(A)의 이소시아네이트기에 대한 폴리올(B), 티올(C) 및 가능하게는 티올(B2)에 속하는 메르캅토기의 몰비가 0.8~1.2의 범위 내인, 중합성 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서,

촉매(D)가 일반식(4)를 가지는 3급 아민을 포함하는, 중합성 조성물.



(식 중, R₁, R₂, R₃는 같거나 다르고, 탄소 원자수 1~20의 선형 또는 분지 지방족기이고, 또는 탄소 원자수 3~20의 지환족기이며, 이들 기는 N, O, P, S 및 할로젠으로 구성되는 군으로부터 선택되는 이종원자를 포함할 수 있다)

청구항 11

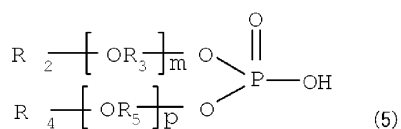
제1항에 있어서,

촉매(D)가 디메틸주석 디클로라이드인, 중합성 조성물.

청구항 12

제1항에 있어서,

하기 일반식(5)로 표시되는 디에스테르 일산 포스페이트(diester monoacid phosphate)로 이루어지는 내부 이형제를 더 포함하는, 중합성 조성물.



(식 중, R₂와 R₄는 같거나 다르고, 탄소 원자수 1~20의 선형 또는 분지 지방족기, 또는 탄소 원자수 3~20의 환식 지방족기이고; R₃와 R₅는 같거나 다르고, 탄소 원자수 1~3의 알킬렌기를 나타내며, m과 p는 서로 독립적으로 0, 1 또는 2이다)

청구항 13

제1항 내지 제3항, 제5항 내지 제7항 및 제9항 내지 제12항 중 어느 한 항에 따른 중합성 조성물의 중합에 의해 얻어지는 광학부품.

청구항 14

제13항에 따른 광학부품과, 하드 코팅층과, 반사방지층을 포함하는 안경용 광학 렌즈.

청구항 15

제1항 내지 제3항, 제5항 내지 제7항 및 제9항 내지 제12항 중 어느 한 항에 따른 중합성 조성물을 몰드에 주입하여 중합시켜, 광학부품을 형성하는 단계와,

상기 광학부품에 하드 코팅층과 반사방지층을 순차적으로 증착시키는 단계를 포함하는 광학부품의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 티오우레탄 수지를 얻기 위한 중합성 조성물, 이로부터 얻어지는 광학부품 및 상기 광학부품을 제조하기 위한 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 플라스틱 렌즈(유기 고분자)는 무기 렌즈에 비해 경량이고 갈라지기 어렵고 염색이 가능하다. 따라서 안경 렌즈와 카메라 렌즈 등의 폴리머 재료를 포함하는 소자가 상업적인 규모로 급속히 보급되고 있다.

[0003] 종래, 렌즈 제조용의 여러 가지 폴리머 재료가 개발되어 오고 있다. 이러한 물질의 대표적인 예로는, 폴리이소시아네이트 화합물과 티올을 포함하는 중합성 조성물로부터 얻어지는 티오우레탄 수지를 들 수 있다 (특허문헌 1~5 참조).

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본특허공개공보 제 60-199016호
(특허문헌 0002) 특허문헌 2: 일본특허공개공보 제 63-046213호
(특허문헌 0003) 특허문헌 3: 일본특허공개공보 제 07-324118호
(특허문헌 0004) 특허문헌 4: 일본특허공개공보 제 08-003267호
(특허문헌 0005) 특허문헌 5: 일본특허공개공보 제 09-110955호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 당해 분야에서 공지된 티오우레탄 수지의 문제점 중 하나는, 이들 재료의 경도가 충격 강도의 증가에 따라 감소되는 경향을 가진다는 사실에 기인한다. 이러한 특성은 지금까지 우수한 충격 강도와 충분한 경도를 동시에 가지는 재료의 사용을 방해하고 있다. 더욱이, 최근 광학부품, 특히 안경용의 다양한 컬러 렌즈들에 대한 수요가 높아지고 있다. 이러한 이유로, 종래 기술에서 상기한 충격 강도와 경도에 더하여 용이하게 염색이 될 수 있는 재료를 활용하기 위한 필요성이 강하게 느껴지고 있다.

[0006] 본 발명의 목적은 우수한 충격 강도를 최적의 경도와 염색성과 결합하는 높은 굴절률의 수지를 제조하기 위한 중합성 조성물을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

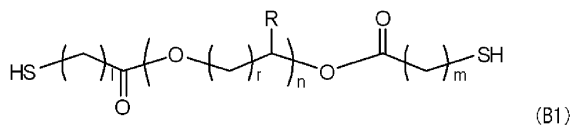
[0007] 이하에, 본 발명의 중합성 조성물로부터 얻어질 수 있는 광학 재료에 의해 상기한 분야에서 공지된 광학 재료의

문제점들을 적어도 부분적으로 극복할 수 있음이 밝혀졌다.

(1) 폴리이소시아네이트(A), 폴리티올(B), 티올(C) 및 촉매(D)를 포함하는 중합성 조성물로서,

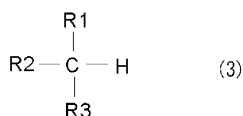
상기 폴리이소시아네이트(A)는, 적어도 하나의 2관능기 이상의 지환식 폴리이소시아네이트 화합물이고,

상기 폴리티올(B)은, 하기 일반식(B1)으로 표시되는 폴리티올로부터 선택되는 적어도 하나의 화합물이며,



(식 중, l과 m은 서로 같거나 다르고, 1~4의 정수를 나타내고; n은 1~3의 정수를 나타내고; r은 1~4의 정수를 나타내고; R은 수소 또는 메틸기를 나타내고, n은 l과 다를 때, R기는 서로 같거나 다르다)

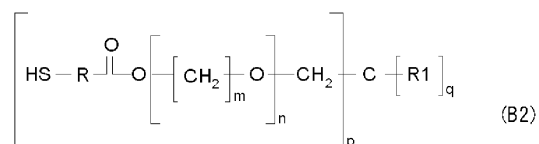
상기 티올(C)은, 하기 일반식(3)으로 표시되는 티올로부터 선택되는 적어도 하나의 화합물이고,



(식 중, R1, R2, R3는 서로 같거나 다르고, $-(\text{CH}_2)_n-\text{SH}$, $-\text{S}-(\text{CH}_2)_n-\text{SH}$, $-\text{R}-\text{S}-(\text{CH}_2)_n-\text{SH}$ 로부터 선택되고, R은 탄소 원자수 1~10의 알킬렌기이고, n은 1~3의 정수이고, 일반식(3)으로 표시되는 상기 화합물은 적어도 2개의 SH기와 적어도 하나의 -S- 가교를 포함한다)

상기 촉매(D)는, 금속 화합물, 4급 암모늄염, 유기철폰산, 3급 아민 및 그들의 무기 또는 유기 염으로부터 선택되는 적어도 하나의 중합 촉매인, 중합성 조성물.

(2) 일반식(B2)을 가지는 티올로부터 선택되는 적어도 하나의 화합물을 더 포함하는, (1)에 따른 중합성 조성물.



(식 중, R은 서로 같거나 다르고, 탄소 원자수 1~6의 알킬렌기를 나타내고; R1은 서로 같거나 다르고, 탄소 원자수 1~10의 알킬기를 나타내고, n은 1~6의 정수이고; m은 1~6의 정수이고; p는 1~4의 정수이고; q는 0 또는 1이며 p+q는 4이다)

(3) 폴리이소시아네이트(A)는, 1,3-비스(이소시아네이트메틸)시클로헥산, 1,4-비스(이소시아네이트메틸)시클로헥산, 비스(4-이소시아네이트시클로-헥실)메탄, 및 비스(이소시아네이트메틸)-비스클로-[2.2.1]헵탄으로부터 선택되는, (1) 또는 (2)에 따른 중합성 조성물.

(4) 폴리이소시아네이트(A)는, 비스(4-이소시아네이트시클로헥실)메탄, 비스(이소시아네이트-메틸)-비스클로[2.2.1]헵탄, 1,3-비스(이소시아네이트메틸)-시클로헥산, 및 1,4-비스(이소시아네이트메틸)시클로헥산으로부터 선택되는 적어도 2개의 화합물의 조합인 것인, (1)~(3) 중 어느 하나에 따른 중합성 조성물.

(5) 폴리티올(B1)에 있어서, l과 m은, 서로 같거나 다르고, 1~2의 정수이며 n은 1인, (1)~(4) 중 어느 하나에 따른 중합성 조성물.

(6) 비환식(non-cyclic) 지방족 폴리이소시아네이트, 방향족 폴리이소시아네이트, 황 원자를 포함하는 지방족 폴리이소시아네이트, 황 원자를 포함하는 방향족 폴리이소시아네이트, 바람직하게는 비환식 지방족 폴리이소시아네이트로부터 선택되는 폴리이소시아네이트(E)를 더 포함하는, (1)~(5) 중 어느 하나에 따른 중합성 조성물.

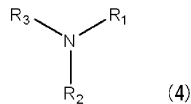
(7) 폴리이소시아네이트(E)는, m-크실렌다이소시아네이트, 2,4-톨릴렌다이소시아네이트, 2,6-톨릴렌다이소시아네이트, 4,4'-디페닐메탄다이소시아네이트, 펜타메틸렌다이소시아네이트, 헥사메틸렌다이소시아네이트, 헵타메틸렌다이소시아네이트, 옥타메틸렌다이소시아네이트 또는 이들의 혼합물들, 더욱 바람직하게는 펜타메틸렌다이

소시아네이트, 헥사메틸렌디소시아네이트, 헵타메틸렌디소시아네이트, 또는 옥타메틸렌디소시아네이트로부터 선택되는, (6)에 따른 중합성 조성물.

[0025] (8) 티올(C)은, 4-메르캅토메틸-1,8-디메르캅토-3,6-디티아옥탄, 4,8-, 4,7-, 또는 5,7-디메르캅토메틸-1,11-디메르캅토-3,6,9-트리-티아운데칸, 및 2,5-비스(메르캅토메틸)-1,4-디티엔으로부터 선택되는, (1)~(7) 중 어느 하나에 따른 중합성 조성물.

[0026] (9) 폴리이소시아네이트(A)의 이소시아네이트기에 대한 폴리올(B1), 티올(C) 및 가능하게는 티올(B2)에 속하는 메르캡토기의 몰비가 0.8~1.2의 범위 내이고, 바람직하게는 0.85~1.15의 범위 내이며, 더욱 바람직하게는 0.9~1.1의 범위 내인, (2)~(8) 중 어느 하나에 따른 중합성 조성물.

