



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년08월07일
 (11) 등록번호 10-1885879
 (24) 등록일자 2018년07월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C07C 321/14 (2006.01) C07C 319/22 (2006.01)
 C07C 319/26 (2006.01) C08G 18/52 (2006.01)
 C08L 81/02 (2006.01) G02B 1/04 (2006.01)
 (52) CPC특허분류
 C07C 321/14 (2013.01)
 C07C 319/22 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2016-0110987
 (22) 출원일자 2016년08월30일
 심사청구일자 2016년08월30일
 (65) 공개번호 10-2018-0024561
 (43) 공개일자 2018년03월08일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020140141723 A*
 KR100180926 B1*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
에스케이씨 주식회사
 경기도 수원시 장안구 장안로309번길 84(정자동)
 (72) 발명자
홍승모
 인천광역시 남동구 호구포로 803, 2105동 401호
 (구월동, 롯데캐슬골드2단지)
심종민
 경기도 화성시 봉담읍 동화역말길 22, 508동 150
 3호 (휴먼시아5단지아파트)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
제일특허법인(유)

전체 청구항 수 : 총 9 항

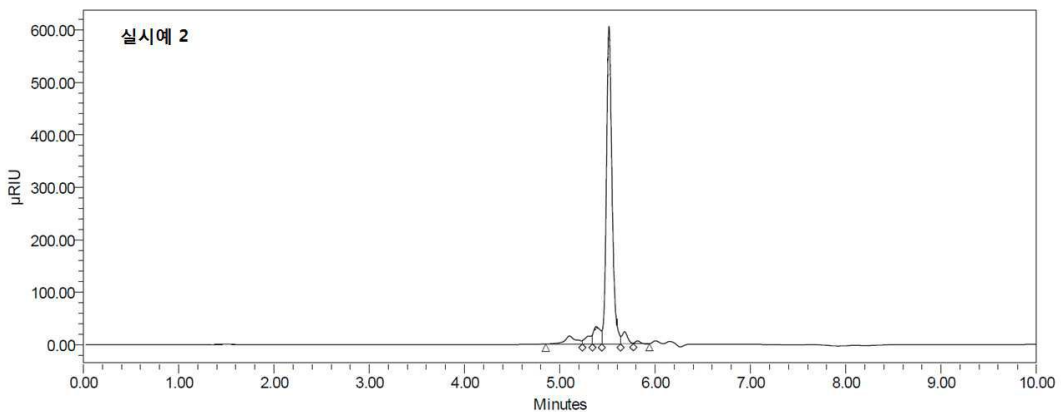
심사관 : 김예훈

(54) 발명의 명칭 **광학 재료용 폴리티올 조성물 및 이의 제조방법**

(57) 요약

실시예는 광학 재료용 폴리티올 조성물 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 실시예에 따른 폴리티올 조성물의 제조 방법에 의하면, 폴리티올 화합물 제조시 부반응을 억제하여 부산물인 3관능 폴리티올의 함량이 적고 순도가 높은 4관능 폴리티올 조성물을 얻을 수 있다. 따라서, 순도가 높은 4관능 폴리티올 조성물로부터 얻은 폴리티오우레탄은 굴절률, 내열성 등의 광학 특성이 우수하므로, 안경렌즈, 카메라 렌즈 등 각종 플라스틱 광학 재료의 제조에 유용하게 사용될 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C07C 319/26 (2013.01)

C08G 18/52 (2013.01)

C08L 81/02 (2013.01)

G02B 1/04 (2013.01)

(72) 발명자

서현명

울산광역시 남구 신정로203번길 61, 102동 3803호
(신정동, 두산위브더제니스)

신정환

경기도 화성시 영통로26번길 24, 304동 1401호 (반
월동, 반달마을 푸르지오)

명세서

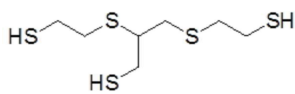
청구범위

청구항 1

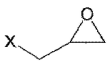
3차 아민, 4차 암모늄염, 트리페닐포스핀 및 3가 크롬계 화합물로 이루어진 군에서 1종 이상 선택되는 촉매를 하기 화학식 2의 화합물 1몰에 대하여 0.001몰 내지 0.003몰로 사용하여 얻은 하기 화학식 5 내지 7로 표시되는 화합물을 포함하는 4관능 폴리티올 및 하기 화학식 1로 표시되는 3관능 폴리티올을 포함하는 폴리티올 조성물에 있어서,

겔 투과 크로마토그래피 측정 시 화학식 1로 표시되는 3관능 폴리티올의 피크 면적이 폴리티올 화합물의 총 피크 면적 100에 대하여 6 이하인, 4관능 폴리티올 조성물:

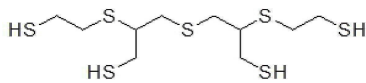
[화학식 1]



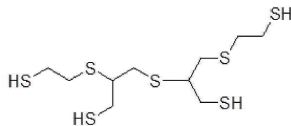
[화학식 2]



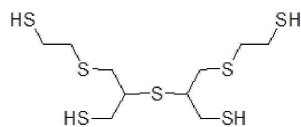
[화학식 5]



[화학식 6]



[화학식 7]



상기 식에서,
X는 할로겐 원자이다.

