



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년07월06일
(11) 등록번호 10-2130522
(24) 등록일자 2020년06월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 18/38 (2006.01) *C08G 18/08* (2006.01)
C08G 18/34 (2006.01) *C08G 18/73* (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01) *C08G 18/83* (2006.01)
C09D 175/04 (2006.01) *G02B 1/04* (2006.01)
C08G 101/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7034373
(22) 출원일자(국제) 2013년06월12일
 심사청구일자 2018년03월19일
(85) 번역문제출일자 2014년12월08일
(65) 공개번호 10-2015-0023356
(43) 공개일자 2015년03월05일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2013/066266
(87) 국제공개번호 WO 2013/187449
 국제공개일자 2013년12월19일
(30) 우선권주장
 JP-P-2012-132854 2012년06월12일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
 JP2010083773 A*
 KR1020100022083 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
호야 가부시킴가이샤
 일본 도쿄도 신주꾸구 니시신주꾸 6초메 10-1
(72) 발명자
오카모토 야스히사
 일본국 도쿄도 신주꾸구 나카오찌아이 2초메 7-5
쿄사카 마사히사
 일본국 도쿄도 신주꾸구 나카오찌아이 2초메 7-5
호야 가부시킴가이샤 나이
(74) 대리인
이화익

전체 청구항 수 : 총 2 항

심사관 : 정태광

(54) 발명의 명칭 **우레탄계 광학부재 및 그 제조방법**

(57) 요약

탁함이나 흐림이 없어 투명성이 우수하고, 또한 고굴절률을 갖는 우레탄계 광학부재 및 그 제조방법을 제공한다. 광학부재를 형성하는 구조 중에, 식 (1) 또는 (2)로 표시되는 구조를 적어도 1종 갖는 것을 특징으로 하는 우레탄계 광학부재 및 그 제조방법이다.

명세서

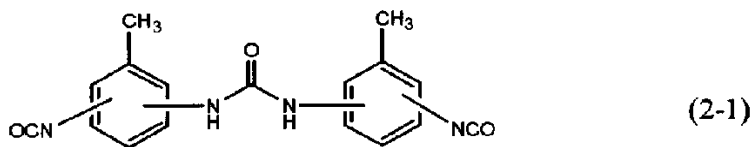
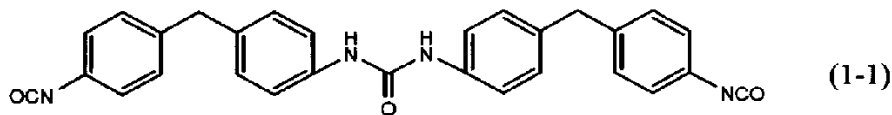
청구범위

청구항 1

(i) 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트 및 하기 식 (1-1)로 표시되는 화합물, 및, (ii) 토릴렌 디이소시아네이트 및 하기 식 (2-1)로 표시되는 화합물로부터 선택되는 적어도 1종과, 폴리티올 화합물을 포함하는 모노머 조성물을 중합하여 얻어지는 우레탄계 광학부재의 제조방법으로서,

상기 식 (1-1)로 표시되는 화합물 및 상기 식 (2-1)로 표시되는 화합물로부터 선택되는 적어도 1종과 폴리티올 화합물을 반응시키기 전에, 다른 폴리이소시아네이트 화합물과 혼합, 교반하면서 가열하여 행해지는 상기 식 (1-1)로 표시되는 화합물 및 상기 식 (2-1)로 표시되는 화합물로부터 선택되는 적어도 1종을 가열용해시키는 공정을 갖고,

상기 식 (1-1)로 표시되는 화합물 및 상기 식(2-1)로 표시되는 화합물로부터 선택되는 적어도 1종의 함유량이, 상기 모노머 조성물 중 0.005 질량 %이상인, 우레탄계 광학부재의 제조방법.



청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 (i)에 있어서 상기 식 (1-1)로 표시되는 화합물의 함유량이 0.001질량% 이상, 및, 상기 (ii)에 있어서 상기 식 (2-1)로 표시되는 화합물로부터 선택되는 적어도 1종의 함유량이 0.001질량% 이상인 우레탄계 광학부재의 제조방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은, 우레탄계 광학부재 및 그 제조방법에 관한 것이다. 상세하게는, 탁함이나 흐림이 없어 투명

성이 우수하고, 또한 고굴절률을 갖는 우레탄계 광학부재 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 우레탄계 광학부재의 원료로서, 폴리티올 화합물이나 폴리이소시아네이트 화합물이 널리 사용되고 있는데, 폴리이소시아네이트 화합물 중에서도 방향족 폴리이소시아네이트 화합물은, 저가이고 대량으로 제조되고 있고, 또한 굴절률의 향상에 기여할 수 있기 때문에, 특히 고굴절률이 요구되는 우레탄계 광학부재의 원료로서 바람직하다. 특히, 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트(MDI로 생략한다) 및 2,4-토릴렌 디이소시아네이트, 2,6-토릴렌 디이소시아네이트(TDI로 생략한다)는, 공업적으로도 입수하기 쉽고 또한 굴절률 향상이 용이하다는 관점에서, 고굴절률을 갖는 광학부재의 원료 모노머로서 유용하다.

[0003] 예를 들면, 특허문헌 1에서는, 고굴절률을 부여할 수 있는 광학용 수지에 사용하는 중합성 조성물로서, 특정 구조를 갖는 티올 화합물과 함께 방향족 폴리이소시아네이트 화합물을 원료로 하는 개시가 행해지고 있고, 실시예 및 비교예에 있어서 2,4-토릴렌 디이소시아네이트 및 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트가 이용되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 일본국 특개 2010-83773호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 그렇지만, MDI, TDI는 반응성에 풍부한 화합물로서, 예를 들면 이소시아네이트 기의 일부가 대기중의 수분과 반응해서 아민을 생성하고, 이 아민과 다른 분자의 이소시아네이트 기가 반응해서 요소 결합을 일으킴으로써, 분자끼리가 요소 결합으로 결합한 화합물이 형성된다. 그 때문에, 광학부재의 소망하는 굴절률이, 1.65 정도를 넘는 것과 같은 고굴절률로 됨에 따라 MDI, TDI의 사용량을 늘리는 경우, 얻어진 광학부재에, 상기 요소 결합으로 결합한 화합물이 석출한 것으로 생각되는 탁함이나 흐림이 발현하기 쉬워져, 투명성이 떨어진다고 한 문제가 생기고 있었다.

