



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0015890
(43) 공개일자 2023년01월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 75/08 (2006.01) G02B 1/04 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 75/08 (2013.01)
G02B 1/04 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-7036655
(22) 출원일자(국제) 2021년05월21일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2022년10월20일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2021/019376
(87) 국제공개번호 WO 2021/241441
국제공개일자 2021년12월02일
(30) 우선권주장
JP-P-2020-092264 2020년05월27일 일본(JP)

(71) 출원인
미쯔비시 가스 케미칼 컴파니, 인코포레이티드
일본 도쿄 100-8324 짜요다구 마루노우찌 2-쵸메 5-2
(72) 발명자
사도, 마리코
일본국, 도쿄 1258601, 카츠시카-구, 니이주쿠 6-쵸메, 1-1, 미쯔비시 가스 케미칼 컴파니 인코포레이티드 도쿄연구소내
타케무라, 코헤이
일본국, 도쿄 1258601, 카츠시카-구, 니이주쿠 6-쵸메, 1-1, 미쯔비시 가스 케미칼 컴파니 인코포레이티드 도쿄연구소내
호리코시, 히로시
일본국, 이바라키 3140102, 카미스-시, 토와다, 35, 미쯔비시 가스 케미칼 컴파니 인코포레이티드 카시마공장내
(74) 대리인
특허법인씨엔에스

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **광학재료용 조성물**

(57) 요약

본 발명에 따르면, (a)에피설파이드 화합물, (b)중합촉매, 및 (c) a 위치에 할로젠을 갖는 에스테르 화합물을 함유하는 광학재료용 조성물을 제공할 수 있다. 상기 (c) a 위치에 할로젠을 갖는 에스테르 화합물은, 클로로말론산디메틸, 클로로말론산디에틸, 브로모말론산디메틸, 및 브로모말론산디에틸로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물인 것이 바람직하다.

명세서

청구범위

청구항 1

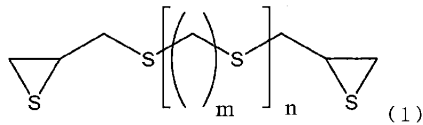
(a)에피설파이드 화합물, (b)중합축매, 및 (c) α 위치에 할로젠을 갖는 에스테르 화합물을 함유하는 광학재료용 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 (a)에피설파이드 화합물이, 하기 (1)식으로 표시되는 화합물인, 광학재료용 조성물.

[화학식 1]



(단, m은 0~4의 정수, n은 0~2의 정수를 나타낸다.)

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

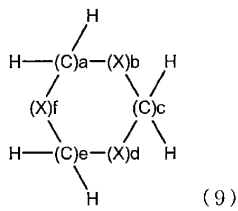
폴리티올 화합물을 추가로 함유하는, 광학재료용 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

황 및/또는 하기 (9)식으로 표시되는 화합물을 추가로 함유하는, 광학재료용 조성물.

[화학식 2]



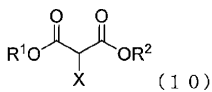
(식 중, X는 S, Se 또는 Te를 나타낸다. a~f=0~3, 8 ≥ (a+c+e) ≥ 1, 8 ≥ (b+d+f) ≥ 2, 및 (b+d+f) ≥ (a+c+e)이다.)

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 (c) α 위치에 할로젠을 갖는 에스테르 화합물이, 하기 (10)식으로 표시되는 화합물인, 광학재료용 조성물.

[화학식 3]



(식 중, X는 할로젠을 나타낸다. R¹ 및 R²는, 각각 독립적으로, 탄소수 1~10의 탄화수소를 나타낸다.)

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 (10)식으로 표시되는 화합물이, 클로로말론산디메틸, 클로로말론산디에틸, 브로모말론산디메틸, 및 브로모말론산디에틸로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물인, 광학재료용 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 광학재료용 조성물을 중합함으로써 얻어진 광학재료.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은, 광학재료용 조성물 등에 관한 것으로, 특히, 플라스틱렌즈, 프리즘, 광화이버, 정보기록기반, 필터 등의 광학재료, 그 중에서도 플라스틱렌즈에 호적한 광학재료용 조성물 등에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 플라스틱재료는 경량이며 인성이 풍부하고, 또한 염색이 용이한 점에서, 각종 광학재료, 특히 안경렌즈에 최근 다용되고 있다. 광학재료, 그 중에서도 안경렌즈에 특히 요구되는 성능은, 물리적 성질로는, 저비중, 고투명성 및 저황색도, 고내열성, 고강도 등이고, 광학성능으로는 고굴절률과 고아베수이다. 고굴절률은 렌즈의 박육화(薄肉化)를 가능하게 하고, 고아베수는 렌즈의 색수차를 저감하는데, 굴절률이 상승할수록 아베수는 낮아지기 때문에, 양자를 동시에 향상시키는 검토가 실시되고 있다. 이들 검토 중에서 가장 대표적인 방법은, 특허문헌 1에 나타나는 에피설파이드 화합물을 사용하는 방법이다.

[0003] 나아가, 내산화성을 개선하기 위해, 특허문헌 2에 있어서는, 에피설파이드 화합물에 티올 화합물을 첨가한 조성물이 제안되어 있다.

