

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2011-0003405 (43) 공개일자 2011년01월11일
(51) Int. Cl. <i>C07C 319/12</i> (2006.01) <i>C07C 323/52</i> (2006.01) <i>C08K 5/37</i> (2006.01) <i>G02B 1/04</i> (2006.01) (21) 출원번호 10-2010-7028491(분할) (22) 출원일자(국제출원일자) 2007년04월12일 심사청구일자 없음 (62) 원출원 특허 10-2008-7020964 원출원일자(국제출원일자) 2007년04월12일 심사청구일자 2008년08월27일 (85) 번역문제출일자 2010년12월17일 (86) 국제출원번호 PCT/JP2007/000400 (87) 국제공개번호 WO 2007/122810 국제공개일자 2007년11월01일 (30) 우선권주장 JP-P-2006-117641 2006년04월21일 일본(JP)		(71) 출원인 미쓰이 가가쿠 가부시키키가이샤 일본국 도쿄도 미나토구 히가시심바시 1-5-2 (72) 발명자 사카타 미치하루 일본국 후쿠오카현 오무타시 아사무타쵸 30 미쓰 이가가쿠 가부시키키가이샤 나이 쿠마 시게토시 일본국 후쿠오카현 오무타시 아사무타쵸 30 미쓰 이가가쿠 가부시키키가이샤 나이 코바야시 세이이치 일본국 후쿠오카현 오무타시 아사무타쵸 30 미쓰 이가가쿠 가부시키키가이샤 나이 (74) 대리인 특허법인 원전

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 펜타에리스리톨메르캅토카르본산에스테르의 제조방법 및 이를 포함하는 중합성 조성물

(57) 요약

고속액체크로마토그래피 측정에 있어서 메르캅토카르본산과 그 분자간 축합 티오에스테르 화합물과의 면적 합계를 100%로 한 경우, 2분자간 축합 티오에스테르 화합물 함유량이 5% 이하(면적 백분율)인 메르캅토카르본산과, 펜타에리스리톨을 반응 시키는, 펜타에리스리톨메르캅토카르본산에스테르의 제조방법을 제공한다.

특허청구의 범위

청구항 1

고속액체크로마토그래피 측정에 있어서 메르캅토카르본산과 그 분자간 축합 티오에스테르 화합물과의 면적 합계를 100%로 한 경우, 2분자간 축합 티오에스테르 화합물 함유량이 5% 이하(면적 백분율)인 메르캅토카르본산과, 펜타에리스리톨을 반응시키는, 펜타에리스리톨메르캅토카르본산에스테르의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 펜타에리스리톨에 있어서, 비스펜타에리스리톨의 함유량이, 펜타에리스리톨 전체 중량에 대하여, 7중량% 이하인, 펜타에리스리톨메르캅토카르본산에스테르의 제조방법.

청구항 3

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 메르캅토카르본산이 3-메르캅토프로피온산인, 펜타에리스리톨메르캅토카르본산에스테르의 제조방법.

청구항 4

제 1항 내지 제 3항 중 어느 한 항의 제조방법에 의하여 얻어지는 펜타에리스리톨메르캅토카르본산에스테르와, 폴리이소(티오)시아네이트 화합물을 포함하는 중합성 조성물.

청구항 5

제 4항의 중합성 조성물을 경화시켜 얻어지는 수지.

청구항 6

제 5항의 수지를 포함하는 광학재료.

청구항 7

제 5항의 수지를 포함하는 렌즈.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은, 펜타에리스리톨메르캅토카르본산에스테르의 제조방법, 및 펜타에리스리톨메르캅토카르본산에스테르와 폴리이소(티오)시아네이트 화합물로 이루어지는 중합성 조성물에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 플라스틱 렌즈는 무기 렌즈에 비하여 경량이고 잘 깨어지지 않으며, 염색이 가능하기 때문에, 최근, 안경 렌즈, 카메라 렌즈 등의 광학재료로서 급속하게 보급되고 있다.

[0003] 플라스틱 렌즈용 수지에는, 한층 더 고성능화가 요구되어 오고 있고, 고굴절률화, 고압배수화, 저비중화, 고내열성화 등이 요구되어 왔다. 지금까지도 여러 가지 렌즈용 수지 소재가 개발되어 사용되고 있다.

[0004] 그 중에서도, 폴리우레탄계 수지에 관한 제안이 활발히 행하여져 오고 있어, 본 발명자들도, 이 폴리우레탄계 수지를 이용한 플라스틱 렌즈에 관한 제안을 여러 가지 행하고 있다.(특허문헌 1, 특허문헌 2, 및 특허문헌 3 참조).

[0005] 폴리우레탄계 수지 중에서도, 가장 대표적인 수지로서 펜타에리스리톨메르캅토카르본산에스테르와 폴리이소(티오)시아네이트 화합물을 중합하여 얻어지는 폴리우레탄계 수지는, 무색투명하고 고굴절률 저분산이며, 내충격성, 염색성, 가공성 등이 뛰어나, 플라스틱 렌즈에 가장 적합한 수지 중 하나이다.

[0006] 펜타에리스리톨메르캅토카르본산에스테르는, 이른바 직접에스테르화법에 의하여 제조되고 있다. 예를 들면, 통상의 다가알코올과 메르캅토카르본산을 에스테르화 촉매의 존재 하에, 부생하는 물을 계외로 증류제거(留去)하

여 제조된다(특허 문헌 4참조).