[0006] 상기한 것과 같이 MDI, TDI는 분자끼리가 요소 결합으로 결합한 화합물을 형성하는 것이 생각되기 때문에, 얻어지는 광학부재의 투명성의 관점에서는, TDI, MDI의 사용량을 적게 하는 것이 바람직하지만, 그 반면에, 고굴절률의 관점에서는, 특정량 이상의 MDI, TDI를 사용하는 것이 필요하여, MDI, TDI를 사용하는 것에 의해 고굴절률과 투명성의 양립을 도모하는 것은 곤란하였다. 특히, 높은 레벨의 투명성이 요구되는 플라스틱 렌즈에서는, 고굴절률, 또한 우수한 투명성을 갖는 것이 요망되고 있어, 상기 문제로부터 MDI, TDI의 사용에 제한이 있었다.

[0007] 본 발명은, 상기한 문제를 감안하여, 요소 결합을 통해 분자 사이에서 결합한 화합물이 혼재하는 MDI 또는 TDI를 원료로서 사용해도, 탁함이나 흐림이 없어 투명성이 우수하고, 또한 고굴절률을 갖는 우레탄계 광학부재 및 그 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명자들은, 예의 검토를 진행한 결과, MDI 또는 TDI와 혼재하는 요소 결합을 통해 분자 사이에서 결합한 화합물을, 원료인 폴리이소시아네이트 화합물 중에서 용해 상태로 한 후에 폴리티올

[0009] 화합물과 반응시켜, 광학부재를 형성하는 구조 중에 포함시킴으로써, 상기 목적이 달성되는 것을 발견하고, 본 발명을 완성하였다.

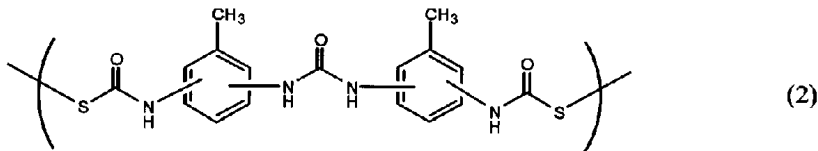
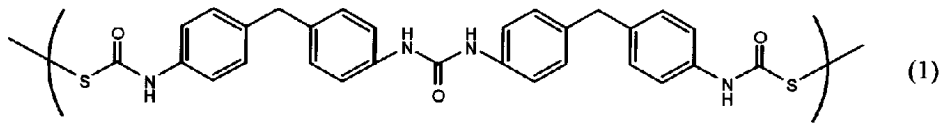
[0010] 즉, 본 발명은, 하기의 우레탄계 광학부재 및 그 제조방법을 제공한다.

[0011] 1. 광학부재를 형성하는 구조 중에, 하기의 식 (1) 또는 (2)로 표시되는 구조를 적어도 1종 갖는 것을 특징으로 하는 우레탄계 광학부재로서,

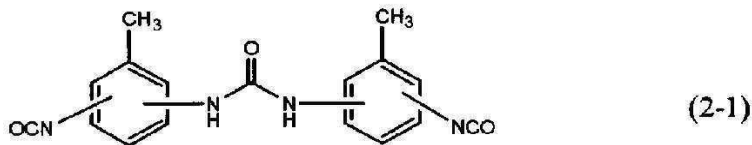
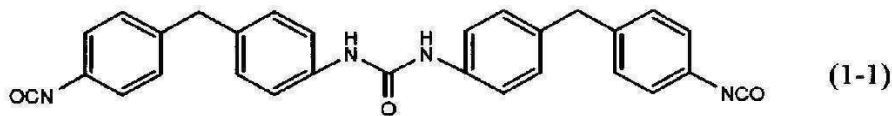
(i) 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트 및 하기 식 (1-1)로 표시되는 화합물, 및, (ii) 토릴렌 디이소시아네이트 및 하기 식 (2-1)로 표시되는 화합물로부터 선택되는 적어도 1종과, 폴리티올 화합물을 포함하는 모노머 조성물을 중합해서 얻어지는 우레탄계 광학부재이고,

하기 식 (1-1)로 표시되는 화합물 및 하기 식 (2-1)로 표시되는 화합물로부터 선택되는 적어도 1종과 폴리티올 화합물을 반응시키기 전에, 상기 식(1-1)로 표시되는 화합물 및 상기 식(2-1)로 표시되는 화합물로부터 선택되는 적어도 1종을 가열 용해하는 우레탄계 광학부재.

[0012] [화학식 1]

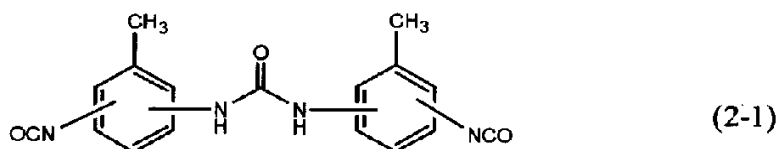
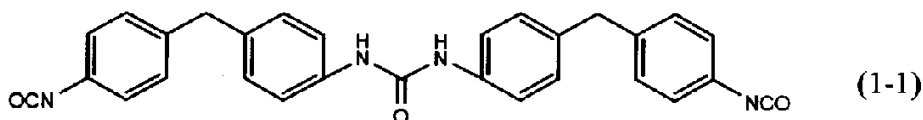


[0013]



[0014] 2. 하기 식 (1-1)로 표시되는 화합물 및 하기 식 (2-1)로 표시되는 화합물로부터 선택되는 적어도 1종의 함유량이, 상기 모노머 조성물 중 0.0005질량% 이상인 것을 특징으로 하는, 상기 1에 기재된 우레탄계 광학부재.