[0004] 게다가 고굴절률을 목표로 한 검토도 행해지고 있으며, 특허문헌 3이나 4에 나타나는 황과 에피설파이드와 티올로 이루어지는 조성물이나, 특허문헌 5에 나타나는 환상 골격을 갖는 화합물과 에피설파이드로 이루어지는 조성물이 제안되어 있다.

[0005] 이와 같이 에피설파이드 화합물은, 그의 반응성의 높이로부터 단독으로도 많은 다른 화합물과도 중합가능하며, 다양한 용도에 따라 조성을 조합하는 것이 가능하다.

[0006] 그러나, 이들 에피설파이드 화합물 혹은 그것을 포함하는 조성물은, 조합시에 점도가 상승하는 경우가 있어, 작업성에 어려움이 있었다. 이에 대하여, 특허문헌 6에 나타나는 장주기형 주기표의 제13~16족의 원소의 할로젠 화물을 첨가하는 수법이 제안되어 있다.

[0007] 그러나, 이들 수법을 취해도, 수지의 착색, 수지의 가열 후의 색조변화, 수지의 광조사 후의 색조변화 중 어느 것이 악화되는 경우가 있어, 이들 물성의 밸런스를 양호하게 유지하는 것은 곤란하였다. 따라서, 조합시에 점도의 상승을 억제하며, 또한 경화 후의 수지의 착색, 수지의 가열 후의 색조변화, 수지의 광조사 후의 색조변화의 밸런스를 양호하게 유지할 수 있는 수법이 요망되고 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 일본특허공개 H9-110979호 공보
- (특허문헌 0002) 일본특허공개 H10-298287호 공보
- (특허문헌 0003) 일본특허공개 2001-2783호 공보
- (특허문헌 0004) 일본특허공개 2004-137481호 공보
- (특허문헌 0005) 일본특허공개 2010-242093호 공보
- (특허문헌 0006) 일본특허공개 2002-332350호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 조합시에 점도의 상승을 억제하며, 또한 경화 후의 수지의 착색, 수지의 가열 후의 색조변화, 수지의 광조사 후의 색조변화의 밸런스를 양호하게 유지할 수 있는 광학재료용 조성물 등을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

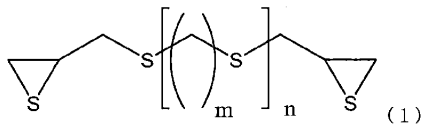
[0010] 본 발명자들은, 이러한 상황을 감안하여 예의연구를 거듭한 결과, (a)에피설파이드 화합물, (b)중합촉매, 및 (c) a 위치에 할로젠을 갖는 에스테르 화합물을 함유하는 광학재료용 조성물에 의해 본 과제를 해결하여, 본 발명에 이르렀다.

[0011] 즉, 본 발명은 이하와 같다.

[0012] 1. (a)에피설파이드 화합물, (b)중합촉매, 및 (c) a 위치에 할로젠을 갖는 에스테르 화합물을 함유하는 광학재료용 조성물.

[0013] 2. (a)에피설파이드 화합물이, 하기 (1)식으로 표시되는 화합물인, 상기 1에 기재된 광학재료용 조성물.

[0014] [화학식 1]

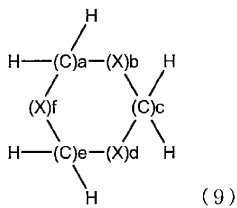


[0015] (단, m은 0~4의 정수, n은 0~2의 정수를 나타낸다.)

[0017] 3. 폴리티올 화합물을 추가로 함유하는, 상기 1 혹은 2에 기재된 광학재료용 조성물.

[0018] 4. 황 및/또는 하기 (9)식으로 표시되는 화합물을 추가로 함유하는, 상기 1~3 중 어느 하나에 기재된 광학재료용 조성물.

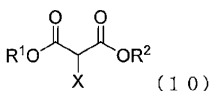
[0019] [화학식 2]



[0020] (식 중, X는 S, Se 또는 Te를 나타낸다. a~f=0~3, 8≥(a+c+e)≥1, 8≥(b+d+f)≥2, 및 (b+d+f)≥(a+c+e)이다.)

[0022] 5. 상기 (c) a 위치에 할로젠을 갖는 에스테르 화합물이, 하기 (10)식으로 표시되는 화합물인, 상기 1~4 중 어느 하나에 기재된 광학재료용 조성물.

[0023] [화학식 3]



[0024] (식 중, X는 할로젠을 나타낸다. R¹ 및 R²는, 각각 독립적으로, 탄소수 1~10의 탄화수소를 나타낸다.)

[0026] 6. 상기 (10)식으로 표시되는 화합물이, 클로로말론산디메틸, 클로로말론산디에틸, 브로모말론산디메틸, 및 브로모말론산디에틸로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물인, 상기 5에 기재된 광학재료용 조성물.

[0027] 7. 상기 1~6 중 어느 하나에 기재된 광학재료용 조성물을 중합함으로써 얻어진 광학재료.

발명의 효과

[0028] 본 발명에 의해, 종래기술에서는 곤란하였던, 조합시에 점도의 상승을 억제하며, 또한 경화 후의 수지의 착색, 수지의 가열 후의 색조변화, 수지의 광조사 후의 색조변화의 밸런스를 양호하게 유지할 수 있는 광학재료용 조성물 등을 제공하는 것이 가능해졌다.

