



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년12월29일
 (11) 등록번호 10-1802479
 (24) 등록일자 2017년11월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C07C 319/12 (2006.01) C07C 319/18 (2006.01)
 C07C 321/02 (2006.01) C08G 18/38 (2006.01)
 C08G 75/02 (2016.01) G02B 1/04 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0184767(분할)
 (22) 출원일자 2014년12월19일
 심사청구일자 2017년02월17일
 (65) 공개번호 10-2015-0014418
 (43) 공개일자 2015년02월06일
 (62) 원출원 특허 10-2012-0017135
 원출원일자 2012년02월20일
 심사청구일자 2012년02월20일

(30) 우선권주장
 1020110014832 2011년02월19일 대한민국(KR)

(56) 선행기술조사문헌
 JP2002226453 A*
 (뒷면에 계속)

(73) 특허권자
 주식회사 케이오씨솔루션
 대전광역시 유성구 엑스포로339번길 10-26 (문지동)

(72) 발명자
 장동규
 대전광역시 서구 청사로 281, 샘머리아파트 222동 804호 (둔산동)
 노수균
 대전광역시 유성구 관평1로 12 706동 405호 (관평동, 대덕테크노밸리7단지아파트)
 김중효
 대전광역시 유성구 봉명로 48 신안인스빌리베라 801동 502호

(74) 대리인
 유명선

전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 이정진

(54) 발명의 명칭 **고리개환을 통해 사슬연장된 폴리티올화합물과 그 제조 방법 및 이를 이용한 우레탄계 광학재료용 수지 조성물**

(57) 요약

본 발명은 폴리티올화합물과 그 제조 방법 및 이를 이용한 우레탄계 광학재료용 수지 조성물에 관한 것으로, 특히 고리형 에피설파이드 또는 티에탄 화합물에 말단티올기를 갖는 화합물을 첨가하여 고리개환을 통해 사슬을 연장시킨 폴리티올화합물과 그 제조 방법 및 이를 이용한 광학재료용 수지 조성물에 관한 것이다. 본 발명에서 개발한 폴리티올화합물(화학식 1)을 이용하여 얻어지는 광학재료는 굴절률을 높일 수 있고, 내열성 및 반응성이 우수하여, 안경렌즈, 카메라 렌즈 등의 렌즈, 프리즘, 광파이프, 광디스크, 자기디스크, 기록매체 기관, 착색필트, 적외선 흡수필터, 기타 플라스틱 가공품 등의 광학관련된 제품에 유용하게 사용될 수 있다.

(56) 선행기술조사문헌

JP2006003624 A

US20030195270 A1

JP2000319396 A

JP10029970 A

CN101786017 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

고리형 에피설파이드 화합물(A)에 말단티올기를 갖는 화합물(B)을 반응시켜 고리개환을 통해 사슬연장함으로써 분자량 또는 점도가 조절된 폴리티올화합물(C)을 얻는 단계와;

상기 폴리티올화합물(C)을 포함하는 광학재료용 수지조성물을 경화시켜 광학재료용 수지를 만드는 단계를 포함하며,

상기 고리형 에피설파이드 화합물(A)은, 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, 2,5-비스(β -에피티오프로필티오메틸)-1,4-디티안, 2-(2- β -에피티오프로필티오에틸티오)-1,3-비스(β -에피티오프로필티오)프로판, 1,2-비스[(2- β -에피티오프로필티오에틸)티오]3-(β -에피티오프로필티오)프로판, 테트라키스(β -에피티오프로필티오메틸)메탄, 1,1,1-트리스(β -에피티오프로필티오메틸)프로판, 1,1,1-트리스(b-에피티오프로필옥시메틸)-프로판, 테트라키스(β -에피티오프로필옥시메틸)메탄, 1,1,1-트리스(β -에피티오프로필옥시메틸)프로판, 1,5-비스(β -에피티오프로필옥시)-2-(β -에피티오프로필옥시메틸)-3-티아펜탄, 1,5-비스(β -에피티오프로필옥시)-2,4-비스(β -에피티오프로필옥시메틸)-3-티아펜탄, 1-(β -에피티오프로필옥시)-2,2-비스(β -에피티오프로필옥시메틸)-4-티아헥산, 1,5,6-트리스(β -에피티오프로필옥시)-4-(β -에피티오프로필옥시메틸)-티아헥산, 1,8-비스(β -에피티오프로필옥시)-4-(β -에피티오프로필옥시메틸)-3,6-디티아옥탄, 1,8-비스(β -에피티오프로필옥시)-4,5-비스(β -에피티오프로필옥시메틸)-3,6-디티아옥탄, 1,8-비스(β -에피티오프로필옥시)-4,4-비스(β -에피티오프로필옥시메틸)-3,6-디티아옥탄, 1,8-비스(β -에피티오프로필옥시)-2,4,5-트리스(β -에피티오프로필옥시메틸)-3,6-디티아옥탄, 1,8-비스(β -에피티오프로필옥시)-2,5-비스(β -에피티오프로필티오옥시메틸)-3,6-디티아옥탄, 1,9-비스((β -에피티오프로필옥시)-5-(b-에피티오프로필옥시메틸)-5-[(2- β -에피티오프로필옥시메틸)-3,6-디티아노난, 1,3- 및 1,4-비스(β -에피티오프로필옥시)시클로헥산, 1,3- 및 1,4-비스(β -에피티오프로필옥시메틸)시클로헥산, 비스([4-(β -에피티오프로필옥시)시클로헥실]메탄, 2,2-비스[4-(β -에피티오프로필옥시)시클로헥실]프로판, 비스[4-(β -에피티오프로필옥시)시클로헥실]설파이드, 2,5-비스(β -에피티오프로필옥시메틸)-1,4-디티안, 1,3- 및 1,4-(비스(β -에피티오프로필옥시)벤젠 및 1,4-(β -에피티오프로필옥시메틸)벤젠으로 구성된 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상이며,

상기 말단티올기를 갖는 화합물(B)은, 황화수소; 메탄디티올; 에탄디티올; 1,2-에탄디티올; 1,1-프로판디티올; 1,2-프로판디티올; 1,3-프로판디티올; 2,2-프로판디티올; 2,5-헥산디티올; 1,6-헥산디티올; 2,9-데칸디티올; 1,4-비스(1-메르캅토에틸)벤젠; 시클로헥산디티올; 1,2,3-프로판트리티올; 1,1-비스(메르캅토메틸시클로헥산); 1,2-디메르캅토프로필메틸에테르; 2,3-디메르캅토프로필메틸에테르; 2,2-비스(메르캅토메틸)-1,3-프로판디티올; 비스(2-메르캅토에틸)에테르; 테트라키스(메르캅토메틸)메탄; 2-(2-메르캅토에틸티오)프로판-1,3-디티올; 2,3-비스(2-메르캅토에틸티오)프로판-1-티올; 2-(2,3-비스(2-메르캅토에틸티오)프로필티오)에탄디올; 비스(2,3-디메르캅토프로판닐)설파이드; 비스(2,3-디메르캅토프로판닐)디설파이드; 1,2-비스(2-메르캅토에틸티오)-3-메르캅토프로판; 1,2-비스(2-(2-메르캅토에틸티오)-3-메르캅토프로필티오)에탄; 비스(2-(2-메르캅토에틸티오)-3-메르캅토프로필)설파이드; 2-(2-메르캅토에틸티오)-3-2-메르캅토-3-[3-메르캅토-2-(2-메르캅토에틸티오)-프로필티오]프로필티오-프로판-1-티올; 2,2-비스-(3-메르캅토-프로피오닐옥시메틸)-부틸 에스테르; 2-(2-메르캅토에틸티오)-3-(2-(2-[3-메르캅토-2-(2-메르캅토에틸티오)-프로필티오]에틸티오)에틸티오)프로판-1-티올; 트리메틸올프로판 트리스(메르캅토프로피오네이트); 트리메틸올에탄 트리스(메르캅토프로피오네이트); 글리세롤 트리스(메르캅토프로피오네이트); 트리메틸올클로로 트리스(메르캅토프로피오네이트); 트리메틸올프로판 트리스(메르캅토아세테이트); 트리메틸올에탄 트리스(메르캅토아세테이트); 펜타에리트리톨테트라키스(메르캅토프로피오네이트)(PETMP); 펜타에리트리톨테트라키스(메르캅토아세테이트)(PETMA); 비스펜타에리트리톨-에테르-헥사키스(메르캅토프로피오네이트)(BPEHMP); 비스펜타에리트리톨-에테르-헥사키스(2-메르캅토아세테이트)(BPEHMA); 비스펜타에리트리톨헥사(2-메르캅토아세테이트)(BPEMA); 비스트리메틸올프로판테트라키스(3-메르캅토프로피오네이트)(BTMPMP); 및 비스트리메틸올프로판테트라키스(2-메르캅토아세테이트)(BTMPMA)로 구성된 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상이며,

