



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년04월12일
(11) 등록번호 10-1254325
(24) 등록일자 2013년04월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 323/62 (2006.01) C07C 321/30 (2006.01)
C07C 319/20 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-0102233

(22) 출원일자 2010년10월20일

심사청구일자 2010년10월20일

(65) 공개번호 10-2012-0040799

(43) 공개일자 2012년04월30일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020100077453 A*

WO2010064726 A2*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

주식회사 한농화성

전라북도 군산시 외항1길 24 (소룡동)

(72) 발명자

강대섭

경기도 안산시 상록구 예술광장1로 131, 선경아파트 1동 1201호 (성포동)

정동교

전라북도 군산시 나운3동 대우아파트 104동 1403호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

박창희, 김종관, 권오식

전체 청구항 수 : 총 8 항

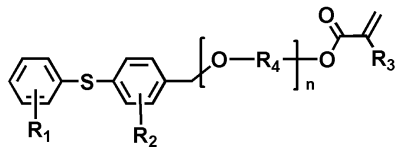
심사관 : 김중호

(54) 발명의 명칭 **페닐티오기를 함유하는 아크릴레이트 화합물 및 그의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 페닐티오기를 함유하는 아크릴레이트 화합물 및 그의 제조방법에 관한 것으로 하기 화학식 1로 표시된다.

[화학식 1]



[상기 화학식 1에서,

R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로 수소, (C1-C7)알킬 또는 (C5-C10)아릴이고;

R₃는 수소 또는 메틸이며;

R₄는 (C1-C7)알킬이며;

n은 0 내지 10의 정수이다.]

(72) 발명자

오효진

전라북도 군산시 소룡동 제일아파트 202동 1203호

김동조

경기도 군포시 번영로 380, 한라아파트 403동 110
1호 (산본동)

이현정

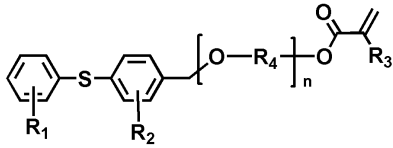
경기도 부천시 소사구 괴안동 영지아트빌 301호

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 아크릴레이트 화합물.

[화학식 1]



[상기 화학식 1에서,

R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로 수소이고;

R₃는 수소 또는 메틸이며;

R₄는 (C1-C7)알킬이며;

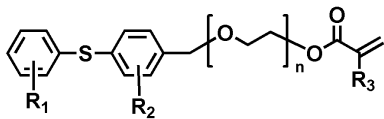
n은 1 내지 10의 정수이다.]

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 화학식 1은 하기 화학식 2로 표시되는 아크릴레이트 화합물.

[화학식 2]



[상기 화학식 2에서,

R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로 수소이고;

R₃는 수소 또는 메틸이며;

n은 1 내지 10의 정수이다.]

청구항 3

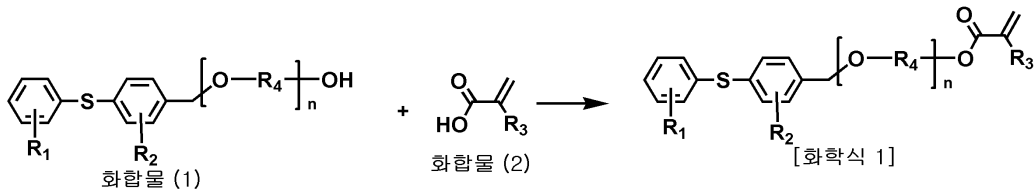
제 1항에 있어서,

상기 아크릴레이트 화합물은 25℃에서 점도가 40 내지 170 cps 이며, 굴절율이 1.59 내지 1.65인 것을 특징으로 하는 화학식 1의 아크릴레이트 화합물.

청구항 4

하기 화합물 (1)과 화합물 (2)를 촉매 존재 하에서 에스테르 반응시켜 하기 반응식 1에 따른 화학식 1의 아크릴레이트 화합물을 제조하는 방법.

[반응식 1]



[상기 반응식 1에서,

R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로 수소이고;

R₃는 수소 또는 메틸이며;

R₄는 (C1-C7)알킬이며;

n은 1 내지 10의 정수이다.]