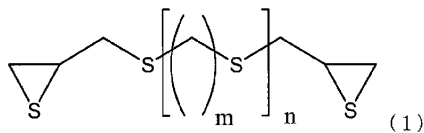
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 이하, 본 발명에 대하여 제조예나 실시예 등을 예시하여 상세히 설명하는데, 본 발명은 예시되는 제조예나 실시예 등으로 한정되는 것은 아니고, 본 발명의 내용을 크게 이탈하지 않는 범위이면 임의의 태양으로 변경하여 행할 수도 있다.

[0030] 본 발명에서 이용되는 (a)에피설파이드 화합물은, 모든 에피설파이드 화합물을 포괄하는데, 구체예로서 쇠상 지방족 골격, 지방족 환상 골격, 또는 방향족 골격을 갖는 화합물로 나누어 열거한다.

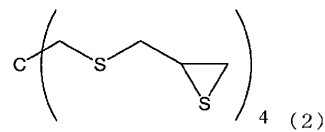
[0031] 쇠상 지방족 골격을 갖는 화합물로는, 하기 (1) 내지 (4)식으로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

[0032] [화학식 4]

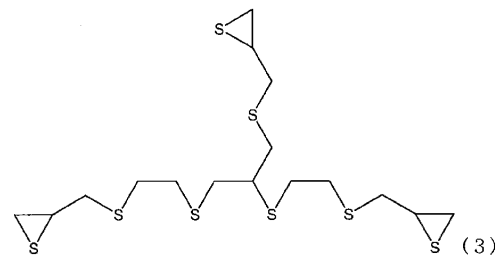


[0033] (1)식 중, m은 0~4의 정수, n은 0~2의 정수를 나타낸다. 바람직하게는, n은 0을 나타낸다.

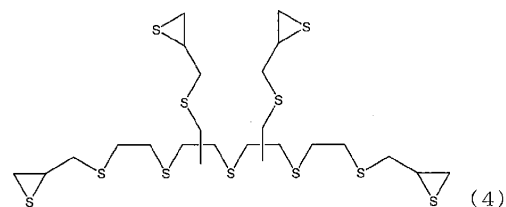
[0035] [화학식 5]



[0037] [화학식 6]

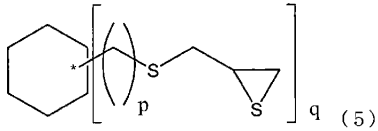


[0039] [화학식 7]



[0041] 지방족 환상 골격을 갖는 화합물로는, 하기 (5)식 또는 (6)식으로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

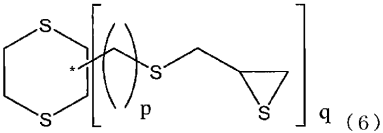
[0042] [화학식 8]



[0043]

[0044] (5)식 중, p, q는 각각 독립적으로 0~4의 정수를 나타낸다. 바람직하게는, p는 1을 나타내고, q는 2를 나타낸다.

[0045] [화학식 9]

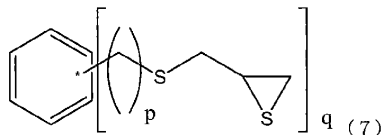


[0046]

[0047] (6)식 중, p, q는 각각 독립적으로 0~4의 정수를 나타낸다. 바람직하게는, p는 1을 나타내고, q는 2를 나타낸다.

[0048] 방향족 골격을 갖는 화합물로는, 하기 (7)식 또는 (8)식으로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

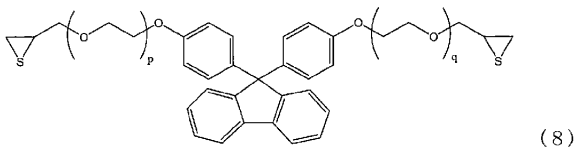
[0049] [화학식 10]



[0050]

[0051] (7)식 중, p는 0~4, q는 1~3의 정수를 나타낸다. 바람직하게는, p는 1을 나타내고, q는 2를 나타낸다.

[0052] [화학식 11]



[0053]

[0054] (8)식 중, p, q는 각각 독립적으로 0 또는 1의 정수를 나타낸다. 바람직하게는, p는 1을 나타내고, q는 1을 나타낸다.

[0055] 이상 구체예를 나타내었으나, 본 발명의 (a)화합물은 이들로 한정되는 것은 아니고, 또한, 이들 (a)화합물은, 단독으로도 2종 이상을 혼합하여 사용해도 상관없다.

[0056] 그 중에서도 바람직한 화합물은, 쇠상 지방족 골격을 갖는 상기 (1) 및 (2)식으로 표시되는 화합물이고, 구체적으로는 비스(β-에피티오프로필)설파이드, 비스(β-에피티오프로필)디설파이드, 비스(β-에피티오프로필)트리설파이드, 비스(β-에피티오프로필티오)메탄, 1,2-비스(β-에피티오프로필티오)에탄, 1,3-비스(β-에피티오프로필티오)프로판, 1,4-비스(β-에피티오프로필티오)부탄, 비스(β-에피티오프로필티오에틸)설파이드, 및 (2)식의 화합물이다. 특히 바람직한 화합물은, 비스(β-에피티오프로필)설파이드(상기 (1)식에서 n=0), 비스(β-에피티오프로필)디설파이드(상기 (1)식에서 m=0, n=1), 및 (2)식의 화합물이고, 가장 바람직한 화합물은, 비스(β-에피티오프로필)설파이드(상기 (1)식에서 n=0)이다.