청구항 2

삭제

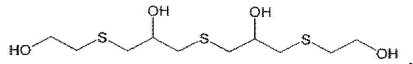
청구항 3

제1항에 있어서,

상기 화학식 5 내지 7로 표시되는 화합물이 하기 화학식 4의 화합물을 티오우레아와 반응시킨 후 가수분해시켜

얻어진 것인, 4관능 폴리티올 조성물:

[화학식 4]



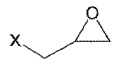
청구항 4

(1) 하기 화학식 2의 화합물 1몰에 대하여 3차 아민, 4차 암모늄염, 트리페닐포스핀 및 3가 크롬계 화합물로 이루어진 군에서 1종 이상 선택되는 촉매 0.001몰 내지 0.003몰 존재 하에 -5 내지 15℃의 온도에서, 하기 화학식 2의 화합물을 2-메르캅토에탄올과 반응시켜 하기 화학식 3의 화합물을 제조하는 단계;

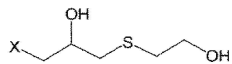
(2) 화학식 3의 화합물을 금속황화물과 반응시켜 하기 화학식 4의 화합물을 제조하는 단계; 및

(3) 화학식 4의 화합물을 티오우레아와 반응 및 가수분해시켜 하기 화학식 5 내지 7로 표시되는 화합물을 제조하는 단계를 포함하는, 폴리티올 조성물의 제조방법:

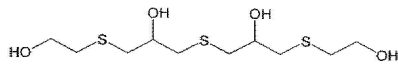
[화학식 2]



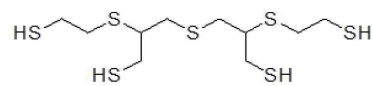
[화학식 3]



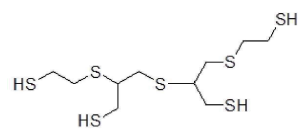
[화학식 4]



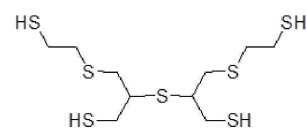
[화학식 5]



[화학식 6]



[화학식 7]



상기 식에서,
X는 할로젠 원자이다.

청구항 5

삭제

청구항 6

제4항에 있어서,
상기 단계 (1)에서 물을 사용하지 않는, 폴리티올 조성물의 제조방법.

청구항 7

제1항 또는 제3항의 4관능 폴리티올 조성물 및 이소시아네이트계 화합물을 포함하는, 중합성 조성물.

청구항 8

제7항의 중합성 조성물을 경화시켜 얻은 성형체.

청구항 9

제8항의 성형체로 이루어지는 광학 재료.

청구항 10

제9항에 있어서,
상기 광학 재료가 1.65 내지 1.75의 굴절률을 갖는, 광학 재료.

청구항 11

제9항에 있어서,
상기 광학 재료가 100 내지 110℃의 열변형온도(Tg)를 갖는, 광학 재료.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 실시예는 폴리티오우레탄계 광학 재료의 원료로서 사용되는 폴리티올 조성물 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 또한, 실시예는 상기 폴리티올 조성물을 포함하는 중합성 조성물 및 이로부터 얻은 광학 재료에 관한 것이다.