- [0007] 이 펜타에리스리톨메르캅토카르본산에스테르의 원료의 하나인 펜타에리스리톨은, 통상, 아세트알데히드와 포름알데히드를 축합하여 제조된다. 당해 제조법으로 얻어진 펜타에리스리톨의 순도는 약 90중량%로, 여러 종류의 불순물을 포함하고 있다. 그 불순물의 하나로 펜타에리스리톨의 포름알데히드 2분자 축합체인 비스펜타에리스리톨을 들 수 있다. 이 비스펜타에리스리톨이 펜타에리스리톨 중에 특정량을 초과하여 포함되면, 폴리이소(티오)시아네이트 화합물과의 중합 종료 후, 몰드로부터의 이형이 곤란하게 되는 경우가 있고, 또는 얻어진 렌즈의 내부에 기포를 생기게 하는 등의 문제를 일으킬 가능성이 있다는 것이 알려져 있다(특허 문헌 5 및 6 참조).
- [0008] 이와 같이 펜타에리스리톨메르캅토카르본산에스테르의 원료의 하나인 펜타에리스리톨에 대하여는, 그 품질이나 불순물과 얻어지는 렌즈의 품질과의 상관관계가 몇몇의 문헌에 있어서 나타나고 있다. 그러나, 다른 한쪽의 원료인 메르캅토카르본산은, 그 품질과 얻어지는 렌즈의 품질과의 상관관계가 거의 알려져 있지 않다.
- [0009] 예를 들면, 메르캅토카르본산의 하나로 3-메르캅토프로피온산을 들 수 있다. 3-메르캅토프로피온산은 보존안정성이 매우 나쁘기 때문에, 공기 중의 산소와의 접촉이나 보존 온도에 의하여 용이하게 순도가 저하하여 불순물 함량이 증가한다는 것이 알려져 있다. 또한, 3-메르캅토프로피온산의 융점은 16.8℃로 낮고, 특히 동계(冬季) 등 보존온도가 저온이 되는 경우에는 고화(固化)하는 경우가 있다. 핸들링(취급)의 관점에서 고체보다 액체가 취급하기 쉽기 때문에, 3-메르캅토프로피온산은, 고체화되지 않도록 가온하여 보존하거나, 고체화한 경우는 사전에 가열 용해시켜 취급하는 일이 많다. 그러나, 용해나 가온 보관을 위하여 과도하게 가열하면 순도 저하의 원인이 된다. 이러한 3-메르캅토프로피온산을 사용하여 펜타에리스리톨3-메르캅토프로피온산에스테르를 제조한 경우, 장기간 운전하면 제조조건은 같아도, 얻어지는 펜타에리스리톨3-메르캅토프로피온산에스테르의 품질이 일정하지 않고 색상이 악화하는 일이 있었다. 당해 펜타에리스리톨3-메르캅토프로피온산에스테르와 폴리이소(티오)시아네이트 화합물을 혼합하여 얻어지는 중합 전의 중합성 조성물은 점도가 높아서, a) 렌즈화 공정에 있어서 탈포공정에서 거품이 잘 빠지지 않고, b) 이물제거를 위한 여과공정에서 시간이 걸리거나 또는 여과할 수 없게 되며, c) 몰드형에 주입시 주입할 수 없게 되는, 등 핸들링이 곤란하였다. 또한, 당해 중합성 조성물로부터, 얻어진 렌즈는, 색상 악화나 백탁 등의 문제가 생기는 일이 있었다.
- [0010] 따라서, 펜타에리스리톨메르캅토카르본산에스테르의 색상 악화, 폴리이소(티오)시아네이트 화합물과의 중합 전의 중합성 조성물의 점도 상승, 및 렌즈의 색상악화나 백탁을 억제하는 것이 요망되고 있었다.
- [0011] 특허 문헌 1: 일본특허공개공보 소60-199016호
- [0012] 특허 문헌 2: 일본특허공개공보 소60-217229호
- [0013] 특허 문헌 3: 일본특허공개공보 소63-46213호
- [0014] 특허 문헌 4: 일본특허공고공보 소39-9071호
- [0015] 특허 문헌 5: 일본특허공개공보 소56-20530호
- [0016] 특허 문헌 6: 일본특허공개공보 평10-120646호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0017] 본 발명의 과제는, 펜타에리스리톨과 메르캅토카르본산을 반응시켰을 때에, 무색 투명한 펜타에리스리톨메르캅토카르본산에스테르를 얻는 것에 있다. 또한, 펜타에리스리톨메르캅토카르본산에스테르와 폴리이소(티오)시아네이트를 포함하는 저점도의 중합성 조성물을 제공하고, 당해 중합성 조성물을 중합하는 것에 의하여, 무색 투명하고 백탁이 없는 폴리우레탄계 수지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0018] 본 발명자들은, 상술한 과제를 해결하기 위하여 검토를 거듭한 결과, 폴리우레탄계 수지가 백탁하는 원인이 모노머인 펜타에리스리톨메르캅토카르본산에스테르에 있다는 것을 알았다. 예의 검토를 더 계속한 결과, 놀랍게도, 메르캅토카르본산의 2분자간 축합 티오에스테르 화합물의 함유량이 특정량 이하인 메르캅토카르본산을 원료로 하여 펜타에리스리톨메르캅토카르본산에스테르를 제조하면, 상기 문제는 해결되어, 무색 투명하고 백탁이 억제된 폴리우레탄계 수지가 얻어지는 것을 밝혀내어, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

- [0019] 즉, 본 발명은,
- [0020] 1) 고속액체크로마토그래피 측정에 있어서 메르캅토카르본산과 그 분자간 축합 티오에스테르 화합물과의 면적 합계를 100%로 했을 경우, 2분자간 축합 티오에스테르 화합물 함유량이 5% 이하(면적 백분율)인 메르캅토카르본산과, 펜타에리스리톨을 반응시키는 펜타에리스리톨메르캅토카르본산에스테르의 제조방법,
- [0021] 2) 상기 펜타에리스리톨에 있어서, 비스펜타에리스리톨의 함유량이, 펜타에리스리톨 전체 중량에 대하여, 7중량 % 이하인, 상기 1)에 기재된 제조방법,
- [0022] 3) 상기 메르캅토카르본산이 3-메르캅토프로피온산인, 상기 1) 또는 상기 2)에 기재된 제조방법,
- [0023] 4) 상기 1) 내지 상기 3) 중 어느 하나에 기재된 제조방법에 의하여 얻어지는 펜타에리스리톨메르캅토카르본산에스테르와, 폴리아소(티오)시아네이트 화합물을 포함하는 중합성 조성물,
- [0024] 5) 상기 4)에 기재한 중합성 조성물을 경화시켜 얻어지는 수지.
- [0025] 6) 상기 5)에 기재한 수지를 포함하는 광학재료.
- [0026] 7) 상기 5)에 기재한 수지를 포함하는 렌즈.
- [0027] 여기서 상기 4)에 있어서, 「펜타에리스리톨메르캅토카르본산에스테르와 폴리아소(티오)시아네이트 화합물을 포함한다」란, 당해 중합성 조성물의 전부가 펜타에리스리톨메르캅토카르본산에스테르 및 폴리아소(티오)시아네이트 화합물로 구성되어 있는 경우, 및 당해 중합성 조성물의 일부가 펜타에리스리톨메르캅토카르본산에스테르 및 폴리아소(티오)시아네이트 화합물로 구성되어 있는 경우의 양쪽 모두를 포함하는 취지이다.
- [0028] 또한, 상기 6) 및 7)에 있어서, 「수지를 포함한다」란, 당해 광학재료 또는 당해 렌즈의 전부가 당해 수지로 구성되어 있는 경우, 및 당해 광학재료 또는 당해 렌즈의 일부가 당해 수지로 구성되어 있는 경우의 양쪽 모두를 포함하는 취지이다.