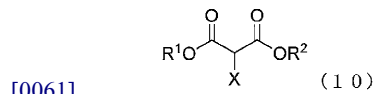
[0057] 본 발명에서 이용되는 조성물을 중합경화하는 (b)중합촉매로는, 아민, 오늄염이나 포스핀 화합물 등이 이용된다. 구체예로는 아민, 제4급 암모늄염, 제4급 포스포늄염, 제3급 설포늄염, 제2급 요오도늄염, 포스핀 화합물 등을 들 수 있다. 그 중에서도 조성물과의 상용성이 양호한 제4급 암모늄염 및 제4급 포스포늄염, 포스핀 화합물이 보다 바람직하고, 더욱 바람직하게는 제4급 포스포늄염이다. 보다 바람직한 화합물의 구체예로는, 테트라-n-부틸암모늄브로마이드, 테트라페닐암모늄브로마이드, 트리에틸벤질암모늄클로라이드, 세틸디메틸벤질암모늄클로라이드, 1-n-도데실피리디늄클로라이드 등의 제4급 암모늄염, 테트라-n-부틸포스포늄브로마이드, 테

트라페닐포스포늄브로마이드 등의 제4급 포스포늄염, 트리페닐포스핀 등의 포스핀 화합물을 들 수 있다. 이들 중에서, 더욱 바람직한 화합물은, 트리에틸벤질암모늄클로라이드, 테트라-n-부틸포스포늄브로마이드이고, 가장 바람직한 화합물은, 트리에틸벤질암모늄클로라이드이다. 중합촉매는 단독으로도, 2종류 이상을 혼합하여 사용해도 상관없다.

[0058] (b)중합촉매의 첨가량은, 조성물의 성분, 혼합비 및 중합경화방법에 따라 변화되므로 일률적으로는 결정할 수 없으나, 광학재료용 조성물의 전체량에 대하여, 통상은 0.001질량% 이상 5질량% 이하, 바람직하게는, 0.01질량% 이상 1질량% 이하, 가장 바람직하게는, 0.01질량% 이상 0.5질량% 이하 사용한다. 중합촉매의 첨가량이 5질량% 보다 많으면 경화물의 굴절률, 내열성이 저하되고, 착색되는 경우가 있다. 또한, 0.001질량%보다 적으면 충분히 경화되지 않고 내열성이 불충분해지는 경우가 있다.

[0059] 본 발명에서 이용되는 (c) α 위치에 할로젠을 갖는 에스테르 화합물은, 모든 α 위치에 할로젠을 갖는 에스테르 화합물을 포함하는데, 하기 (10)식으로 표시되는 화합물인 것이 바람직하다.

[0060] [화학식 12]



[0062] (10)식 중, X는 할로젠을 나타내고, 바람직하게는 Cl, Br, 또는 I를 나타낸다. R¹ 및 R²는, 각각 독립적으로, 탄소수 1~10의 탄화수소를 나타내고, 바람직하게는, 탄소수 1~4의 탄화수소를 나타내고, 보다 바람직하게는, 메틸, 에틸, 또는 프로필을 나타낸다.

[0063] 구체적으로는, 할로젠화말론산에스테르이고, 보다 바람직하게는 α 위치에 할로젠을 갖는 디에스테르 화합물이고, 구체적으로는 클로로말론산디메틸, 클로로말론산디에틸, 브로모말론산디메틸, 및 브로모말론산디에틸이다. 그 중에서도 바람직하게는 클로로말론산디메틸, 및 클로로말론산디에틸이다.

[0064] (c)화합물의 첨가량은, 통상은 광학재료용 조성물의 전체량에 대하여 0.0001~5.0질량%이고, 바람직하게는 0.0005~3.0질량%이고, 보다 바람직하게는 0.001~2.0질량%이다. (c)화합물의 첨가량이 5.0질량%보다 많으면, 충분히 경화되지 않고, 경화물의 굴절률, 내열성이 저하되는 경우가 있으며, 0.0001질량%보다 적으면, 조합시에 점도상승하는 경우가 있다.