배경 기술

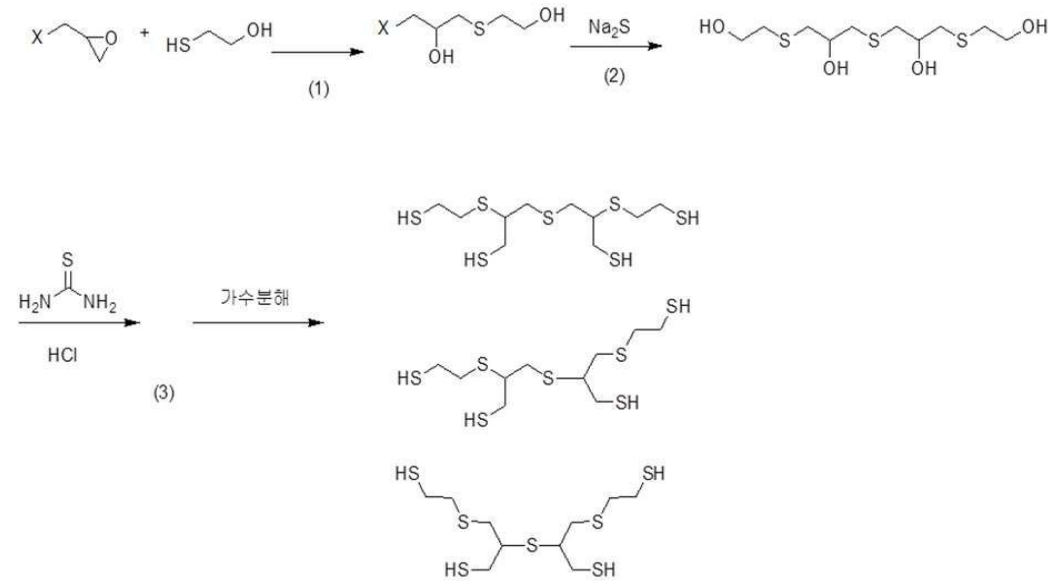
[0002] 플라스틱을 이용한 광학 재료는, 유리와 같은 무기 재료로 이루어지는 광학 재료에 비해 경량이면서 쉽게 깨지지 않고 염색성이 우수하기 때문에, 다양한 수지의 플라스틱 재료들이 안경 렌즈, 카메라 렌즈 등의 광학 재료로 널리 이용되고 있다. 최근 보다 높은 성능 및 편리함에 대한 수요가 늘어남에 따라, 고투명성, 고굴절율, 저비중, 고내열성, 고내충격성 등의 특성을 갖는 광학 재료에 대한 연구가 계속되고 있다.

[0003] 폴리티오우레탄계 화합물은 그의 우수한 광학 특성 및 기계적 물성에 기인하여 광학 재료로서 널리 사용되고 있다. 폴리티오우레탄계 화합물은 폴리티올 화합물과 이소시아네이트 화합물을 반응시켜 제조할 수 있다. 이때, 상기 폴리티올 화합물의 순도는 이로부터 제조되는 폴리티오우레탄계 화합물의 물성에 큰 영향을 미친다.

[0004] 하기 반응식 1에 나타낸 바와 같이, 2-메르캅토에탄올과 에피할로히드린을 반응시켜 디올 화합물을 제조하고, 이를 금속황화물과 반응시켜 테트라올 화합물을 제조한 후, 이를 티오우레아와 반응시키고 가수분해하여 3종의

4관능 폴리티올 화합물을 제조하는 공정이 알려져 있다.

[0005] [반응식 1]



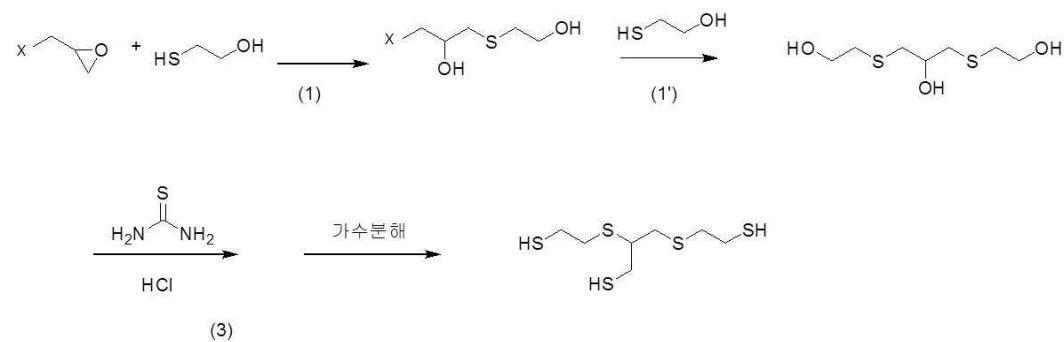
[0006]

상기 식에서, X는 할로젠 원자이다.

[0007]

[0008] 그러나, 이 제조공정을 수행할 경우, 2-메르캅토에탄올과 에피할로히드린과의 반응에 의해 제조된 디올 화합물의 할로젠기가 2-메르캅토에탄올의 메르캅토기와 쉽게 치환될 수 있어, 하기 반응식 2에서 볼 수 있는 바와 같이, 원치않는 트리올 중간체가 생성되는 부반응이 일어나 3관능 폴리티올 화합물이 부산물로서 생성되어 목적 화합물인 4관능 폴리티올 화합물의 순도가 낮아지는 문제가 있었다.