청구항 5

제 4항에 있어서,

상기 촉매는 황산(Sulfuric Acid), p-톨루엔술폰산(p-Toluene Sulfonic Acid) 또는 메탄술폰산(Methane Sulfonic Acid)인 것을 특징으로 하는 화학식 1의 아크릴레이트 화합물을 제조하는 방법.

청구항 6

제 4항에 있어서,

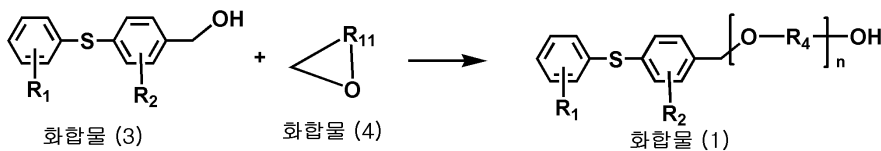
상기 에스테르 반응시 중합금지제를 추가로 첨가하는 것을 특징으로 하며, 상기 중합금지제는 하이드로퀴논, 하이드로퀴논모노메틸에테르, 터셔리부틸카테콜, 파라-벤조퀴논, 페노시아진, 부틸레이티드하이드록시톨루엔, 파이로갈롤, 모노터셔리-부틸하이드로퀴논 및 디터셔리부틸하이드로퀴논에서 1종 이상 선택되는 것인 화학식 1의 아크릴레이트 화합물을 제조하는 방법.

청구항 7

제 4항에 있어서,

상기 화합물 (1)은 하기 화합물 (3)과 화합물 (4)를 염기의 존재 하에 반응시켜 제조하는 것을 특징으로 하는 화학식 1의 아크릴레이트 화합물을 제조하는 방법.

[반응식 2]



[상기 반응식 2에서,

R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로 수소이고;

R₁₁은 화학결합 또는 (C1-C6)알킬이고;

R₄는 (C1-C7)알킬이며;

n은 1 내지 10의 정수이다.]

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 염기는 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 중탄산나트륨, 소듐메톡시드, 소듐에톡시드, 피리딘, 피페리딘, 모르폴린, 트리에틸아민 및 N-메틸피롤리딘에서 1종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 화학식 1의 아크릴레이트 화합물을 제조하는 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 페널티오기를 함유하는 아크릴레이트 화합물, 그의 제조방법 및 그를 포함하는 광경화수지에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 고굴절 특성이 있으며 경화 시 투명성이 우수하고 장시간 빛 노출시 황변이 적으면서 성형성 및 접착성이 우수한 아크릴레이트 화합물에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 고굴절율의 아크릴레이트 수지를 이용하여 광학 제품, 즉 광학 렌즈, 광학 필름, 및 광 미디어 등에 사용이 가능하다. 특히, 광학필름은 액정디스플레이나 플라즈마 디스플레이 패널과 같은 디스플레이제품에 사용이 가능하고 그 중에서도 액정 디스플레이 후면에 배치되는 백라이트 유니트의 휘도를 향상시킬 목적으로 사용된다.

[0003] 광학필름 중 프리즘 필름의 프리즘층을 구성하는 물질의 한가지 중요한 광학적 변수로서 굴절율을 들 수 있으며, 굴절율이 높을수록 프리즘 필름의 성능이 향상되는데, 높은 굴절율을 가진 프리즘 필름이 LCD 백라이트의 효율을 증가시키는 데 사용되는 예는 일본 특허출원 공개 평-127159 등이 있다.

[0004] 또한 대한민국 공개특허 특2001-0012340과 대한민국 공개특허 10-2005-0010760에 고굴절율을 갖는 브롬화 단량체를 포함하는 중합성 조성물로 제조된 광학 제품을 제공한다.

[0005] 그러나 브롬이나 염소와 같은 할로겐 화합물은 굴절율을 높일 수 있으나 경화 후에 필름의 황변이 심하고 이러한 황변은 필름의 성능을 저하시키고 심한 경우에는 디스플레이 색상에도 영향을 주게 된다.