[0065] 한편, 본 발명의 광학재료용 조성물에 폴리티올 화합물을 첨가할 수도 있다. 폴리티올 화합물이란, 모든 폴리티올 화합물을 포함하는데, 구체적으로는, 메탄디티올, 1,2-디메르캅토에탄, 2,2-디메르캅토프로판, 1,3-디메르캅토프로판, 1,2,3-트리메르캅토프로판, 1,4-디메르캅토프로판, 1,6-디메르캅토택산, 비스(2-메르캅토에틸)설파이드, 1,2-비스(2-메르캅토에틸티오)에탄, 1,5-디메르캅토-3-옥사펜탄, 1,8-디메르캅토-3,6-디옥사옥탄, 2,2-디메틸프로판-1,3-디티올, 3,4-디메톡시부탄-1,2-디티올, 2-메르캅토메틸-1,3-디메르캅토프로판, 2-메르캅토메틸-1,4-디메르캅토프로판, 2-(2-메르캅토에틸티오)-1,3-디메르캅토프로판, 1,2-비스(2-메르캅토에틸티오)-3-메르캅토프로판, 1,1,1-트리스(메르캅토메틸)프로판, 테트라키스(메르캅토메틸)메탄, 4,8-디메르캅토메틸-1,11-디메르캅토-3,6,9-트리티아운데칸, 4,7-디메르캅토메틸-1,11-디메르캅토-3,6,9-트리티아운데칸, 5,7-디메르캅토메틸-1,11-디메르캅토-3,6,9-트리티아운데칸, 1,1,3,3-테트라키스(메르캅토메틸티오)프로판, 에틸렌글리콜비스(2-메르캅토아세테이트), 에틸렌글리콜비스(3-메르캅토프로피오네이트), 1,4-부탄디올비스(2-메르캅토아세테이트), 1,4-부탄디올비스(3-메르캅토프로피오네이트), 트리메틸올프로판트리스(2-메르캅토아세테이트), 트리메틸올프로판트리스(3-메르캅토프로피오네이트), 펜타에리스리톨테트라키스(2-메르캅토아세테이트), 펜타에리스리톨테트라키스(3-메르캅토프로피오네이트), 1,1-디메르캅토시클로hex산, 1,2-디메르캅토시클로hex산, 1,3-디메르캅토시클로hex산, 1,4-디메르캅토시클로hex산, 1,3-비스(메르캅토메틸)시클로hex산, 1,4-비스(메르캅토메틸)시클로hex산, 2,5-비스(메르캅토메틸)-1,4-디티안, 2,5-비스(메르캅토에틸)-1,4-디티안, 1,2-비스(메르캅토메틸)벤젠, 1,3-비스(메르캅토메틸)벤젠, 1,4-비스(메르캅토메틸)벤젠, 비스(4-메르캅토펜일)설파이드, 비스(4-메르캅토펜일)에테르, 2,2-비스(4-메르캅토펜일)프로판, 비스(4-메르캅토메틸페닐)설파이드, 비스(4-메르캅토메틸페닐)에테르, 2,2-비스(4-메르캅토메틸페닐)프로판 등을 들 수 있다.

[0066] 이상 구체예를 나타내었으나, 이들로 한정되는 것은 아니고, 또한, 이들 화합물은, 단독으로도 2종 이상을 혼합하여 사용해도 상관없다.

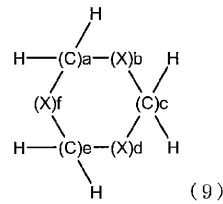
[0067] 이상 중에서 바람직한 화합물의 구체예로는, 비스(2-메르캅토에틸)설파이드, 펜타에리스리톨테트라키스(2-메르

캡토아세테이트), 펜타에리스리톨테트라키스(3-메르캅토프로피오네이트), 2,5-비스(메르캅토메틸)-1,4-디티안, 1,2-비스(2-메르캅토에틸티오)-3-메르캅토프로판, 4,8-디메르캅토메틸-1,11-디메르캅토-3,6,9-트리티아운데칸, 4,7-디메르캅토메틸-1,11-디메르캅토-3,6,9-트리티아운데칸, 5,7-디메르캅토메틸-1,11-디메르캅토-3,6,9-트리티아운데칸, 1,1,3,3-테트라키스(메르캅토메틸티오)프로판, 1,3-비스(메르캅토메틸)벤젠, 및 1,4-비스(메르캅토메틸)벤젠을 들 수 있다. 더욱 바람직한 화합물의 구체예로는, 비스(2-메르캅토에틸)설펜아이드, 및 1,3-비스(메르캅토메틸)벤젠이고, 가장 바람직한 화합물은 비스(2-메르캅토에틸)설펜아이드이다.

[0068] 폴리티올 화합물의 첨가량은, 광학재료용 조성물의 전체량에 대하여, 바람직하게는 1~50질량%이고, 보다 바람직하게는 2~30질량%, 더욱 바람직하게는 3~20질량%이다.

[0069] 한편, 본 발명의 광학재료용 조성물에 황이나 (9)식으로 표시되는 화합물을 첨가할 수도 있다.

[0070] [화학식 13]



[0071] (9)식 중, X는 S, Se 또는 Te를 나타내고, 바람직하게는 S를 나타낸다. a~f는, 각각 독립적으로, 0~3의 정수를 나타내고, $8 \geq (a+c+e) \geq 1$, $8 \geq (b+d+f) \geq 2$, 및 $(b+d+f) \geq (a+c+e)$ 이다.

[0073] (9)식으로 표시되는 화합물이란, 모든 화합물을 포함하는데, 구체적으로는 디티이란, 1,2-디티에탄, 1,3-디티에탄, 트리티에탄, 1,2-디티올란, 1,3-디티올란, 1,2,3-트리티올란, 1,2,4-트리티올란, 테트라티올란, 1,2-디티안, 1,3-디티안, 1,4-디티안, 1,2,3-트리티안, 1,2,4-트리티안, 1,3,5-트리티안, 1,2,3,4-테트라티안, 1,2,4,5-테트라티안, 비스(1,2,3,5,6-펜타티에파노)메탄, 트리스(1,2,3,5,6-펜타티에파노)메탄, 1,2-디티에판, 1,3-디티에판, 1,4-디티에판, 1,2,3-트리티에판, 1,2,4-트리티에판, 1,2,5-트리티에판, 1,3,5-트리티에판, 1,2,3,4-테트라티에판, 1,2,3,5-테트라티에판, 1,2,4,5-테트라티에판, 1,2,4,6-테트라티에판, 1,2,3,4,5-펜타티에판, 1,2,3,4,6-펜타티에판, 1,2,3,5,6-펜타티에판, 헥사티에판, 디세레시클로부탄(ジセレンクロブタン), 트리세레시클로부탄, 디세레시클로펜탄, 트리세레시클로펜탄, 테트라세레시클로펜탄, 디세레시클로헥산, 트리세레시클로헥산, 테트라세레시클로헥산, 펜타세레시클로헥산, 디세레시클로헵탄, 트리세레시클로헵탄, 테트라세레시클로헵탄, 펜타세레시클로헵탄, 헥사세레시클로헵탄, 디텔루로시클로부탄, 트리텔루로시클로부탄, 디텔루로시클로펜탄, 트리텔루로시클로펜탄, 테트라텔루로시클로펜탄, 디텔루로시클로헥산, 트리텔루로시클로헥산, 테트라텔루로시클로헥산, 펜타텔루로시클로헥산, 디텔루로시클로헵탄, 트리텔루로시클로헵탄, 테트라텔루로시클로헵탄, 펜타텔루로시클로헵탄, 및 헥사텔루로시클로헵탄을 들 수 있다.