[0009] [반응식 2]



[0010]

상기 식에서, X는 할로젠 원자이다.

[0011]

[0012] 대한민국 등록특허 제10-1533207호는 2-메르캅토에탄올과 에피할로히드린과의 반응시 NaOH 수용액을 반응 촉매로 사용하고, 대한민국 공개특허공보 제1995-0023666호는 2-메르캅토에탄올과 에피할로히드린과의 반응시 트리에틸아민을 반응촉매로 사용하여 상기 공정에 기초하여 4관능 폴리티올 화합물을 제조하는 것을 개시하고 있다.

[0013] 그러나, 대한민국 등록특허 제10-1533207호에 개시된 제법에 따르면, 상술한 바와 같은 디올 화합물 중간체와 2-메르캅토에탄올과의 반응이 쉽게 일어나 원치 않는 부반응이 여전히 발생하였다. 또한, 대한민국 공개특허공보 제1995-0023666호에 개시된 제법에 따르면, 2-메르캅토에탄올과 에피할로히드린과의 반응을 35 내지 60℃의 고온에서 수행해야 하기 때문에, 상술한 바와 같은 부반응이 여전히 부분적으로 발생하였다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0014] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-1533207호
 (특허문헌 0002) 대한민국 공개특허공보 제1995-0023666호

발명의 내용

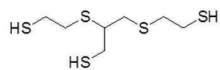
해결하려는 과제

- [0015] 따라서, 실시예는 부산물인 3관능 폴리티올의 함량이 적어 순도가 높은 4관능 폴리티올 조성물 및 이의 제조방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0016] 실시예는 4관능 폴리티올 및 하기 화학식 1로 표시되는 3관능 폴리티올을 포함하는 폴리티올 조성물에 있어서, 겔 투과 크로마토그래피 측정 시 화학식 1로 표시되는 3관능 폴리티올의 피크 면적이 폴리티올 화합물의 총 피크 면적 100에 대하여 6 이하인 4관능 폴리티올 조성물을 제공한다:

- [0017] [화학식 1]



- [0018] 나아가, 실시예는 상기 4관능 폴리티올 조성물 및 이소시아네이트계 화합물을 포함하는 중합성 조성물을 제공한다.
 [0019] 또한, 실시예는 상기 중합성 조성물을 경화시켜 얻은 성형체를 제공한다.

- [0020] 나아가, 실시예는 상기 성형체로 이루어지는 광학 재료를 제공한다.
 [0021] 나아가, 실시예는 (1) 3차 아민, 4차 암모늄염, 트리페닐포스핀 및 3가 크롬계 화합물로 이루어진 군에서 1종 이상 선택되는 촉매 존재 하에 -5 내지 15°C의 온도에서, 하기 화학식 2의 화합물을 2-메르캅토에탄올과 반응시켜 하기 화학식 3의 화합물을 제조하는 단계;

- [0022] (2) 화학식 3의 화합물을 금속황화물과 반응시켜 하기 화학식 4의 화합물을 제조하는 단계; 및
 [0023] (3) 화학식 4의 화합물을 티오우레아와 반응 및 가수분해시키는 단계를 포함하는, 폴리티올 조성물의 제조방법을 제공한다:

- [0024] [화학식 2]

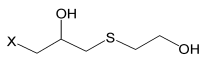
- [0025] [화학식 3]

- [0026] [화학식 4]



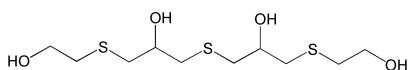
- [0027]

- [0028] [화학식 3]



- [0029]

- [0030] [화학식 4]



- [0031]

상기 식에서,

- [0032] X는 할로젠 원자이다.

발명의 효과

[0033] 실시예에 따른 폴리티올 조성물의 제조방법에 의하면, 폴리티올 화합물 제조시 부반응을 억제하여 부산물인 3관능 폴리티올의 함량이 적고 순도가 높은 4관능 폴리티올 조성물을 얻을 수 있다. 따라서, 순도가 높은 4관능 폴리티올 조성물로부터 얻은 폴리티오우레탄은 굴절률, 내열성 등의 광학 특성이 우수하므로, 안경렌즈, 카메라 렌즈 등 각종 플라스틱 광학 재료의 제조에 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

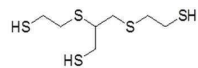
[0034] 도 1은 실시예 2의 폴리티올 조성물에 대하여 겔 투과 크로마토그래피를 수행하여 얻은 그래프로서, 화살표 부분은 3관능 폴리티올 화합물의 함량(피크)을 나타낸다.