1,2-비스(β-에피티오프로필티오)에탄, 1,3-비스(β-에피티오프로필티오)프로판, 1,4-비스(β-에피티오프로필티오)부탄, 비스(β-에피티오프로필티오에틸)설펜아이드, 2,5-비스(β-에피티오프로필티오메틸)-1,4-디티안, 2-(2-β-에피티오프로필티오에틸티오)-1,3-비스(β-에피티오프로필티오)프로판, 1,2-비스[(2-β-에피티오프로필티오에틸)티오]3-(β-에피티오프로필티오)프로판, 테트라키스(β-에피티오프로필티오메틸)메탄, 1,1,1-트리스(β-에피티오프로필티오메틸)프로판, 1,1,1-트리스(b-에피티오프로필옥시메틸)-프로판, 테트라키스(β-에피티오프로필옥시메틸)메탄, 1,1,1-트리스(β-에피티오프로필옥시메틸)프로판, 1,5-비스(β-에피티오프로필옥시)-2-(β-에피티오프로필옥시메틸)-3-티아펜탄, 1,5-비스(β-에피티오프로필옥시)-2,4-비스(β-에피티오프로필옥시메틸)-3-티아펜탄, 1-(β-에피티오프로필옥시)-2,2-비스(β-에피티오프로필옥시메틸)-4-티아헥산, 1,5,6-트리스(β-에피티오프로필옥시)-4-(β-에피티오프로필옥시메틸)-티아헥산, 1,8-비스(β-에피티오프로필옥시)-4-(β-에피티오프로필옥시메틸)-3,6-디티아옥탄, 1,8-비스(β-에피티오프로필옥시)-4,5-비스(β-에피티오프로필옥시메틸)-3,6-디티아옥탄, 1,8-비스(β-에피티오프로필옥시)-4,4-비스(β-에피티오프로필옥시메틸)-3,6-디티아옥탄, 1,8-비스(β-에피티오프로필옥시)-2,4,5-트리스(β-에피티오프로필옥시메틸)-3,6-디티아옥탄, 1,8-비스(β-에피티오프로필옥시)-2,5-비스(β-에피티오프로필티오옥시메틸)-3,6-디티아옥탄, 1,9-비스((β-에피티오프로필옥시)-5-(b-에피티오프로필옥시메틸)-5-[(2-β-에피티오프로필옥시메틸)-3,6-디티아노난, 1,3- 및 1,4-비스(β-에피티오프로필옥시)시클로헥산, 1,3- 및 1,4-비스(β-에피티오프로필옥시메틸)시클로헥산, 비스([4-(β-에피티오프로필옥시)시클로헥실]메탄, 2,2-비스[4-(β-에피티오프로필옥시)시클로헥실]프로판, 비스[4-(β-에피티오프로필옥시)시클로헥실]설펜아이드, 2,5-비스(β-에피티오프로필옥시메틸)-1,4-디티안, 1,3- 및 1,4-(비스(β-에피티오프로필옥시)벤젠 및 1,4-(β-에피티오프로필옥시메틸)벤젠으로 구성된 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상이며,

상기 말단티올기를 갖는 화합물(B)은, 황화수소; 메탄디티올; 에탄디티올; 1,2-에탄디티올; 1,1-프로판디티올; 1,2-프로판디티올; 1,3-프로판디티올; 2,2-프로판디티올; 2,5-헥산디티올; 1,6-헥산디티올; 2,9-데칸디티올; 1,4-비스(1-메르캅토에틸)벤젠; 시클로헥산디티올; 1,2,3-프로판트리티올; 1,1-비스(메르캅토메틸시클로헥산); 1,2-디메르캅토프로필메틸에테르; 2,3-디메르캅토프로필메틸에테르; 2,2-비스(메르캅토메틸)-1,3-프로판디티올; 비스(2-메르캅토에틸)에테르; 테트라키스(메르캅토메틸)메탄; 2-(2-메르캅토에틸티오)프로판-1,3-디티올; 2,3-비스(2-메르캅토에틸티오)프로판-1-티올; 2-(2,3-비스(2-메르캅토에틸티오)프로필티오)에탄디티올; 비스(2,3-디메르캅토프로판닐)설펜아이드; 비스(2,3-디메르캅토프로판닐)디설펜아이드; 1,2-비스(2-메르캅토에틸티오)-3-메르캅토프로판; 1,2-비스(2-(2-메르캅토에틸티오)-3-메르캅토프로필티오)에탄; 비스(2-(2-메르캅토에틸티오)-3-메르캅토프로필)술펜아이드; 2-(2-메르캅토에틸티오)-3-2-메르캅토-3-[3-메르캅토-2-(2-메르캅토에틸티오)-프로필티오]프로필티오-프로판-1-티올; 2,2-비스-(3-메르캅토-프로피오닐옥시메틸)-부틸 에스테르; 2-(2-메르캅토에틸티오)-3-(2-(2-[3-메르캅토-2-(2-메르캅토에틸티오)-프로필티오]에틸티오)에틸티오)프로판-1-티올; 트리메틸올프로판 트리스(메르캅토프로피오네이트); 트리메틸올에탄 트리스(메르캅토프로피오네이트); 글리세롤 트리스(메르캅토프로피오네이트); 트리메틸올클로로 트리스(메르캅토프로피오네이트); 트리메틸올프로판 트리스(메르캅토아세테이트); 트리메틸올에탄 트리스(메르캅토아세테이트); 펜타에리트리톨테트라키스(메르캅토프로피오네이트)(PETMP); 펜타에리트리톨테트라키스(메르캅토아세테이트)(PETMA); 비스펜타에리트리톨-에테르-헥사키스(메르캅토프로피오네이트)(BPEHMP); 비스펜타에리트리톨-에테르-헥사키스(2-메르캅토아세테이트)(BPEHMA); 비스펜타에리트리톨헥사(2-메르캅토아세테이트)(BPEMA); 비스트리메틸올프로판테트라키스(3-메르캅토프로피오네이트)(BTMPMP); 및 비스트리메틸올프로판테트라키스(2-메르캅토아세테이트)(BTMPMA)로 구성된 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상이며,

상기 폴리티올화합물(C)은, 1-(2-메르캅토에틸티오)-3-[2-메르캅토-3-(2-메르캅토에틸티오)프로필티오]프로판-2-티올, 1-(2-메르캅토에틸티오)-3-[2-메르캅토-3-(2-메르캅토에틸티오)프로필티오]프로판-2-티올, 2-[2-(2-메르캅토-3-[2-메르캅토-3-[2-(2-메르캅토-1-메르캅토메틸에틸티오)에틸티오]프로필티오]프로필티오)에틸티오]프로판-1,3-디티올, 2-[2-(2-메르캅토-3-[2-메르캅토-3-[2-(2-메르캅토-1-메르캅토메틸에틸티오)에틸티오]프로필티오]프로필티오)에틸티오]프로판-1,3-디티올, 3-[3-(3-[3-(3-(2,3-디메르캅토프로필티오)-2-메르캅토프로필티오]-2-메르캅토프로필티오)-2-메르캅토프로필티오]-2-메르캅토프로필티오]프로판-1,2-디티올, 3-[3-(3-[3-(3-(2,3-디메르캅토프로필티오)-2-메르캅토프로필티오]-2-메르캅토프로필티오)-2-메르캅토프로필티오)-2-메르캅토프로필티오]프로판-1,2-디티올, 3-[3-(3-[3-(3-(2,3-디메르캅토프로필티오)-2-메르캅토프로필티오)-2-메르캅토프로필티오]-2-메르캅토프로필티오)-2-메르캅토프로필티오]-2-메르캅토프로필티오]프로판-1,2-디티올, 3-[3-(3-[3-(3-(2,3-디메르캅토프로필티오)-2-메르캅토프로필티오)-2-메르캅토프로필티오]-2-메르캅토프로필티오)-2-메르캅토프로필티오]-2-메르캅토프로필티오]프로판-1,2-디티올, 2-(2-메르캅토에

틸티오)-3-{2-[2-메르캅토-3-(2-메르캅토-3-{2-[3-메르캅토-2-(2-메르캅토에틸티오)프로필티오]에틸티오}프로필티오)프로필티오]에틸티오}프로판-1-티올, 2-(2-메르캅토에틸티오)-3-{2-[2-메르캅토-3-(2-메르캅토-3-{2-[3-메르캅토-2-(2-메르캅토에틸티오)프로필티오]에틸티오}프로필티오)프로필티오]에틸티오}프로판-1-티올, (4S,8R,24S,28S)-4,8,24,28-테트라키스(메르캅토메틸)-3,6,9,12,16,20,23, 26,29-논아티아헨트리아콘탄-1,14,18,31-티트라티올, (4S,11R,27S,34S)-4,11,27,34-테트라키스(메르캅토메틸)-3,6,9,12,15,19,23,26,29,32,35-엔데카티아헨타티르아콘탄-1,17,21,37-티트라티올, (4S,8R,20R,24S)-8,20-비스((2-메르캅토에틸)티오)-4,24 -비스(메르캅토메틸)-3,6,10,14,18,22,25-헵타티아헨타코산-1,12,16,27-테트라티올, (4S,8R,21R,25)-8,21-비스((2-메르캅토에틸)티오)-4,25-비스(메르캅토메틸)-3,6,10, 14,15,19,23,26-옥타티아옥코산-1,12,17,28-테트라티올로 구성된 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는, 광학재료용 수지조성물.

청구항 8

제7항에 있어서, 이소시아네이트화합물 또는 티오이소시아네이트화합물을 더 포함하는 광학재료용 수지조성물.