발명의 효과

- [0029] 본 발명의 제조방법에 의하여, 무색 투명한 펜타에리스리톨메르캅토카르본산에스테르를 얻을 수 있다. 또한, 당해 펜타에리스리톨메르캅토카르본산에스테르와 폴리아소(티오)시아네이트 화합물을 혼합시켜 얻어지는 중합성의 중합성 조성물은 저점도가 되고, 당해 중합성 조성물을 중합하여 얻어지는 폴리우레탄계 수지는, 백탁이 억제된 무색 투명한 것이 된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0030] 본 발명의 과제는, 펜타에리스리톨과 메르캅토카르본산을 반응시켰을 때에, 무색 투명한 펜타에리스리톨메르캅토카르본산에스테르를 얻는 것에 있다. 또한, 펜타에리스리톨메르캅토카르본산에스테르와 폴리아소(티오)시아네이트를 포함하는 저점도의 중합성 조성물을 제공하고, 당해 중합성 조성물을 중합하는 것에 의하여, 무색 투명하고 백탁이 없는 폴리우레탄계 수지를 제공하는 것이다.
- [0031] 본 발명자들은, 상술한 과제를 해결하기 위하여 검토를 거듭한 결과, 폴리우레탄계 수지가 백탁하는 원인이 모노머인 펜타에리스리톨메르캅토카르본산에스테르에 있다는 것을 알았다. 예의 검토를 더 계속한 결과, 놀랍게도, 메르캅토카르본산의 2분자간 축합 티오에스테르 화합물의 함유량이 특정량 이하인 메르캅토카르본산을 원료로 하여 펜타에리스리톨메르캅토카르본산에스테르를 제조하면, 상기 문제는 해결되어, 무색 투명하고 백탁이 억제된 폴리우레탄계 수지가 얻어지는 것을 밝혀내어, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0032] 즉, 본 발명은,
- [0033] 1) 고속액체크로마토그래피 측정에 있어서 메르캅토카르본산과 그 분자간 축합 티오에스테르 화합물과의 면적 합계를 100%로 했을 경우, 2분자간 축합 티오에스테르 화합물 함유량이 5% 이하(면적 백분율)인 메르캅토카르본산과, 펜타에리스리톨을 반응시키는 펜타에리스리톨메르캅토카르본산에스테르의 제조방법,
- [0034] 2) 상기 펜타에리스리톨에 있어서, 비스펜타에리스리톨의 함유량이, 펜타에리스리톨 전체 중량에 대하여, 7중량 % 이하인, 상기 1)에 기재된 제조방법,
- [0035] 3) 상기 메르캅토카르본산이 3-메르캅토프로피온산인, 상기 1) 또는 상기 2)에 기재된 제조방법,
- [0036] 4) 상기 1) 내지 상기 3) 중 어느 하나에 기재된 제조방법에 의하여 얻어지는 펜타에리스리톨메르캅토카르본산

에스테르와, 폴리이소(티오)시아네이트 화합물을 포함하는 중합성 조성물,

5) 상기 4)에 기재한 중합성 조성물을 경화시켜 얻어지는 수지.

6) 상기 5)에 기재한 수지를 포함하는 광학재료.

7) 상기 5)에 기재한 수지를 포함하는 렌즈.

여기서 상기 4)에 있어서, 「펜타에리스리톨메르캅토카르본산에스테르와 폴리이소(티오)시아네이트 화합물을 포함한다」란, 당해 중합성 조성물의 전부가 펜타에리스리톨메르캅토카르본산에스테르 및 폴리이소(티오)시아네이트 화합물로 구성되어 있는 경우, 및 당해 중합성 조성물의 일부가 펜타에리스리톨메르캅토카르본산에스테르 및 폴리이소(티오)시아네이트 화합물로 구성되어 있는 경우의 양쪽 모두를 포함하는 취지이다.

또한, 상기 6) 및 7)에 있어서, 「수지를 포함한다」란, 당해 광학재료 또는 당해 렌즈의 전부가 당해 수지로 구성되어 있는 경우, 및 당해 광학재료 또는 당해 렌즈의 일부가 당해 수지로 구성되어 있는 경우의 양쪽 모두를 포함하는 취지이다.

본 발명의 제조방법에 의하여, 무색 투명한 펜타에리스리톨메르캅토카르본산에스테르를 얻을 수 있다. 또한, 당해 펜타에리스리톨메르캅토카르본산에스테르와 폴리이소(티오)시아네이트 화합물을 혼합시켜 얻어지는 중합 전의 중합성 조성물은 저점도가 되고, 당해 중합성 조성물을 중합하여 얻어지는 폴리우레탄계 수지는, 백탁이 억제된 무색 투명한 것이 된다.

발명을 실시하기 위한 최선의 형태

이하에서 본 발명을 상세히 설명한다.

본 발명의 펜타에리스리톨메르캅토카르본산에스테르의 원료가 되는 메르캅토카르본산은, 메르캅토카르본산의 2분자간 축합 티오에스테르 화합물 함유량이 특정량 이하이다. 즉, 고속액체크로마토그래피 측정에 있어서의 메르캅토카르본산과 그 분자간 축합 티오에스테르 화합물과의 면적 합계를 100%로 한 경우, 2분자간 축합 티오에스테르 화합물 함유량이 5% 이하(면적 백분율)인 메르캅토카르본산이 이용된다.

본 발명에 이용되는 메르캅토카르본산으로서는, 예를 들면, 3-메르캅토프로피온산, 2-메르캅토프로피온산, 티오글리콜산, 티오젓산, 티오사과산, 티오살리실산 등을 들 수 있다.

여기에서 분자간 축합 티오에스테르 화합물이란, 메르캅토카르본산의 메르캅토기와 카르복실기가 분자간에서 티오에스테르 결합에 의하여 축합한 화합물이고, 2분자, 3분자 또는 그 이상의 분자간에서 결합한 화합물이다. 메르캅토기와 카르복실기가 2분자간에 티오에스테르 결합에 의하여 축합한 화합물을 2분자간 축합 티오에스테르 화합물이라 한다. 예를 들면, 3-메르캅토프로피온산이 2분자간에서 축합한 티오에스테르 화합물은, 3-(3-메르캅토프로파노일티오)프로피온산이다.