도 2는 비교예 3의 폴리티올 조성물에 대하여 겔 투과 크로마토그래피를 수행하여 얻은 그래프로서, 화살표 부분은 3관능 폴리티올 화합물의 함량(피크)을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0035] 실시예에 따른 4관능 폴리티올 조성물은 4관능 폴리티올 및 하기 화학식 1로 표시되는 3관능 폴리티올을 포함하며, 이때 겔 투과 크로마토그래피 측정 시 화학식 1로 표시되는 3관능 폴리티올의 피크 면적은 폴리티올 화합물의 총 피크 면적 100에 대하여 6 이하, 구체적으로 1 내지 5.5일 수 있다:

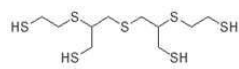
[0036] [화학식 1]



[0037]

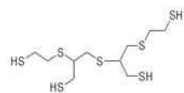
[0038] 상기 4관능 폴리티올은 하기 화학식 5 내지 7로 표시되는 화합물로부터 선택되는 1종 이상의 화합물일 수 있다:

[0039] [화학식 5]



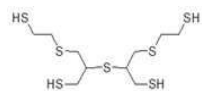
[0040]

[0041] [화학식 6]



[0042]

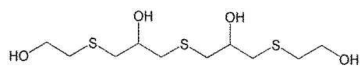
[0043] [화학식 7]



[0044]

[0045] 나아가, 상기 화학식 5 내지 7로 표시되는 화합물은 하기 화학식 4의 화합물을 티오우레아와 반응시킨 후 가수분해시켜 얻어질 수 있다:

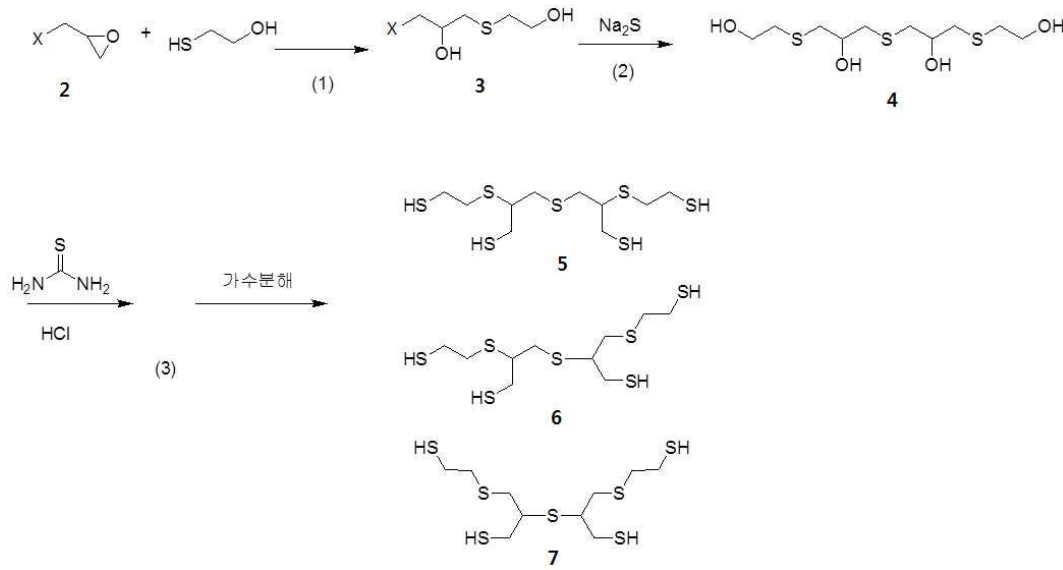
[0046] [화학식 4]



[0047]

[0048] 상기 화학식 5 내지 7의 화합물을 포함하는 4관능 폴리티올 조성물은 (1) 3차 아민, 4차 암모늄염, 트리페닐포스핀 및 3가 크롬계 화합물로 이루어진 군에서 1종 이상 선택되는 촉매 존재 하에 -5 내지 15°C의 온도에서, 하기 화학식 2의 화합물을 2-메르캅토에탄올과 반응시켜 하기 화학식 3의 화합물을 제조하는 단계; (2) 화학식 3의 화합물을 금속황화물과 반응시켜 하기 화학식 4의 화합물을 제조하는 단계; 및 (3) 화학식 4의 화합물을 티오우레아와 반응 및 가수분해시키는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조될 수 있다(반응식 1 참조).

[0049] [반응식 1]



[0050]

[0051] 상기 식에서, X는 할로겐 원자, 예컨대, F, Cl, Br, I 등일 수 있다.