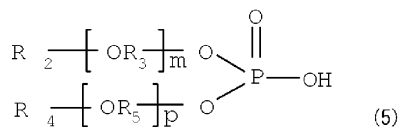
[0027] (10) 촉매가 일반식(4)를 가지는 3급 아민을 포함하는, (1)~(9) 중 어느 하나에 따른 중합성 조성물.



[0028]

[0029] (식 중, R_1 , R_2 , R_3 는 같거나 다르고, 탄소 원자수 1~20의 선형 또는 분지 지방족기이고, 또는 탄소 원자수 3~20의 지환족기이며, 이들 기는 N, O, P, S 또는 할로젠과 같은 이종원자를 포함할 수 있다)

[0030] (11) 하기 일반식(5)로 표시되는 디에스테르 일산 포스페이트(diester monoacid phosphate)로 이루어지는 내부 이형제를 더 포함하는, (1)~(10) 중 어느 하나에 따른 중합성 조성물.



[0031]

[0032] (식 중, R₂와 R₄는 같거나 다르고, 탄소 원자수 1~20의 선형 또는 분지 지방족기, 또는 탄소 원자수 3~20의 환식 지방족기이고; R₃와 R₅는 같거나 다르고, 탄소 원자수 1~3의 알킬렌기를 나타내며, m과 p는 서로 독립적으로 0, 1 또는 2이다)

[0033] (12) (1)~(11) 중 어느 하나에 따른 중합성 조성물의 중합에 의해 얻어지는 광학부품.

[0034] (13) (12)에 따른 광학부품을 포함하고, 하드 코트층과 반사방지층을 더 포함하는 광학 렌즈, 특히 안경용 광학 렌즈.

[0035] (14) 이하의 단계들을 포함하는 광학부품의 제조 방법.

[0036] - (1)~(11) 중 어느 하나에 따른 중합성 조성물을 몰드에 주입하여 중합시켜, 광학부품을 형성하는 단계

[0037] - 상기 광학부품에 하드 코팅층과 반사방지층을 순차적으로 증착시키는 단계

발명의 효과

[0038] 본 발명의 중합성 조성물로 이루어지는 광학부품(티오우레탄 수지)은, 실제로 높은 굴절률과, 충격 강도와 경도 사이의 우수한 절충 및 이에 더하여 우수한 염색성을 가진다.

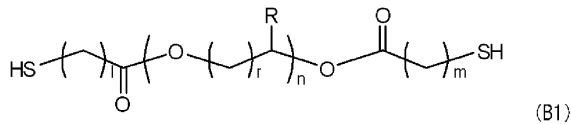
[0039] 더욱이, 상기 광학부품은, 높은 굴절률과 투명성 간의 적합한 절충을 갖는 것을 특징으로 한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0040] 본 발명의 중합성 조성물은, 하기의 폴리이소시아네이트(A), 폴리티올(B), 티올(C) 및 촉매(D)로 이루어져 있다.

[0041] 폴리이소시아네이트(A)는, 적어도 하나의 2관능기 이상의 지환식 폴리이소시아네이트 화합물이고,

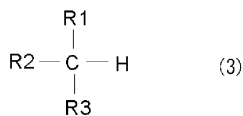
[0042] 폴리티올(B)은, 하기 일반식(B1)으로 표시되는 폴리티올로부터 선택되는 적어도 하나의 화합물이다.



[0043]

[0044] 일반식(B1)에 있어서, l과 m은 서로 같거나 다르고, 1~4의 정수를 나타내고; n은 1~3의 정수를 나타내고; r은 1~4의 정수를 나타내고; R은 수소 또는 메틸기를 나타내고, n은 l과 다르며, R기는 서로 같거나 다르다.

[0045] 티올(C)은 하기 일반식(3)으로 표시되는 티올로부터 선택되는 적어도 하나의 화합물이다.



[0046]

[0047] 일반식(3)에 있어서, R1, R2, R3는 서로 같거나 다르고, $-(\text{CH}_2)_n-\text{SH}$, $-\text{S}-(\text{CH}_2)_n-\text{SH}$ 및 $-\text{R}-\text{S}-(\text{CH}_2)_n-\text{SH}$ 로부터 선택되고, R은 탄소 원자수 1~10의 알킬렌기이고, n은 1~3의 정수이고, 일반식(3)으로 표시되는 상기 화합물은 적어도 2개의 SH기와 적어도 하나의 -S- 가교를 포함한다.

[0048] 촉매(D)는, 금속 화합물, 4급 암모늄염, 유기실폰산, 3급 아민 및 이들의 무기 또는 유기 염으로부터 선택되는 적어도 하나의 중합 촉매이다.

[0049] 본 발명의 중합성 조성물은, 전술한 바와 같이 폴리이소시아네이트(A), 폴리티올(B), 티올(C) 및 촉매(D)로 이루어져 있기 때문에, 이 조성물을 포함하는 광학부품(티오우레탄 수지)은 예측할 수 없는 효과로서, 높은 굴절률, 충격 강도와 경도 사이의 우수한 절충, 이에 더하여 우수한 염색성을 가진다. 특히, 놀랍게도 실제로, 상기한 폴리이소시아네이트(A), 폴리티올(B) 및 티올(C)을 조합하면 경도가 향상된 광학 재료를 얻을 수 있다는 것이 관찰되었다.

[0050] 폴리이소시아네이트(A)

[0051] 폴리이소시아네이트(A)는, 방향족 고리를 포함하지 않고 2개 이상의 이소시아네이트기를 포함하는 환상 골격을 가진 화합물이다.

[0052] 폴리이소시아네이트(A)는, 바람직하게는 1,3-비스(이소시아네이트메틸)시클로hex산, 1,4-비스(이소시아네이트메틸)시클로hex산, 비스(4-이소시아네이트시클로hex실)메탄 및 비스(이소시아네이트메틸)-비시클로[2.2.1]헵탄 또는 이들의 혼합물로부터 선택된다.

[0053] 비스(이소시아네이트메틸)-비시클로[2.2.1]헵탄은, 이성질체 2,5-비스(이소시아네이트메틸)-비시클로[2.2.1]헵탄 또는 2,6-비스(이소시아네이트메틸)-비시클로[2.2.1]헵탄 또는 이들의 혼합물 중 어느 하나이어도 된다.

[0054] 다른 폴리이소시아네이트(A)는, 1,2-비스(이소시아네이트메틸)시클로hex산, 시클로hex산다이소시아네이트, 메틸시클로hex산다이소시아네이트, 2,2-비스(4-이소시아네이트시클로hex실)프로판, 3,8-비스(이소시아네이트메틸)트리시클로데칸, 3,9-비스(이소시아네이트메틸)트리시클로데칸, 4,8-비스(이소시아네이트메틸)트리시클로데칸 및 4,9-비스(이소시아네이트메틸)트리시클로데칸, 또는 이들의 혼합물이다.

[0055] 본 발명의 중합성 조성물의 바람직한 실시형태에 있어서, 폴리이소시아네이트(A)는, 비스(4-이소시아네이트시클로hex실)메탄, 및 비스(이소시아네이트메틸)-비시클로[2.2.1]헵탄, 1,3-비스(이소시아네이트메틸)시클로hex산 및 1,4-비스(이소시아네이트-메틸)시클로hex산으로부터 선택되는 적어도 2개의 화합물의 조합이다.

[0056] 폴리이소시아네이트(A) 중의 자유 이소시아네이트기의 중량비는 폴리이소시아네이트(A)의 총중량에 대하여 20~50중량%의 범위이고, 바람직하게는 25~45중량%의 범위이다.

[0057] 놀랍게도 실제로, 상기한 폴리이소시아네이트를 조합하면, 충격 강도가 향상된 광학 재료를 얻을 수 있다는 것이 관찰되었다.

[0058] 본 발명에 따른 중합성 조성물은 상기한 폴리이소시아네이트(A)에 더하여, 추가 성분으로서 폴리이소시아네이트

화합물(E)을 더 포함할 수 있다. 폴리이소시아네이트(E)는 지방족 또는 방향족 화합물이어도 되며, 분자 중에 적어도 2개의 이소시아네이트기를 포함한다. 더욱이 폴리이소시아네이트(E)는 적어도 1개의 황 원자와 그 유사물을 포함할 수 있다. 폴리이소시아네이트(E)는 2량체, 3량체 또는 프레폴리머(pre-polymer)일 수 있다.

[0059] 더 구체적으로는, 폴리이소시아네이트(E)는 비환식 지방족 폴리이소시아네이트, 방향족 폴리이소시아네이트, 황 원자를 함유하는 지방족 폴리이소시아네이트, 황 원자를 함유하는 방향족 폴리이소시아네이트일 수 있다. 폴리이소시아네이트(E)는 바람직하게는 비환식 지방족 폴리이소시아네이트이다.

[0060] 비환식 지방족 폴리이소시아네이트의 예로는, 펜타메틸렌다이소시아네이트, 헥사메틸렌다이소시아네이트, 헵타메틸렌다이소시아네이트, 옥타메틸렌다이소시아네이트, 2,2-디메틸펜탄다이소시아네이트, 2,2,4-트리메틸헥산다이소시아네이트, 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌다이소시아네이트, 1,6,11-운데카트리이소시아네이트, 1,3,6-헥사메틸렌트리이소시아네이트, 1,8-다이소시아네이트-4-이소시아네이트메틸옥탄, 비스(이소시아네이트에틸)카르보네이트, 비스(이소시아네이트-에틸)에테르, o-크실렌다이소시아네이트, m-크실렌다이소시아네이트, p-크실렌다이소시아네이트, 비스(이소시아네이트-에틸)벤젠, 비스(이소시아네이트프로필)벤젠, 비스(이소시아네이트메틸)나프탈렌을 들 수 있다.

[0061] 방향족 폴리이소시아네이트의 예로는, 나프탈렌다이소시아네이트, m-페닐렌다이소시아네이트, p-페닐렌다이소시아네이트, 2,4-톨릴렌다이소시아네이트, 2,6-톨릴렌다이소시아네이트, 비페닐다이소시아네이트, 4,4'-디페닐메탄다이소시아네이트, 벤젠트리이소시아네이트를 들 수 있다.

[0062] 황을 함유하는 지방족 폴리이소시아네이트의 예로는, 비스(이소시아네이트메틸)설파이드, 비스(이소시아네이트-에틸)설파이드, 비스(이소시아네이트프로필)설파이드, 비스(이소시아네이트메틸)설편, 비스(이소시아네이트메틸)디설파이드, 비스(이소시아네이트프로필)디설파이드, 비스(이소시아네이트메틸-티오)메탄, 비스(이소시아네이트메틸티오)에탄, 비스(이소시아네이트에틸티오)메탄, 비스(이소시아네이트-에틸티오)에탄, 1,5-다이소시아네이트-2-이소시아나토메틸-3-티아펜탄,

[0063] 비스(3-이소시아네이트메틸페닐)설파이드,

[0064] 비스(4-이소시아네이트메틸페닐)설파이드,

[0065] 비스(3-이소시아네이트메틸벤질)설파이드,

[0066] 비스(4-이소시아네이트메틸벤질)설파이드,

[0067] 비스(3-이소시아네이트메틸페닐)디설파이드 및

[0068] 비스(4-이소시아네이트메틸페닐)디설파이드를 들 수 있다.