고속액체크로마토그래피 측정에 있어서 메르캅토카르본산과 그 분자간 축합 티오에스테르 화합물과의 면적 합계를 100%로 한 경우, 메르캅토카르본산의 2분자간 축합 티오에스테르 화합물 함유량이 5% 이하(면적 백분율)이면, 당해 메르캅토카르본산을 이용하여 제조된 펜타에리스리톨메르캅토카르본산에스테르의 색상은 무색 투명한 것이 된다.

또한, 이 펜타에리스리톨메르캅토카르본산에스테르와 폴리이소(티오)시아네이트를 혼합시켜 얻어지는 중합 전의 중합성 조성물은 저점도이고, 얻어지는 폴리우레탄계 수지는, 백탁이 억제된 무색 투명한 폴리우레탄계 수지가 된다. 백탁 억제의 관점에서는, 본 발명에 이용하는 메르캅토카르본산의 2분자간 축합 티오에스테르 화합물 함유량은, 고속액체크로마토그래피 측정에 있어서의 면적 백분율로, 바람직하게는 0.01% 이상, 5% 이하, 보다 바람직하게는 0.01% 이상, 3% 이하, 더욱 바람직하게는 0.01% 이상, 1% 이하이다.

본 발명에서 나타나는 2분자간 축합 티오에스테르 화합물의 함유량은, 예를 들면, 이하의 분석법에 의하여 측정한다. 시마쓰 제작소재 고속액체크로마토그래프장치(LC-6A, SPD-10A, CTO-10A)에 칸토화학제 칼럼 Mightysil RP-18GP를 접속하고, 0.01M KH_2PO_4 /아세트니트릴(40/60) 수용액을 용리액(溶離液)으로 하여, 칼럼온도 40℃, 용리액의 유속을 0.95ml/분, 230nm의 파장으로, 메르캅토카르본산 중의 2분자간 축합 티오에스테르 화합물의 함유량을 분석한다. 2분자간 축합 티오에스테르 화합물의 함유량은, 고속액체크로마토그래피 측정에 있어서의 메르캅토카르본산과 그 분자간 축합 티오에스테르 화합물과의 면적 합계를 100%로 한 경우의 면적 백분율로 나타내어진다.

- [0051] 메르캅토카르본산 중의, 메르캅토카르본산의 분자간 축합 티오에스테르 화합물 함유량 증가의 요인으로서, 메르캅토카르본산의 보관방법을 들 수 있다. 메르캅토카르본산은, 철분의 혼입이나 공기 중의 산소와의 접촉, 또는 보관온도가 고온이 되면 메르캅토카르본산의 분자간 축합 티오에스테르 화합물의 생성이 촉진된다. 따라서 메르캅토카르본산은, 질소 분위기하, 철과의 접촉을 피한 용기 중에서 저온으로 온도관리된 상태로 보관되는 것이 바람직하다. 예를 들면, 보관에 적절한 온도는, 10℃ 이상, 60℃ 이하의 범위 내, 보다 바람직하게는 15℃ 이상, 50℃ 이하의 범위 내, 더욱 바람직하게는 20℃ 이상, 40℃ 이하의 범위 내이다.
- [0052] 또한, 정제에 의하여, 메르캅토카르본산 중의 2분자간 축합 티오에스테르 화합물의 함유량을 저감시켜도 좋다. 정제 방법으로서에는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 증류에 의한 정제를 들 수 있다.
- [0053] 다른 한쪽의 원료인 펜타에리스리톨은, 불순물인 비스펜타에리스리톨 함유량, 또한 금속 함유량이 특정량 이하인 것이 바람직하다. 예를 들면, 비스펜타에리스리톨의 함유량이 펜타에리스리톨 전체 중량에 대하여, 0.01중량% 이상, 7중량% 이하인 펜타에리스리톨이 바람직하고, 보다 바람직하게는, 0.1중량% 이상, 5중량%이하의 범위 내, 더욱 바람직하게는 1중량% 이상, 5중량% 이하의 범위 내이다.
- [0054] 금속으로서, Li, Na, K, Rb 및 Cs 등의 알칼리금속, Mg, Ca, Sr 및 Ba 등의 알칼리토류금속, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn 등을 들 수 있다. 구체적으로는, 알칼리금속 및 알칼리토류금속, 특히 Na 및 Ca 함유량이 억제된 것이 바람직하다.
- [0055] 비스펜타에리스리톨의 함유량이 상기의 범위 내이고, 또한 금속 함유량의 합계가 펜타에리스리톨 전체 중량에 대하여, 1중량% 미만이면, 얻어지는 펜타에리스리톨메르캅토카르본산에스테르와 폴리이소(티오)시아네이트와의 중합종료 후에 몰드로부터의 이형성(離型性)이 용이하게 되고, 얻어지는 폴리우레탄계 수지에 있어서의 기포의 발생을 억제할 수 있다.
- [0056] 펜타에리스리톨과 메르캅토카르본산을 반응시키기 위하여, 통상 사용하는 에스테르화 촉매로서는, 예를 들면, 황산, 염산, 인산, 알루미늄 등의 무기산, 또는 p-톨루엔설포산, 벤젠설포산, 메탄설포산, 트리클로로아세트산, 디부틸주석디옥사이드 등의 유기계 산으로 대표되는 산촉매가 바람직하게 이용된다.
- [0057] 펜타에리스리톨과 메르캅토카르본산의 바람직한 사용 비율은, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 몰비가 메르캅토카르본산/펜타에리스리톨=3.5~6.0의 범위 내이고, 보다 바람직하게는 3.8~5.0의 범위 내, 더욱 바람직하게는 4.0~4.5의 범위 내이다. 사용 비율이 상기 범위 내이면, 효율 좋게, 고순도인 펜타에리스리톨메르캅토카르본산에스테르를 제조할 수 있다. 얻어진 펜타에리스리톨메르캅토카르본산에스테르는 무색 투명하며 저점도가 되고, 당해 펜타에리스리톨메르캅토카르본산에스테르와 폴리이소(티오)시아네이트 화합물을 포함하는 중합성 조성물도 저점도가 된다. 당해 중합성 조성물을 경화시켜 얻어지는 수지는, 색상이 양호하고, 광학 특성이나 내열성 등이 뛰어난 품질이 된다.
- [0058] 또한, 펜타에리스리톨과 메르캅토카르본산의 바람직한 반응 조건은, 예를 들면, 온도가 80℃ 이상, 140℃ 이하의 범위 내이고, 보다 바람직하게는 100℃ 이상, 125℃ 이하의 범위이다. 온도가 상기 범위 내이면, 펜타에리스리톨과 메르캅토카르본산의 반응이 보다 촉진된다. 얻어진 펜타에리스리톨메르캅토카르본산에스테르는 무색 투명하며 저점도가 되고, 당해 펜타에리스리톨메르캅토카르본산에스테르와 폴리이소(티오)시아네이트 화합물을 포함하는 중합성 조성물도 저점도가 된다. 당해 중합성 조성물을 경화시켜 얻어지는 수지는, 색상이 양호하고, 광학 특성이나 내열성 등이 뛰어난 품질이 된다.
- [0059] 펜타에리스리톨메르캅토카르본산에스테르를 제조할 때에는, 공비제의 사용은 필수 조건은 아니다. 그렇지만, 공비제를 이용하여 가열환류 하에서, 연속적으로 부생하는 물을 계외로 제거해 가는 방법이 일반적이다. 통상 이용되는 공비제로서는, 예를 들면, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 니트로벤젠, 클로로벤젠, 디클로로벤젠, 아니솔, 디페닐에테르, 메틸렌클로라이드, 클로로포름, 디클로로에탄 등을 들 수 있다. 이들은 단독 또는 2종 이상 혼합하여 이용하여도 좋고, 그 외의 용매와 혼합하여 이용하여도 좋다.
- [0060] 상술한 방법에 의하여 얻어지는 본 발명의 펜타에리스리톨메르캅토카르본산에스테르는, 펜타에리스리톨과 메르캅토카르본산이 축합한 화합물이면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 이하의 화합물을 들 수 있다:
- [0061] 펜타에리스리톨티오글리콜산에스테르, 펜타에리스리톨3-메르캅토프로피온산에스테르, 펜타에리스리톨티오젓산에스테르, 펜타에리스리톨티오살리실산에스테르 등. 또한, 이들 에스테르 화합물은, 펜타에리스리톨의 히드록시기가 완전히 에스테르화된 화합물 또는 일부 밖에 에스테르화 되어있지 않은 화합물이라도 좋다. 더욱이, 이러한 에스테르화합물은, 폴리이소(티오)시아네이트 화합물과 중합시켜 폴리우레탄계 수지를 얻는 경우, 단독 또는 2