[0006] 일반적으로 프리즘 필름의 프리즘층은 자유라디칼에 의해 중합이 가능한 고분자 수지가 사용되며, 특히 자외선 경화형 수지가 사용된다. 굴절율이 높은 자외선 경화형 고분자 물질의 대표적인 예로는 불소 이외의 할로겐을 함유시킨 (메타) 아크릴레이트 또는 황을 함유한 (메타)아크릴레이트 등을 들 수 있으며, 이와 같은 고굴절 고분자 수지를 적절하게 혼합한 프리즘 필름을 제작하고 백라이트 유닛에 적용하고 있다.

[0007] 하지만, 고굴절 수지로서 할로겐 화합물을 프리즘 필름에 사용하는 경우 상술한 바와 같이 경화 후 필름의 황변이 발생하고, 심한 경우에는 디스플레이 색상에도 영향을 주게 된다. 따라서, 프리즘 필름의 성능을 저하시키는 이러한 황변 현상을 방지하면서 높은 굴절율을 유지시킬 수 있는 고분자 화합물이 절실히 요구된다.

[0008] 또한 종래의 기술에서 사용되는 고굴절율을 지닌 UV 경화성 수지는 점도가 높거나 반응성이 미흡하여 공정상의 많은 문제점을 지니고 있다. 특히 공지의 기술로 많이 사용되고 있는 비스페놀계 에폭시 (메타)아크릴레이트의 경우 점도가 매우 높아 다량의 UV 반응형 희석제를 사용하게 되는 문제점이 있으며, 희석력이 우수한 UV 반응형 희석제의 경우 굴절율이 높지 않아 적당하지 못하다는 문제점이 있다. 또한 굴절율이 우수한 바이 페놀계, 페놀계 단량체는 희석력이 나쁘고, 반응성이 취약하여 공정상 적용이 어렵다는 문제점이 있다. 최근 백라이트 유닛의 슬립화를 위하여 진행되고 있는 휘도 강화 필름의 박막고팅에는 상기 고점도, 저반응성의 레진조성은 적합하지 않다는 단점을 가진다.

[0009] 또한, 프리즘 필름의 프리즘층 형성용 고굴절 조성물은 자외선에 대하여 안정적이어야 하는 조건 이외에도 투명 기재필름과 고굴절 고분자 수지가 단단하게 지지되기 위하여 충분한 접착력을 유지하고, 표면 강도를 증가시킬 수 있는 조건이 동시에 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 높은 굴절율을 갖고 경화 시 투명성이 우수하며, 장시간 빛 노출에도 황변이 적으면서 성형성 및 접착성이 우수하고 광학특성이 우수한 고분자 화합물로서 페널티오기를 함유하는 아크릴레이트 화합물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0011] 또한 본 발명은 상기 아크릴레이트 화합물을 제조하는 방법을 제공하며, 이를 이용한 광경화수지 및 광학필름을

제공하는 것을 목적으로 한다.

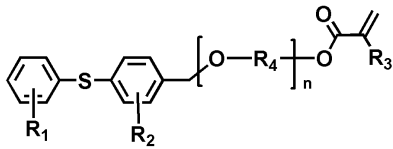
과제의 해결 수단

[0012] 본 발명은 페닐티오기를 함유하는 아크릴레이트 화합물, 그의 제조방법 및 그를 포함하는 광경화수지에 관한 것으로, 보다 상세하게는 고굴절 특성이 있으며 경화 시 투명성이 우수하고 장시간 빛 노출시 황변이 적으면서 성형성 및 접착성이 우수한 아크릴레이트 화합물에 관한 것이다.

[0013] 이하 본 발명을 상세히 설명한다.

[0014] 본 발명의 아크릴레이트 화합물은 고굴절율을 갖는 페닐티오기를 포함하고 있으며, 하기 화학식 1로 표시된다.

[0015] [화학식 1]

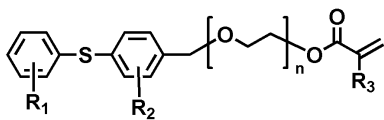


- [0016]
- [0017] [상기 화학식 1에서,
- [0018] R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로 수소, (C1-C7)알킬 또는 (C5-C10)아틸이고;
- [0019] R₃는 수소 또는 메틸이며;
- [0020] R₄는 (C1-C7)알킬이며;
- [0021] n은 0 내지 10의 정수이다.]