[0015] [화학식 2]



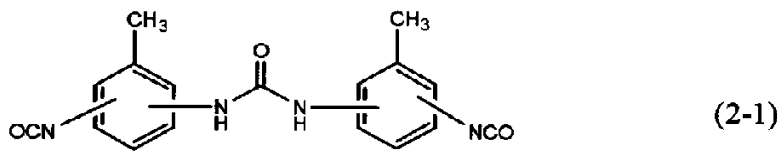
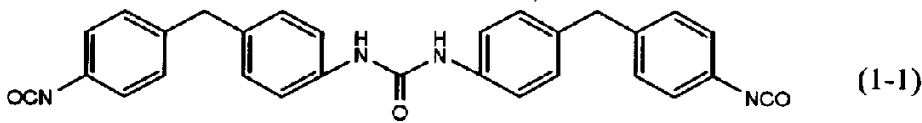
[0016]

[0017] 3. (i) 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트 및 하기 식 (1-1)로 표시되는 화합물, 및, (ii) 토릴렌 디이소시아네이트 및 하기 식 (2-1)로 표시되는 화합물로부터 선택되는 적어도 1종과, 폴리테올 화합물을 포함하는 모노머 조성물을 중합하여 얻어지는 우레탄계 광학부재의 제조방법으로서,

상기 식 (1-1)로 표시되는 화합물 및 상기 식 (2-1)로 표시되는 화합물로부터 선택되는 적어도 1종과 폴리테올 화합물을 반응시키기 전에, 다른 폴리이소시아네이트 화합물과 혼합, 교반하면서 가열하여 행해지는 상기 식 (1-1)로 표시되는 화합물 및 상기 식 (2-1)로 표시되는 화합물로부터 선택되는 적어도 1종을 가열용해시키는 공정을 갖고,

상기 식 (1-1)로 표시되는 화합물 및 상기 식(2-1)로 표시되는 화합물로부터 선택되는 적어도 1종의 함유량이, 상기 모노머 조성물 중 0.005 질량 %이상인, 우레탄계 광학부재의 제조방법.

[0018] [화학식 3]



[0019]

[0020] 4. 상기 (i)에 있어서 상기 식 (1-1)로 표시되는 화합물의 함유량이 0.001질량% 이상, 및, 상기 (ii)에 있어서 상기 식 (2-1)로 표시되는 화합물로부터 선택되는 적어도 1종의 함유량이 0.001질량% 이상인, 상기 3에 기재된 우레탄계 광학부재의 제조방법.

[0021] 5. 상기 식 (1-1)로 표시되는 화합물 및 상기 식 (2-1)로 표시되는 화합물로부터 선택되는 적어도 1종을 용해시키는 공정을 더 갖는 상기 3 또는 4에 기재된 우레탄계 광학부재의 제조방법.

[0022] 6. 상기 식 (1-1)로 표시되는 화합물 및 상기 식 (2-1)로 표시되는 화합물로부터 선택되는 적어도 1종을 용해 상태로 중합하는, 상기 2에 기재된 우레탄계 광학부재.

[0023] 7. 상기 식 (1-1)로 표시되는 화합물 및 상기 식 (2-1)로 표시되는 화합물로부터 선택되는 적어도 1종을 용해 상태로 하여, 상기 화합물과 폴리테올 화합물을 반응시키는, 상기 3에 기재된 우레탄계 광학부재의 제조방법.

[0024] 8. 용해시키는 공정이, 상기 반응전에 행해지는, 상기 5에 기재된 우레탄계 광학부재의 제조방법.

[0025] 9. 상기 1, 2, 및 6의 어느 한개에 기재된 우레탄계 광학부재로 이루어진, 플라스틱 렌즈.

[0026] 10. 플라스틱 렌즈의 제조를 위한, 상기 1, 2, 및 6의 어느 한 개에 기재된 우레탄계 광학부재의 사용.

발명의 효과

[0027] 본 발명의 우레탄계 광학부재는, MDI 또는 TDI 각각에 있어서 분자끼리가 요소 결합으로 결합한 화합물을, 광학부재를 형성하는 구조 중에 공유결합을 통해 포함하기 때문에, 탁함이나 흐림이 없어 투명성이 우수하고, 또한 고굴절률을 갖는 우레탄계 광학부재를 제공할 수 있고, 특히, 높은 레벨의 투명성이 요구되는 플라스틱 렌즈라도 만족할 수 있는 투명성 및 고굴절률로 할 수 있다.

[0028] 또한, 본 발명의 제조방법에 따르면, 분자끼리가 요소 결합으로 결합한 상기 화합물을, 원료 모노머로

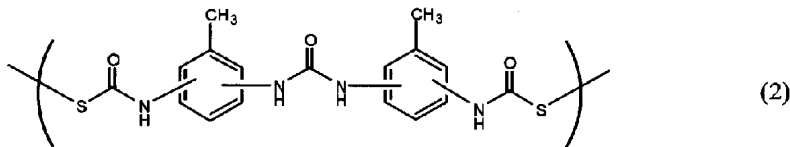
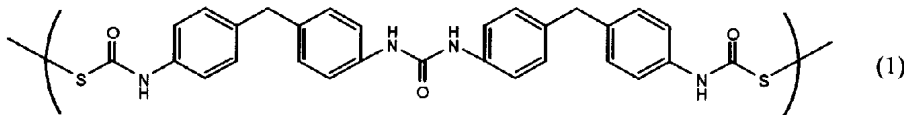
서 사용하는 폴리티올 화합물과 반응시키므로, 상기 화합물이 혼재한 MDI 및 TDI를 원료 모노머로서 사용해도, 고굴절률 및 우수한 투명성을 갖는 우레탄계 광학부재를 제조할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] [우레탄계 광학부재]

[0030] 본 발명의 우레탄계 광학부재는, 광학부재를 형성하는 구조 중에, 하기의 식 (1) 또는 (2)로 표시되는 구조를 적어도 1종 갖는 것을 특징으로 한다.

[0031] [화학식 4]



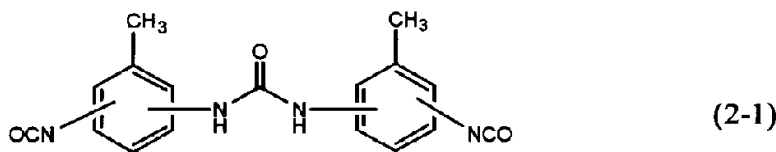
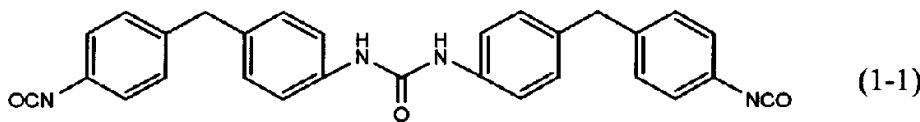
[0032]

[0033] 상기 식 (1) 또는 (2)로 표시되는 구조는, MDI 또는 TDI 각각의 2분자가 요소 결합으로 결합한 화합물인, 하기 식 (1-1)로 표시되는 화합물 또는 하기 식 (2-1)로 표시되는 화합물(이하, 이것들을 2분자 결합체로 부르는 일이 있다) 유래의 구조이다. 상기 식 (1) 또는 (2)로 표시되는 구조는, 제조방법의 설명에서 후술하는 것과 같이, 이들 2분자 결합체와 폴리티올 화합물의 반응에 의해 형성된다.