[0052] 구체적으로, 상기 단계 (1)에서는, 반응 촉매로서 염기 존재 하에 2-메르캅토에탄올과 화학식 2의 화합물을 반응시킴으로써 화학식 3의 디올 화합물을 제조할 수 있다. 이때, 상기 반응은 물을 사용하지 않을 수 있다. 상기 반응은 -5 내지 15℃, 0 내지 12℃ 또는 5 내지 10℃의 온도에서 2 내지 10시간, 2 내지 8시간 또는 2 내지 5시간 동안 수행될 수 있다. 나아가, 2-메르캅토에탄올의 함량은 화학식 2의 화합물 1몰에 대하여 0.5몰 내지 3몰, 구체적으로는 0.7몰 내지 2몰, 보다 구체적으로는 0.9몰 내지 1.1몰일 수 있다. 또한, 염기는 촉매량 사용할 수 있다. 구체적으로 상기 염기의 함량은 화학식 2의 화합물 1몰에 대하여 0.001몰 내지 0.1몰일 수 있다. 이때, 반응 촉매로서의 염기는 3차 아민, 4차 암모늄염, 트리페닐포스핀 및 3가 크롬계 화합물로 이루어진 군에서 1종 이상 선택될 수 있고, 예컨대, 트리에틸아민, 트리페닐포스핀, 트리에틸암모늄 클로라이드, 크롬(III) 옥토에이트 등일 수 있다.

[0053] 이때, 금속성 촉매, 예컨대 수산화나트륨, 수산화칼륨 등을 촉매로 사용하거나, 반응온도가 15℃보다 높으면 상기 반응식 2와 같은 부반응이 일어나 화학식 1의 3관능 폴리테올 화합물이 생성된다. 반응 온도가 -5℃ 미만이면 반응이 원활하게 진행되지 않는다.

[0054] 단계 (2)에서, 화학식 3의 디올 화합물을 용매 중에서 금속황화물과 반응시킴으로써 하기 화학식 4의 테트라올 화합물을 제조할 수 있다. 상기 반응은 10 내지 50℃, 구체적으로는 20 내지 40℃의 온도에서 1 내지 10시간, 1 내지 8시간 또는 1 내지 5시간 동안 수행될 수 있다. 상기 금속황화물은 예컨대, 황화나트륨(Na₂S)일 수 있다. 상기 금속황화물은 수용액 또는 고체 형태로 사용할 수 있다. 상기 금속황화물은 상기 화학식 3의 디올 화합물 1몰에 대하여 0.4 내지 0.6몰, 구체적으로 0.45 내지 0.57 몰, 보다 구체적으로는 0.48 내지 0.55 몰의 양으로 사용할 수 있다.

[0055] 단계 (3)에서, 상기 얻어진 화학식 4의 테트라올 화합물을 티오우레아와 반응시켜 이소티오우로늄염(isothiuronium salt)을 얻은 뒤, 이를 가수분해하여 화학식 5 내지 7의 화합물을 제조할 수 있다. 먼저, 화학식 4의 화합물과 티오우레아를 혼합하고 산 조건에서 환류시켜 이소티오우로늄염을 얻을 수 있다. 상기 티오우레아는 상기 화학식 4의 화합물 1몰에 대하여 3몰 이상, 구체적으로 3몰 내지 6몰, 보다 구체적으로 4.6몰 내지 5몰의 양으로 사용할 수 있다. 상기 산 조건 형성을 위해서는, 염산 용액 또는 염화수소 가스 등을 사용할 수 있고, 이들은 상기 화학식 4의 화합물 1몰에 대하여 3몰 이상, 구체적으로 3몰 내지 12몰의 양으로 사용할 수 있다. 염화수소를 사용함으로써, 충분한 반응속도가 얻어지고, 제품의 착색을 방지할 수 있다. 환류는 90 내지 120℃, 구체적으로 100 내지 110℃에서 1 내지 10시간 동안 수행할 수 있다.