[0022] 본 발명에 기재된 ‘알킬’ 부분을 포함하는 치환체는 직쇄 또는 분쇄 형태를 모두 포함하고, ‘아틸’은 방향족 탄화수소로부터 유도된 것으로 각 고리에 적절하게는 5개 내지 10개, 바람직하게는 5 또는 6개의 고리원자를 포함하는 단일 또는 융합고리계를 포함하며, 다수개의 아틸이 단일결합으로 연결되어 있는 형태까지 포함한다. 상기 ‘알킬’의 구체적인 예로는 메틸, 에틸, i-프로필, n-프로필, i-부틸, n-부틸, t-부틸, n-펜틸, i-펜틸 및 n-헥실 등을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다. 상기 ‘아틸’의 구체적인 예로는 시클로펜타-1,3-디엔, 페닐, 비페닐 및 나프틸 등이 포함되나, 이에 한정되지는 않는다.

[0023] 또한, 본 발명의 상기 화학식 1의 아크릴레이트 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물 및 이들의 혼합물을 포함한다.

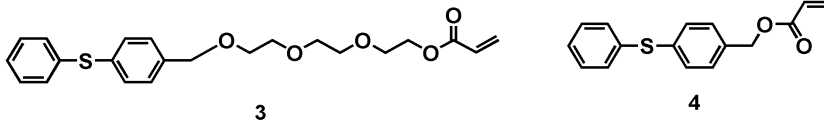
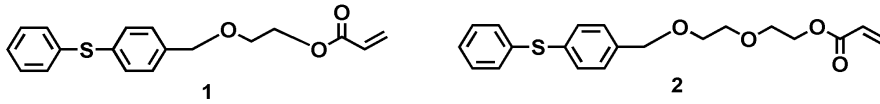
[0024] [화학식 2]



- [0025]
- [0026] [상기 화학식 2에서,
- [0027] R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로 수소, (C1-C5)알킬 또는 (C5-C10)아틸이고;
- [0028] R₃는 수소 또는 메틸이며;
- [0029] n은 0 내지 10의 정수이다.]

[0030] 본 발명에 따른 아크릴레이트 화합물은 보다 구체적으로 하기의 화합물 또는 이들의 혼합물로서 예시될 수 있으

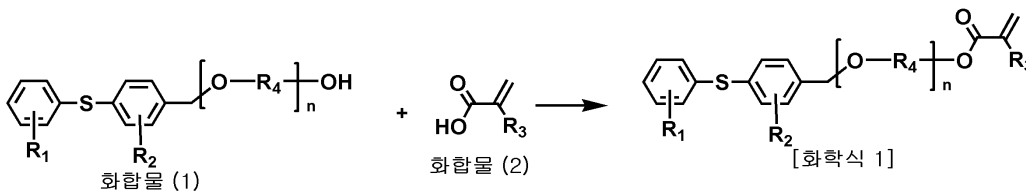
나, 본 발명을 한정하는 것은 아니다.



이하에서는, 에스테르 반응에 의한 페닐티오기를 포함하는 아크릴레이트 화합물의 제조방법을 상세히 설명한다.

본 발명에 따른 고굴절율을 갖는 화학식 1로 표시되는 아크릴레이트 화합물은 하기 반응식 1에 기재된 바와 같이, 페닐티오기를 함유하는 알코올 화합물 (1)과 아크릴산을 함유하는 화합물 (2)를 촉매 존재 하에서 에스테르 반응시켜 제조한다.

[반응식 1]



[상기 반응식 1에서,

R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로 수소, (C1-C7)알킬 또는 (C5-C10)아릴이고;

R₃는 수소 또는 메틸이며;

R₄는 (C1-C7)알킬이며;

n은 0 내지 10의 정수이다.]

상기 반응식 1에서 사용하는 상기 촉매는 산촉매이면 크게 제한은 없지만, 바람직하게는 황산(Sulfuric Acid), p-톨루엔술포산(p-Toluene Sulfonic Acid) 또는 메탄술포산(Methane Sulfonic Acid)를 사용하며, 더욱 바람직하게는 황산(Sulfuric Acid)을 사용한다.