청구항 9

제7항에 있어서, 공중합이 가능한, 에폭시화합물, 티오에폭시화합물, 티에탄화합물, 이소(티오)시아네이트화합물, 비닐기 혹은 불포화기를 갖는 화합물(아크릴 또는 아릴계 포함) 또는 금속화합물을 더 포함하는 광학재료용 수지조성물.

청구항 10

제7항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 이형제, 안정제(열안정제), 산화방지제, 촉매, 자외선흡수제, 색상보정제(안료, 염료) 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 첨가제를 더 포함하는 광학재료용 수지 조성물.

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항의 제조방법으로 얻어진 광학재료용 수지.

청구항 14

제13항의 광학재료용 수지로 이루어진 광학제품.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 광학제품은 안경렌즈, 3D 편광렌즈, 편광렌즈, 프리즘필름, 광섬유, 광디스크, 자기디스크, 기록매체 기관, 착색 필터, 자외선 흡수 필터 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 광학제품.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 폴리티올화합물과 그 제조 방법 및 이를 이용한 우레탄계 광학재료용 수지 조성물에 관한 것으로, 특히 고리형 에피실파이드 또는 티에탄 화합물에 말단티올기를 갖는 화합물을 첨가하여 고리개환을 통해 사슬을 연장시킨 폴리티올화합물과 그 제조 방법 및 이를 이용한 광학재료용 수지 조성물에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 플라스틱 광학수지는, 무기 재료로 이루어지는 광학재료에 비해 가볍고 쉽게 깨지지 않으며, 염색이 가능하다. 최근에는 다양한 광학수지의 플라스틱 재료들이 광학재료에 응용되고 있으며 그 요구되는 물성 또한 날로 높아지고 있다. 구체적으로는, 고굴절율화, 고충격, 고인장강도 등의 물성이 요구되어 왔다. 그와 같은 요구에 따라

서, 지금까지 여러 종류의 광학재료용 수지가 개발되고 있고, 사용되고 있다.

[0003] 그 중에서도, 폴리우레탄계 수지는 특히 충격에 강하며 무테가공성이 우수하여 최근에 각광을 받고 있으며, 이에 관한 제안이 활발히 행해져 오고 있다. 한국특허 공개 10-1990-0009576호에서는 에피클로로히드린에 2-메르캅토에탄올을 냉각하면서 반응시키고, 여기에 티오우레아 및 무기산을 첨가하여 환류조건에서 반응시킨 후, 염기로 가수분해하여 메르캅토화합물(티올화합물)을 얻는 방법을 제안하고 있다. 대부분 티오우레탄계 광학재료에 제공되는 티올은, 사슬을 연장하거나 점도를 높이는 구체적인 방법을 제시하지는 못하고 있으며, 범용으로 상용되는 지방족 이소시아네이트화합물과 티올화합물의 혼합으로 얻어진 광학재료용 수지 조성물로 광학렌즈를 제조할 경우 반응속도가 느려 테이프 배면의 점착제가 용출되어 백화를 유발하는 원인이 되고 있다. 또한 한국특허 공개 10-1996-0041233호에서는 4개 이상의 작용기를 갖는 폴리티올화합물에 불포화 또는 에폭시기 또는 이소시아네이트기를 혼합하여 광학재료에 사용하기도 하였으나, 불포화 화합물이 라디칼 촉매를 만나 자체적으로 고분자화되어 서로 공중합이 되지 않는 문제가 있다. 한국특허 공고 10-0241989호에서는 폴리티올 화합물에 폴리이소시아네이트 화합물을 -SH/-NCO 몰비가 3~7의 범위가 되게 미리 반응시켜서 사용하는 방법을 제안하고 있으나, 이 경우는 점도 상승이 너무 높고 미리 반응을 시켜 놓아 혼합물들의 반응성 차이에 의한 중합 불균형 현상이 초래되어 왔다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명자들도 한국특허출원 10-2010-0038562에서 이런 문제를 해결하고자 -SH/-NCO 몰비를 7이상 늘려서 중합성 조성물을 제조하였으나, 광학렌즈 제조 시 중합불균형을 완전하게 해결하지는 못하였다. 즉, 폴리티올화합물에 이소시아네이트를 일부 미리 중합시켜 점도를 높게 함으로써 종래기술의 문제점인 테이프 백화문제를 해결하고자 하였으나, 미리 중합된 예비중합체는 굴절률 향상에 도움을 주지 못하였고, 중합불균형이나 염색불균형을 유발하였다.

[0005] 이에 본 발명에서는, 굴절률, 내열성, 내충격성, 아베수 또는 점도 등을 조절할 수 있는 폴리티올화합물의 사슬 연장 방법을 개발하여, 고리개환에 의해 사슬연장된 신규 폴리티올화합물과 그 제조방법을 제공하고자 한다. 또한, 본 발명에서는 이렇게 얻어진 폴리티올화합물을 이용하여, 이소시아네이트와의 혼합성을 저해하지 않고, 점도를 상승시켜 광학재료용 수지 조성물의 용해도를 떨어뜨려 테이프 백화 문제를 해결할 수 있는, 개선된 광학재료용 수지 조성물을 제공하고자 한다.

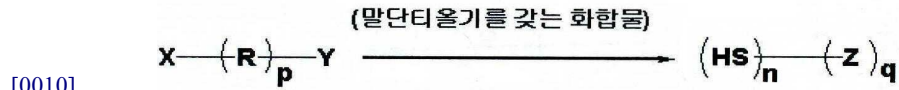
과제의 해결 수단

[0006] 종래에는 티오우레탄계 광학재료용 수지 조성물로 지방족 이소시아네이트와 저분자량(분자량 300 이하) 티올화합물을 그대로 이용한 광학재료용 수지 조성물은, 용해성이 좋고, 점도 및 반응성이 낮아 점착테이프의 점착제 유출로 렌즈의 가장자리에 백화현상과 기포가 발생하는 문제점이 있어 왔다. 본 발명에서는 고리개환에 의해 사슬연장된 신규폴리티올화합물을 제조하고, 이를 이용하여 얻은 광학재료용 수지 조성물로 광학렌즈 제조시 백화 현상이나 기포 발생의 문제점을 해결하는 데 성공하였다. 또한, 굴절률, 내열성, 내충격성, 아베수 또는 점도 등을 조절할 수 있는 신규 폴리티올화합물을 개발하여 광학재료용 수지 조성물에 적용하여 개선된 광학렌즈 수지를 얻어 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0007] 본 발명에서는,

[0008] 무촉매 혹은 촉매 존재하에서, 고리형 에피설파이드 또는 티에탄 화합물에 말단티올기를 갖는 화합물을 반응시켜, 고리개환을 통해 사슬연장하는 것을 특징으로 하는, 하기 반응식 1로 표시되는 폴리티올화합물의 제조 방법이 제공된다.

[0009] [반응식 1]



[0010] [0011] 상기 식에서, X, Y는 적어도 한 개 이상인 에피설파이드기 또는 티에탄기이며,

[0012] R, Z은 각각 독립적인 직쇄 또는 분기형 알킬기, 지환족기, 알릴기, 헤테로고리기, 알릴알킬기, 알킬아릴기; 또는 한 개 이상의 산소원자 또는 황원자가 포함하는 알킬기, 지환족기, 알릴기, 헤테로고리기, 알릴알킬기, 알킬아릴기이며,

[0013] p는 0에서 4, q는 1에서 4인 정수이며, p가 1 일 때는 설펜아이드 또는 디설펜아이드이고,

[0014] n은 2에서 20인 정수이다.

[0015] 또한, 본 발명에서는, 상기와 같은 제조 방법으로 얻어진, 아래 화학식 1로 표시되는, 사슬연장된 폴리티올화합물이 제공된다.

화학식 1



[0016]

[0017] 상기 식에서, Z은 독립적인 직쇄 또는 분기형 알킬기, 지환족기, 알릴기, 헤테로고리기, 알릴알킬기, 알킬아릴기; 또는 한 개 이상의 산소원자 또는 황원자가 포함하는 알킬기, 지환족기, 알릴기, 헤테로고리기, 알릴알킬기, 알킬아릴기이며,

[0018] q는 1에서 4인 정수이며,

[0019] n은 2에서 20인 정수이다.

[0020] 또한, 본 발명에서는, 상기 식 1의 폴리티올화합물을 포함하는 광학재료용 수지조성물이 제공된다. 본 발명의 광학재료용 수지조성물은 이소시아네이트화합물 또는 티오이소시아네이트화합물을 더 포함할 수 있다.

[0021] 또한, 본 발명에서는 상기 광학재료용 수지 조성물을 경화시켜 얻은 광학재료용 수지와 이 광학재료용 수지로 이루어진 광학제품이 제공된다. 광학제품은, 특히 안경렌즈, 3D 편광렌즈, 편광렌즈, 프리즘필름, 광섬유, 광디스크, 자기디스크, 기록매체 기관, 착색 필터, 자외선 흡수 필터를 포함한다.

발명의 효과

[0022] 본 발명의 고리개환에 의해 사슬연장된 신규폴리티올화합물(화학식1)을 이용한 광학재료용 수지 조성물은, 용해도를 낮추어 줌으로 점착테이프의 점착제 용출에 따른 렌즈 가장자리에 백화 현상이 전혀 나타나지 않았으며, 아울러 적절한 점도를 유지하므로 누액으로 인한 렌즈의 가장 자리의 기포 문제가 나타나지 않았다. 본 발명에서 개발한 폴리티올화합물(화학식 1)을 이용하여 얻어지는 광학재료는 굴절률을 높일 수 있고, 내열성 및 반응성이 우수하여, 안경렌즈, 카메라 렌즈 등의 렌즈, 프리즘, 광파이프, 광디스크, 자기디스크, 기록매체 기관, 착색필트, 적외선 흡수필터, 기타 플라스틱 가공품 등의 광학관련된 제품에 유용하게 사용될 수 있다.