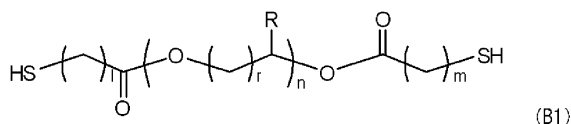
[0069] 황을 함유하는 방향족 폴리이소시아네이트의 예로는, 비스(3-이소시아네이트페닐)설파이드, 비스(4-이소시아네이트페닐)설파이드, 비스(3-이소시아네이트페닐)디설파이드, 비스(4-이소시아네이트페닐)디설파이드를 들 수 있다.

[0070] 더 구체적으로는, 폴리이소시아네이트(E)는, 바람직하게는 m-크실렌다이소시아네이트, 2,4-톨릴렌다이소시아네이트, 2,6-톨릴렌다이소시아네이트, 4,4'-디페닐메탄다이소시아네이트, 펜타메틸렌다이소시아네이트, 헥사메틸렌다이소시아네이트, 헵타메틸렌다이소시아네이트, 또는 옥타메틸렌다이소시아네이트, 또는 이들의 혼합물로부터 선택된다.

[0071] 더욱더 바람직하게는, 폴리이소시아네이트(E)는, 펜타메틸렌다이소시아네이트, 헥사메틸렌다이소시아네이트, 헵타메틸렌다이소시아네이트, 또는 옥타메틸렌다이소시아네이트로부터 선택된다.

[0072] 폴리티올(B)

[0073] 본 발명에 따른 중합성 조성물은, 또한 하기 일반식(B1)으로 표시되는 폴리티올로부터 선택되는 적어도 하나의 화합물인 폴리티올(B)을 포함한다.



[0074]

[0075]

상기 식(B1)에 있어서, l은 1~4의 정수, 바람직하게는 1 또는 2를 나타내고; m은 1~4의 정수, 바람직하게는 1 또는 2를 나타내고; n은 1~3의 정수, 바람직하게는 1 또는 2, 더욱 바람직하게는 1을 나타내고; r은 1~4의 정수, 바람직하게는 1 또는 2, 더욱 바람직하게는 1을 나타내고; R은 수소 또는 메틸기를 나타내고, 및 n이 1과 다를 때, 상기 R기는 서로 같거나 다르다.

[0076]

바람직하게는 상기 폴리티올(B1)에서, l과 m은 독립적으로 1 또는 2의 정수를 나타내고, n은 1이며, r은 1이다.

[0077]

본 발명의 중합성 조성물이 일반식(B1)으로 표시되는 화합물을 포함하는 경우, 충격 강도와 경도 사이의 우수한 균형과 우수한 염색성을 가진 수지 또는 광학 재료를 얻을 수 있다.

[0078]

폴리티올(B1)은 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 또는 메르캅토알킬카복실산을 포함하는 프로필렌글리콜의 축합물이다.

[0079]

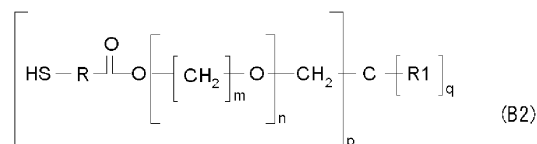
폴리티올(B1)의 구체적인 예로는, 에틸렌글리콜비스(메르캅토아세테이트), 에틸렌글리콜비스(메르캅토프로피오네이트), 에틸렌글리콜비스(메르캅토부티레이트), 디에틸렌글리콜비스(메르캅토아세테이트), 디에틸렌글리콜비스(메르캅토프로피오네이트), 디에틸렌글리콜비스(메르캅토부티레이트), 트리에틸렌글리콜비스(메르캅토아세테이트), 트리에틸렌글리콜비스(메르캅토프로피오네이트), 트리에틸렌글리콜비스(메르캅토부티레이트)를 들 수 있다. 이들 화합물은, 단독으로 또는 2개 이상 조합하여 중합성 조성물에 존재할 수 있다.

[0080]

상기 폴리티올(B1)은, 바람직하게는, 에틸렌글리콜비스(메르캅토아세테이트), 에틸렌글리콜비스(메르캅토프로피오네이트), 디에틸렌글리콜비스(메르캅토아세테이트), 또는 디에틸렌글리콜비스(메르캅토프로피오네이트)로부터 선택된다.

[0081]

본 발명의 다른 바람직한 실시형태에서는, 폴리티올(B1)에 더하여, 본 발명의 중합성 조성물은 또한 하기 일반식(B2)으로 표시되는 적어도 하나의 티올을 포함한다.



[0082]

[0083]

상기 식(B2)에 있어서, R은 같거나 다르고, 탄소 원자수 1~6의 알킬렌기를 나타내고; R1은 같거나 다르고, 탄소 원자수 1~10의 알킬기를 나타내고; n은 1~6의 정수이고; m은 1~6의 정수이고; p는 1~4의 정수이고; q는 0 또는 1이며, p+q는 4이다.

[0084]

티올(B2)은 활성 수소 원자(-SH기의 수소)와 에스테르 결합을 가지는 화합물이다.

[0085]

티올(B2)은 지방족이거나 방향족일 수 있다.

[0086]

지방족 티올의 예로는, 메탄디티올, 1,2-에탄디티올, 1,2-프로판디티올, 1,3-프로판디티올, 1,4-부탄디티올, 1,5-펜탄디티올, 1,6-헥산디티올, 1,2-시클로헥산디티올, 3,4-디메톡시부탄-1,2-디티올, 2-메틸시클로헥산-2,3-디티올, 1,2-디메르캅토프로필메틸에테르, 2,3-디메르캅토프로필메틸에테르, 비스(2-메르캅토에틸)에테르, 테트라키스(메르캅토메틸)메탄을 들 수 있다.

[0087]

적어도 하나의 에스테르 결합을 포함하는 지방족 티올의 예로는, 2,3-디메르캅토-1-프로판올(3-메르캅토프로피오네이트), 3-메르캅토-1,2-프로판디올비스(2-메르캅토아세테이트), 3-메르캅토-1,2-프로판디올디(3-메르캅토프로피오네이트), 트리메틸올프로판트리스(2-메르캅토아세테이트), 트리메틸올프로판(3-메르캅토프로피오네이트), 트리메틸올에탄트리스(2-메르캅토아세테이트), 트리메틸올에탄트리스(3-메르캅토프로피오네이트), 펜타에리스리톨테트라키스(2-메르캅토아세테이트), 펜타에리스리톨(3-메르캅토프로피오네이트), 펜타에리스리톨비스(3-메르캅토프로피오네이트), 펜타에리스리톨트리스(3-메르캅토프로피오네이트), 글리세린트리스(2-메르캅토아세테이트), 글리세린트리스(3-메르캅토프로피오네이트), 1,4-시클로헥산디올비스(2-메르캅토아세테이트), 1,4-시클로헥산디올비스(3-메르캅토프로피오네이트), 히드록시메틸설파이드비스(2-메

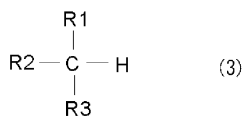
프캅토아세테이트), 히드록시메틸설파이드비스(3-메르캅토프로피오네이트), 히드록시에틸설파이드(2-메르캅토아세테이트), 히드록시에틸설파이드(3-메르캅토프로피오네이트), 히드록시메틸디설파이드(2-메르캅토아세테이트), 히드록시메틸디설파이드(3-메르캅토프로피오네이트), 티오디글리콜산비스(2-메르캅토에틸), 티오디프로피온산비스(2-메르캅토에틸)를 들 수 있다.

[0088] 방향족 티올(B2)의 예로는, 1,2-디메르캅토벤젠, 1,3-디메르캅토벤젠, 1,4-디메르캅토벤젠, 1,2-비스(메르캅토메틸)벤젠, 1,4-비스(메르캅토메틸)벤젠, 1,2-비스(메르캅토에틸)벤젠, 1,4-비스(메르캅토에틸)벤젠, 1,2,3-트리메르캅토벤젠, 1,2,4-트리메르캅토벤젠, 1,3,5-트리메르캅토벤젠, 1,2,3-트리스(메르캅토메틸)벤젠, 1,2,4-트리스(메르캅토메틸)벤젠, 1,3,5-트리스(메르캅토메틸)벤젠, 1,2,3-트리스(메르캅토에틸)벤젠, 1,3,5-트리스(메르캅토에틸)벤젠, 1,2,4-트리스(메르캅토에틸)벤젠, 2,5-톨루엔디티올, 3,4-톨루엔디티올, 1,4-나프탈렌디티올, 1,5-나프탈렌디티올, 2,6-나프탈렌디티올, 2,7-나프탈렌디티올, 1,2,3,4-테트라메르캅토벤젠, 1,2,3,5-테트라메르캅토벤젠, 1,2,4,5-테트라메르캅토벤젠, 1,2,3,4-테트라키스(메르캅토메틸)벤젠, 1,2,3,5-테트라키스(메르캅토메틸)벤젠, 1,2,4,5-테트라키스(메르캅토메틸)벤젠, 1,2,3,4-테트라키스(메르캅토에틸)벤젠, 1,2,3,5-테트라키스(메르캅토에틸)벤젠, 1,2,4,5-테트라키스(메르캅토에틸)벤젠, 2,2'-디메르캅토비페닐, 4,4'-디메르캅토비페닐을 들 수 있다.

[0089] 상기 화합물 중에서 바람직한 티올(B2)은, 펜타에리스리톨테트라키스(2-메르캅토아세테이트), 펜타에리스리톨(3-메르캅토프로피오네이트), 트리메티롤프로판 트리스(2-메르캅토아세테이트), 트리메티롤프로판(3-메르캅토프로피오네이트)이다.

[0090] 티올(C)

[0091] 본 발명에 따른 중합성 조성물은 또한 하기 일반식(3)으로 표시되는 화합물로부터 적어도 하나 선택되는 티올(C)을 포함한다.



[0092]

[0093] 상기 식(3)에 있어서, R1, R2, R3는 서로 같거나 다르고, $-(CH_2)_n-SH$, $-S-(CH_2)_n-SH$, $-R-S-(CH_2)_n-SH$ 로부터 선택되고, R은 탄소 원자수 1~10의 알킬렌기이고, n은 1~3의 정수이고, 일반식(3)으로 표시되는 상기 화합물은 적어도 2개의 SH기와 적어도 하나의 $-S-$ 가교를 포함한다.