또한, 상기 에스테르 반응은 중합금지제를 추가로 첨가하는 것을 특징으로 하며, 상기 중합금지제는 하이드로퀴논(hydroquinone), 하이드로퀴논모노메틸에테르(hydroquinone monomethyl ether), 터셔리부틸카테콜(tert-butylcatechol), 파라-벤조퀴논(p-benzoquinone), 페노시아진(phenothiazine), 부틸레이티드하이드록시톨루엔(butylated hydroxy toluene), 파이로갈롤(pyrogallol), 모노터셔리-부틸하이드로퀴논(mono tert-butylhydroquinone) 및 디터셔리부틸하이드로퀴논(di tert-butylhydroquinone)으로부터 1종 이상 선택되어 사용하는 것이 바람직하다.

또한 상기 중합금지제는 페닐티오기를 함유하는 알코올 화합물 (1) 100 중량부에 대하여 0.01 내지 10 중량부를 사용하는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하기로는 0.01 내지 1.0 중량부를 사용한다.

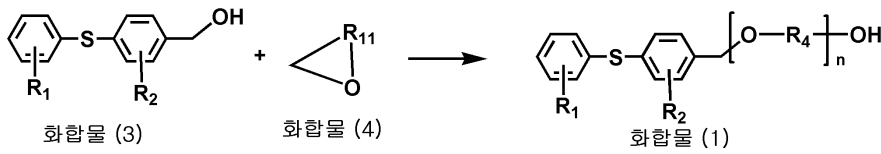
또한 반응식 1의 아크릴산을 함유하는 화합물 (2)는 페닐티오기를 함유하는 알코올 화합물 (1) 100 중량부에 대하여 15 내지 35 중량부를 사용하는 것이 바람직하며, 반응식 1에 첨가한 촉매는 페닐티오기를 함유하는 알코올 화합물 (1) 100 중량부에 대하여 1 내지 10 중량부를 사용하는 것이 바람직하다.

본 발명의 상기 에스테르 반응은 50 내지 200 °C의 온도에서 1 내지 20시간 동안 수행하는 것을 특징으로 하나, 바람직하게는 70 내지 130 °C의 온도에서 6 내지 10시간 동안 수행하는 것을 특징으로 한다.

또한 상기 에스테르 반응의 용제는 탄화수소 화합물, 방향족 탄화수소화합물, 에테르계 화합물, 할로겐 탄화수소 화합물 등을 사용할 수 있으며, 예를 들어 헥산(Hexane), 톨루엔(Toluene), 사이클로헥산(Cyclohexane), 크실렌(Xylene) 및 디에틸에테르(diethyl ether)에서 1종 이상 선택되는 것을 사용한다.

[0048] 또한 본 발명의 상기 페닐티오기를 함유하는 알코올 화합물 (1)은 하기 반응식 2에 기재된 바와 같이, 하기 화합물 (3)과 화합물 (4)를 염기의 존재 하에 반응시켜 제조한다.

[0049] [반응식 2]



[0050]

[0051] [상기 반응식 2에서,

[0052] R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로 수소, (C1-C7)알킬 또는 (C5-C10)아릴이고;

[0053] R₁₁은 화학결합 또는 (C1-C6)알킬이고;

[0054] R₄는 (C1-C7)알킬이며;

[0055] n은 0 내지 10의 정수이다.]

[0056] 상기 반응식 2에서 사용한 염기는 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 중탄산나트륨, 소듐메톡사이드, 소듐에톡사이드, 피리딘, 피페리딘, 모르폴린, 트리에틸아민 및 N-메틸피롤리딘에서 1종 이상 선택되는 것을 사용하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 수산화나트륨 또는 수산화칼륨을 사용한다.

[0057] 또한 상기 염기는 상기 화합물 (3) 100 중량부에 대하여 0.01 내지 10.0 중량부를 사용하는 것이 바람직하며 더욱 바람직하기로는 0.01 내지 1.0 중량부를 사용한다.

[0058] 본 발명의 상기 반응식 2는 질소 분위기에서 50 내지 200℃의 온도로 5 내지 20 시간 동안 수행하는 것을 특징으로 하며, 더욱 바람직하게는 70 내지 150 ℃의 온도로 6 내지 12시간 동안 수행하여 상기 화합물 (1)을 제조한다.