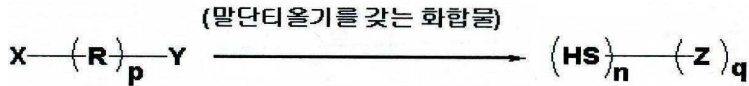
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 본 발명자들은 종래의 기술을 응용하고 보다 우수한 품질의 광학재료용 수지 조성물을 제조하기 위해서, 말단티올기를 갖는 화합물에 의해 고리형 에피설픜아이드이나 티에탄화합물을 고리개환시켜 사슬연장을 통한 폴리티올화합물의 분자량을 조절하고 또한 점도를 조절함으로써 티에탄화합물 현상을 최소화하면서도 광학렌즈 제조시 많이 발생하는 백화문제와 기포문제 및 중합불균형에 대한 문제를 해결하고자 하였다. 폴리티올화합물은 상온에서 상당히 안정하나, 에피설픜아이드 화합물 혹은 티에탄 화합물은 열에 의해 자체경화가 되며 또한 저온(10℃ 이하)에서 장기간 보관하면 자체 경화가 일어나 폴리머화되는 경향이 있어 왔다. 이러한 해결은 에피설픜아이드화합물이나 티에탄화합물의 고리개환으로 사슬연장시켜 폴리티올화합물을 제조함으로써 물질이 안정하면서도 분자량이나 점도가 조절가능한 폴리티올화합물을 제조할 수 있었다. 또한, 고리형인 에피설픜아이드 및 티에탄화합물과 티올기(SH)비를 조절함으로써 분자량의 조절이 가능하며, 고리개환을 통한 사슬연장은 온도에 의해 분자량 조절이 가

능하다. 이렇게 하여 제조된 폴리티올화합물은 지방족 이소시아네이트 화합물과 혼합하여 광학재료용 수지 조성물에 적용가능하며, 광학렌즈 제조시 중합불균형이 발생하지 않았으며 내열성 및 백화현상도 조절이 가능하였다.

[0024] 본 발명은, 하기 반응식 1과 같이, 고리형 에피설파이드 또는 티에탄 화합물(성분 I)에 말단티올기를 갖는 화합물(황화수소 포함)을 첨가 반응시켜, 고리개환에 의해 사슬연장으로 폴리티올화합물을 제조한다.

[0025] [반응식 1]



[0026] 상기 식에서, X, Y는 적어도 한 개 이상인 에피설파이드기 또는 티에탄기이며,
 [0027] R, Z은 각각 독립적인 직쇄 또는 분기형 알킬기, 지환족기, 알릴기, 헤테로고리기, 알릴알킬기, 알킬아릴기; 또는 한 개 이상의 산소원자 또는 황원자가 포함하는 알킬기, 지환족기, 알릴기, 헤테로고리기, 알릴알킬기, 알킬아릴기이며,
 [0028] p는 0에서 4, q는 1에서 4인 정수이며, p가 1 일 때는 설파이드 또는 디설파이드이고,
 [0029] n은 2에서 20인 정수이다.

[0030] 바람직하게는 상기 말단티올기를 갖는 화합물(황화수소 포함)과 고리형 에피설파이드화합물은 몰비((-SH)/(에피설파이드기, 또는 티에탄기)) 0.5~20의 비율로 반응시켜 사슬을 연장한다. 이때 티올의 몰비((-SH)/(에피설파이드기, 또는 티에탄기)) 가 0.5 이하일 경우는 에피설파이드 혹은 티에탄 화합물의 자체 반응이 증가하여 분자량이 커지고, 점도가 높아져 광학재료용 수지 조성물의 제조가 어려워진다. 또한 몰비((-SH)/(에피설파이드기, 또는 티에탄기)) 20 이상의 경우는 티올화합물의 출발물질이 많이 남아 목적으로 하는 사슬 연장의 효과가 떨어진다. 바람직한 몰비((-SH)/(에피설파이드기, 또는 티에탄기))은 1.0~10이다.

[0031] 황화수소를 첨가하여, 에피설파이드화합물이 고리개환에 의해 사슬 연장되는 폴리티올화합물(화학식 1)의 제조에서, 반응온도가 10℃ 이하의 조건에 이뤄져야 서서히 고리개환이 일어나 사슬이 연장되므로, 황화수소와 에피설파이드기의 몰비는 중요하지 않다. 하지만, 이 반응에서 온도가 30℃ 이상이면 에피설파이드의 자체 반응이 일어나 올리고머티올화합물 또는 고분자로 바뀌게 된다.

[0032] 또한 폴리티올화합물(화학식 1)의 제조에서, 고리개환시켜 사슬연장을 할 때 반응온도와 촉매의 역할이 중요하다. 30℃이상의 온도에서는 반응이 빨라져 에피설파이드 혹은 티에탄 자체가 고분자화 되는 반응이 활발해지며, 또한 촉매의 사용량이 많아도 같은 문제점이 발생할 수 있다. 반응에 필요한 온도는 30℃이하가 적당하며 적어도 90%이상 전환이 된 후에는 60℃에서 2시간 숙성하여 반응을 완성한다.

[0033] 또한 폴리티올화합물(화학식 1)의 제조에 사용되는 촉매는 염기성 촉매가 유리하며, 알칼리(수산화 알칼리 또는 수산화 알칼리토금속)류, 아민류(헤테로 고리를 갖는 아민류 포함), 유기산 및 그 염, 에스테르, 무수물류, 무기산, 루이스산류, 제4급 암모늄염, 제4급 포스포늄염, 제3급 설포늄염, 포스핀류, 아민염류 등이 사용이 가능하나, 이에 한정되는 것은 아니다. 촉매의 사용량은 사용될 티올의 량에 대해 0.0001~10% 이하, 보다 바람직하게는 0.01~5% 이하, 더욱 바람직하게는 0.1~3% 정도가 적당하였다.

[0034] 상기 말단티올기를 갖는 화합물은, 황화수소, 메탄디티올, 에탄디티올, 1,2-에탄디티올; 1,1-프로판디티올; 1,2-프로판디티올; 1,3-프로판디티올; 2,2-프로판디티올; 2,5-헥산디티올; 1,6-헥산디티올; 2,9-데칸디티올; 1,4-비스(1-메르캅토에틸)벤젠; 시클로헥산디티올; 1,2,3-프로판트리티올; 1,1-비스(메르캅토메틸시클로헥산); 1,2-디메르캅토프로필메틸에테르; 2,3-디메르캅토프로필메틸에테르; 2,2-비스(메르캅토메틸)-1,3-프로판디티올; 비스(2-메르캅토에틸)에테르; 테트라키스(메르캅토메틸)메탄; 2-(2-메르캅토에틸티오)프로판-1,3-디티올; 2,3-비스(2-메르캅토에틸티오)프로판-1-티올; 2-(2,3-비스(2-메르캅토에틸티오)프로필티오)에탄티올; 비스(2,3-디메르캅토프로판닐)설파이드; 비스(2,3-디메르캅토프로판닐)디설파이드; 1,2-비스(2-메르캅토에틸티오)-3-메르캅토프로판; 1,2-비스(2-(2-메르캅토에틸티오)-3-메르캅토프로필티오)에탄; 비스(2-(2-메르캅토에틸티오)-3-메르캅토프로필)술폰; 2-(2-메르캅토에틸티오)-3-2-메르캅토-3-[3-메르캅토-2-(2-메르캅토에틸티오)-프로필티오]프로필티오-프로판-1-티올; 2,2 -비스-(3-메르캅토-프로피오닐옥시메틸)-부틸 에스테르; 2-(2-메르캅토에틸티오)-

3-(2-(2-[3-메르캅토-2-(2-메르캅토에틸티오)-프로필티오]에틸티오)에틸티오)프로판-1-티올; 트리메틸올프로판 트리스(메르캅토프로피오네이트); 트리메틸올에탄 트리스(메르캅토프로피오네이트); 글리세롤 트리스(메르캅토프로피오네이트); 트리메틸올클로로 트리스(메르캅토프로피오네이트); 트리메틸올프로판 트리스(메르캅토아세테이트); 트리메틸올에탄 트리스(메르캅토아세테이트); 펜타에리트리톨테트라키스(메르캅토프로피오네이트)(PETMP); 펜타에리트리톨테트라키스(메르캅토아세테이트)(PETMA); 비스펜타에리트리톨-에테르-헥사키스(메르캅토프로피오네이트)(BPEHMP); 비스펜타에리트리톨-에테르-헥사키스(2-메르캅토아세테이트)(BPEHMA); 비스펜타에리트리톨헥사(2-메르캅토아세테이트)(BPEMA); 비스트리메틸올프로판테트라키스(3-메르캅토프로피오네이트)(BTMPMP); 비스트리메틸올프로판테트라키스(2-메르캅토아세테이트)(BTMPMA) 등을 1종 또는 2종 이상 사용할 수 있다. 또한 이들 티올화합물은 폴리티올화합물(화학식 1)에 첨가하여 본 발명의 광학재료용 수지 조성물에 포함되는 것도 가능하다.