[0094] 티올(C)은 또한 애기로 이루어지는 관능기를 포함할 수 있다. 티올(C)은 3개 이상의 SH기를 포함한다.

[0095] 폴리이소시아네이트(A)의 이소시아네이트기에 대한 폴리올(B1), 티올(C) 및 가능하게는 티올(B2)에 속하는 메르캅토기의 몰비는, 바람직하게 0.8~1.2의 범위 내이고, 바람직하게는 0.85~1.15의 범위 내이며, 더욱 바람직하게는 0.9~1.1의 범위 내이다. 이들 범위 내에서, 광학 재료, 특히 안경용의 렌즈 제조용 재료에 적합한 티오우레탄 수지가 얻어진다.

[0096] 더욱이, 본 발명의 효과의 관점으로부터, 티올(C)에 대한 폴리티올(B1)의 중량비는 바람직하게 5:95~90:10이다.

[0097] 티올(C)의 예로는, 다음의 것을 들 수 있다.

[0098] - 1개 이상의 설파이드 결합과 적어도 2개의 SH기를 가지며, 동시에 SH기와 OH기의 총수가 2이상인 지방족 화합물 (a)

[0099] - 적어도 2개의 설과이드 결합과 적어도 2개의 SH기를 가지며, 동시에 SH기와 OH기의 총수가 2이상인 지환식 화합물(b)

[0100] 지방족 화합물(a)의 예로는, 4-메르캅토메틸-1,8-디메르캅토-3,6-디티아옥탄, 4,8-, 4,7-, 또는 5,7-디메르캅토 메틸-1,11-디메르캅토-3,6,9-트리-티아운데칸, 테트라키스(메르캅토메틸)메탄, 비스-(메르캅토메틸)설펜이드, 비스(메르캅토메틸)디설펜이드, 비스-(메르캅토에틸)설펜이드, 비스(메르캅토에틸)디설펜이드, 비스(메르캅토메틸티오)메탄, 비스(2-메르캅토에틸티오)메탄, 1,2-비스(메르캅토메틸티오)에탄, 1,2-비스(2-메르캅토에틸티오) 에탄, 1,3-비스(메르캅토메틸티오)프로판, 1,3-비스(2-메르캅토에틸티오)프로판, 1,2,3-트리스(메르캅토메틸티

오)프로판, 1,2,3-트리스(2-메르캅토에틸티오)프로판, 1,2,3-트리스(3-메르캅토프로필티오)프로판, 1,1,3,3-테트라키스(메르캅토메틸티오)프로판, 테트라키스(메르캅토메틸티오메틸)메탄, 테트라키스(2-메르캅토에틸티오메틸)메탄 및 비스(2,3-디메르캅토프로필)설파이드 또는 이들의 혼합물을 들 수 있다.

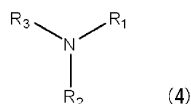
[0101] 비환식 화합물(b)의 예로는, 2,5-비스(메르캅토메틸)-1,4-디티안, 4,6-비스(메르캅토메틸티오)-1,3-디티안, 2-(2,2-비스(메르캅토메틸티오)에틸)-1,3-디티에탄을 들 수 있다.

[0102] 본 발명의 중합성 조성물은, 바람직하게는, 4-메르캅토메틸-1,8-디메르캅토-3,6-디티아옥탄, 4,8-, 4,7- 또는 5,7-디메르캅토메틸-1,11-디메르캅토-3,6,9-트리티아운데칸, 및 2,5-비스(메르캅토메틸)-1,4-디티안으로부터 선택되는 적어도 하나의 화합물인 티올(C)을 포함한다.

[0103] 촉매(D)

[0104] 본 발명의 중합성 조성물은 금속 화합물, 바람직하게는 유기금속, 4급 암모늄염, 유기설푼산, 3급 아민 및 관련된 무기 또는 유기 염으로부터 선택되는 적어도 하나의 중합 촉매인 촉매(D)도 포함한다.

[0105] (i) 3급 아민의 예로는, 하기 일반식(4)로 표시되는 화합물이 있다.



[0106] 일반식(4)에 있어서, R1, R2, R3는 같거나 다르고, 탄소 원자수 1~20의 선형 또는 분지 지방족기, 또는 탄소 원자수 3~20의 지환족기로부터 선택된다. 이 기는 N, O, P, S 또는 할로젠과 같은 이종원자를 포함할 수 있다.

[0108] (ii) 3급 아민의 다른 예로는, N-메틸피페리딘, N-메틸피롤리딘, N,N,N', N'-테트라메틸에틸렌디아민, N-메틸헥사메틸렌아민, 1,8-다아자비시클로[5,4,0]-7-운데센, 4-디메틸아미노피리딘, 4,4'-디피리딜을 들 수 있다.

[0109] (iii) 지방족 3급 아민의 예로는, 트리에틸아민, 트리-n-프로필아민, 트리아이소프로필아민, 트리-n-부틸아민, 트리아이소부틸아민, 벤질디메틸아민, n-메틸-모폴린, 디메틸시클로헥실아민, 1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딘올, 1,2,2,6,6-펜타메틸-4-히드록시에틸-4-피페리딘올, 디메틸디프로필렌트리아민, 펜타메틸디에틸렌트리아민, 비스(2-디메틸아미노에틸)에테르, N-메틸모폴린, 트리에틸렌디아민, 및 비시클로옥탄디아민(DABCO)을 들 수 있다.

[0110] 특히, 액체 3급 아민의 예로는, 메틸-1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리디닐세바케이트, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리디닐)세바케이트, 및 비스(2,2,6,6-테트라메틸-1-(옥틸옥시)-4-피페리디닐)세바케이트를 들 수 있다.

[0111] 더욱이, 본 발명은 화합물 (i) 또는 (iii) 외의 화합물이 중합 촉매로서 사용되는 실시형태를 가질 수 있다.

[0112] 상기한 실시형태에서, 사용되지 않은 화합물 (iii)은 “트리에틸아민, 트리-n-프로필아민, 트리아이소프로필아민, 메틸-1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리디닐세바케이트, 및 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리디닐)세바케이트”, 또는 “트리에틸아민, 메틸-1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리디닐세바케이트, 및 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리디닐)세바케이트” 를 포함한다.

[0113] “상기 화합물 (i) 또는 (iii) 외의 화합물이 중합 촉매로서 사용되는 실시형태” 에서, 금속 화합물, 4급 암모늄염, 또는 유기설푼산이 중합 촉매로 사용될 수 있다.

[0114] 3급 아민과 결합하여 염을 형성하는 무기산의 예로는, 염산, 황산, 질산 및 인산을 들 수 있다.

[0115] 3급 인산과 결합하여 염을 형성하는 유기산의 예로는, 포름산, 아세트산, 옥살산, 아크릴산, 메타크릴산, p-톨루엔설푼산, 메탄설포네이트, 이산(diacid) 모노에스테르 포스페이트, 이산 디에스테르 포스페이트를 들 수 있다.

[0116] 촉매로서 사용될 수 있는 금속 및 유기 금속 화합물의 예로는, 주석, 아연 및 철을 들 수 있고, 특히 디메틸주석 디클로라이드, 디부틸주석 디클로라이드, 디부틸주석 디라우레이트, 염화주석, 아연 디부틸디티오카르바메이트, 아연 디메틸디티오카르바메이트, 염화아연, 아연 오가노포스페이트, 주석 오가노포스페이트, 철 오가노포스페이트, 철 티올레이트, 아연 티올레이트를 들 수 있다.

[0117] 4급 암모늄염의 예로는, 테트라메틸암모늄 클로라이드, 테트라메틸암모늄 브로마이드, 테트라메틸암모늄 메탄설푼산염

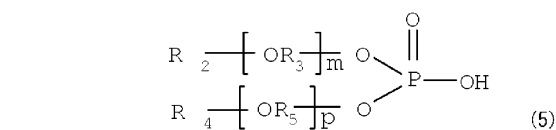
포네이트, 테트라메틸암모늄 p-톨루엔설포네이트, 테트라메틸암모늄 벤젠설포네이트, 테트라부틸암모늄 클로라이드, 테트라부틸암모늄 브로마이드, 테트라부틸암모늄 메탄설포네이트, 테트라부틸암모늄 p-톨루엔설포네이트, 테트라부틸암모늄 벤젠설포네이트, 트리옥틸메틸암모늄 클로라이드, 트리옥틸메틸암모늄 브로마이드, 트리옥틸메틸암모늄 메탄설포네이트, 트리 옥틸메틸암모늄 p-톨루엔 설포네이트, 트리옥틸메틸암모늄 벤젠설포네이트를 들 수 있다.

[0118] 유기설포산의 예로는, 메탄설포산, 벤젠설포산, p-톨루엔설포산을 들 수 있다.

[0119] 상기 촉매는 본 발명에 따른 중합성 조성물에 개별적으로 또는 2개 이상의 화합물과 조합하여 사용될 수 있다.

[0120] 또한, 본 발명의 중합성 조성물은 중합반응 후, 몰드로부터 광학부품의 박리를 용이하게 하기 위해 적어도 하나의 내부 이형제를 포함할 수 있다.

[0121] 당해 분야에서 공지된 화합물이 내부 이형제로서 사용될 수 있다. 산 포스페이트는 내부 이형제로서 바람직하다. 산 포스페이트의 예로는, 모노에스테르와 디에스테르 산 포스페이트를 들 수 있다. 특히 바람직한 것은, 하기 일반식(5)로 표시되는 디에스테르 모노산 포스페이트이다.



[0122]

[0123] 일반식(5)에서, R₂와 R₄는 같거나 다르고, 탄소 원자수 1~20의 선형 또는 분지 지방족기를 나타내거나, 또는 탄소 원자수 3~20의 환식 지방족기를 나타내고; R₃와 R₅는 같거나 다르고, 탄소 원자수 1~3의 알킬렌기를 나타내며, m과 p는 독립적으로 0, 1, 또는 2이다.

[0124] 식(5)를 가지는 산 포스페이트는, 바람직하게는, 비스(2-에틸헥실)포스페이트, 탄소 원자수 1~8의 인산 디에스테르, 탄소 원자수 1~10의 인산 디에스테르 또는 이들의 혼합물로부터 선택된다.

[0125] 이형제는 중합성 조성물에 개별적으로 또는 2개 이상 조합하여 첨가될 수 있다.