[0034] 이때, (i) 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트 및 하기 식 (1-1)로 표시되는 화합물은 혼재하고 있어, 본 명세서에 있어서 상기 (i)의 혼재중에 있어서의 하기 식 (1-1)로 표시되는 화합물을, MDI 중의 2분자 결합체로 표기하는 일이 있다. 마찬가지로 (ii) 토릴렌 디이소시아네이트 및 하기 식 (2-1)로 표시되는 화합물은 혼재하고 있어, 본 명세서에 있어서 상기 (ii)의 혼재중에 있어서의 하기 식 (2-1)로 표시되는 화합물을, TDI 중의 2분자 결합체로 표기하는 일이 있다.

[0035] 또한, 본 발명에 있어서 TDI 중의 하기 식 (2-1)로 표시되는 화합물은, TDI의 2,4-체 및 2,6-체로 형성되는 6종의 화합물로부터 선택되는 적어도 1종이다.

[0036] [화학식 5]



[0037]

- [0038] TDI 중 또는 MDI 중의 2분자 결합체가, 상기 식 (1) 또는 (2)로 표시되는 구조로 되어 광학부재를 형성하는 구조 중에 포함되는 것에 의해, 얻어지는 광학부재에 있어서 2분자 결합체의 석출을 방지하여, 투명성이 우수한 것으로 할 수 있다.
- [0039] [우레탄계 광학부재의 제조방법]
- [0040] 상기 식 (1) 또는 (2)로 표시되는 구조가 포함되는 본 발명의 우레탄계 광학부재의 제조방법은, 2분자 결합체와 폴리티올 화합물을 반응시키는 것을 특징으로 한다. 본 발명의 제조방법은, 2분자 결합체와 폴리티올 화합물을 반응시킴으로써, 2분자 결합체는 상기 구조로 되어 광학부재에 공유결합을 통해 포함되어, 투명성을 가질 수 있다.
- [0041] 또한 2분자 결합체는, 단리하지 않고 MDI 중 또는 TDI 중에 혼재한 채인 상태로 폴리티올 화합물과 반응시킬 수 있다.
- [0042] (MDI 중 또는 TDI 중에 포함되는 2분자 결합체 함유량)
- [0043] 상기한 것과 같이 2분자 결합체는, 이소시아네이트 기의 일부가 예를 들면 대기중의 수분과 반응해서 아민을 생성하고, 이 아민과 다른 분자의 이소시아네이트 기가 반응해서 요소 결합을 일으킴으로써 형성되기 때문에, MDI 및 TDI를 원료 모노머로서 사용하는 경우에, 그것의 보존 상태에 따라 일정량의 2분자 결합체가 혼재하고 있는 일이 있다. 그렇지만, 본 발명의 제조방법에 따르면, 2분자 결합체가 0.001질량% 이상, 더구나 0.005질량% 이상 혼재하는 MDI 또는 TDI라도 원료 모노머로서 사용할 수 있다.
- [0044] 한편 MDI 중 또는 TDI 중에 포함되는 2분자 결합체의 함유량이 지나치게 많은 경우, MDI 및 TDI 자체의 열화가 심한 것 등의 이유가 생각되어, 이와 같은 MDI 및 TDI를 원료로서 사용하는 것은 바람직하지 않다. 그 때문에, 본 발명에 있어서, 원료 모노머로서 사용하는 MDI 중 또는 TDI 중에 포함되는 2분자 결합체 함유량의 상한값은, 바람직하게는 0.05질량%이고, 보다 바람직하게는 0.01질량%이고, 더욱 바람직하게는 0.005질량%이다.
- [0045] (모노머 조성물에 포함되는 2분자 결합체 함유량)
- [0046] 본 발명의 광학부재는, 원료 모노머로서 MDI 또는 TDI와 폴리티올 화합물을 적어도 사용하여, 상기 2분자 결합체 함유량이 0.0005질량% 이상인 모노머 조성물을 중합해서 얻을 수 있다. 예를 들어 조성물 중의 2분자 결합체가 0.0005질량% 이상, 더구나 0.001질량% 이상이라도, 본 발명의 제조방법에 따르면 우수한 투명성을 갖는 광학부재로 하는 것이 가능하다.
- [0047] 이때, MDI와 TDI를 병용한 경우, 상기 함유량은 이들 2분자 결합체의 합계 함유량으로 한다.
- [0048] 상기 2분자 결합체 함유량의 상한값은, 모노머 조성물 전체량에 대하여, 바람직하게는 0.03질량%이고, 보다 바람직하게는 0.006질량%, 더욱 바람직하게는 0.003질량%이다. 상한값이 0.03질량%이면, MDI 및 TDI 자체의 열화 등의 요인에 의해 투명성이 저하할 우려가 없어, 고굴절률과 투명성을 양립할 수 있다.
- [0049] 이때, 모노머 조성물 전체량에 대한 2분자 결합체의 비율은, 사용하는 MDI 중 또는 TDI 중에 포함되는 2분자 결합체량과, 그 MDI 또는 TDI의 사용량에 의해 산출한 값이다. 또한, MDI 중 또는 TDI 중의 2분자 결합체 함유량은, 겔 침투 크로마토그래피에 의해 측정할 수 있다.
- [0050] (2분자 결합체와 폴리티올 화합물의 반응)
- [0051] 2분자 결합체와 폴리티올 화합물의 반응에 있어서, 2분자 결합체는 고체인 상태에서는 폴리티올 화합물과의 반응성이 떨어져, 가혹한 반응 조건이 필요하게 되기 때문에, 원료인 폴리이소시아네이트 화합물 중에 용해 상태로 한 후에, 폴리티올 화합물과 반응시키는 것이 바람직하다. 2분자 결합체를 용해 상태로 하여 폴리티올과 반응시키기 위해서는, 미리 2분자 결합체를 용해시키는 공정을 행하는 것이 바람직하다.
- [0052] 2분자 결합체를 용해시키는 공정으로서, 2분자 결합체를 용해 상태로 할 수 있으면 그 방법에는 제한

은 없지만, 복잡한 조작을 필요로 하지 않는 점에서, MDI 중 또는 TDI 중의 2분자 결합체를 다른 폴리이소시아네이트 화합물에 용해시키는 방법, 또는, 다른 폴리이소시아네이트 화합물과 혼합하지 않고, MDI 중 또는 TDI 중의 2분자 결합체를 가열용해시키는 방법을 들 수 있다.