- [0056] 이후, 상기 얻어진 이소티오우로늄염을 염기 조건 및 유기용매 중에서 가수분해하여 화학식 5 내지 7의 4관능 폴리티올 화합물을 얻을 수 있다.
- [0057] 구체적으로는, 이소티오우로늄염을 포함하는 반응액을 20 내지 60℃, 구체적으로 25 내지 55℃, 보다 구체적으로 25 내지 50℃의 온도 범위로 유지하면서, 그 반응액에 80분 이하, 70분 이하, 20 내지 60분 또는 20 내지 30분 동안 염기성 수용액을 첨가할 수 있다. 염기성 수용액의 첨가 시간은 짧을수록 바람직하지만, 냉각 시설, 설비 시설 등을 고려하여 상기 시간 내로 설정된다.
- [0058] 염기성 수용액은 물에 녹아 수산기(-OH)를 발생할 수 있는 것으로, 예컨대, 수산화나트륨, 수산화칼륨 등의 금속수산화물; 및 암모니아, 트리에틸아민 등의 아민류와 같은 염기성 물질의 수용액일 수 있다. 상기 염기성 물질은 상기 염화수소 1몰에 대하여 1몰 이상, 구체적으로는 1몰 내지 3몰, 보다 구체적으로는 1.1몰 내지 2몰의 양으로 사용할 수 있다. 상기 염기성 수용액은 실온 또는 환류 온도 범위에서 첨가될 수 있다. 염기성 수용액 첨가 시 반응 온도는 0 내지 80℃ 또는 0 내지 50℃일 수 있고, 상기 범위 내이면 수득한 폴리티올 화합물의 착색이 잘 일어나지 않는다.
- [0059] 상기 염기성 수용액을 첨가하기 전에 유기용매를 첨가할 수 있다. 유기용매는 부산물의 생성을 억제할 수 있다. 유기용매는 이소티오우로늄염 반응액에 대해 0.1 내지 3.0배량, 구체적으로는 0.2 내지 2.0배량으로 첨가할 수 있다. 유기용매의 예로는 톨루엔, 크실렌, 클로로벤젠, 디클로로벤젠 등을 들 수 있고, 구체적으로는 톨루엔일 수 있다.
- [0060] 상기 가수분해 반응온도는 10 내지 130℃, 구체적으로는 30 내지 80℃일 수 있다. 상기 가수분해 시간은 0.1 내지 24시간일 수 있고, 구체적으로 0.5 내지 12시간, 보다 구체적으로 1 내지 8시간일 수 있다.
- [0061] 상기 단계 (1) 내지 (3)은 공기 중 또는 질소 분위기 하에서 수행될 수 있고, 질소 분위기 하에서 수행되는 경우 색상 면에서 바람직하다.
- [0062] 이상 얻어진 폴리티올 조성물은 추가로 정제를 거칠 수 있다.
- [0063] 예를 들면, 복수회의 알칼리 세정과 복수회의 수 세정을 실시할 수 있다. 세정 공정을 통해 폴리티올 중에 잔존하는 불순물 등을 제거할 수 있고, 이로서 폴리티올의 색상을 개선시켜 이로부터 얻어지는 광학 재료의 색상을 향상시킬 수 있다.
- [0064] 이후, 필요에 따라, 건조, 여과 등을 수행하여 목적하는 4관능 폴리티올 조성물을 얻을 수 있다.
- [0065] 실시예는 상기 4관능 폴리티올 조성물 및 이소시아네이트계 화합물을 포함하는 중합성 조성물을 제공한다.
- [0066] 상기 이소시아네이트계 화합물은 폴리티오우레탄의 합성에 사용되는 통상적인 것을 사용할 수 있다.
- [0067] 구체적으로는 이소포론다이소시아네이트, 디시클로헥실메탄-4,4-다이소시아네이트, 헥사메틸렌다이소시아네이트, 2,2-디메틸펜탄다이소시아네이트, 2,2,4-트리메틸헥산다이소시아네이트, 부텐다이소시아네이트, 1,3-부타디엔-1,4-다이소시아네이트, 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌다이소시아네이트, 1,6,11-운데카트리소시아네이트, 1,3,6-헥사메틸렌트리소시아네이트, 1,8-다이소시아네이트-4-이소시아네이토메틸옥탄, 비스(이소시아네이토에틸)카보네이트, 비스(이소시아네이토에틸)에테르, 1,2-비스(이소시아네이토메틸)시클로헥산, 1,3-비스(이소시아네이토메틸)시클로헥산, 1,4-비스(이소시아네이토메틸)시클로헥산, 디시클로헥실메탄다이소시아네이트, 시클로헥산다이소시아네이트, 메틸시클로헥산다이소시아네이트, 디시클로헥실디메틸메탄이소시아네이트, 2,2-디메틸디시클로헥실메탄이소시아네이트, 비스(이소시아네이토에틸)설피드, 비스(이소시아네이토프로필)설피드, 비스(이소시아네이토헥실)설피드, 비스(이소시아네이토메틸)설피드, 비스(이소시아네이토메틸)디설피드, 비스(이소시아네이토프로필)디설피드, 비스(이소시아네이토메틸티오)메탄, 비스(이소시아네이토에틸티오)메탄, 비스(이소시아네이토에틸티오)에탄, 비스(이소시아네이토메틸티오)에탄, 1,5-다이소시아네이토-2-이소시아네이토메틸-3-티아펜탄, 2,5-다이소시아네이토티오펜, 2,5-비스(이소시아네이토메틸)티오펜, 2,5-다이소시아네이토테트라히드로티오펜, 2,5-비스(이소시아네이토메틸)테트라히드로티오펜, 3,4-비스(이소시아네이토메틸)테트라히드로티오펜, 2,5-다이소시아네이토-1,4-디티안, 2,5-비스(이소시아네이토메틸)-1,4-디티안, 4,5-다이소시아네이토-1,3-디티오란, 4,5-비스(이소시아네이토메틸)-1,3-디티오란, 4,5-비스(이소시아네이토메틸)-