중 이상을 혼합하여 사용해도 좋다.

- [0062] 본 발명의 폴리이소(티오)시아네이트 화합물은, 1분자 중에 적어도 2개 이상의 이소(티오)시아네이트기를 가지는 화합물이면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 헥사메틸렌다이소시아네이트, 2,2-디메틸헥산다이소시아네이트, 2,2,4-트리메틸헥산다이소시아네이트, 부텐다이소시아네이트, 1,3-부타디엔-1,4-다이소시아네이트, 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌다이소시아네이트, 1,6,11-운데칸트라이소시아네이트, 1,3,6-헥사메틸렌트라이소시아네이트, 1,8-다이소시아네이트-4-이소시아네이트메틸옥탄, 비스(이소시아네이트메틸)카보네이트, 비스(이소시아네이트메틸)에테르, 리신다이소시아네이트메틸에스테르, 리신트라이소시아네이트 등의 지방족 폴리이소시아네이트 화합물 ;
- [0063] 1,2-다이소시아네이트벤젠, 1,3-다이소시아네이트벤젠, 1,4-다이소시아네이트벤젠, 2,4-다이소시아네이트톨루엔, 에틸페닐렌다이소시아네이트, 이소프로필페닐렌다이소시아네이트, 디메틸페닐렌다이소시아네이트, 디에틸페닐렌다이소시아네이트, 디이소프로필페닐렌다이소시아네이트, 트리메틸벤젠트라이소시아네이트, 벤젠트라이소시아네이트, 비페닐다이소시아네이트, 톨루이딘다이소시아네이트, 4,4'-메틸렌비스(페닐이소시아네이트), 4,4'-메틸렌비스(2-메틸페닐이소시아네이트), 비벤질-4,4'-다이소시아네이트, 비스(이소시아네이트페닐)에틸렌, 비스(이소시아네이트메틸)벤젠, 비스(이소시아네이트프로필)벤젠, a, a, a', a'-테트라메틸 크실렌다이소시아네이트, 비스(이소시아네이트부틸)벤젠, 비스(이소시아네이트메틸)나프탈린, 비스(이소시아네이트메틸페닐)에테르, 비스(이소시아네이트메틸)프탈레이트, 2,6-디(이소시아네이트메틸)푸란 등의 방향족 화합물을 가지는 폴리이소시아네이트 화합물 ;
- [0064] 비스(이소시아네이트메틸)설피드, 비스(이소시아네이트메틸)설피드, 비스(이소시아네이트프로필)설피드, 비스(이소시아네이트헥실)설피드, 비스(이소시아네이트메틸)설피드, 비스(이소시아네이트메틸)디설피드, 비스(이소시아네이트메틸)디설피드, 비스(이소시아네이트프로필)디설피드, 비스(이소시아네이트메틸티오)메탄, 비스(이소시아네이트메틸티오)메탄, 비스(이소시아네이트메틸티오)에탄, 비스(이소시아네이트메틸티오)에탄, 1,5-다이소시아네이트-2-이소시아네이트메틸-3-티아젠탄, 1,2,3-트리스(이소시아네이트메틸티오)프로판, 1,2,3-트리스(이소시아네이트메틸티오)프로판, 3,5-디티아-1,2,6,7-헵탄테트라이소시아네이트, 2,6-다이소시아네이트메틸-3,5-디티아-1,7-헵탄다이소시아네이트, 2,5-다이소시아네이트메틸티오펜, 4-이소시아네이트메틸티오-2,6-디티아-1,8-옥탄다이소시아네이트 등의 황함유 지방족 폴리이소시아네이트 화합물 ;
- [0065] 2-이소시아네이트페닐-4-이소시아네이트페닐설피드, 비스(4-이소시아네이트페닐)설피드, 비스(4-이소시아네이트메틸페닐)설피드 등의 방향족 설피드계 폴리이소시아네이트 화합물 ;
- [0066] 비스(4-이소시아네이트페닐)디설피드, 비스(2-메틸-5-이소시아네이트페닐) 디설피드, 비스(3-메틸-5-이소시아네이트페닐)디설피드, 비스(3-메틸-6-이소시아네이트페닐)디설피드, 비스(4-메틸-5-이소시아네이트페닐)디설피드, 비스(4-메톡시-3-이소시아네이트페닐)디설피드 등의 방향족 디설피드계 폴리이소시아네이트 화합물 ;
- [0067] 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-디티오란, 4,5-비스(이소시아네이트메틸)-1,3-디티오란, 4,5-다이소시아네이트메틸-2-메틸-1,3-디티오란 등의 황함유 지방족 폴리이소시아네이트 화합물 ;
- [0068] 1,2-다이소티오시아네이트에탄, 1,6-다이소티오시아네이트헥산 등의 지방족 폴리이소티오시아네이트 화합물 ; 시클로헥산다이소티오시아네이트 등의 지방족 폴리이소티오시아네이트 화합물 ; 1,2-다이소티오시아네이트벤젠, 1,3-다이소티오시아네이트벤젠, 1,4-다이소티오시아네이트벤젠, 2,4-다이소티오시아네이트톨루엔, 2,5-다이소티오시아네이트-m-크실렌, 4,4'-메틸렌비스(페닐이소티오시아네이트), 4,4'-메틸렌비스(2-메틸페닐이소티오시아네이트), 4,4'-메틸렌비스(3-메틸페닐이소티오시아네이트), 4,4'-다이소티오시아네이트벤조페논, 4,4'-다이소티오시아네이트-3,3'-디메틸벤조페논, 비스(4-이소티오시아네이트페닐)에테르 등의 방향족 폴리이소티오시아네이트 화합물 ;
- [0069] 또한, 1,3-벤젠디카르보닐다이소티오시아네이트, 1,4-벤젠디카르보닐다이소티오시아네이트, (2,2-피리딘)-4,4-디카르보닐다이소티오시아네이트 등의 카르보닐 폴리이소티오시아네이트 화합물 ; 티오비스(3-이소티오시아네이트프로판), 티오비스(2-이소티오시아네이트메탄), 디티오비스(2-이소티오시아네이트메탄) 등의 황함유 지방족 폴리이소티오시아네이트 화합물 ;
- [0070] 1-이소티오시아네이트-4-[(2-이소티오시아네이트)설포닐]벤젠, 티오비스(4-이소티오시아네이트벤젠), 설포닐(4-이소티오시아네이트벤젠), 디티오비스(4-이소티오시아네이트벤젠) 등의 황함유 방향족 폴리이소티오시아네이트