[0053] 2분자 결합체를 다른 폴리이소시아네이트 화합물에 용해시키는 방법으로서, 2분자 결합체가 혼재하는 MDI 또는 TDI와 다른 폴리이소시아네이트 화합물을 혼합, 교반함으로써, 2분자 결합체를 용해하면 된다.

[0054] 2분자 결합체를 용해시키는 다른 폴리이소시아네이트 화합물로서는, 사용하는 원료 모노머이면 특별히 제한은 없지만, 2분자 결합체와의 상용성이 양호한 폴리이소시아네이트 화합물인 것이 바람직하다.

[0055] 2분자 결합체와의 상용성이 양호한 폴리이소시아네이트 화합물로서는, 예를 들면, 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, *o*-크실릴렌 디이소시아네이트, *m*-크실릴렌 디이소시아네이트, α , α , α' , α' -테트라메틸크실릴렌 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 비스(이소시아네이트메틸)시클로헥산, 비스(이소시아네이트메틸)디시클로헥탄 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 더욱 더 상용성이 양호한 점에서, 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, *o*-크실릴렌 디이소시아네이트, *m*-크실릴렌 디이소시아네이트가 바람직하다.

[0056] 또한, 더욱 확실하게 2분자 결합체를 용해시키기 위해, 다른 폴리이소시아네이트 화합물과 혼합, 교반하면서 온욕 등의 방법으로 가열해도 된다.

[0057] 가열하는 경우의 온도는, 상기 혼합물 중의 2분자 결합체의 함유량에 따라 달라서 일률적으로는 말할 수 없지만, 열열화할 우려가 없다는 점에서, 불활성 가스 분위기 하에서, 바람직하게는 50~120℃, 보다 바람직하게는 70~100℃이고, 가열시간으로서, 바람직하게는 5~30분, 보다 바람직하게는 5~10분이다.

[0058] 또한, 다른 폴리이소시아네이트 화합물과 혼합하지 않고, MDI 중 또는 TDI 중의 2분자 결합체를 가열용해시킬 수 있다. 그 방법으로서, 2분자 결합체가 혼재하는 MDI 또는 TDI를 온욕 등의 방법으로 충분히 가열하면 된다.

[0059] 가열하는 온도는, 2분자 결합체의 함유량에 따라 달라서 일률적으로는 말할 수 없지만, 열열화할 우려가 없다는 점에서, 불활성 가스 분위기 하에서, 바람직하게는 50~120℃, 보다 바람직하게는 70~100℃이고, 가열시간으로서, 바람직하게는 5~30분, 보다 바람직하게는 5~10분이다.

[0060] MDI 2분자 결합체 또는 TDI 2분자 결합체와 폴리티올 화합물과의 반응은, 모노머 조성물의 중합공정에 있어서 주로 반응이 진행된다.

[0061] 우레탄계 광학부재가 플라스틱 렌즈인 경우, 주형중합법인 것이 바람직하고, 예를 들면, 상기 2분자 결합체가 혼재하는 MDI 또는 TDI, 혹은 이들 양쪽, 및 폴리티올 화합물, 더구나 그 밖의 원료 모노머, 및 필요에 따라 첨가물을 혼합한 혼합물을, 글래스 또는 금속제의 몰드와 수지제의 가스켓을 조합한 몰드 형틀에 주입해서 중합을 행한다. 그 때의 중합온도 및 중합시간은 사용하는 원료의 종류에도 의존하지만, 40~90℃에서 중합을 개시하고, 그후, 5~10시간에 걸쳐 110~130℃까지 승온하고, 10~30시간 가열해서 경화 형성한다.

[0062] (원료 모노머)

[0063] 본 발명의 우레탄계 광학부재의 제조방법에 사용하는 원료로서는, MDI 및 TDI를 포함하는 폴리이소시아네이트 화합물과 폴리티올 화합물 이외에, 일반적으로 광학부재의 원료 모노머로서 사용되는 중합성 모노머를 사용해도 된다.

[0064] 폴리이소시아네이트 화합물로서는, 방향 고리를 포함하는 폴리이소시아네이트 화합물, 지방족 폴리이소시아네이트 화합물 및 지환식 폴리이소시아네이트 화합물 등을 들 수 있다.

[0065] MDI 및 TDI 이외의 방향 고리를 포함하는 폴리이소시아네이트 화합물로서는, 예를 들면, 1,3-페닐렌 디이소시아네이트, 1,4-페닐렌 디이소시아네이트, *o*-크실릴렌 디이소시아네이트, *m*-크실릴렌 디이소시아네이트, *p*-크실릴렌 디이소시아네이트, 에틸페닐렌 디이소시아네이트, 이소프로필페닐렌 디이소시아네이트, 디에틸페닐렌 디이소시아네이트, 디이소프로필페닐렌 디이소시아네이트, 트리메틸벤젠 트리이소시아네이트, 벤젠 트리이소시아네이트, 메틸렌 트리이소시아네이트 등을 사용할 수 있다. 이들 방향 고리를 포함하는 폴리이소시아네이트 화합물은, 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 사용해도 된다.

[0066] 지방족 폴리이소시아네이트 화합물로서는, 예를 들면, 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 리신 에스테

르 트리이소시아네이트, 1,3,6-헥사메틸렌 트리이소시아네이트 등을 사용할 수 있고, 지환식 폴리이소시아네이트 화합물로서는, 예를 들면 이소포론 디이소시아네이트, 비스(이소시아네이트메틸)시클로헥산, 디시클로헥실메탄4,4'-디이소시아네이트, 1,3-시클로헥산 디이소시아네이트, 1,4-시클로헥산 디이소시아네이트, 1,2-비스(이소시아네이트메틸)시클로헥산, 1,3-비스(이소시아네이트메틸)시클로헥산, 1,4-비스(이소시아네이트메틸)시클로헥산, 1,3,5-트리스(이소시아네이트메틸)시클로헥산, 비스클로헥탄 트리이소시아네이트, 비스(이소시아네이트메틸)디시클로헥탄 등을 사용할 수 있다. 이들 지방족 및 지환식 폴리이소시아네이트 화합물은, 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 사용해도 된다.