[0059] 본 발명에 따른 페닐티오기를 포함하는 화학식 1의 아크릴레이트 화합물은 25 ℃에서 점도가 40 내지 170 cps 이며, 굴절율이 1.59 내지 1.65인 것을 특징으로 한다.

[0060] 또한 본 발명의 화합물은 상기와 같이 굴절율이 높고, 점도가 낮으며, 황변이 현상이 적어, 희석력이 우수하고 다양한 종류의 올리고머 및 수지와 혼합하여 다양한 물성을 갖는 필름 및 코팅 분야에 사용 될 수 있다.

[0061] 또한 본 발명은 상기 화학식 1의 아크릴레이트 화합물을 단량체로 포함하는 광경화수지에 관한 것이며, 이 광경화수지를 포함하는 광학필름에 관한 것이다.

발명의 효과

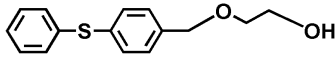
[0062] 이상과 같이 본 발명에 따른 페닐티오기를 포함하는 아크릴레이트 화합물은 높은 굴절율을 갖으면서 점도가 낮은 특성을 갖고 있어, 흐름성 및 성형성이 좋으며, 반응성이 우수하여 공정상에 유리하다.

[0063] 또한, 본 발명의 아크릴레이트 화합물은 경화 시 투명성이 우수하고 장시간 빛 노출에도 황변이 현상이 적으면서 성형성 및 접착성이 우수하여 광경화수지 및 필름, 코팅 분야에 다양하게 사용할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0064] 이하 실시예를 통하여 본 발명을 상세하게 설명한다. 그러나 이들 실시예는 예시적인 목적일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0065] [제조예 1] 2-(4-(페닐티오)벤질옥시)에탄올

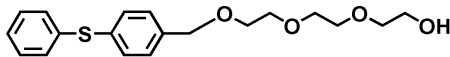


[0066]

[0067] 온도계, 교반기, 질소 및 산소 도입관을 가진 스테인리스(stainless)제 고압반응기에 (4-(페닐티오)페닐)메탄올 ((4-(phenylthio)phenyl)methanol) 300 g, 수산화나트륨 1 g을 투입하고, 교반시키면서 반응 용기 내부를 질소로 치환하였다. 반응기의 온도를 140 °C로 승온하여 에틸렌옥사이드 75 g를 추가하였다. 140 °C에서 8시간 동안 교반한 후 상온으로 냉각하고 상기 반응물을 중화하여 제조하였다. 수율 및 순도를 GC로 측정하여, 372 g(수율 99%)의 2-(4-(페닐티오)벤질옥시)에탄올을 얻었다.

[0068] ¹H-NMR (400MHz, CDC13): 3.5 ~ 4.0 (4H) 4.3 ~ 4.7 (2H), 7.0 ~ 7.5 (9H)

[0069] [제조예 2] 2-(2-(2-(4-(페닐티오)벤질옥시)에톡시)에톡시)에탄올

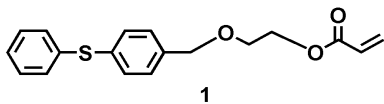


[0070]

[0071] 온도계, 교반기, 질소 및 산소도입관을 가진 스테인리스(stainless)제 고압반응기에 (4-(페닐티오)페닐)메탄올 ((4-(phenylthio)phenyl)methanol) 300 g, 수산화나트륨 1 g을 투입하고 교반시키면서 반응 용기 내부를 질소로 치환하였다. 반응기의 온도를 140 °C로 승온하여 가압상태에서 에틸렌옥사이드 183 g를 추가하였다. 140 °C에서 8시간 동안 교반한 후 상온으로 냉각하고 상기 반응물을 중화하여 제조하였다. 수율 및 순도를 GC로 측정하여, 478 g(수율 99%)의 2-(2-(2-(4-(페닐티오)벤질옥시)에톡시)에톡시)에탄올을 얻었다.