[0036]

사슬연장제로 사용되는 상기 에피설파이드화합물은, 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, 2,5-비스(β -에피티오프로필티오메틸)-1,4-디티안, 2-(2- β -에피티오프로필티오에틸티오)-1,3-비스(β -에피티오프로필티오)프로판, 1,2-비스[(2- β -에피티오프로필티오에틸)티오]3-(β -에피티오프로필티오)프로판, 테트라키스(β -에피티오프로필티오메틸)메탄, 1,1,1-트리스(β -에피티오프로필티오메틸)프로판, 1,1,1-트리스(b-에피티오프로필옥시메틸)-프로판, 테트라키스(β -에피티오프로필옥시메틸)메탄, 1,1,1-트리스(β -에피티오프로필옥시메틸)프로판, 1,5-비스(β -에피티오프로필옥시)-2-(β -에피티오프로필옥시메틸)-3-티아펜탄, 1,5-비스(β -에피티오프로필옥시)-2,4-비스(β -에피티오프로필옥시메틸)-3-티아펜탄, 1-(β -에피티오프로필옥시)-2,2-비스(β -에피티오프로필옥시메틸)-4-티아헥산, 1,5,6-트리스(β -에피티오프로필옥시)-4-(β -에피티오프로필옥시메틸)-티아헥산, 1,8-비스(β -에피티오프로필옥시)-4-(β -에피티오프로필옥시메틸)-3,6-디티아옥탄, 1,8-비스(β -에피티오프로필옥시)-4,5-비스(β -에피티오프로필옥시메틸)-3,6-디티아옥탄, 1,8-비스(β -에피티오프로필옥시)-4,4-비스(β -에피티오프로필옥시메틸)-3,6-디티아옥탄, 1,8-비스(β -에피티오프로필옥시)-2,4,5-트리스(β -에피티오프로필옥시메틸)-3,6-디티아옥탄, 1,8-비스(β -에피티오프로필옥시)-2,5-비스(β -에피티오프로필티오옥시메틸)-3,6-디티아옥탄, 1,9-비스((β -에피티오프로필옥시)-5-(b-에피티오프로필옥시메틸)-5-[(2- β -에피티오프로필옥시메틸)-3,6-디티아노난, 1,3- 및 1,4-비스(β -에피티오프로필옥시)시클로헥산, 1,3- 및 1,4-비스(β -에피티오프로필옥시메틸)시클로헥산, 비스[4-(β -에피티오프로필옥시)시클로헥실]메탄, 2,2-비스[4-(β -에피티오프로필옥시)시클로헥실]프로판, 비스[4-(β -에피티오프로필옥시)시클로헥실]설파이드, 2,5-비스(β -에피티오프로필옥시메틸)-1,4-디티안, 1,3- 및 1,4-(비스(β -에피티오프로필옥시)벤젠 및 1,4-(β -에피티오프로필옥시메틸)벤젠 등을 단독 혹은 2종 이상 혼합 사용해도 좋다.

[0037]

또한, 사슬연장제로 사용되는 상기 티에탄화합물은, 3-(메르캅토메틸티오)티에탄, 3-(1-메르캅토프로필-3-티오)티에탄, 3-(2-메르캅토프로필-2-티오)티에탄, 3-(1-메르캅토프부틸-4-티오)티에탄, 3-(메르캅토메틸티오메틸티오)티에탄, 3-(메르캅토에틸티오에틸티오)티에탄, 3-(2-메르캅토-1-히드록시프로필-3-티오)티에탄, (3-(3-메르캅토-2-히드록시프로필-1-티오)티에탄, 3-(2-메르캅토메틸티오펜-5-메틸티오)티에탄, 3-(2-메르캅토메틸-1,4-디에탄-5-메틸티오)티에탄, 3-(1-메르캅토시클로헥산-2-티오)티에탄, 3-(1-메르캅토시클로헥산-3-티오)티에탄, 3-(1-메르캅토시클로헥산-4-티오)티에탄, 3-(1-메르캅토벤젠-2-티오)티에탄, 3-(1-메르캅토벤젠-3-티오)티에탄, 3-(1-메르캅토벤젠-4-티오)티에탄, 3-(1-메르캅토메틸벤젠-2-메틸티오)티에탄, 3-(1-메르캅토메틸벤젠-3-메틸티오)티에탄, 3-(1-메르캅토메틸벤젠-4-메틸티오)티에탄, 3-(2,3-에폭시프로필티오)티에탄, 3-(2,3-에폭시프로필티오)티에탄, 3-(2,3-에폭시프로필티오메틸)티에탄, 3-(2,3-에폭시프로필티오에틸티오)티에탄, 3-(2,3-에폭시프로필티오)티에탄, 3-(2,3-에폭시프로필티오부틸티오)티에탄, 3-(2,3-에피티오프로필티오)티에탄, 3-(2,3-에피티오프로필디티오)티에탄, 3-(2,3-에피티오프로필티오메틸)티에탄, 3-(2,3-에피티오프로필티오에틸티오)티에탄, 3-(2,3-에피티오프로필티오프로필티오)티에탄, 3-(2,3-에피티오프로필티오부틸티오)티에탄, 3-(2,3-에피티오프로필티오메틸티오메틸티오)티에탄, 3-(2,3-에피티오프로필티오에틸티오에틸티오)티에탄, 3-(2,3-에피티오프로필티오히드록시프로필티오)티에탄, 3-[2-(2,3-에피티오프로필티오)메틸티오펜-5-메틸티오]티에탄, 3-(2,3-에피티오프로필티오히드록시프로필티오)티에탄, 3-[2-(2,3-에피티오프로필티오)메틸-1,4-디티안-5-메틸티오]티에탄, 3-[1-(2,3-에피티오프로필티오)시클로헥산-2-티오]티에탄, 3-[1-(2,3-에피티오프로필티오)시클로헥산-3-티오]티에탄, 3-[1-(2,3-에피티오프로필티오)시클로헥산-4-티오]티에탄, 3-[1-(2,3-에피티오프로필티오)티에탄, 3-[1-(2,3-에피티오프로필티오)벤젠-4-티아]티에탄, 3-[1-(2,3-에피티오프로필티오)메틸벤젠-2-메틸티오]티에탄, 3-[1-(2,3-에피티오프로필티오)메틸벤젠-3-메틸티오]티에탄, 3-[1-(2,30에피티오프

로필티오)메틸벤젠-4-메틸티오]티에탄 등을 단독 혹은 2종 이상 혼합 사용해도 좋다.

[0038] 상기와 같은 방법으로 얻은 본 발명의 사슬연장된 폴리티올화합물은, 상기 화학식 1로 표시될 수 있다. 본 발명의 사슬연장된 폴리티올화합물은, 예를 들어, 1-(2-메르캅토에틸티오)-3-[2-메르캅토-3-(2-메르캅토에틸티오)프로필티오]프로판-2-티올, 1-(2-메르캅토에틸티오)-3-[2-메르캅토-3-(2-메르캅토에틸티오)프로필티오]프로판-2-티올, 2-[2-(2-메르캅토-3-(2-메르캅토-3-[2-(2-메르캅토-1-메르캅토메틸에틸티오)에틸티오]프로필티오)프로필티오)에틸티오]프로판-1,3-디티올, 2-[2-(2-메르캅토-3-(2-메르캅토-3-[2-(2-메르캅토-1-메르캅토메틸에틸티오)에틸티오]프로필티오)프로필티오)에틸티오]프로판-1,3-디티올, 3-[3-(3-(3-(3-(2,3-디메르캅토프로필티오)-2-메르캅토프로필티오)-2-메르캅토프로필티오)-2-메르캅토프로필티오)-2-메르캅토프로필티오]프로판-1,2-디티올, 3-[3-(3-(3-(3-(2,3-디메르캅토프로필티오)-2-메르캅토프로필티오)-2-메르캅토프로필티오)-2-메르캅토프로필티오)-2-메르캅토프로필티오]프로판-1,2-디티올, 3-[3-(3-(3-(3-(2,3-디메르캅토프로필티오)-2-메르캅토프로필티오)-2-메르캅토프로필티오)-2-메르캅토프로필티오)-2-메르캅토프로필티오]프로판-1,2-디티올, 3-[3-(3-(3-(3-(2,3-디메르캅토프로필티오)-2-메르캅토프로필티오)-2-메르캅토프로필티오)-2-메르캅토프로필티오)-2-메르캅토프로필티오]프로판-1,2-디티올, 2-(2-메르캅토에틸티오)-3-{2-[2-메르캅토-3-(2-메르캅토-3-[2-[3-메르캅토-2-(2-메르캅토에틸티오)프로필티오]에틸티오}프로필티오)프로필티오]에틸티오}프로판-1-티올, 2-(2-메르캅토에틸티오)-3-{2-[2-메르캅토-3-(2-메르캅토-3-(2-메르캅토에틸티오)프로필티오]에틸티오}프로판-1-티올, (4S,8R,24S,28S)-4,8,24,28-테트라키스(메르캅토메틸)-3,6,9,12,16,20,23, 26,29-논아티아헨트리아콘탄-1,14,18,31-티트라티올, (4S,11R,27S,34S)-4,11,27,34-테트라키스(메르캅토메틸)-3,6,9,12,15,19,23,26,29,32,35-엔데카타리아헨타티리아콘탄-1,17,21,37-테트라티올, (4S,8R,20R,24S)-8,20-비스((2-메르캅토에틸)티오)-4,24 -비스(메르캅토메틸)-3,6,10,14,18,22,25-헵타타리아헨타코산-1,12,16,27-테트라티올, (4S,8R,21R,25)-8,21-비스((2-메르캅토에틸)티오)-4,25-비스(메르캅토메틸)-3,6,10, 14,15,19,23,26-옥타타리아옥코산-1,12,17,28-테트라티올으로 구성된 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있다.