화합물, 2,5-디이소티오시아네이트티오펜, 2,5-디이소티오시아네이트-1,4-디티안 등의 황함유 지환족 폴리이소티오시아네이트 화합물 ;

- [0071] 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-이소티오시아네이트페닐설피드, 2-이소시아네이트에틸-2-이소티오시아네이트에틸디설피드 등의 이소시아네이트기와 이소티오시아네이트기를 가지는 화합물 등을 들 수 있다
- [0072] 또한, 이들의 염소 치환체, 브롬 치환체 등의 할로젠 치환체, 알킬 치환체, 알콕시 치환체, 니트로 치환체나 다가알코올과의 프레폴리머형 변성체, 카르보디이미드 변성체, 우레아 변성체, 뷰렛 변성체, 다이머화 혹은 트리머화 반응생성물 등도 사용할 수 있다. 이러한 화합물은 단독 또는 2종 이상을 혼합하여 사용해도 좋다.
- [0073] 펜타에리스리톨메르캅토카르본산에스테르와 폴리이소(티오)시아네이트 화합물의 사용비율은, 특별히 한정되지 않지만, 통상, 몰비가 SH기/NC기=0.3~2.0의 범위 내이며, 바람직하게는 0.7~2.0의 범위 내, 더욱 바람직하게는 0.8~1.3의 범위 내이다. 몰비가 상기 범위 내이면, 당해 펜타에리스리톨메르캅토카르본산에스테르와 폴리이소(티오)시아네이트 화합물을 포함하는 중합성 조성물을 경화시켜 얻어지는 수지는, 색상이 양호하고, 광학 특성이나 내열성 등이 뛰어난 품질이 된다.
- [0074] 본 발명의 폴리우레탄계 수지의 제 물성(諸物性), 조작성, 및 중합반응성 등을 개량하는 목적으로, 우레탄수지를 형성하는 에스테르화합물과 이소(티오)시아네이트 화합물에 더하여, 그 외의 물질을 가해도 좋다. 예를 들면, 우레탄 형성원료에 더하여, 아민 등으로 대표되는 활성수소 화합물, 에폭시 화합물, 올레핀 화합물, 카보네이트 화합물, 에스테르 화합물, 금속, 금속산화물, 유기금속화합물, 무기물 등의 1종 또는 2종 이상을 가해도 좋다.
- [0075] 또한, 목적에 따라서, 공지의 성형법과 같이, 사슬연장제, 가교제, 광안정제, 자외선 흡수제, 산화방지제, 유용염료, 충전제, 이형제, 발포제(blowing agent) 등의 여러 가지의 물질을 첨가하여도 좋다. 원하는 반응속도로 조정하기 위하여, 티오카바민산S-알킬에스테르, 또는 폴리우레탄계 수지의 제조에 이용되는 공지의 반응촉매를 적당히 첨가해도 좋다. 본 발명의 폴리우레탄계 수지로 이루어지는 렌즈는 통상, 주형 중합에 의하여 얻을 수 있다.
- [0076] 구체적으로는, 펜타에리스리톨메르캅토카르본산에스테르와, 폴리이소(티오)시아네이트 화합물을 혼합한다. 이 혼합액을 필요에 따라, 적당한 방법으로 탈포를 행한 후, 몰드 중에 주입하고, 통상, 저온으로부터 고온으로 서서히 가열하여 중합시킨다.
- [0077] 이와 같이 하여 얻어지는 본 발명의 폴리우레탄계 수지는, 고굴절률이고 저분산으로서, 내열성, 내구성이 뛰어나며, 경량으로 내충격성이 뛰어난 특징을 가지고, 또한 백탁의 발생이 억제되어, 안경 렌즈, 카메라 렌즈 등의 광학소자 소재로서 바람직하다.
- [0078] 또한, 본 발명의 폴리우레탄계 수지는, 필요에 따라 반사방지, 고경도부여, 내마모성 향상, 내약품성 향상, 방운성(防雲性) 부여, 혹은 패션성 부여 등의 개량을 행하기 위하여, 표면연마, 대전방지처리, 하드코트처리, 무반사코트처리, 염색처리, 조 광처리 등의 물리적, 화학적처리를 실시하여도 좋다.
- [0079] [실시예]
- [0080] 이하, 본 발명을 실시예에 의하여 구체적으로 설명한다. 이하의 실시예 및 비교예에서는, 메르캅토카르본산으로서, 3-메르캅토프로피온산을 사용하였다. 3-메르캅토프로피온산의 분석은 이하의 방법으로 행하였다. 얻어진 펜타에리스리톨3-메르캅토프로피온산에스테르의 색상, 펜타에리스리톨3-메르캅토프로피온산에스테르와 폴리이소(티오)시아네이트 화합물로 이루어지는 중합 전의 중합성 조성물의 점도, 및 중합하여 얻어진 폴리우레탄계 수지의 색상과 투명도는 이하의 시험법에 의하여 평가하였다.
- [0081] · 3-(3-메르캅토프로파노일티오)프로피온산 함유량 : 시마쓰제작소제 고속액체크로마토그래프장치(LC-6A, SPD-10A, CTO-10A)에 칸토화학제 칼럼 Mightysil RP-18 GP를 접속하고, 고속액체크로마토그래피에 의하여 측정하였다. 구체적으로는, 0.01 M KH_2PO_4 /아세트니트릴(40/60) 수용액을 용리액으로 하고, 3-메르캅토프로피온산을 당해 용리액에 용해시켜, 칼럼온도 40℃, 용리액의 유속을 0.95ml/분, 230nm의 파장으로, 메르캅토카르본산과 그 분자간 축합 티오에스테르 화합물과의 면적 합계를 100% 했을 경우의, 3-(3-메르캅토프로파노일티오)프로피온산의 면적 백분율을 분석하였다.