[0074] 바람직한 것의 구체예는, 1,2-디티에탄, 트리티에탄, 1,2-디티올란, 1,2,3-트리티올란, 1,2,4-트리티올란, 테트라티올란, 1,2-디티안, 1,2,3-트리티안, 1,2,4-트리티안, 1,3,5-트리티안, 1,2,3,4-테트라티안, 1,2,4,5-테트라티안, 펜타티안, 1,2,3-트리티에판, 1,2,4-트리티에판, 1,2,5-트리티에판, 1,2,3,4-테트라티에판, 1,2,3,5-테트라티에판, 1,2,4,5-테트라티에판, 1,2,4,6-테트라티에판, 1,2,3,4,5-펜타티에판, 1,2,3,4,6-펜타티에판, 및 헥사티에판이고, 특히 바람직하게는 1,2,3,5,6-펜타티에판이다.

[0075] 황이나 (9)식으로 표시되는 화합물을 이용하는 경우는, 미리 (a)화합물과 예비적으로 반응시켜 두는 것이 바람직하다. 이 예비적인 중합반응의 조건은, 바람직하게는 $-10^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ 에서 0.1~240시간, 보다 바람직하게는 $0 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 에서 0.1~120시간, 특히 바람직하게는 $20 \sim 80^{\circ}\text{C}$ 에서 0.1~60시간이다. 예비적인 반응을 진행시키기 위해 촉매를 이용하는 것은 효과적이며, 바람직한 예로서 2-메르캅토-1-메틸이미다졸, 트리페닐포스핀, 3,5-디메틸피라졸, N-시클로헥실-2-벤조티아졸릴설펜아미드, 디펜타메틸렌티우람테트라설펜아이드, 테트라부틸티우람디설펜아이드, 테트라에틸티우람디설펜아이드, 1,2,3-트리페닐구아니딘, 1,3-디페닐구아니딘, 1,1,3,3-테트라메틸렌구아니딘, 아미노구아니딘요소, 트리메틸티오요소, 테트라에틸티오요소, 디메틸에틸티오요소, 디부틸디티오카르복산아연, 디벤질디티오카르복산아연, 디에틸디티오카르복산아연, 디메틸디티오카르복산아연, 피페콜릴디티오카르복산피페콜름(ピペコリルジチオカルバミン酸ピペコリウム) 등을 들 수 있다. 나아가서는, 이 예비적인 중합반응에 의해 황이나 (9)식으로 표시되는 화합물을 10% 이상(반응 전을 100%로 한다) 소비시켜 두는 것이 바람직하고, 20% 이상 소비시켜 두는 것이 보다 바람직하다. 예비적인 반응은, 대기, 질소 등의 불활성 가스하, 상압 혹은 가감압에 의한 밀폐하 등, 임의의 분위기하에서 행할 수 있다. 한편, 예비적인

반응의 진행도를 검지하기 위해 액체 크로마토그래피나 굴절률계를 이용하는 것도 가능하다.