[0039] 본 발명에서는 본 발명의 사슬연장된 폴리티올화합물을 포함하는 광학재료용 수지가 제공된다. 광학재료용 수지는 이소시아네이트화합물 또는 이소티오시아네이트화합물을 더 포함할 수 있다. 상기 이소시아네이트화합물 또는 이소티오시아네이트화합물은, 헥사메틸렌다이소시아네이트, 2,2-디메틸헥사다이소시아네이트, 2,2,4-트리메틸헥사다이소시아네이트, 부텐다이소시아네이트, 1,3-부타디엔-1,4-다이소시아네이트, 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌다이소시아네이트, 1,6,11-운데칸트리이소시아네이트, 1,3,6-헥사메틸렌트리이소시아네이트, 1,8-다이소시아네이트-4-이소시아네이트메틸옥탄, 비스(이소시아네이트에틸)카보네이트, 비스(이소시아네이트에틸)에테르, 리신다이소시아네이트메틸에스테르, 리신트리이소시아네이트 등의 지방족 폴리이소시아네이트 화합물; 1,2-다이소시아네이트벤젠, 1,3-다이소시아네이트벤젠, 1,4-다이소시아네이트벤젠, 2,4-다이소시아네이트톨루엔, 에틸페닐렌다이소시아네이트, 이소프로필페닐렌다이소시아네이트, 자일릴렌다이소시아네이트, 톨릴렌-2,4-다이소시아네이트, 디에틸페닐렌다이소시아네이트, 디이소프로필페닐렌다이소시아네이트, 트리메틸벤젠트리이소시아네이트, 벤젠트리이소시아네이트, 비페닐다이소시아네이트, 톨루이딘다이소시아네이트, 4,4'-메틸렌비스(페닐이소시아네이트), 4,4'-메틸렌비스(2-메틸페닐이소시아네이트), 비벤질-4,4'-다이소시아네이트, 비스(이소시아네이트페닐)에틸렌, 비스(이소시아네이트에틸)벤젠, 비스(이소시아네이트프로필)벤젠, α, α, α', α'-테트라메틸 크실릴렌다이소시아네이트, 비스(이소시아네이트부틸)벤젠, 비스(이소시아네이트메틸)나프탈린, 비스(이소시아네이트메틸페닐)에테르, 비스(이소시아네이트에틸)프탈레이트, 2,6-디(이소시아네이트메틸)푸란 등의 방향환 화합물을 가지는 폴리이소시아네이트 화합물; 이소포론다이소시아네이트, 3,8-비스(이소시아나토메틸)트리시클로[5,2,1,02,6]데칸, 3,9-비스(이소시아나토메틸)트리시클로[5,2,1,02,6]데칸, 4,8-비스(이소시아나토메틸)트리시클로[5,2,1,02,6]데칸, 4,9-비스(이소시아나토메틸)트리시클로[5,2,1,02,6]데칸, 2,5-비스(이소시아나토메틸)비시클로[2,2,1]헵탄, 2,6-비스(이소시아나토메틸)비시클로[2,2,1]헵탄, 비스(이소시아네이트메틸)시클로헥산, 디시클로헥실메탄다이소시아네이트, 시클로헥산다이소시아네이트, 메틸시클로헥산다이소시아네이트, 디시클로헥실디메틸메탄다이소시아네이트, 2,2'-디메틸디시클로헥실메탄다이소시아네이트, 비스(4-이소시아네이트-n-부틸리렌)헵타에리트리톨, 다이머산다이소시아네이트, 2-이소시아네이트메틸-3-(3-이소시아네이트프로필)-5-이소시아네이트메틸비시클로[2,2,1]-헵탄, 2-이소시아네이트메틸-3-(3-이소시아네이트프로필)-6-이소시아네이트메틸비시클로[2,2,1]-헵탄, 2-이소시아네이트메틸-2-(3-이소시아네이트프로필)-5-이소시아네이트메틸-비시클로[2,2,1]-헵탄, 2-이소시아네이트메틸-2-(3-이소시아네이트프로필)-6-이소시아네이트메틸-비시클로[2,2,1]-헵탄, 2-이소시아네이트메틸-3-(3-이소시아네이트프로필)-6-(2-이소시아네이트에틸)-비시클로[2,2,1]-헵탄, 2-이소시아네이트

토메틸-3-(3-이소시아네이트프로필)-6-(2-이소시아네이트에틸)-비시클로[2,2,1]-헵탄, 2-이소시아네이트메틸-2-(3-이소시아네이트프로필)-5-(2-이소시아네이트에틸)-비시클로[2,2,1]-헵탄, 2-이소시아네이트메틸-2-(3-이소시아네이트프로필)-6-(2-이소시아네이트에틸)-비시클로[2,2,1]-헵탄, 1,3,5-트리스(이소시아네이트메틸)-시클로헥산, 디시클로헥실메탄-4,4-다이소시아네이트(H₁₂MDI) 등의 지환족 화합물을 가지는 폴리이소시아네이트 화합물; 티오펜-2,5-다이소시아네이트, 메틸 티오펜-2,5-다이소시아네이트, 1,4-디티안-2,5-다이소시아네이트, 메틸 1,4-디티안-2,5-다이소시아네이트, 1,3-디티올란-4,5-다이소시아네이트, 메틸 1,3-디티올란-4,5-다이소시아네이트, 메틸 1,3-디티올란-2-메틸-4,5-다이소시아네이트, 에틸 1,3-디티올란-2,2-다이소시아네이트, 테트라히드로티오펜-2,5-다이소시아네이트, 메틸테트라히드로티오펜-2,5-다이소시아네이트, 에틸 테트라히드로티오펜-2,5-다이소시아네이트, 메틸 테트라히드로티오펜-3,4-다이소시아네이트, 1,2-디이소티오시아네이트에탄, 1,3-디이소티오시아네이트프로판, 1,4-디이소티오시아네이트부탄, 1,6-디이소티오시아네이트헥산, p-페닐렌다이소프로필리렌다이소티오시아네이트, 시클로헥산다이소티오시아네이트 등의 헤테로고리 다이소시아네이트 화합물; 비스(이소시아네이트메틸)설파이드, 비스(이소시아네이트에틸)설파이드, 비스(이소시아네이트프로필)설파이드, 비스(이소시아네이트헥실)설파이드, 비스(이소시아네이트메틸)설파이드, 비스(이소시아네이트메틸)디설파이드, 비스(이소시아네이트에틸)디설파이드, 비스(이소시아네이트프로필)디설파이드, 비스(이소시아네이트메틸티오)메탄, 비스(이소시아네이트에틸티오)메탄, 비스(이소시아네이트메틸티오)에탄, 비스(이소시아네이트에틸티오)에탄, 1,5-다이소시아네이트-2-이소시아네이트메틸-3-티아펜탄, 1,2,3-트리스(이소시아네이트메틸티오)프로판, 1,2,3-트리스(이소시아네이트에틸티오)프로판, 3,5-디티아-1,2,6,7-헵탄테트라이소시아네이트, 2,6-다이소시아네이트메틸-3,5-디티아-1,7-헵탄다이소시아네이트, 2,5-다이소시아네이트메틸티오펜, 4-이소시아네이트에틸티오-2,6-디티아-1,8-옥탄다이소시아네이트 등의 황함유 지방족 폴리이소시아네이트 화합물; 2-이소시아네이트페닐-4-이소시아네이트페닐설파이드, 비스(4-이소시아네이트페닐)설파이드, 비스(4-이소시아네이트메틸페닐)설파이드 등의 방향족 설파이드계 폴리이소시아네이트 화합물; 비스(4-이소시아네이트페닐)디설파이드, 비스(2-메틸-5-이소시아네이트페닐)디설파이드, 비스(3-메틸-5-이소시아네이트페닐)디설파이드, 비스(3-메틸-6-이소시아네이트페닐)디설파이드, 비스(4-메틸-5-이소시아네이트페닐)디설파이드, 비스(4-메톡시-3-이소시아네이트페닐)디설파이드 등의 방향족 디설파이드계 폴리이소시아네이트 화합물; 2,5-다이소시아네이트테트라히드로티오펜, 2,5-다이소시아네이트메틸테트라히드로티오펜, 3,4-다이소시아네이트메틸테트라히드로티오펜, 2,5-다이소시아네이트-1,4-디티안, 2,5-다이소시아네이트메틸-1,4-디티안, 4,5-다이소시아네이트-1,3-디티올란, 4,5-비스(이소시아네이트메틸)1,3-디티올란, 4,5-다이소시아네이트메틸-2-메틸-1,3-디티올란 등의 황함유 지환족 폴리이소시아네이트 화합물; 1,2-디이소티오시아네이트에탄, 1,6-디이소티오시아네이트헥산 등의 지방족 폴리이소티오시아네이트 화합물; 시클로헥산다이소티오시아네이트 등의 지환족 폴리이소티오시아네이트 화합물; 1,2-디이소티오시아네이트벤젠, 1,3-디이소티오시아네이트벤젠, 1,4-디이소티오시아네이트벤젠, 2,4-디이소티오시아네이트톨루엔, 2,5-디이소티오시아네이트-m-크실렌, 4,4-메틸렌비스(페닐이소티오시아네이트), 4,4-메틸렌비스(2-메틸페닐이소티오시아네이트), 4,4-메틸렌비스(3-메틸페닐이소티오시아네이트), 4,4-디이소티오시아네이트벤조페논, 4,4-디이소티오시아네이트-3,3-디메틸벤조페논, 비스(4-이소티오시아네이트페닐)에테르 등의 방향족 폴리이소티오시아네이트 화합물; 1,3-벤젠디카르보닐다이소티오시아네이트, 1,4-벤젠디카르보닐다이소티오시아네이트, (2,2-피리딘)-4,4-디카르보닐다이소티오시아네이트 등의 카르보닐 폴리이소티오시아네이트 화합물; 티오비스(3-이소티오시아네이트프로판), 티오비스(2-이소티오시아네이트에탄), 디티오비스(2-이소티오시아네이트에탄) 등의 황함유 지방족 폴리이소티오시아네이트 화합물; 1-이소티오시아네이트-4-[(2-이소티오시아네이트)티오]벤젠, 티오비스(4-이소티오시아네이트벤젠), 설포닐(4-이소티오시아네이트벤젠), 디티오비스(4-이소티오시아네이트벤젠) 등의 황함유 방향족 폴리이소티오시아네이트화합물; 2,5-디이소티오시아네이트티오펜, 2,5-디이소티오시아네이트-1,4-디티안 등의 황함유 지환족 폴리이소티오시아네이트 화합물; 1-이소시아네이트-6-이소티오시아네이트헥산, 1-이소시아네이트-4-이소티오시아네이트시클로헥산, 1-이소시아네이트-4-이소티오시아네이트벤젠, 4-메틸-3-이소시아네이트-1-이소티오시아네이트벤젠, 2-이소시아네이트-4,6-디이소티오시아네이트-1,3,5-트리아진, 4-이소시아네이트페닐-4-이소티오시아네이트페닐설파이드, 2-이소시아네이트-에틸-2-이소티오시아네이트에틸디설파이드 등의 이소시아네이트기와 이소티오시아네이트기를 가지는 화합물 등을 1종 혹은 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