[0067] 폴리티올 화합물로서는, 예를 들면, 에틸렌 글리콜 비스(2-머캅토아세테이트), 펜타에리스리톨테트라키스(2-머캅토아세테이트), 디펜타에리스리톨헥사키스(2-머캅토아세테이트), 펜타에리스리톨테트라키스(3-머캅토프로피오네이트), 트리메틸올에탄트리스(2-머캅토아세테이트), 트리메틸올에탄트리스(3-머캅토프로피오네이트), 트리메틸올프로판트리스(2-머캅토아세테이트), 트리메틸올프로판트리스(3-머캅토프로피오네이트), 디클로로네오펜틸 글리콜 비스(3-머캅토프로피오네이트),

[0068] 디브로모네오펜틸 글리콜 비스(3-머캅토프로피오네이트), 2,5-비스머캅토메틸-1,4-

[0069] 디티안, 4,5-비스머캅토메틸-1,3-디티안, 비스[(2-머캅토에틸)티오]-3-머캅토프로판, 비스(머캅토메틸)-3,6,9-트리티아운데칸-1,11-디티올, 1,2-비스(머캅토메틸티오)벤젠, 1,3-비스(머캅토메틸티오)벤젠, 1,4-비스(머캅토메틸티오)벤젠, 1,2-비스(머캅토에틸티오)벤젠, 1,3-비스(머캅토에틸티오)벤젠, 1,4-비스(머캅토에틸티오)벤젠, 1,2,3-트리스(머캅토메틸티오)벤젠, 1,2,4-트리스(머캅토메틸티오)벤젠, 1,3,5-트리스(머캅토메틸티오)벤젠, 1,2,3-트리스(머캅토에틸티오)벤젠, 1,2,4-트리스(머캅토에틸티오)벤젠, 1,3,5-트리스(머캅토에틸티오)벤젠, 1,2,3,4-테트라키스(머캅토메틸티오)벤젠, 1,2,3,5-테트라키스(머캅토메틸티오)벤젠, 1,2,4,5-테트라키스(머캅토메틸티오)벤젠, 1,2,3,4-테트라키스(머캅토에틸티오)벤젠, 1,2,3,5-테트라키스(머캅토에틸티오)벤젠, 1,2,4,5-테트라키스(머캅토에틸티오)벤젠, 비스(머캅토메틸)설파이드, 비스(머캅토에틸)설파이드, 비스(머캅토프로필)설파이드, 비스(머캅토메틸티오)메탄, 비스(2-머캅토에틸티오)메탄, 비스(3-머캅토프로필티오)메탄, 1,2-비스(머캅토메틸티오)에탄, 1,2-비스(2-머캅토에틸티오)에탄, 1,2-비스(3-머캅토프로필티오)에탄, 1,3-비스(머캅토메틸티오)프로판, 1,3-비스(2-머캅토에틸티오)프로판, 1,3-비스(3-머캅토프로필티오)프로판, 1,2-비스(2-머캅토에틸티오)-3-머캅토프로판, 3,4-티오헨디티올, 테트라히드로티오펜-2,5-비스머캅토메틸, 2,5-디머캅토-1,3,4-티아디아졸, 2,5-비스머캅토메틸-1,4-디티안 등을 들 수 있다. 이들 폴리티올 화합물은, 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 사용해도 된다.

[0070] (배합 비율)

[0071] 상기 MDI 및 TDI를 포함하는 폴리이소시아네이트 화합물 및 폴리티올 화합물의 배합 비율은, NCO기/SH기의 몰비가 통상 0.5~2.0이 되는 비율이면 되고, 바람직하게는 0.95~1.05이다. NCO기/SH기의 몰비가 0.95 이상이면 미반응의 NCO기가 거의 남지 않고, 1.05 이하이면 미반응의 SH기가 거의 남지 않고 반응한다. 이 범위이면 미반응 기가 적은 이상적인 폴리머를 얻을 수 있다.

[0072] 또한, 상기 원료 모노머 이외에, 필요에 따라 광학부재에 사용되는, 중합촉매, 이형제, 항산화제, 자외선 안정화제, 착색 방지제 등의 각종 첨가제를 사용해도 된다.

[0073] 전술한 것과 같이 제조할 수 있는 본 발명의 우레탄계 광학부재로서는, 예를 들면, 안경이나 카메라 등의 플라스틱 렌즈, 프리즘, 광화이버, 광디스크 및 자기디스크 등에 사용되는 기록매체용 기관, 워드 프로세서 등의 디스플레이에 부설되는 광학필터를 들 수 있다.

[0074] 특히 바람직한 광학부재로서는, 탁함이나 흐림이 없어 투명성이 우수한 것으로부터, 플라스틱 렌즈, 특히 고굴절률이 요구되고 있는 안경용 플라스틱 렌즈이다.

[0075] 실시예

[0076] 실시예에 의해 본 발명을 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 제한되는 것은 아니다.

[0077] 실시예 및 비교예에 있어서, 하기의 방법에 의해 물성평가를 행하였다.