[0126] 본 발명의 중합성 조성물은 중합성 조성물의 효능에 부정적인 영향을 미치지 않는 양의 수지 개질제(modifier)도 포함할 수 있으며, 이는 수지의 광학적 성질, 물리적 성질 (예를 들어, 충격 강도), 밀도를 조절하기 위한 것이며 추가적으로 점도와 조성물의 유용한 처리 시간(소위 팻 라이프(pot life))을 조절하기 위한 것이다.

[0127] 수지 개질제의 예로는, 에피설파이드 화합물, 알코올, 아민, 에폭시 수지, 유기산 및 관련된 무수물, 올레핀 및 (메타)아크릴레이트를 들 수 있다.

[0128] 상기 중합성 조성물은 중합물을 제조하는 분야에서 대표적으로 사용되는 첨가물도 포함할 수 있고, 예를 들어, 광안정화 화합물, 자외선 흡수제, 산화방지제, 청소제(bluing agent), 중합성 조성물에 용해되는 염료 또는 부 착 촉진제가 있다.

[0129] 본 발명의 중합성 조성물은 다양한 구성성분을 균일하게 혼합함으로써 조제된다.

[0130] 상기 중합성 조성물의 성분의 혼합은 중합에 사용될 단량체에 더하여, 촉매, 내부 박리제, 및 다른 첨가제들의 존재 하에 25℃ 이하의 온도에서 실시된다.

[0131] 폴리이소시아네이트(A)의 양은 중합성 조성물의 총량에 대하여 20~80중량부이고, 바람직하게는 촉매(D)에 대한 폴리이소시아네이트(A)의 총량에 대하여 30~70중량부이다.

[0132] 폴리티올(B)의 양은 중합성 조성물의 총량에 대하여 1~70중량부이고, 바람직하게는 촉매(D)에 대한 폴리이소시아네이트(A)의 총량에 대하여 3~60중량부이다.

[0133] 티올(C)의 양은 중합성 조성물의 총량에 대하여 5~70중량부이고, 바람직하게는 촉매(D)에 대한 폴리이소시아네이트(A)의 총량에 대하여 20~60중량부이다.

[0134] 촉매(D)의 양은 중합성 조성물의 총량에 대하여 0.001~5중량부이고, 바람직하게는 촉매(D)에 대한 폴리이소시아네이트(A)의 총량에 대하여 3~20중량부이다.

[0135] 일부 경우에 있어서는, 상기 중합성 조성물의 팻 라이프를 증가시키기 위하여 그 혼합이 바람직하게는 25℃ 보

다 낮은 온도에서 실시된다. 촉매, 내부 이형제 및 첨가제의 용해도가 단량체 안에서 충분히 높지 않을 경우, 그들은 단량체와 수지 개질제 안에서 녹을 수 있도록 가열될 수 있다.

- [0136] 본 발명에 따른 중합성 조성물에서 시작하여 티오우레탄 수지와 그 후에 광학부품을 제조하기 위해 사용되는 공정을 선택하는 것에는 특별한 제한이 따르지 않는다. 사용된 기술은, 바람직하게는 주조 중합이다. 이 기술에 따르면, 중합성 조성물은 씰(seal)에 의해 나뉜 2개의 하프 몰드(half mold)로 이루어진 폐쇄 몰드에 주입된다. 감압하에서의 중합성 조성물의 탈가스화, 가압 또는 감압하에서의 여과 처리와 같은 조작 또는 그와 유사한 조작은 몰드에 주입되기 전에 용이하게 실시될 수 있다.
- [0137] 중합성 조성물, 촉매의 종류와 양 및 몰드의 형상에 따라 중합반응의 작동 조건은 다양하다.
- [0138] 중합은 주로 $-50\sim 150^{\circ}\text{C}$ 범위의 온도에서 일어나며, 소요 시간은 1시간 \sim 50시간이다. 수지의 경화는, 바람직하게는, $10\sim 150^{\circ}\text{C}$ 의 온도 범위 내에서 1 \sim 25시간 동안 일어난다. 중합은 원하는 온도에서 몰드를 유지하거나 또는 몰드를 원하는 온도까지 서서히 이르게 하여 실시할 수 있다.
- [0139] 필요할 경우 중합성 조성물의 중합으로 얻어진 광학부품은 어닐링될 수 있다. 이 어닐링은 주로 $50\sim 150^{\circ}\text{C}$ 에서 실시되고, 바람직하게는 $90\sim 140^{\circ}\text{C}$ 에서, 더욱 바람직하게는 $100\sim 130^{\circ}\text{C}$ 에서 실시된다.
- [0140] 앞서 설명한 바와 같이 주조 공정을 개선시키기 위해, 사슬 연장제, 경화제, 광안정제, 자외선 흡수제, 산화방지제, 청소제, 중합성 조성물에 용해되는 염료, 부착 촉진제와 같은 다양한 첨가제가 필요에 따라 중합성 조성물에 첨가될 수 있다.
- [0141] 본 발명의 광학부품은 단순히 몰드의 종류를 변경함으로써 다양한 형태로 얻을 수 있다.
- [0142] 본 발명의 중합성 조성물의 중합으로 얻어지는 티오우레탄 수지는 다양한 용도로 사용될 수 있다. 이것의 높은 굴절률과 투명성에 의해, 이 수지는 안경용 렌즈와 사진 장비용 렌즈 및 발광다이오드(LED)를 위한 광학 재료로 유리하게 사용될 수 있다.
- [0143] 상기한 티오우레탄 수지는 프리즘, 광학섬유, 데이터 수집 기판, 필터, 및 다른 제작물을 제조하는 것에도 사용될 수 있다.
- [0144] 따라서, 본 발명의 다른 목적은, 상기한 중합성 조성물의 중합에 의해 얻어질 수 있는 광학부품, 특히 안경의 렌즈에 관한 것이다.
- [0145] 본 발명의 목적은 또한 하기 단계를 포함하는 광학부품 제조 방법에 관한 것이다.
- [0146] - 본 발명에 따른 중합성 조성물을 몰드에 주입하고, 중합하여, 광학부품을 형성하는 단계;
- [0147] - 적어도 하나의 하드 코팅층과 반사방지 코팅을 상기 광학부품 위에 순차적으로 증착시키는 단계.
- [0148] 본 발명의 안경용 렌즈는 상기한 종류의 중합성 조성물의 중합에 의해 얻어지는 수지로 만들어진 본체를 포함한다. 수지로 구성된 본체에는 필요할 경우 하나 이상의 코팅층이 적용될 수 있다.
- [0149] 다양한 종류의 코팅층, 즉 렌즈의 본체에 추가의 코팅층을 부착시키는 것을 촉진시키는 프라이머층, 하드 코팅층, 반사방지층, 방담층, 방오층 및 발수층이 사용될 수 있다.
- [0150] 상기 코팅층은 렌즈의 본체에 개별적으로 사용되고 적용될 수 있다. 상기 코팅층들은 또한 렌즈의 수지 본체의 한쪽 또는 양쪽에 적용될 수 있는 단일의 다중층 코팅을 형성하기 위해 중첩될 수 있다.
- [0151] 상기 코팅층이 렌즈의 수지 본체의 양측에 존재할 때, 각 측에는 동일한 순서의 중첩된 층일 수 있고, 다른 순서의 중첩된 층일 수 있다.
- [0152] 상기 코팅층은 자외선으로부터 렌즈 또는 눈을 보호하기 위한 자외선 흡수제, 적외선에서 눈을 보호하기 위한 적외선 흡수제, 렌즈의 내광성을 높이기 위한 광안정제 또는 산화방지제, 미적 외관을 증진시키기 위한 염료 또는 안료, 포토크로마틱(photochromatic) 안료, 표면 활성제를 단독 또는 서로 혼합하여 사용되거나 포함한다.
- [0153] 상기 프라이머는 일반적으로 하드층과 렌즈 사이에 분포된 층이다. 프라이머는 렌즈의 본체 위에 하드층의 부착력을 개선시키는 코팅층이다. 어떤 경우에 있어서는, 상기 프라이머는 렌즈의 충격 강도를 개선시킬 수 있다.
- [0154] 선택적인 코팅층인 상기 프라이머층은, 일반적으로 우레탄계 수지, 에폭시계 수지, 폴리에스테르계 수지, 멜라닌계 수지, 또는 폴리비닐아세탈을 염기 성분으로서 포함하고 있는 조성물을 렌즈의 본체에 증착시켜 형성된다.