[0040] 본 발명의 광학재료용 수지 조성물에는 공중합이 가능한, 에폭시화합물, 티오에폭시화합물, 티에탄화합물, 이소(티오)시아네이트화합물, 비닐기 혹은 불포화기를 갖는 화합물(아크릴 또는 아릴계 포함) 및 금속화합물 등이 더 포함될 수 있다.

[0041] 또한, 본 발명의 광학재료용 수지 조성물의 광학적인 특성을 향상시키기 위하여, 폴리티올화합물(화학식 1)과 혼합하여 사용할 수 있는 메르캡토기(-SH)를 갖는 티올화합물 및 이소시아네이트화합물 또는 이소티오시아네이트화합물에 혼합하여 사용할 수 있는 첨가제가 포함될 수 있다. 첨가제는 특히 자외선흡수제, 안정제(열안정제,

광안정제), 내부이형제, 색상보정제, 중합개시제, 산화방지제 등을 포함한다. 구체적으로, 자외선 흡수제로는 벤조페논계, 벤조트리아아졸계, 살리실레이트계, 시아노아크릴레이트계, 옥사닐라이드계 등이 있으며; 안정제(열안정제)는 금속 지방산염계, 인계, 납계, 유기유석계 등이 있으며; 내부이형제는 불소계 비이온계면활성제, 실리콘계 비이온계면활성제, 알킬계 4급 암모늄염, 산성 인산에스테르계 등이 있으며; 중합개시제는 아민계, 유기주석계 등이 있으며; 색상보정제는 안료 및 염료가 있으며, 안료는 유기안료, 무기안료 등이 있고, 염료는 안트라퀴논계 분산염료 등이 있으며; 산화방지제는 페놀계, 아민계, 인계, 티오에스테르계 등이 있다. 이들 중 광학렌즈의 특성을 향상시키기 위해, 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0042] 본 발명에서, 폴리우레탄계 수지로 이루어지는 광학재료는 주형 중합에 의해 제조된다. 구체적으로는, 이소시아네이트화합물에 각종 첨가제 및 촉매를 녹인 후, 폴리티올화합물(화학식1) 또는 이와 혼합가능한 티올화합물을 첨가하고 냉각하면서 진공 탈포를 행한다. 이후 적당한 시간이 경과한 후 테이프를 몰딩한 유리몰드에 주입하고 약 24~48시간에 걸쳐 저온에서 고온으로 서서히 열을 가하여 경화시킨다.

[0043] 또한, 본 발명에서, 폴리티올화합물(화학식 1)을 사용하여 얻어진 광학재료는, 필요에 따라서 반사방지, 고경도 부여, 내마모성 향상, 내약품성 향상, 방운성 부여, 혹은 패션성 부여 등의 개량을 목적으로 하여, 표면 연마, 대전방지 처리, 하드 코트 처리, 무반사 코트 처리, 염색처리, 조광 처리 등의 물리적, 화학적 처리를 실시할 수 있다.

[0044] **[실시예]**

[0045] 이하 구체적인 실시예들을 통해 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 그러나 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0046] **[합성예1]**

[0047] BESGST의 제조

[0048] 2L 사구 플라스크에 온도계와 콘덴서를 장착하고 질소 기류하에서 GST(2,3-비스(2-메르캅토에틸티오)프로판-1-티올) 2몰(521.06g)에 비스(β -에피티오프로필)설페이드 1몰 (178.34g)을 넣고 촉매로 트리페닐포스핀 6g을 넣고 20℃에서 발열을 막으면서 8시간 유지하였다. 굴절율이 1.65로 상승하고 난 후, 60℃로 승온하여 2시간 숙성하였다. 수율은 정량적이었으며, 최종 굴절율은 1.654 (nD, 20℃)인 무색투명의 액체를 얻었다.

[0049] **[합성예2]**

[0050] BESTES의 제조

[0051] 2L 사구 플라스크에 온도계와 콘덴서를 장착하고 질소 기류하에서 비스(2-메르캅토에틸)설페이드 2몰 (308.64g)에 비스(β -에피티오프로필)설페이드 1몰 (178.34g)을 넣고, 촉매로 트리페닐포스핀 6g을 넣고 20℃에서 발열을 막으면서 8시간 유지하였다. 굴절율이 1.635로 상승하여 60℃로 승온하여 2시간 숙성하였다. 수율은 정량적이었으며, 최종 굴절율은 1.635 (nD, 20℃)인 무색투명의 액체를 얻었다.

[0052] **[합성예3]**

[0053] BESSTES의 제조

[0054] 2L 사구 플라스크에 온도계와 콘덴서를 장착하고 질소 기류하에서 비스(2-메르캅토에틸)설페이드 2몰 (308.64g)에 비스(β -에피티오프로필)디설페이드 1몰 (210.41g)을 넣고, 촉매로 트리페닐포스핀 6g을 넣고 20℃에서 발열을 막으면서 8시간 유지하였다. 굴절율이 1.643로 상승하여 60℃로 승온하여 2시간 숙성하였다. 수율은 정량적이었으며, 최종 굴절율은 1.643 (nD, 20℃)인 무색투명의 액체를 얻었다.

[0055] **[합성예4]**

[0056] BDPMS의 제조

[0057] 온도조절이 가능한 사구의 1L 반응기에 온도계와 콘덴서를 장착하고, 비스(β -에피티오프로필)설퍼이드 1몰 (178.34g)을 플라스크에 넣고, 톨루엔 100g과 메탄올 100g을 첨가한다. 반응온도를 5~10℃로 낮추고, 1몰 NaOH(aq)용액 2mL을 첨가한 다음, NaSH.xH₂O와 HCl의 반응에서 얻어지는 황화수소 2.2몰의 양을 8℃로 유지하면서 20시간 동안 반응시키고, 반응이 종결되면, 반응온도를 60℃로 승온하여 2시간 동안 숙성하였고, 여분의 황화수소는 질소가스를 통과시켜 제거하였다. 용매를 감압하에서 제거하면, 수율은 정량적이고, 최종 굴절율이 1.6472 (nD, 20℃)인 색상이 조금 더 투명한 액체를 얻었다.

[0058] **[합성예5]**

[0059] BDPDS의 제조

[0060] 온도조절이 가능한 사구의 1L 반응기에 온도계와 콘덴서를 장착하고, 비스(β -에피티오프로필)디설퍼이드 1몰 (210.41g)을 플라스크에 넣고, 톨루엔 100g과 메탄올 100g을 첨가한다. 반응온도를 10℃로 낮추고, 1몰 NaOH(aq)용액 2mL을 첨가한 다음, NaSH.xH₂O와 HCl의 반응에서 얻어지는 황화수소 2.2몰의 양을 8℃로 유지하면서 공급하여 20시간 동안 반응시키고, 반응이 종결되면, 반응온도를 60℃로 승온하여 2시간 동안 숙성하였고, 여분의 황화수소는 질소가스를 통과시켜 제거하였다. 용매를 감압하에서 제거하면, 수율은 정량적이고, 최종 굴절율이 1.6722 (nD, 20℃)인 색상이 조금 더 투명한 액체를 얻었다.