[0072] ¹H-NMR (400MHz, CDC13): 3.5 ~ 4.0 (12H) 4.3 ~ 4.7 (2H), 7.0 ~ 7.5 (9H)

[0073] [실시에 1] 페닐티오기를 포함하는 아크릴레이트 화합물 2-(4-(페닐티오)벤질옥시)에틸 아크릴레이트의 제조



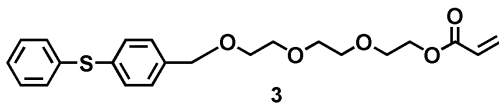
[0074]

[0075] 교반기, 온도계, 환류관이 설치되어있는 반응기에 제조예 1에서 제조한 2-(4-(페닐티오)벤질옥시)에탄올 300 g, 아크릴산 91 g, 그리고 용매로 톨루엔 300 g을 투입하였다. 그 다음 황산 15 g, 페노시아진 0.1 g과 하이드로퀴논 0.1 g을 투입하고 반응기의 온도를 120 °C까지 승온하면서 8시간 동안 에스테르반응을 완료하였다. 반응 후 톨루엔을 완전히 증류시키고, 반응물을 정제하여 344 g(수율 95%)의 2-(4-(페닐티오)벤질옥시)에틸 아크릴레이트를 얻었다.

[0076] 이때의 굴절율은 1.6008(25°C), 점도는 50cps(25°C)였다

[0077] ¹H-NMR (400MHz, CDC13): 3.5 ~ 4.0 (2H) 4.3 ~ 4.7 (4H), 5.8 ~ 6.5 (3H), 7.0 ~ 7.5 (9H)

[0078] [실시에 2] 페닐티오기를 포함하는 아크릴레이트 화합물 2-(2-(2-(4-(페닐티오)벤조일옥시)에톡시)에톡시)에틸 아크릴레이트의 제조



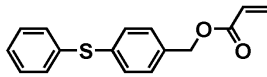
[0079]

[0080] 교반기, 온도계, 환류관이 설치되어 있는 반응기에 제조예 2에서 제조한 2-(2-(2-(4-(페닐티오)벤조일옥시)에톡시)에톡시)에탄올 300 g, 아크릴산 68 g, 그리고 용매로 톨루엔 300 g을 투입하였다. 그 다음 p-톨루엔술폰산 (p-Toluene Sulfonic Acid) 15g, 페노시아진 0.1 g, 하이드로퀴논 0.1 g을 투입하고 반응기의 온도를 120 °C까지 승온하면서 8시간 동안 에스테르반응을 완료하였다. 반응 후 톨루엔을 완전히 증류시키고, 반응물을 정제하여 338 g(수율 95%)의 2-(2-(2-(4-(페닐티오)벤조일옥시)에톡시)에톡시)에틸 아크릴레이트를 얻었다.

[0081] 굴절율은 1.5908(25°C), 점도는 70cps(25°C)였다

[0082] ¹H-NMR (400MHz, CDC13): 3.5 ~ 4.0 (10H) 4.3 ~ 4.7 (4H), 5.8 ~ 6.5 (3H), 7.0 ~ 7.5 (9H)

[0083] [실시예 3] 페닐티오기를 포함하는 아크릴레이트 화합물 4-(페닐티오)벤질 아크릴레이트의 제조



4

[0084]

[0085] 교반기, 온도계, 환류관이 설치되어 있는 반응기에 (4-(페닐티오)페닐)메탄올 300 g, 아크릴산 110g, 그리고 용매로 톨루엔 450g을 투입하였다. 그 다음 황산 15, 하이드로퀴논모노메틸에테르 0.1 g, 페노시아진 0.1 g을 투입하고 반응기의 온도를 120 °C까지 승온하면서 8시간 동안 에스테르반응을 완료하였다. 반응 후 톨루엔을 완전히 증류시키고, 반응물을 정제하여 337 g(수율 90%)의 4-(페닐티오)벤질 아크릴레이트를 얻었다.

[0086]

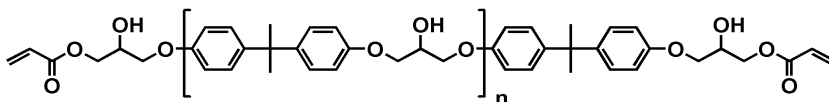
굴절율은 1.6351(25°C), 점도는 163cps(25°C)였다

[0087]

¹H-NMR (400MHz, CDC13): 5.2 ~ 5.3 (2H), 5.8 ~ 6.5 (3H), 7.0 ~ 7.5 (9H)

[0088]

[비교예 1]