- [0155] 상기 프라이머층은 용매의 도움이 없이도 사용될 수 있다. 그러나 적절한 용매는 적용되는 상기 프라이머의 조성물의 점도를 조절하기 위해서 사용될 수 있다.
- [0156] 도포법이나 건식법은 프라이머층을 렌즈의 본체에 형성하기 위해 사용될 수 있다. 도포법에서는, 프라이머의 조성물을 렌즈의 본체에 스핀 코트, 딥 코트 등 공지의 도포 방법으로 도포한 후 고체화시킴으로써 프라이머층이 형성된다.
- [0157] 건식법에서는, 코팅층을 공지의 화학증기증착(CVD)법이나 진공 증착법으로 형성한다.
- [0158] 광학 렌즈가 프라이머 층을 포함할 때, 렌즈 본체의 표면은 프라이머층의 밀착성을 개선시키기 위해 알칼리 처리, 플라즈마 처리, 자외선 처리 등의 처리를 실시할 수 있다.
- [0159] 하드 코트는 렌즈에 내찰과상성, 내마모성, 내습성, 내온수성, 내열성, 내후성 등 기능을 부여하는 코팅층이다.
- [0160] 하드 코트층을 형성하기 위해서는, 일반적으로는, 경화성을 가지는 유기 규소 화합물과 Si, Al, Sn, Sb, Ta, Ce, La, Fe, Zn, W, Zr, In, 및 Ti의 원소군으로부터 선택되는 원소의 산화물 미립자 1종 이상 및/또는 이들 원소군으로부터 선택되는 2종 이상의 원소의 복합 산화물인 미립자 1종 이상의 혼합물을 포함하는 조성물이 사용된다.
- [0161] 하드 코트 조성물은, 상기 성분 이외에, 아민류, 아미노산류, 금속 아세틸아세토네이트 착체, 유기산의 금속염, 과염소산류, 과염소산의 염, 금속 염화물 및 다관능성 에폭시 화합물 중 적어도 하나를 포함하는 것이 바람직하다. 하드 코트를 형성하기 위해 사용되는 상기 조성물은 무용제로 사용해도 되지만, 광학렌즈에 영향을 미치지 않는 용제를 사용해도 된다.
- [0162] 하드 코트는 통상 상기 조성물을 렌즈나 사전에 형성된 하지의 코팅층 위에 스핀 코트, 딥 코트 등 공지의 도포 방법으로 도포하여 형성된다. 하드 코트가 형성되면, 이 조성물은 단단한 상태로 경화되어 하드 코팅층을 형성한다. 경화는 가열 또는 화학 방사선(예를 들어, 자외선과 가시광선)의 조사에 의해 실행될 수 있다.
- [0163] 하드 코트층의 굴절률은 간섭 무늬의 발생을 억제하기 위해 렌즈의 수지 본체와의 굴절률의 차이가 최대 ± 0.1 의 범위에 있는 것이 바람직하다.
- [0164] 본 발명에 따른 렌즈는 또한 반사방지층을 포함할 수 있다. 존재하는 경우, 반사방지층은 하드층 위에 겹침으로써 형성된다. 이러한 목적을 위하여 사용될 수 있는 화합물은 유기계 및 무기계가 있다. 유기 화합물의 경우, 상기 층은 SiO_2 및 TiO_2 와 같은 무기 산화물을 사용하여, 공지된 진공 증착, 스퍼터링, 이온 플레이팅, 이온빔 보조 증착 또는 CVD 기술에 의해 형성된다.
- [0165] 유기 화합물의 경우, 상기 코팅층은 유기-규소 화합물과, 내부 공동을 가지는 실리카계 미립자를 포함하는 조성물을 사용하여, 습식법에 의해 증착된다.
- [0166] 상기 반사방지 코팅은 단층 또는 다층일 수 있다. 단층의 경우에, 그 굴절률이 하드 코팅층의 굴절률보다 적어도 0.1 이상 낮은 것이 바람직하다. 보다 효과적인 반사방지 기능을 얻기 위해서, 상기 렌즈는 바람직하게는 다층 코팅으로 코팅된다. 이 경우, 저굴절률 및 고굴절률을 갖는 층들이 번갈아 겹쳐져, 다층 코팅을 형성한다. 이 경우에도, 저굴절률 층과 고굴절률 층의 굴절률 차이는 0.1 이상인 것이 바람직하다. 고굴절률 층의 예로는, ZnO , TiO_2 , CeO_2 , Sb_2O_5 , SnO_2 , ZrO_2 및 Ta_2O_5 의 층이 있다. 저굴절률 층의 예로는, SiO_2 의 층이 있다.
- [0167] 반사방지층에는, 필요에 따라 방담층, 방오층 또는 발수층이 부가될 수 있다. 연무방지, 방오 또는 발수층의 형성을 위하여, 사용되는 처리 방법 및 처리 재료에 있어서는, 렌즈의 반사방지 기능에 어떠한 악영향도 가져 오는 것이 아니면 특별한 제한은 없다. 따라서, 이러한 목적을 위하여, 종래에 공지된 방법 및 재료가 사용될 수 있다.
- [0168] 방담층 및 방오층을 형성하기 위해 사용될 수 있는 방법의 예로는, 표면을 계면활성제로 코팅하는 방법, 렌즈의 표면에 친수성 재료로 이루어지는 층을 부가하여 친수성으로 하는 방법, 또는 표면을 미세한 요철로 코팅하여 흡수성을 높이는 방법을 들 수 있다. 동일한 목적을 위하여, 광촉매 기술을 사용하여 흡수성을 얻을 수 있고, 또는 초발수(*ultra-water-repellece*) 처리를 실시하여 물방울의 부착을 막을 수 있다.
- [0169] 발수 처리의 다른 예로는, 발수 처리방법에서는, 불소 함유 실란 화합물을 증기 증착이나 스퍼터링에 의해 발수 처리층을 형성하는 방법, 불소 함유 실란 화합물을 대상 표면에 도포하여 발수처리층을 형성하는 방법을 들 수 있다.

- [0170] 본 발명의 티오우레탄 수지로 제조된 안경용 렌즈는 렌즈에 원하는 심미적 특성 및/또는 포토크로마틱 특성을 부여하기 위해 염료를 이용하여 염색될 수 있다.
- [0171] 렌즈의 염색은 종래의 공지된 염색 방법을 이용하여 실시될 수 있다. 염색은, 일반적으로는 염료를 용해하거나 균일하게 분산한 액체로 이루어진 염색욕에, 렌즈를 형성하는 수지체를 침지시킴으로써 실시된다. 필요에 따라, 렌즈를 순차 가열하여 염료를 고정화시킬 수 있다.
- [0172] 염색에 사용되는 염료의 선택에는 특별한 제한이 없다. 이 목적을 위해 본 발명의 분야에서 종래의 공지된 염료가 사용될 수 있다. 일반적으로는, 중합성 조성물 중에 용해 가능하거나 용매 중에 분산 가능한 염료가 사용된다. 또한, 이 염색 공정에 사용되는 용매에 있어서는, 선택된 염료가 용매 중에 용해되거나 또는 균일하게 분산되는 것이면 특별한 제한은 없다.
- [0173] 필요에 따라, 염색액에 염료를 더 효과적으로 분산시키기 위한 계면활성제나, 염료를 렌즈의 표면층으로 이동시키기 위한 캐리어를 첨가할 수 있다.
- [0174] 염색 공정은 염료를 분산시키고 필요에 따라 가능한 계면활성제를 첨가한 수용액을 포함하는 염색욕을 조제하는 제1 조제단계를 포함한다. 이 염색욕은 염료와 가능한 계면활성제를 물과 유기용매와의 혼합물 중에 분산시키거나 용해함으로써 얻어질 수도 있다.
- [0175] 염색 공정의 제2 단계는 소정 온도에서 소정시간 동안 염색욕 중에 렌즈를 침지하는 단계를 포함한다. 염색 온도 및 시간(염색욕 내의 체류 시간)은 원하는 염색 농도에 따라 변동하지만, 수분~수십 시간이다. 염색욕의 온도는 120℃ 이하로 유지된다. 염색욕 중의 염료 농도는 0.01~10중량% 범위 내이다. 더욱이, 염색 효능을 증대시키기 위해서, 염색 공정은 가압하에서 실시될 수 있다.
- [0176] 필요에 따라, 렌즈의 염색 단계 후에, 어닐링 단계를 실시한다. 이 목적을 위해서, 염색된 렌즈를 가열처리한다. 염색된 렌즈의 표면에 남을 수 있는 염색욕의 물 및/또는 용매를 가열에 의해 제거한다. 또는, 용매를 풍건(風乾) 상태로 한다. 상기 가열은 오븐, 예를 들어 대기 분위기 하에서의 적외선 오븐 내에서 또는 저항 오븐(resistance oven) 내에서 실시된다.
- [0177] 상기 염색 및 후속의 어닐링 공정은 염색 중에 렌즈의 몸체에 침투한 습기의 제거를 가능하게 하고, 또한 염색된 렌즈의 탈색을 방지한다.
- [0178] 실시예
- [0179] 이하, 특정의 실시예에 의해 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0180] 본 발명에 따른 수지의 특성화 시험에서, 굴절률, 압베수(Abbe number), 밀도, 이형성 및 염색성을 평가하였다. 특히, 상기 파라미터는 하기와 같이 측정하였다.
- [0181] - 굴절률(n_e) 및 압베수(압베값 e line): 프루프리히(Pulfrich) 굴절계를 이용하여 20℃에서 측정.
- [0182] - 밀도는 아르키메데스(Archimedes)의 원리에 따라 측정.
- [0183] - 아이조드(Izod) 충격 강도 시험은 ASTM D-256에 따라 실시하고, 시험 샘플은 노치가 없다(notchless)는 차이가 있음.
- [0184] - 로크웰 경도는 ASTM D-785에 따라 측정.
- [0185] - 염색성: 순수 2.986g에, "FSP Red E-A"(Futaba Industrial Co., Ltd.제) 1.0g, "FSP Yellow P-E"(Futaba Industrial Co., Ltd.제) 1.0g, "FSP Blue AUL-S"(Futaba Industrial Co., Ltd.제) 2.0g, "Nicca Sun Salt #7000"(Nicca Chemical Co., Ltd.제) 4.0g 및 "DK-CN"(Daiwa Chemical Industries Co., Ltd.제) 4.0g를 첨가하여 염료 분산액을 조제하였다. 두께가 9mm인 수지판을 상기 염료 분산액 중에 침지시켜, 5분 동안 90℃까지 가열하였다. 염색성 정도를 염색 후, 452nm의 파장에서 상기 수지판의 투과율(%T)을 측정함으로써 평가하였다.
- [0186] 실시예 1

[0187] 2,5(6)-비스(이소시아네이트메틸)비시클로-[2.2.1]헵탄 50.8g을 300ml 삼각비이커에 붓고, 다음으로, 촉매로서 디메틸주석디클로라이드 0.035g을 첨가하고, 다음으로, 이형제로서 Zelec UN(인산 에스테르, STEPAN사제) 0.10g과, 자외선 흡수제로서 Viosorb 583 1.50g을 첨가하고, 실온에서 10분 또는 약간 더 길게 혼합하여 균일 용액을 얻었다. 이어서, 4-메르캅토메틸-1,8-디메르캅토-3,6-디티아옥탄 25.7g과 에틸렌글리콜비스(3-메르캅토프로피오네이트) 23.5g을 첨가하고 혼합하여 균일 용액을 얻었다. 이 혼합물을 20℃ 이하에서 교반하고 400Pa 이하의 진공에서 30분 이상 탈포를 실시하였다. 이 혼합물을 1 μ m 테프론 필터로 여과를 실시한 후 워셔(waher)에 의해 닫힌 상태로 유지되는 2개의 하프 몰드로 이루어지는 유리 몰드에 주입하여 20℃에서 120℃까지 가열하였다. 중합 반응을 20시간 동안 진행하였다. 냉각 후, 몰드에서 쉽게 꺼내지는 무색의 투명한 수지 판상체를 얻었다.

[0188] 얻어진 수지의 광학적 성질은 다음과 같다: $n_e = 1.5972$, 압배수 $e \text{ line} = 39.2$, 고유밀도 = 1.30. 아이조드 충격 강도는 112KJ/m²로 매우 높았고, 로크웰 경도는 100M이상인 105M으로 충분하였다. 염색 시험 결과, 452nm에서 측정된 %T는 24.0%로 양호한 염색성을 보였다. 결과를 표 1에 나타냈다.

[0189] 실시예 2

[0190] 2,5(6)-비스(이소시아네이트메틸)-비시클로-2.2.1]헵탄 46.2g과 헥사메틸렌다이소시아네이트 4.2g을 300ml 삼각 비이커에 붓고, 다음으로, 디메틸주석디클로라이드 0.035g, Zelec UN 0.10g, 및 Viosorb 583 1.50g을 첨가하고, 실온에서 10분 또는 약간 더 길게 혼합하여 균일 용액을 얻었다. 이어서, 4-메르캅토메틸-1,8-디메르 캅토-3,6-디티아옥탄 25.9g과 에틸렌글리콜비스(3-메르캅토프로피오네이트) 23.7g를 첨가하고 혼합하여 균일 용 액을 얻었다. 이 혼합물을 20℃ 이하에서 교반하고 400Pa 이하의 진공에서 30분 이상 탈포를 실시하고, 1 μ m 테 프론 필터로 여과를 실시한 후 실시예 1에서와 같은 몰드에 주입하였다. 실시예 1과 같은 조건에서 중합 반응을 실시하였다. 냉각 후, 몰드에서 쉽게 꺼내지는 무색의 투명한 수지 판상체를 얻었다.