- [0078] (1) 외관
- [0079] 원료를 혼합한 혼합물의 중합 직전 외관을 육안에 의해 관찰하고, 또한 중합후의 얻어진 렌즈를 암실내, 형광등 아래에서 육안에 의해 관찰하여, 중합전 외관 및 중합후 외관의 색 및 투명성을 평가하였다.
- [0080] <평가기준>
- [0081] ◎: 중합 직전, 직후 모두 백탁은 확인할 수 없고 무색 투명이다
- [0082] ○: 중합 직전, 직후 모두 백탁은 거의 확인할 수 없고 대략 무색 투명이다
- [0083] ×: 중합 직전, 직후 모두 백탁이 있어서 불투명하다
- [0084] (2) 투과율
- [0085] 분광광도계 「U3410」(히타치제작소사제)을 사용하여, 파장 380-780nm에 있어서의 가시광선 시감 투과율을 측정하였다. 이때, 제작한 렌즈의 두께는 2.00mm이다.
- [0086] (3) 굴절률
- [0087] 얻어진 렌즈의 굴절률을, 시마즈디바이스사 제조제의 정밀굴절계(KPR-2000)를 사용하여, 25℃, e선으로 측정하였다.
- [0088] [실시에 1]
- [0089] 겔 침투 크로마토그래피(GPC-104: 쇼와전공사제)로 올리고머 성분을 정량한 결과, MDI의 2분자 결합체 함유량이 0.001질량%인 MDI를 100ml 가지플라스크에 13.47g 투입하고, 50℃ 질소 퍼지하에서 5분 교반하여, 이것들을 완전히 용해하였다.
- [0090] 다음에, 이형제로서 부톡시에틸 애시드 포스페이트 0.015g, 중합촉매로서 디메틸주석 디클로라이드 0.012g을 첨가하고, 2,5-비스머캅토메틸-1,4-디티안[DMMD] 7.44g, 펜타에리스리톨테트라키스(2-머캅토 아세테이트)[PETMA] 4.07g을 배합하여, 0.13kPa(1.0torr)에서 2분 감압 교반을 행하여 혼합물로 하였다. 이것을 24시간에 걸쳐 초기 온도 50℃로부터 최종 온도 120℃의 온도 프로그램으로 중합하여 렌즈를 얻었다. 본 실시예에 있어서의 상기 물성평가의 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0091] [실시에 2]
- [0092] 겔 침투 크로마토그래피(GPC-104: 쇼와전공사제)로 올리고머 성분을 정량한 결과, MDI의 2분자 결합체 함유량이 0.005질량%인 MDI를 100ml 가지플라스크에 13.48g 투입하고, 70℃ 질소 퍼지하에서 5분 교반하여, 이것들을 완전히 용해하였다.
- [0093] 다음에, 이형제로서 부톡시에틸 애시드 포스페이트 0.015g, 중합촉매로서 디메틸주석 디클로라이드 0.012g을 첨가하고, 2,5-비스머캅토메틸-1,4-디티안[DMMD] 7.44g, 펜타에리스리톨테트라키스(2-머캅토 아세테이트)[PETMA] 4.07g을 배합하여, 0.13kPa(1.0torr)에서 2분 감압 교반을 행하여 혼합물로 하였다. 이것을 24시간에 걸쳐 초기 온도 70℃로부터 최종 온도 120℃의 온도 프로그램으로 중합하여 렌즈를 얻었다.
- [0094] 본 실시예에 있어서의 상기 물성평가의 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0095] [실시에 3]
- [0096] 겔 침투 크로마토그래피(GPC-104: 쇼와전공사제)로 올리고머 성분을 정량한 결과, MDI의 2분자 결합체 함유량이 0.01질량%인 MDI를 100ml 가지플라스크에 13.48g 투입하고, 80℃ 질소 퍼지하에서 5분 교반하여, 이것들을 완전히 용해하였다.
- [0097] 다음에, 이형제로서 부톡시에틸 애시드 포스페이트 0.015g, 중합촉매로서 디메틸주석 디클로라이드

0.012g을 첨가하고, 2,5-비스머캅토메틸-1,4-디티안[DMMD] 7.44g, 펜타에리스리톨테트라키스(2-머캅토 아세테이트)[PETMA] 4.07g을 배합하여, 0.13kPa(1.0torr)에서 2분 감압 교반을 행하여 혼합물로 하였다. 이것을 24시간에 걸쳐 초기 온도 80℃로부터 최종 온도 120℃의 온도 프로그램으로 중합하여 렌즈를 얻었다. 본 실시예에 있어서의 상기 물성평가의 결과를 표 1에 나타낸다.

[0098] [실시예 4]

[0099] 겔 침투 크로마토그래피(GPC-104: 쇼와전공사제)로 올리고머 성분을 정량한 결과, MDI의 2분자 결합체 함유량이 0.03질량%인 MDI를 100ml 가지플라스크에 13.48g 투입하고, 80℃ 질소 퍼지하에서 5분 교반하여, 이것들을 완전히 용해하였다.

[0100] 다음에, 이형제로서 부톡시에틸 에시드 포스페이트 0.015g, 중합촉매로서 디메틸주석 디클로라이드 0.012g을 첨가하고, 2,5-비스머캅토메틸-1,4-디티안[DMMD] 7.44g, 펜타에리스리톨테트라키스(2-머캅토 아세테이트)[PETMA] 4.07g을 배합하여, 0.13kPa(1.0torr)에서 2분 감압 교반을 행하여 혼합물로 하였다. 이것을 24시간에 걸쳐 초기 온도 80℃로부터 최종 온도 120℃의 온도 프로그램으로 중합하여 렌즈를 얻었다. 본 실시예에 있어서의 상기 물성평가의 결과를 표 1에 나타낸다.

[0101] [비교예 1]

[0102] 겔 침투 크로마토그래피(GPC-104: 쇼와전공사제)로 올리고머 성분을 정량한 결과, MDI의 2분자 결합체 함유량이 0.2질량%인 MDI를 100ml 가지플라스크에 13.50g 투입하였다.

[0103] 상기 MDI에 대해서 2분자 결합체를 용해시키는 공정을 행하지 않고, MDI는 분체인 상태에서, 이형제로서 부톡시에틸 에시드 포스페이트 0.015g, 중합촉매로서 디메틸주석 디클로라이드 0.012g을 첨가하여, 80℃ 질소 퍼지하 5분 교반하고, 2,5-비스머캅토메틸-1,4-디티안[DMMD] 7.44g, 펜타에리스리톨테트라키스(2-머캅토 아세테이트)[PETMA] 4.07을 배합하여, 0.13kPa(1.0torr)에서 2분 감압 교반을 행하여 혼합물로 하였다.

[0104] 이 혼합물은 백탁이 있으며, 24시간에 걸쳐 초기 온도 80℃로부터 최종 온도 120℃의 온도 프로그램으로 중합하여 렌즈를 얻었다. 본 비교예에 있어서의 상기 물성평가의 결과를 표 1에 나타낸다. 이때, 백탁 때문에, 투과율의 측정은 하지 않고, 또한 굴절률은 측정 불가능이었다.

[0105] [실시예 5]

[0106] 겔 침투 크로마토그래피(GPC-104: 쇼와전공사제)로 올리고머 성분을 정량한 결과, MDI의 2분자 결합체 함유량이 0.05질량%인 MDI를 100ml 가지플라스크에 13.48g 투입하고, 80℃ 질소 퍼지하에서 5분 교반하여, 이것들을 완전히 용해하였다.

[0107] 다음에, 이형제로서 부톡시에틸 에시드 포스페이트 0.015g, 중합촉매로서 디메틸주석 디클로라이드 0.012g을 첨가하고, 2,5-비스머캅토메틸-1,4-디티안[DMMD] 7.44g, 펜타에리스리톨테트라키스(2-머캅토 아세테이트)[PETMA] 4.07g을 배합하여, 0.13kPa(1.0torr)에서 2분 감압 교반을 행하여 혼합물로 하였다. 이것을 24시간에 걸쳐 초기 온도 80℃로부터 최종 온도 120℃의 온도 프로그램으로 중합하여 렌즈를 얻었다. 본 실시예에 있어서의 상기 물성평가의 결과를 표 1에 나타낸다.