- [0082] ·비스펜타에리스리톨의 함유량 : 펜타에리스리톨을 물에 용해한 후, 당해 수용액을 고속액체크로마토그래피에 걸어, 비스펜타에리스리톨의 함유량을 측정하였다.
- [0083] ·나트륨 및 칼슘 함유량 : 펜타에리스리톨을 물에 용해한 후, 당해 수용액을 고속액체이온크로마토그래피에 걸어, 나트륨 및 칼슘 함유량을 측정하였다.
- [0084] ·펜타에리스리톨메르캅토카르본산에스테르의 Y.I.(옐로 인덱스) : 펜타에리스리톨메르캅토카르본산에스테르의 색상을 평가하는 분석 항목으로서 Y.I.를 채용하였다. Y.I.값이 작을수록 펜타에리스리톨메르캅토카르본산에스테르의 색상이 좋고, Y.I.값이 클수록 색상이 나빠지는 상관관계가 얻어지고 있다. MINOLTA제 색채색차계 CT-210을 이용하여, CIE-1391 표색계의 삼자극치 Y와 색도좌표 x, y를 측정하였다. 우선, 광로길이 20mm의 셀 CT-A20에 증류수를 넣고, Y=100.00, x=0.3101, y=0.3162로 하여 백색교정을 행하였다. 그 후, 같은 셀에 시료를 넣어 색채측정을 행하였다. 측정 결과인 x와 y의 값을 바탕으로 다음 식에 의하여 Y.I.를 산출하였다.
- [0085]
$$Y.I. = (234 \cdot x + 106 \cdot y + 106) / y \quad (1)$$
- [0086] ·폴리우레탄계 수지의 Y.I.(옐로 인덱스) : 폴리우레탄계 수지를 포함하는 플라스틱 렌즈의 색상을 평가하는 분석 항목으로서 Y.I.를 채용하였다. Y.I.값이 작을수록 플라스틱 렌즈의 색상이 좋고, Y.I.값이 클수록 색상이 나빠지는 상관관계가 얻어지고 있다. 두께 9mm, ϕ 75mm의 원형 평판 플라스틱 렌즈를 만들고, MINOLTA제 색채 색차계 CT-210을 이용하여 색도좌표 x, y를 측정하였다. 측정 결과인 x와 y의 값을 바탕으로 상기 식(1)에 의하여 Y.I.를 산출하였다.
- [0087] ·실투도 : 폴리우레탄계 수지를 포함하는 플라스틱 렌즈의 투명도를 평가하는 분석 항목으로서 실투도를 채용하였다. 실투도는, 이하의 수순에 따라 얻었다.
- [0088] 두께 9mm, ϕ 75mm의 원형 평판인 렌즈판을 만든다. 다음으로, 렌즈판에 광원(HAYASHI제 Luminar Ace LA-150A)을 조사하고, 농담화상장치로 측정을 행한다. 파악한 화상을 농담화상치리에 의하여 수치화하여, 실투도를 얻는다. 실투도가 50이하인 경우를 (○), 50보다 큰 경우를 (×)로 하였다.
- [0089] [실시예1]
- [0090] (펜타에리스리톨3-메르캅토프로피온산에스테르의 합성)
- [0091] 교반기, 환류냉각수분리기, 질소 가스 퍼지관, 및 온도계를 설치한 2리터 4구 반응 플라스크 내에, 3-(3-메르캅토프로파노일티오)프로피온산을 0.2%(면적 백분율) 포함한 순도 99.7%의 3-메르캅토프로피온산 663.0 중량부(6.23mol), 비스펜타에리스리톨 4.7중량%와 나트륨 0.1중량% 및 칼슘 0.02중량%를 포함한 순도 95.2% 펜타에리스리톨 204.6중량부(1.5mol), p-톨루엔설펜산·일수화물 5.7중량부, 톨루엔 292.5중량부, 펜타에리스리톨 204.6 중량부(1.5mol)를 더하였다. 가열 환류하에서 부생하는 물을 연속적으로 계외로 뽑아내면서, 7.0시간(내온 96~121℃) 반응을 행하고, 그 후 실온까지 냉각하였다.
- [0092] 계외로 뽑아낸 물의 양은, 이론생성수에 대하여 99.3%였다. 반응액을, 염기세정, 계속하여 물 세정을 행하여, 가열 감압 하에서 톨루엔 및 미량의 수분을 제거하였다. 그 후, 여과하여 펜타에리스리톨3-메르캅토프로피온산에스테르를 716.8중량부 얻었다. 얻어진 펜타에리스리톨3-메르캅토프로피온산에스테르의 Y.I.는 1.0 이었다.
- [0093] (중합 전의 중합성 조성물 점도)
- [0094] m-크실릴렌디이소시아네이트 87중량부, 경화촉매로서 디부틸주석디클로라이드 0.01중량부, 제렉크 UN(상품명, Stepan사제 산성 인산에스테르) 0.18중량부, 바이오소브 583(상품명, 공동약품사제 자외선 흡수제) 0.10중량부를, 20℃에서 혼합 용해시켰다. 얻어진 펜타에리스리톨3-메르캅토프로피온산에스테르 113중량부를 장입 혼합하여 균일한 중합 전의 중합성 조성물로 하였다. 이 중합 전의 중합성 조성물을 20℃로 보온하면서 7.0시간 교반했을 때의 점도는 157mPa·s이었다.
- [0095] (플라스틱 렌즈의 제조)
- [0096] m-크실릴렌디이소시아네이트 87중량부, 경화촉매로서 디부틸주석디클로라이드 0.01중량부, 제렉크 UN(상품명, Stepan사제 산성 인산에스테르) 0.18중량부, 바이오소브 583(상품명, 공동약품사제 자외선 흡수제) 0.10중량부를, 20℃에서 혼합 용해시켰다. 얻어진 펜타에리스리톨3-메르캅토프로피온산에스테르 113중량부를 장입 혼합하여 균일한 중합 전의 중합성 조성물로 하였다. 이 중합 전의 중합성 조성물을 600Pa에서 1시간 탈포를 행한 후, 3 μ m PTFE 필터에서 여과를 행하였다. 그 후, 그라스(glass) 몰드와 테이프로 이루어지는 몰드형에 주입하였다. 이 몰드형을 오븐에 투입하고, 10℃에서 120℃까지 서서히 승온하여, 18시간 중합시켰다. 중합 종료 후,