[0191] 얻어진 수지의 광학적 성질은 다음과 같다: $n_e = 1.5965$, 압배수 $e \text{ line} = 39.6$, 고유밀도 = 1.30. 아이조드 충 격 강도는 112KJ/m², 로크웰 경도는 111M이었다. 염색 시험 결과, 452nm에서 측정된 %T는 11.0%로 양호한 염색 성을 보였다. 결과를 표 1에 나타냈다.

[0192] 실시예 3

[0193] 비스(4-이소시아네이트시클로헥실)메탄 58.7g을 300ml 삼각 비이커에 붓고, 다음으로, 디메틸주석디클로라이드 0.088g, Zelec UN 0.10g, Viosorb 583 1.50g를 첨가하고, 실온에서 10분 또는 약간 더 길게 혼합하여 균일 용 액을 얻었다. 이어서, 4-메르캅토메틸-1,8-디메르캅토-3,6-디티아옥탄 37.2g과 에틸렌글리콜비스(3-메르캅토프 로피오네이트) 4.1g을 첨가하고 혼합하여 균일 용액을 얻었다. 이 혼합물을 20℃ 이하에서 교반하고 400Pa 이하 의 진공에서 30분 이상 탈포를 실시하고, 1 μ m 테프론 필터로 여과를 실시한 후 실시예 1에서와 같은 몰드에 주 입하였다. 실시예 1과 같은 조건에서 중합 반응을 실시하였다. 냉각 후, 몰드에서 쉽게 꺼내지는 무색의 투명한 수지 판상체를 얻었다.

[0194] 얻어진 수지의 광학적 성질은 다음과 같다: $n_e = 1.5969$, 압배수 $e \text{ line} = 39.2$, 고유밀도 = 1.23. 아이조드 충 격 강도는 114KJ/m², 로크웰 경도는 114 M이었다. 염색 시험 결과, 452nm에서 측정된 %T는 29.6%로 양호한 염색 성을 보였다. 결과를 표 1에 나타냈다.

[0195] 실시예 4

[0196] 비스(4-이소시아네이트시클로헥실)메탄 47.3g, 헥사메틸렌다이소시아네이트 9.7g을 300ml 삼각 비이커에 붓고, 다음으로, 디메틸주석디클로라이드 0.088g, Zelec UN 0.10g, Viosorb 583 1.50g을 첨가하고, 실온에서 10분 또 는 약간 더 길게 혼합하여 균일 용액을 얻었다. 이어서, 4-메르캅토메틸-1,8-디메르캅토-3,6-디티아옥탄 36.6g, 에틸렌글리콜비스(3-메르캅토프로피오네이트) 6.4g을 첨가하고 혼합하여 균일 용액을 얻었다. 이 혼합물을 20℃ 이하에서 교반하고 400Pa 이하의 진공에서 30분 이상 탈포를 실시하고, 1 μ m 테프론 필터로 여과를 실시한 후 실 시예 1에서와 같은 몰드에 주입하였다. 실시예 1과 같은 조건에서 중합 반응을 실시하였다. 냉각 후, 몰드에서

쉽게 꺼내지는 무색의 투명한 수지 판상체를 얻었다.

[0197] 얻어진 수지의 광학적 성질은 다음과 같다: $n_e = 1.5966$, 압배수 e line = 39.2, 고유밀도 = 1.24. 아이조드 충격 강도는 107KJ/m^2 , 로크웰 경도는 102M이었다. 염색 시험 결과, 452nm에서 측정된 %T는 27.7%로 양호한 염색성을 보였다. 결과를 표 1에 나타냈다.

[0198] 실시예 5

[0199] 비스(4-이소시아네이트시클로헥실)메탄 46.1g과 2,5(6)-비스(이소시아나토메틸)-비시클로[2.2.1]헵탄 11.5g을 300ml 삼각 비이커에 붓고, 다음으로, 디메틸주석디클로라이드 0.088g, Zelec UN 0.10g, Viosorb 583 1.50g을 첨가하고, 실온에서 10분 또는 약간 더 길게 혼합하여 균일 용액을 얻었다. 이어서, 4-메르캅토메틸-1,8-디메르캅토-3,6-디티아옥탄 36.0g과 에틸렌글리콜비스(3-메르캅토프로피오네이트) 6.4g을 첨가하고 혼합하여 균일 용액을 얻었다. 이 혼합물을 20°C 이하에서 교반하고 400Pa 이하의 진공에서 30분 이상 탈포를 실시하고, $1\mu\text{m}$ 테프론 필터로 여과를 실시한 후 실시예 1에서와 같은 몰드에 주입하였다. 실시예 1과 같은 조건에서 중합 반응을 실시하였다. 냉각 후, 몰드에서 쉽게 꺼내지는 무색의 투명한 수지 판상체를 얻었다.

[0200] 얻어진 수지의 광학적 성질은 다음과 같다: $n_e = 1.5979$, 압배수 e line = 39.2, 고유밀도 = 1.24. 아이조드 충격 강도는 128KJ/m^2 , 로크웰 경도는 110M이었다. 염색 시험 결과, 452nm에서 측정된 %T는 33.5%로 양호한 염색성을 보였다. 결과는 표 1에 나타냈다.

[0201] 실시예 6

[0202] 비스(4-이소시아나토시클로헥실)메탄 45.7g과 2,5(6)-비스(isocyanato메틸)-비시클로[2.2.1]헵탄 11.4g을 300ml 삼각 비이커에 붓고, 다음으로, 디메틸주석디클로라이드 0.088g, Zelec UN 0.10g과 Viosorb 583 1.50g을 첨가하고, 실온에서 10분 또는 약간 더 길게 혼합하여 균일 용액을 얻었다. 이어서, 4-메르캅토메틸-1,8-디메르캅토-3,6-디티아옥탄 35.8g과 비스(3-메르캅토프로피오네이트)1,4-부탄디올 7.1g을 첨가하고 혼합하여 균일 용액을 얻었다. 이 혼합물을 20°C 이하에서 교반하고 400Pa 이하의 진공에서 30분 이상 탈포를 실시하고, $1\mu\text{m}$ 테프론 필터로 여과를 실시한 후 유리 몰드와 테이프로 이루어지는 몰드에 주입하고 20°C 에서 120°C 까지 가열하였다. 중합 반응을 20시간 동안 진행하였다. 냉각 후, 몰드에서 쉽게 꺼내지는 무색의 투명한 수지 판상체를 얻었다.

[0203] 얻어진 수지의 광학적 성질은 다음과 같다: $n_e = 1.5971$, 압배수 e line = 39.2, 고유밀도 = 1.24.

[0204] 실시예 7

[0205] 트리옥틸메틸암모늄클로라이드(TOMAC)를 사용한 실시예.

[0206] 비스(4-이소시아나토시클로헥실)메탄 49.5g과 2,5(6)-비스(이소시아나토메틸)-비시클로[2.2.1]헵탄 8.7g을 300ml 삼각 비이커에 붓고, 트리옥틸메틸암모늄 클로라이드 2.5g, Zelec UN 0.10g, Viosorb 583 1.50g을 첨가하고 40°C 에서 10분 또는 약간 더 길게 혼합하여 균일 용액을 얻었다. 실온으로 냉각한 뒤, 4-메르캅토메틸-1,8-디메르캅토-3,6-디티아옥탄 37.6g, 에틸렌글리콜비스(3-메르캅토프로피오네이트) 4.2g을 차례로 첨가하고, 혼합하여 균일 용액을 얻었다. 이 혼합물을 20°C 이하에서 교반하고 400Pa 이하의 진공에서 30분 이상 탈포를 실시하고, $1\mu\text{m}$ 테프론 필터로 여과를 실시한 후, 유리 몰드와 테이프로 이루어지는 몰드에 주입하고 20°C 에서 120°C 까지 가열하였다. 중합 반응을 20시간 동안 진행하였다. 냉각 후, 몰드에서 쉽게 꺼내지는 무색의 투명한 수지 판상체를 얻었다.

[0207] 얻어진 수지의 광학적 성질은 다음과 같다: $n_e = 1.598$, 압배수 e line = 39.3, 고유밀도 = 1.23.

[0208] 비교예 1

[0209] 2,5(6)-비스(이소시아네이트메틸)-비시클로[2.2.1]헵탄 50.6g을 300ml 삼각 비이커에 붓고, 다음으로, 디메틸주

석디클로라이드 0.035g, Zelec UN 0.10g, Viosorb 583 1.50g을 첨가하고, 실온에서 10분 또는 약간 더 길게 혼합하여 균일 용액을 얻었다. 이어서, 4-메르캅토메틸-1,8-디메르캅토-3,6-디티아옥탄 25.5g과 펜타에리스리톨테트라키스(3-메르캅토프로피오네이트) 23.9g을 첨가하고 혼합하여 균일 용액을 얻었다. 이 혼합물을 20℃ 이하에서 교반하고 400Pa 이하의 진공에서 30분 이상 탈포를 실시하고, 1μm 테프론 필터로 여과를 실시한 후 실시예 1에서와 같은 몰드에 주입하였다. 실시예 1과 같은 조건에서 중합 반응을 실시하였다. 냉각 후, 몰드에서 쉽게 꺼내지는 무색의 투명한 수지 판상체를 얻었다.

[0210] 얻어진 수지의 광학적 성질은 다음과 같다: $n_e = 1.5980$, 압배수 $e \text{ line} = 39.2$, 고유밀도 = 1.30. 아이조드 충격 강도는 92KJ/m^2 , 로크웰 경도는 114M이었다. 염색 시험 결과, 452nm에서 측정된 %T는 44.2%로 특별히 양호한 염색성을 보이지 않았다. 결과를 표 1에 나타냈다.