[0108] [비교예 2]

[0109] 겔 침투 크로마토그래피(GPC-104: 쇼와전공사제)로 올리고머 성분을 정량한 결과, MDI의 2분자 결합체 함유량이 0.05질량%인 MDI를 100ml 가지플라스크에 13.48g 투입하였다.

[0110] 상기 MDI에 대해서 2분자 결합체를 용해시키는 공정을 행하지 않고, MDI는 분체인 상태에서, 이형제로서 부톡시에틸 에시드 포스페이트 0.015g, 중합촉매로서 디메틸주석 디클로라이드 0.012g을 첨가하여, 30℃ 질소 퍼지하 5분간 혼합하였다.

[0111] 이어서, 2,5-비스머캅토메틸-1,4-디티안[DMMD] 7.44g, 펜타에리스리톨테트라키스(2-머캅토 아세테이트)[PETMA]

4.07g을 배합하였다.

[0112] 이 혼합물은 MDI의 분체가 녹지 않고 고체로서 존재하고, 액체도 백탁이 있었다. 이것을 24시간에 걸쳐 초기 온도 80℃로부터 최종 온도 120℃의 온도 프로그램으로 중합하여 렌즈를 얻었다. 본 비교예에 있어서의 상기 물성평가의 결과를 표 1에 나타낸다. 이때, 백탁 때문에, 투과율의 측정은 하지 않고, 또한 굴절률은 측정 불가능이었다.

[0113] [실시예 6]

[0114] 겔 침투 크로마토그래피(GPC-104: 쇼와전공사제)로 올리고머 성분을 정량한 결과, MDI의 2분자 결합체 함유량이 0.05질량%인 MDI를 100ml 가지플라스크에 6.73g 투입하고, 이어서 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트 [HDI] 4.56g을 투입하고, 80℃ 질소 퍼지하에서 5분 교반하여, 이것들을 완전히 용해하였다.

[0115] 다음에, 이형제로서 부톡시에틸 에시드 포스페이트 0.015g, 중합촉매로서 디메틸주석 디클로라이드 0.012g을 첨가하고, 2,5-비스머캅토메틸-1,4-디티안[DMMD] 7.44g, 펜타에리스리톨테트라키스(2-머캅토 아세테이트)[PETMA] 4.07g을 배합하여, 0.13kPa(1.0torr)에서 2분 감압 교반을 행하여 혼합물로 하였다. 이것을 24시간에 걸쳐 초기 온도 80℃로부터 최종 온도 120℃의 온도 프로그램으로 중합하여 렌즈를 얻었다. 본 실시예에 있어서의 상기 물성평가의 결과를 표 1에 나타낸다.

[0116] [비교예 3]

[0117] 겔 침투 크로마토그래피(GPC-104: 쇼와전공사제)로 올리고머 성분을 정량한 결과, MDI의 2분자 결합체가 0.05질량%인 MDI를 100ml 가지플라스크에 6.73g 투입하고, 이어서 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트[HDI] 4.56g을 투입하였다. 이때에 용해시키지 않은 채 즉시 이형제로서 부톡시에틸 에시드 포스페이트 0.015g, 중합촉매로서 디메틸주석 디클로라이드 0.012g을 첨가하여, 30℃ 질소 퍼지하 3분 교반하고, 이어서 2,5-비스머캅토메틸-1,4-디티안[DMMD] 7.44g, 펜타에리스리톨테트라키스(2-머캅토 아세테이트)[PETMA] 4.07g을 배합하였다.

[0118] 이 혼합물은 비교예 2와 마찬가지로 MDI가 고체로서 존재하고, 액체도 백탁이 있는 상태이었다. 이 혼합물을 24시간에 걸쳐 초기 온도 80℃로부터 최종 온도 120℃의 온도 프로그램으로 중합하여 수지를 얻었다. 본 비교예에 있어서의 상기 물성평가의 결과를 표 1에 나타낸다. 이때, 백탁 때문에, 투과율의 측정은 하지 않고, 또한 굴절률은 측정 불가능이었다.

[0119] [표 1]

머너머 조경(%)	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	비교예 1	실시예 5	비교예 2	실시예 6	비교예 3
	MDI	13.47	13.48	13.48	13.48	13.50	13.48	13.48	6.73
HDI	-	-	-	-	-	-	-	4.56	4.56
DMMD	7.44	7.44	7.44	7.44	7.44	7.44	7.44	7.44	7.44
PETMA	4.07	4.07	4.07	4.07	4.07	4.07	4.07	4.07	4.07
모노머 중의 2분자 결합체 함유량(질량%)	0.001	0.005	0.01	0.03	0.2	0.05	0.05	0.05	0.05
모노머 조성물 중의 2분자 결합체 함유량(질량%)	0.00054	0.0027	0.0054	0.0162	0.108	0.0270	0.0270	0.030	0.030
2분자 결합체 온도(°C)	50	70	80	80	-	80	-	80	-
용해조건	5	5	5	5	-	5	-	5	-
중합온도변화(°C)	50→120	70→120	80→120	80→120	80→120	80→120	80→120	80→120	80→120
평가	◎	◎	◎	○	×	○	×	○	×
외관	88	88	87	87	-	87	-	88	-
투과율	1.668	1.669	1.669	1.669	-	1.669	-	1.641	-
굴절률									

[0120]

[0121]

표 1로부터, 실시예 1~6에서는 무색 투명의 렌즈가 얻어지기 때문에, 2분자 결합체가 폴리티올 화합물과 반응하여, 특정한 구조를 형성해서 렌즈를 형성하는 구조 중에 받아들여진 것을 알 수 있다. 한편, 비교예 1~3에서는, 얻어진 렌즈가 불투명으로 되었기 때문에, 2분자 결합체가 폴리티올 화합물과 반응하지 않고, 불순물로서 석출한 것을 알 수 있다.

[0122]

더구나, 실시예 5와 비교예 2, 또한 실시예 6과 비교예 3으로부터, 2분자 결합체 함유량이 동일해도, 2분자 결합체를 용해하여 폴리소시아네이트 화합물과 반응시킴으로써, 투명성이 우수하고 또한 고굴절률을 갖는 렌즈가 얻어지는 것을 알 수 있다.

산업상 이용가능성

[0123]

본 발명의 우레탄계 광학부재 및 그 제조방법은, 탁함이나 흐림이 없어 투명성이 우수하고, 또한 고굴절률을 갖고 있기 때문에, 플라스틱 렌즈의 분야, 특히 안경용 플라스틱 렌즈에 유용하다.