오븐으로부터 몰드형을 꺼내어, 이형하고 수지를 얻었다. 얻어진 수지를 130℃에서 4시간 어닐을 더 행하였다. 얻어진 수지는, Y.I.가 3.7, 투명도를 나타내는 실험도가 22로 ○에 해당하였다.

[0097] [실시예2]

[0098] 실시예 1에서 이용한 3-메르캅토프로피온산에 대신하여, 3-(3-메르캅토프로파노일티오)프로피온산을 3.4%(면적 백분율) 포함한 순도 96.1%의 3-메르캅토프로피온산을 이용한 것 외에는, 실시예 1과 같게 펜타에리스리톨3-메르캅토프로피온산에스테르를 합성하였다. 얻어진 펜타에리스리톨3-메르캅토프로피온산에스테르의 Y.I.는 1.3이었다. 얻어진 펜타에리스리톨3-메르캅토프로피온산에스테르를 이용하여, 실시예 1과 같게 하여 얻어진 m-크실릴렌다이소시아네이트와의 중합 전의 중합성 조성물의 점도는 248mPa·s였다. 또한, 실시예 1과 같게 하여 플라스틱 렌즈를 제조하였다. 얻어진 플라스틱 렌즈의 평가 결과를 표 1에 나타낸다.

[0099] [실시예3]

[0100] 실시예 1에서 이용한 3-메르캅토프로피온산에 대신하여, 3-(3-메르캅토프로파노일티오)프로피온산을 4.2%(면적 백분율) 포함한 순도 95.3%의 3-메르캅토프로피온산을 이용한 것 외에는, 실시예 1과 같이 펜타에리스리톨3-메르캅토프로피온산에스테르를 합성하였다. 얻어진 펜타에리스리톨3-메르캅토프로피온산에스테르의 Y.I.는 1.8이었다. 얻어진 펜타에리스리톨3-메르캅토프로피온산에스테르를 이용하여, 실시예 1과 같게 하여 얻어진 m-크실릴렌다이소시아네이트와의 중합 전의 중합성 조성물의 점도는 288mPa·s였다. 또한, 실시예 1과 같게 하여 플라스틱 렌즈를 제조하였다. 얻어진 플라스틱 렌즈의 평가 결과를 표 1에 나타낸다.

[0101] [비교예 1]

[0102] 실시예 1에서 이용한 3-메르캅토프로피온산에 대신하여, 3-(3-메르캅토프로파노일티오)프로피온산을 7.5%(면적 백분율) 포함한 순도 90.2%의 3-메르캅토프로피온산을 이용한 것 외에는, 실시예 1과 같이 펜타에리스리톨3-메르캅토프로피온산에스테르를 합성하였다. 얻어진 펜타에리스리톨3-메르캅토프로피온산에스테르의 Y.I.는 3.3이었다. 얻어진 펜타에리스리톨3-메르캅토프로피온산에스테르를 이용하여, 실시예 1과 같게 하여 얻어진 m-크실릴렌다이소시아네이트와의 중합 전의 중합성 조성물의 점도는 380mPa·s였다. 또한, 실시예 1과 같게 하여 플라스틱 렌즈를 제조하였다. 얻어진 플라스틱 렌즈의 평가 결과를 표 1에 나타낸다.

[0103] [비교예 2]

[0104] 실시예 1에서 이용한 3-메르캅토프로피온산에 대신하여, 3-(3-메르캅토프로파노일티오)프로피온산을 11.1%(면적 백분율) 포함한 순도 87.5%의 3-메르캅토프로피온산을 이용한 것 외에는, 실시예 1과 같이 펜타에리스리톨3-메르캅토프로피온산에스테르를 합성하였다. 얻어진 펜타에리스리톨3-메르캅토프로피온산에스테르의 Y.I.는 5.2이었다. 얻어진 펜타에리스리톨3-메르캅토프로피온산에스테르를 이용하여, 실시예 1과 같게 하여 얻어진 m-크실릴렌다이소시아네이트와의 중합성 조성물의 점도는 2000 mPa·s이상이었다. 또한, 실시예 1과 같게 하여 플라스틱 렌즈의 제조를 시도하였지만, 플라스틱 렌즈를 얻을 수 없었다. 이것은, 중합 전의 중합성 조성물의 점도가 이상하게 높았기 때문에, 3μm PTFE 필터에서의 여과가 매우 늦고, 유리 몰드와 테이프로 이루어지는 몰드형으로의 주입이 곤란하게 되었기 때문이다.

표 1

	티오 에스테르 함유량 (%)	비스펜타 에리스리톨 함유량 (중량%)	중합성 조성물점도 (mPa·s)	티올 평가	렌즈평가	
				색상 Y. I.	색상 Y. I.	투명도 실험도 (≤50)
실시예1	0.2	4.7	157	1.0	3.7	○(22)
실시예2	3.4	4.7	248	1.3	4.0	○(39)
실시예3	4.2	4.7	288	1.8	4.0	○(26)
비교예1	7.5	4.7	380	3.3	5.8	×(65)
비교예2	11.1	4.7	2000 이상	5.2	측정불가	측정불가

[0105]

산업상 이용가능성

[0106]

본 발명에 의하여, 탈포, 이물 여과 및 몰드로의 주입이 용이한 중합성 조성물을 얻을 수 있다. 또한, 이와 같은 중합성 조성물을 이용하여 양호한 광학 물성을 제공하는 고품질의 우레탄계 플라스틱 수지를 보다 경제적으로 제조할 수 있다.