[0061] **[실시예1]**

[0062] 광학렌즈 제조

[0063] (1) 이소포론다이소시아네이트 42.94g 및 자일릴렌다이소시아네이트 4.04g에 BESGST 41.85g 및 GST 11.16g을 진공 탈포 교반이 가능한 혼합용기에 넣고 15℃를 유지하면서 여기에 Zelec UN 0.1g, HOPBT 1.5g, HTAQ 20 ppm, PRD 10ppm 및 BTC 0.1g을 넣어 질소 기류하에서 20분간 교반하여 안경렌즈용 수지조성성물을 얻은 후, 0.1 torr 이하로 1시간 30분간 감압탈포하고 질소로 채운후, 질소압력을 이용하여 폴리에스테르 점착테이프를 교정된 유리몰드에 주입하였다(디오파 -5.00).

[0064] (2) 안경 렌즈용 수지조성물이 주입된 유리몰드를 강제순환식 오븐에 35℃로 유지, 40℃로 3시간 승온, 120℃로 12시간 승온, 120℃로 2시간 유지, 70℃로 2시간에 걸쳐서 냉각시켜 가열 경화시킨 후, 고형물에서 몰드를 이형시켜 중심 두께 1.2 mm인 광학렌즈를 얻었다.

[0065] (3) (2)에서 얻은 광학렌즈를 지름 72mm로 가공한 후, 알칼리 수성 세척액에 초음파 세척한 다음, 120℃에서 2시간 어닐링 처리하였다.

[0066] (4) (3)에서 얻은 렌즈를 KOH 5% 용액에 표면 에칭 후, (주)화인코팅 하드액에 함침한 후 열경화시키고, 양면에 산화규소, 산화지르코늄, 산화규소, ITO, 산화지르코늄, 산화규소, 산화지르코늄, 수막(불화수지)을 진공 증착하여 하드코팅 및 멀티 코팅된 안경렌즈를 얻었다.

[0067]

[0068] **물성실험방법**

[0069] 물질 분석 및 특성은 아래의 방법에 따라 측정하여 결과를 표1에 나타내었다.

[0070] 1) 굴절률: Atago Co., 1T 및 DR-M4 모델인 아베 굴절계를 사용하여 측정하였다.

[0071] 2) 유리전이온도(Tg)는 TMA Q400(TA Instruments, USA)으로 가열온도는 10℃/min으로 고순도 질소 기류하에서 측정하였다.

[0072] 3) 백화현상 : 광학렌즈 수지를 중합한 후, 면가공하지 않은 상태의 렌즈 100개를 조도 1800 LUX 이상으로 조사하여, 육안으로 뿌연이 현상을 관찰하여 백분율로 산출했다.

[0073] 4) 가장자리 기포 : 광학렌즈 수지를 중합한 후, 면가공하지 않은 상태의 렌즈 100개를 육안 관찰하여 3 개 이상 렌즈의 가장자리에 누액에 의한 기포가 나타나면 'X', 나타나지 않으면 '0' 로 표기하였다.

[0074] [실시예2~6]

[0075] 실시예1과 같은 방법으로 표1에 기재된 조성에 따라 각각의 조성물 및 렌즈를 제조하고 물성을 실험하여, 그 결과를 표1에 나타내었다.

[0076] [비교예1]

[0077] GST(2,3-비스(2-메르캅토에틸티오)프로판-1-티올) 43.80g와 이소포론다이소시아네이트 56.20g 을 혼합하여 광학 재료용 수지 조성물을 제조하는 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 그 특성을 표1에 나타내었다.

[0078]

표 1

[0079]

		실시예						비교예 1
		1	2	3	4	5	6	
모노머 조성물 (g)	BESGST	41.85		40.55			40.24	
	BESTES		41.65					
	BESSTES				46.74	50.86		
	BDPMS			5.96				
	BDPDS						6.88	
	GST	11.16	12.75	8.41			8.34	43.8
	IPDI	42.94	41.68	41.21	53.26		40.89	56.2
	XDI	4.04	3.92	3.88		49.16	3.85	
이형제(g)	Zelec UN	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
자외선흡수제 (g)	HOPBT	1.5	1.5	1.5			1.5	1.5
중합개시제(g)	BTC	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
유기염료(ppm)	HTAQ	20	20	20	20	20	20	20
	PRD	10	10	10	10	10	10	10
렌즈 물성	굴절률(nE, 20℃)	1.6295	1.6307	1.6327	1.5985	1.6695	1.6331	1.5989
	아베수	37	36	36	38	31	36	38
	백화현상(%)	2	3	4	2	1	5	90
	가장자리 기포	0	0	0	0	0	0	X

[0080] 표 1의 렌즈물성에 관한 결과를 보면, 본 발명의 폴리티올화합물을 사용하여 얻어진 실시예에서는 백화현상이나 가장자리의 기포발생이 없었으나, 비교예에서는 백화현상과 가장자리 기포발생이 심하게 나타났다. 이러한 것은 본 발명에서 얻은 신규 폴리티올화합물이 이소시아네이트와의 혼합성을 저해하지 않고, 점도를 상승시켜 광학재료용 수지 조성물의 용해도를 떨어뜨려 테이프 백화현상이나 가장자리 기포발생이 줄어든 것을 알 수 있다.

[0081] [약어]

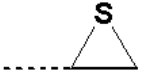
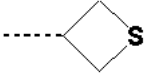
[0082] 모노머

[0083] IPDI: 이소포론다이소시아네이트(Isophorone diisocyanate)

[0084] XDI: 자일릴렌다이소시아네이트(Xylylene diisocyanate)

[0085] GST: 2,3-비스(2-메르캅토에틸티오)프로판-1-티올 (2,3-Bis(2-mercaptoethylthio)propane-1-thiol)

[0086] BESGST: 1-[2,3-비스-(2-메르캅토에틸티오)프로필티오]-3-{3-[2,3-비스(2-메르캅토에틸티오)프로필티오]-2-메르캅토프로필티오}-프로판-2-티올(1-[2,3-Bis-(2-mercapto-ethylthio)-propylthio]-3-{3-[2,3-bis-(2-mercapto-ethylthio)-propy

- [0087] lthio]-2-mercapto-propylthio}-propane-2-thiol)
- [0088] BESTES: 1-[2-(2-메르캅토에틸티오)에틸티오]-3-(2-메르캅토-3-[2-(2-메르캅토에틸티오)에틸티오]프로필티오)-프로판-2-티올{1-[2-(2-Mercaptoethylthio)-ethylthio]-3-{2-mercapto-3-[2-(2-mercaptoethylthio)ethylthio]propylthio}-propane-2-thiol}
- [0089] BESSTES: 1-[2-(2-메르캅토에틸티오)에틸티오]-3-(2-메르캅토-3-[2-(2-메르캅토에틸티오)에틸티오]-프로필디티오)-프로판-2-티올 (1-[2-(2-Mercaptoethylthio)-ethylthio]-3-{2-mercapto-3-[2-(2-mercaptoethylthio)ethylthio]propylthio}-propane-2-thiol)
- [0090] BDPMS: 비스(2,3-디메르캅토프로판닐)설파이드{Bis(2,3-dimercapto -propanyl)sulfide}
- [0091] BDPDS: 비스(2,3-디메르캅토프로판닐)디설파이드{Bis(2,3-dimercapto -propanyl)disulfide}
- [0092] Episulfide functional group(에피설파이드기):
- [0093] 
- [0094] Thiethane functional group(티에탄기):
- [0095] 
- [0096] 이형제
- [0097] ZELEC UN: Stepan 사에서 제조하는 산성 인산에스테르화합물로 상품명 ZELEC UN™
- [0098] 자외선 흡수제
- [0099] HOPBT: 2-(2'-히드록시-5'-t-옥틸페닐)-2H-벤조트리아졸
- [0100] (2-(2'-hydroxy-5'-t-octylphenyl)benzotriazole)
- [0101] 유기염료
- [0102] HTAQ: 1-히드록시-4-(p-톨루딘)엔트로퀴논
- [0103] [1-hydroxy-4-(p-toluidin)anthraquinone]
- [0104] PRD: 페리논 염료(perinone dye)
- [0105] 중합개시제
- [0106] BTC: 디부틸틴디클로라이드
- 【심사관 직권보정사항】
- 【직권보정 1】
- 【보정항목】 청구범위
- 【보정세부항목】 청구항 2
- 【변경전】
- 물비((-SH)/(에피설파이드기, 또는 티에탄기))

【변경후】

몰비((-SH)/(에피설파이드기))

【직권보정 2】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 9

【변경전】

및 금속화합물이소시아네이트화합물 또는 티오이소시아네이트화합물을

【변경후】

또는 금속화합물을

【직권보정 3】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 6

【변경전】

및 금속화합물이소시아네이트화합물 또는 티오이소시아네이트화합물을

【변경후】

또는 금속화합물을