[0211] 비교예 2

[0212] 비스(4-이소시아네이트시클로헥실)메탄 60.1g을 300ml 삼각 비이커에 붓고, 다음으로, 디메틸주석디클로라이드 0.10g, Zelec UN 0.10g, Viosorb 583 1.50g을 첨가하고, 실온에서 10분 또는 약간 더 길게 혼합하여 균일 용액을 얻었다. 이어서, 4-메르캅토메틸-1,8-디메르캅토-3,6-디티아옥탄 30.9g을 첨가하고 혼합하여 균일 용액을 얻었다. 이 혼합물을 20℃ 이하에서 교반하고 400Pa 이하의 진공에서 30분 이상 탈포를 실시하고, 1μm 테프론 필터로 여과를 실시한 후 실시예 1에서와 같은 몰드에 주입하였다. 실시예 1과 같은 조건에서 중합 반응을 실시하였다. 냉각 후, 몰드에서 쉽게 꺼내지는 무색의 투명한 수지 판상체를 얻었다.

[0213] 얻어진 수지의 광학적 성질은 다음과 같다: $n_e = 1.5996$, 압배수 $e \text{ line} = 39.1$, 고유밀도 = 1.23. 아이조드 충격 강도는 88KJ/m^2 , 로크웰 경도는 114M이었다. 염색 시험 결과, 452nm에서 측정된 %T는 50.8%로 특별히 양호한 염색성을 보이지 않았다. 결과를 표 1에 나타냈다.

표 1

	실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	실시예5	비교예1	비교예2
굴절률 (n_{e20})	1.5972	1.5965	1.5969	1.5966	1.5979	1.598	1.5996
압배수	39.2	39.6	39.2	39.2	39.2	39.2	39.1
밀도	1.3	1.3	1.23	1.24	1.24	1.3	1.23
아이조드 충격강도 (KJ/m^2)	112	112	114	107	128	92	88
로크웰 경도 (M)	105	111	114	102	110	114	114
착색성 (%T, 452 nm)	24	11	29.6	27.7	33.5	44.2	50.8

[0214]

[0215] 표의 결과는, 본 발명의 중합성 조성물을 사용하여, 고굴절률, 충분한 경도, 우수한 충격 강도 및 우수한 염색성을 가지는 광학부품이 얻어진다는 것을 보여준다. 특히, 동일한 경도에 있어서, 본 발명의 조성물에 의해 얻어지는 렌즈는 비교예의 중합성 조성물에 비해 높은 충격 강도와 높은 염색성을 갖는다.

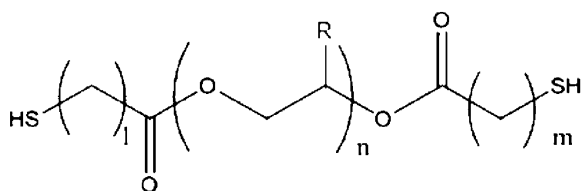
[0216] 본 출원은 2011년 11월 18일자로 출원된 이탈리아 특허출원 MI2011A002102호에 기초하여 우선권을 주장한 것이며, 그 전체 내용은 여기에 참조로 인용하였다.

[0217] 즉, 본 출원은 다음의 발명의 형태를 포함한다.

[0218] a. 폴리이소시아네이트(A), 폴리티올(B), 티올(C) 및 촉매(D)를 포함하는 중합성 조성물로서,

[0219] 상기 폴리이소시아네이트(A)는, 적어도 하나의 2관능기 이상의 지환식 폴리이소시아네이트 화합물이고,

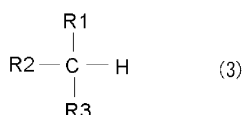
[0220] 상기 폴리티올(B)은, 하기 일반식으로 표시되는 폴리티올로부터 선택되는 적어도 하나의 화합물이며,



[0221]

[0222] (식 중, l과 m은 서로 같거나 다르고, 1~4의 정수를 나타내고; n은 1~3의 정수를 나타내고; 및 R은 수소 또는 메틸기를 나타내고, 및 n은 l과 다를 때, R기는 서로 같거나 다르다)

[0223] 상기 티올(C)은, 하기 일반식(3)으로 표시되는 티올로부터 선택되는 적어도 하나의 화합물이고,

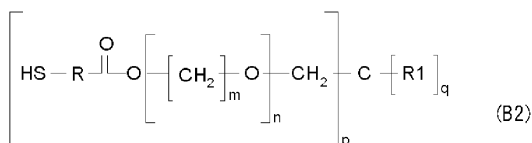


[0224]

[0225] (식 중, R1, R2, R3는 서로 같거나 다르고, $-(\text{CH}_2)_n-\text{SH}$, $-\text{S}-(\text{CH}_2)_n-\text{SH}$, $-\text{R}-\text{S}-(\text{CH}_2)_n-\text{SH}$ 로부터 선택되고, R은 탄소 원자수 1~10의 알킬렌기이고, n은 1~3의 정수이고, 일반식(3)으로 표시되는 상기 화합물은 적어도 2개의 SH기와 적어도 하나의 -S- 가교를 포함한다)

[0226] 상기 촉매(D)는, 금속 화합물, 4급 암모늄염, 유기셀폰산, 3급 아민 및 그들의 무기 또는 유기 염으로부터 선택되는 적어도 하나의 중합 촉매이고, 다만 촉매가 3급 아민이면, 중합성 조성물이 1/1.3~1/20의 범위 내의 3급 아민/디에스테르 일산 포스페이트 몰비로 일산 디에스테르 포스페이트를 포함하지 않는, 중합성 조성물.

[0227] b. 일반식(B2)을 가지는 티올로부터 선택되는 적어도 하나의 화합물을 더 포함하는, a에 따른 중합성 조성물.



[0228]

[0229] (식 중, R은 서로 같거나 다르고, 탄소 원자수 1~6의 알킬렌기를 나타내고; R1은 서로 같거나 다르고, 탄소 원자수 1~10의 알킬기를 나타내고; n은 1~6의 정수이고; m은 1~6의 정수이고; p는 1~4의 정수이고; q는 0 또는 1이며 p+q는 4이다)

[0230] c. 폴리이소시아네이트(A)는, 1,3-비스(이소시아네이트메틸)시클로hex산, 1,4-비스(이소시아네이트메틸)시클로hex산, 비스(4-이소시아네이트시클로hex실)메탄, 및 비스(이소시아네이트메틸)-비시클로-[2.2.1]헵탄으로부터 선택되는, a 또는 b에 따른 중합성 조성물.

[0231] d. 폴리이소시아네이트(A)는, 비스(4-이소시아네이트시클로hex실)메탄, 비스(이소시아네이트메틸)-비시클로[2.2.1]헵탄, 1,3-비스(이소시아네이트메틸)-시클로hex산, 및 1,4-비스(이소시아네이트메틸)시클로hex산으로부터 선택되는 적어도 2개의 화합물의 조합인 것인, a~c 중 어느 하나에 따른 중합성 조성물.

[0232] e. 폴리티올(B1)에 있어서, l과 m은, 서로 같거나 다르고, 1~2의 정수이며 n은 1인, a~d 중 어느 하나에 따른 중합성 조성물.

[0233] f. 비환식 지방족 폴리이소시아네이트, 방향족 폴리이소시아네이트, 황 원자를 포함하는 지방족 폴리이소시아네이트, 황 원자를 포함하는 방향족 폴리이소시아네이트, 바람직하게는 비환식 지방족 폴리이소시아네이트로부터 선택되는 폴리이소시아네이트(E)를 더 포함하는, a~e 중 어느 하나에 따른 중합성 조성물.

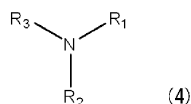
[0234] g. 폴리이소시아네이트(E)는, m-크실렌다이소시아네이트, 2,4-톨릴렌다이소시아네이트, 2,6-톨릴렌다이소시아네이트, 4,4'-디페닐메탄다이소시아네이트, 펜타메틸렌다이소시아네이트, 헥사메틸렌다이소시아네이트, 헵타메틸렌다이소시아네이트, 옥타메틸렌다이소시아네이트 또는 이들의 혼합물들, 더욱 바람직하게는 펜타메틸렌다이소시아네이트, 헥사메틸렌다이소시아네이트, 헵타메틸렌다이소시아네이트, 또는 옥타메틸렌다이소시아네이트로부터

선택되는, a~f에 따른 중합성 조성물.

[0235] h. 티올(C)은, 4-메르캅토메틸-1,8-디메르캅토-3,6-디티아옥탄, 4,8-, 4,7-, 또는 5,7-디메르캅토메틸-1,11-디메르캅토-3,6,9-트리-티아운데칸, 및 2,5-비스(메르캅토메틸)-1,4-디티엔으로부터 선택되는, a~g 중 어느 하나에 따른 중합성 조성물.

[0236] i. 폴리이소시아네이트(A)의 이소시아네이트기에 대한 폴리티올(B1), 티올(C) 및 가능하게는 티올(B2)에 속하는 메르캅토기의 몰비가 0.8~1.2의 범위 내이고, 바람직하게는 0.85~1.15의 범위 내이며, 더욱 바람직하게는 0.9~1.1의 범위 내인, a~h 중 어느 하나에 따른 중합성 조성물.

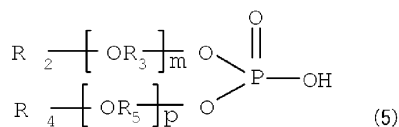
[0237] j. 촉매가 일반식(4)를 가지는 3급 아민을 포함하는, a~i 중 어느 하나에 따른 중합성 조성물.



[0238]

[0239] (식 중, R_1 , R_2 , R_3 는 같거나 다르고, 탄소 원자수 1~20의 선형 또는 분지 지방족기이고, 또는 탄소 원자수 3~20의 지환족기이며, 이들 기는 N, O, P, S 또는 할로젠과 같은 이종원자를 포함할 수 있다)

[0240] k. 하기 일반식(5)로 표시되는 디에스테르 일산 포스페이트(diester monoacid phosphate)로 이루어지는 내부 이형제를 더 포함하는, a~j 중 어느 하나에 따른 중합성 조성물.



[0241]

[0242] (식 중, R_2 와 R_4 는 같거나 다르고, 탄소 원자수 1~20의 선형 또는 분지 지방족기, 또는 탄소 원자수 3~20의 환식 지방족기이고, R_3 와 R_5 는 같거나 다르고, 탄소 원자수 1~3의 알킬렌기를 나타내며, m과 p는 서로 독립적으로 0, 1 또는 2이다)

[0243] l. a~k 중 어느 하나에 따른 중합성 조성물의 중합에 의해 얻어지는 광학부품.

[0244] m. l에 따른 광학부품을 포함하고, 하드 코팅층과 반사방지층을 더 포함하는 광학 렌즈, 특히 안경용 광학 렌즈.

[0245] n. 이하의 단계들을 포함하는 광학부품의 제조 방법.

[0246] - a~k 중 어느 하나에 따른 중합성 조성물을 몰드에 주입하여 중합시켜, 광학부품을 형성하는 단계

[0247] - 상기 광학부품에 하드 코팅층과 반사방지층을 순차적으로 증착시키는 단계