- [0076] 황이나 (9)식으로 표시되는 화합물의 첨가량은, 광학재료용 조성물의 전체량에 대하여, 통상은 0.01~40질량%이고, 바람직하게는 0.1~30질량%이고, 보다 바람직하게는 0.5~25질량%이다.
- [0077] 본 발명에서는, 광학재료용 조성물에 대하여, 미리 탈기처리를 행하는 것이 바람직하다. 탈기처리는, 조성성분의 일부 혹은 전부와 반응가능한 화합물, 중합촉매, 및 첨가제의 혼합 전, 혼합시 혹은 혼합 후에, 감압하에서 행한다. 바람직하게는, 혼합시 혹은 혼합 후에, 감압하에서 행한다. 처리조건은, 0.001~50torr의 감압하, 1분간~24시간, 0℃~100℃에서 행한다. 감압도는, 바람직하게는 0.005~25torr이고, 보다 바람직하게는 0.01~10torr이며, 이들 범위에서 감압도를 가변해도 상관없다. 탈기시간은, 바람직하게는 5분간~18시간이고, 보다 바람직하게는 10분간~12시간이다. 탈기시의 온도는, 바람직하게는 5℃~80℃이고, 보다 바람직하게는 10℃~60℃이며, 이들 범위에서 온도를 가변해도 상관없다. 탈기처리시에, 교반, 기체의 취입, 초음파 등에 의한 진동 등에 의해, 광학재료용 조성물의 계면을 갱신하는 것은, 탈기효과를 높이는 데에 있어서 바람직한 조작이다. 탈기처리에 의해, 제거되는 성분은, 주로 황화수소 등의 용존가스나 저분자량의 티올 등의 저비점물 등인데, 본 발명의 효과를 발현하는 것이면, 특별히, 제거의 대상성분의 종류는 한정되지 않는다.
- [0078] 나아가서는, 이들 광학재료용 조성물 및/또는 혼합 전의 각 원료를 0.05~10 μm 정도의 구멍직경을 갖는 필터로 불순물 등을 여과하여 정제하는 것은, 본 발명의 광학재료의 품질을 더욱 높이는 데에 있어서도 바람직하다.
- [0079] 또한, 본 발명의 광학재료용 조성물을 중합경화하여 광학재료를 얻을 때, 공지된 산화방지제, 자외선흡수제, 블루잉제 등의 첨가제를 첨가하여, 얻어지는 재료의 실용성을 보다 향상시키는 것은 물론 가능하다.
- [0080] 산화방지제의 바람직한 예로는 페놀 유도체를 들 수 있다. 그 중에서도 바람직한 화합물은 다가페놀류, 및 할로겐치환 페놀류이고, 보다 바람직한 화합물은 카테콜, 피로갈롤, 및 알킬치환 카테콜류이고, 가장 바람직한 화합물은 카테콜, 및 피로갈롤이다. 자외선방지제의 바람직한 예로는, 벤조트리아졸계 화합물을 들 수 있다. 그 중에서도 바람직한 화합물의 구체예는, 2-(2-하이드록시-5-메틸페닐)-2H-벤조트리아졸, 5-클로로-2-(3,5-디-tert-부틸-2-하이드록시페닐)-2H-벤조트리아졸, 2-(3-tert-부틸-2-하이드록시-5-메틸페닐)-5-클로로-2H-벤조트리아졸, 2-(3,5-디-tert-부틸-2-하이드록시페닐)-2H-벤조트리아졸, 2-(3,5-디-tert-부틸-2-하이드록시페닐)-2H-벤조트리아졸, 2-(2-하이드록시-4-옥틸옥시페닐)-2H-벤조트리아졸, 및 2-(2-하이드록시-5-tert-옥틸페닐)-2H-벤조트리아졸이다. 블루잉제의 바람직한 예로는 안트라퀴논계 화합물을 들 수 있다.
- [0081] 또한, 본 발명의 광학재료용 조성물이 중합 중에 형(型)으로부터 벗겨지기 쉬운 경우는, 공지된 외부 및/또는 내부밀착성 개선제를 사용 또는 첨가하여, 얻어지는 경화물과 형의 밀착성을 제어, 향상시키는 것도 가능하다. 밀착성 개선제로는, 공지된 실란커플링제나 티타네이트 화합물류 등을 들 수 있고, 이들은 단독으로도, 2종류 이상을 혼합하여 이용해도 상관없다. 첨가량은, 광학재료용 조성물의 전체량에 대하여, 통상 0.0001~5질량%이다. 반대로, 본 발명의 광학재료용 조성물이 중합 후에 형으로부터 벗겨지기 어려운 경우는, 공지된 외부 및/또는 내부이형제를 사용 또는 첨가하여, 얻어지는 경화물의 형으로부터의 이형성을 향상시키는 것도 가능하다. 이형제란, 불소계 비이온 계면활성제, 실리콘계 비이온 계면활성제, 인산에스테르, 산성 인산에스테르, 옥시알킬렌형 산성 인산에스테르, 산성 인산에스테르의 알칼리금속염, 옥시알킬렌형 산성 인산에스테르의 알칼리금속염, 고급지방산의 알칼리금속염, 고급지방산에스테르, 파라핀, 왁스, 고급지방족 아미드, 고급지방족 알코올, 폴리실록산류, 지방족 아민에틸렌옥사이드 부가물 등을 들 수 있고, 이들은 단독으로도, 2종류 이상을 혼합하여 이용해도 상관없다. 첨가량은, 광학재료 조성물에 대하여, 통상 0.0001~5질량%이다.
- [0082] 본 발명의 광학재료용 조성물을 중합경화하여 광학재료를 제조하는 방법은, 더욱 상세하게 서술하자면 이하와 같다. 전술한 각 조성성분, 산화방지제, 자외선흡수제, 중합촉매, 라디칼중합개시제, 밀착성 개선제, 이형제 등의 첨가제를, 모두 동일 용기 내에서 동시에 교반하여 혼합할 수도, 각 원료를 단계적으로 첨가혼합할 수도, 여러 성분을 따로따로 혼합 후 다시 동일 용기 내에서 재혼합할 수도 있다. 각 원료 및 부원료는 어떠한 순서로 혼합해도 상관없다. 혼합에 있어서, 설정온도, 이에 필요한 시간 등은 기본적으로는 각 성분이 충분히 혼합되는 조건이면 된다.
- [0083] 상기 서술한 반응, 처리가 이루어진 광학재료용 조성물은, 유리나 금속제의 형에 주입되고, 가열이나 자외선 등의 활성 에너지선의 조사에 의해 중합경화반응이 진행된 후, 형으로부터 분리된다. 이와 같이 하여, 광학재료가 제조된다. 광학재료용 조성물은, 바람직하게는 가열에 의해 중합경화되고, 광학재료가 제조된다. 이 경우, 경화시간은 0.1~200시간, 통상 1~100시간이고, 경화온도는 -10~160℃, 통상 -10~140℃이다. 중합은, 소정의 중합온도에서 소정시간의 홀드, 0.1℃~100℃/시간의 승온, 0.1℃~100℃/시간의 강온 및 이들의 조합으로 행할 수