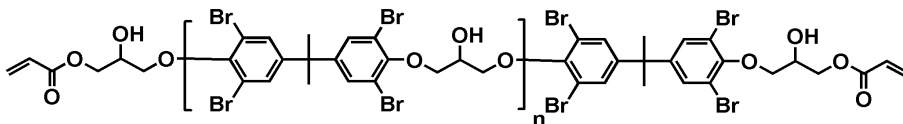


[0089]

[0090] 교반기, 온도계, 환류관이 설치되어 있는 반응기에 비스페놀 A 에폭시 (YD-128, 국도화학) 286 g, 아크릴산 110g, 벤질트리에틸암모늄크로라이드 5.0 g, 페노시아진 0.1 g을 투입하고 반응기의 온도를 100 °C까지 승온하면서 10시간 동안 반응시켜 산가를 측정하여 반응을 완료하였다. 반응을 완료한 후 50 °C로 냉각하여 스티렌 모노머 20%를 회석하여 490 g(수율 98%)의 비스페놀 A 에폭시아크릴레이트/20% 스티렌 모노머를 얻었다

[0091]

[비교예 2]



[0092]

[0093] 교반기, 온도계, 환류관이 설치되어 있는 반응기에 테트라 브로모 비스페놀 A 에폭시 (YDB-400, 국도화학) 337g, 아크릴산 61g, 벤질트리에틸암모늄크로라이드 5.0g, 페노시아진 0.1 g을 투입하고 반응기의 온도를 100 °C까지 승온하면서 10시간 동안 반응시켜 산가를 측정하여 반응을 완료하였다. 반응을 완료한 후 70°C로 냉각하여 스티렌 모노머 20%를 회석하여 490g(수율 98%)의 테트라브로모 비스페놀 A 에폭시아크릴레이트/20% 스티렌 모노머를 얻었다

[0094]

상기 실시예 및 비교예에 대한 물성 평가 방법은 하기와 같다.

[0095]

(1) 굴절율 평가

[0096]

아크릴레이트 화합물의 굴절율을 측정하기 위해 굴절계(모델명 : 3T, 일본 ATAGO ABBE)를 사용하여 눈금이 일치 하는 값을 소수점 넷째자리 까지 읽는다. 측정을 위한 광원은 589.3 nm의 D광선 나트륨램프를 이용한다.

[0097]

(2) 점도 특성

[0098]

회전형 점도계(Brookfield, DV- I I + pro)를 사용하여 25°C에서의 점도를 측정하였다.

[0099]

(3) 자외선허변측정

[0100]

50 °C, 0.34W/m² Weather-0-meter에 200시간 동안 방치한 후, 휘도계(모델명 : BM-7, 일본 TOPCON사)를 이용하여 13지점 및 5지점의 색좌표를 측정하여 평균값을 측정하였다.

[0101]

(4) 점착력 평가(떨어진 개수/100)

[0102]

투명 PET 기재필름에 조성물을 코팅한 후 경화한 다음, 기재필름을 제거한 후 경화된 두께만을 10 ×10 mm²의

영역 내에서 100개의 매트릭스 구조로 절개한 후, 그 위에 테이프를 접착하고 수직으로 강하게 이형하면서 떨어져 나온 매트릭스의 개수를 표기한다.

[0103] 상기 실시예 및 비교예로부터 제조된 아크릴레이트 화합물의 물성을 하기 표1에 나타내었다.

[0104] [표 1]

	굴절율	점도(cps)	자외선허변	접착력
실시예 1	1.6008	50	18.01	0
실시예 2	1.5908	70	18.06	0
실시예 3	1.6351	163	19.50	0
비교예 1	1.5560	1700	23.22	0
비교예 2	1.5888	3000	28.62	0

[0105]

[0106] 상기 표 1에서 보는 바와 같이, 본 발명의 페닐티오기를 포함하는 아크릴레이트 화합물은 기존의 아크릴레이트 화합물 보다 굴절율이 높고 점도가 낮으며, 각종 기재에 대한 접착력이 우수하고, 황변 현상이 낮아 광학필름, 카메라, 복사기, 프린터 등에 사용되는 산업용 광학렌즈, 안경재료용 광학 렌즈 및 기타 광학재료에 이용될 수 있음을 확인할 수 있었다.