있다. 또한, 본 발명의 광학재료의 제조방법에 있어서, 중합 종료 후에, 경화물에 대하여 50~150℃의 온도에서 10분~5시간 정도 어닐처리를 실시하는 것은, 광학재료의 변형을 제거하기 위해 바람직한 처리이다. 추가로 필요에 따라 염색, 하드코트, 내충격성 코트, 반사방지, 방담성 부여 등 표면처리를 행할 수 있다.

[0084] 본 발명의 광학재료용 조성물은, 각 성분을 균일하게 교반 후 20℃로 3시간 유지하여, 진동식 점도계로 측정된 점도가 450cp 미만인 것이 바람직하고, 350cp 미만인 것이 보다 바람직하다.

[0085] 나아가, 본 발명의 광학재료용 조성물을 중합경화하고, 48시간 내후성 시험을 행하여, 색조의 변화를 측정한 경우, ΔY.I.가 3.5 미만인 것이 바람직하고, 2.5 미만인 것이 보다 바람직하다.

[0086] 실시예

[0087] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 구체적으로 설명하는데, 본 발명은 이들로 한정되는 것은 아니다. 한편, 평가는 이하의 방법으로 행하였다.

[0088] 하기 표 3 및 4에 나타내는 화합물((a)화합물, 황 및 폴리티올 화합물)에, (b)중합촉매로서 트리에틸벤질암모늄 클로라이드를 광학재료용 조성물의 전체량에 대하여 0.03질량%와, 표 3 및 4에 나타내는 안정제를 광학재료용 조성물의 전체량에 대하여 0.3질량%를 첨가하고, 균일하게 교반 후 20℃로 3시간 유지하여, 진동식 점도계(세코닉사제 VM-10A)로 점도측정을 행하였다. 구체적으로는, 100mL 플라스틱용기에 30mL 정도 용액을 채취하고, 20℃의 노 내에 정치하여, 점도를 측정하였다. 하기 표 1에 나타내는 평가기준에 기초한 결과를 표 3 및 4에 나타낸다.

[0089] [표 1]

표 1

평가	점도 (c P)
A	< 350
B	350 - 450
C	> 450

[0090] 하기 표 3 및 4에 나타내는 화합물((a)화합물, 황 및 폴리티올 화합물)에, (b)중합촉매로서 트리에틸벤질암모늄 클로라이드를 광학재료용 조성물의 전체량에 대하여 0.03질량%와, 표 3 및 4에 나타내는 안정제를 광학재료용 조성물의 전체량에 대하여 0.3질량%를 첨가하고, 중합경화하였다. 내후성 시험장치(아틀리스사제 웨더로미터 Ci4000)를 이용하고, 블랙패널온도 60℃이고 습도 50%의 조건하에서 48시간 내후성 시험을 행하여, 내후시험 전후의 색조의 변화(황색도(ΔY.I.))를 코니카미놀타사제 분광측색계 CM-5에 의해 측정하였다. 구체적으로는, 미리 샘플(t=5mm)의 Y.I.를 25℃의 조건하에서 측정해 두고, 이 샘플에 대하여 상기 내후성 시험을 실시하여, 25℃의 방에서 30분 이상 방치하고 나서 재차 Y.I.를 측정하였다. 그리고, 내후성 시험 전후의 Y.I.의 차를 ΔY.I.로 하였다. 하기 표 2에 나타내는 평가기준에 기초한 결과를 표 3 및 4에 나타낸다.

[0092] [표 2]

표 2

평가	Δ Y. I.
A	< 2.5
B	2.5 - 3.5
C	> 3.5

[0093] [표 3]

표 3

실시예	화합물 (중량비)	안정제	점도(3시간 후)	내후성
1	BES/S/BMES=79/14/7	클로로말론산디메틸	A	A
2	BES/S/BMES=79/14/7	클로로말론산디에틸	A	A
3	BES/S/BMES=79/14/7	브로모말론산디메틸	B	A
4	BES/S/BMES=79/14/7	브로모말론산디에틸	B	A

[0095] 화합물약칭

[0097] BES: 비스(β -에피티오프로필)설파이드

[0098] S: 황

[0099] BMES: 비스(2-메르캅토에틸)설파이드

[0100] [표 4]

표 4

비교예	화합물 (중량비)	안정제	점도 (3시간 후)	내후성
1	BES/S/BMES=79/14/7	디부틸주석디클로라이드	A	C
2	BES/S/BMES=79/14/7	부틸주석트리클로라이드	A	C
3	BES/S/BMES=79/14/7	디메틸디클로로실란	C	A
4	BES/S/BMES=79/14/7	트리에틸클로로실란	C	B

[0101]

[0102] 화합물약칭

[0103] BES: 비스(β -에피티오프로필)설파이드

[0104] S: 황

[0105] BMES: 비스(2-메르캅토에틸)설파이드