2-메틸-1,3-디티오란 등을 포함하는 지방족 이소시아네이트계 화합물; 및 비스(이소시아네이트에틸)벤젠, 비스(이소시아네이트프로필)벤젠, 비스(이소시아네이트부틸)벤젠, 비스(이소시아네이트메틸)나프탈렌, 비스(이소시아네이트메틸)디페닐에테르, 페닐렌다이소시아네이트, 에틸페닐렌다이소시아네이트, 이소프로필페닐렌다이소시아네이트, 디메틸페닐렌다이소시아네이트, 디에틸페닐렌다이소시아네이트, 디이소프로필페닐렌다이소시아네이트, 트리메틸벤젠트리소시아네이트, 벤젠트리소시아네이트, 비페닐다이소시아네이트, 톨루엔다이소시아네이트, 톨루이딘다이소시아네이트, 4,4-디페닐메탄다이소시아네이트, 3,3-디메틸디페닐메탄-4,4-다이소시아네이트, 비벤질-4,4-다이소시아네이트, 비스(이소시아네이트페닐)에틸렌, 3,3-디메톡시비페닐-4,4-다이소시아네이트, 헥사히드로벤젠다이소시아네이트, 헥사히드로디페닐메탄-4,4-다이소시아네이트, o-크실렌다이소시아네이트, m-크실렌다이소시아네이트, p-크실렌다이소시아네이트, 자일렌다이소시아네이트, X-자일렌다이소시아네이트, 1,3-비스(이소시아네이트메틸)사이클로헥산, 디페닐설피드-2,4-다이소시아네이트, 디페닐설피드-4,4-다이소시아네이트, 3,3-디메톡시-4,4-다이소시아네이트디벤질티오에테르, 비스(4-이소시아네이트메틸벤젠)설피드, 4,4-메톡시벤젠티오에틸렌글리콜-3,3-다이소시아네이트, 디페닐디설피드-4,4-다이소시아네이트, 2,2-디메틸디페닐디설피드-5,5-다이소시아네이트, 3,3-디메틸디페닐디설피드-5,5-다이소시아네이트, 3,3-디메틸디페닐디설피드-6,6-다이소시아네이트, 4,4-디메틸디페닐디설피드-5,5-다이소시아네이트, 3,3-디메톡시디페닐디설피드-4,4-다이소시아네이트, 4,4-디메톡시디페닐디설피드-3,3-다이소시아네이트 등을 포함하는 방향족 이소시아네이트계 화합물로 이루어진 군으로부터 1종 이상을 사용할 수 있다.

[0068] 구체적으로 상기 이소시아네이트계 화합물은 1,3-비스(이소시아네이트메틸)사이클로헥산, 헥사메틸렌다이소시아네이트, 이소포론다이소시아네이트, 자일렌다이소시아네이트, 톨루엔다이소시아네이트 등을 사용할 수 있다.

[0069] 상기 중합성 조성물은 목적에 따라 내부 이형제, 열안정제, 반응촉매, 자외선 흡수제, 블루잉제(blueing agent) 등의 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[0070] 상기 자외선 흡수제로는 벤조페논계, 벤조트리아졸계, 살리실레이트계, 시아노아크릴레이트계, 옥사닐라이드계 등이 사용될 수 있다.

[0071] 상기 내부 이형제로는 퍼플루오르알킬기, 히드록시알킬기 또는 인산에스테르기를 지닌 불소계 비이온 계면활성제; 디메틸폴리실록산기, 히드록시알킬기 또는 인산에스테르기를 가진 실리콘계 비이온 계면활성제; 트리메틸세틸 암모늄염, 트리메틸스테아릴, 디메틸에틸세틸 암모늄염, 트리에틸도데실 암모늄염, 트리옥틸메틸 암모늄염, 디에틸시클로헥사도데실 암모늄염 등과 같은 알킬계 4급 암모늄염; 및 산성 인산에스테르 중에서 선택된 성분이 단독으로 혹은 2종 이상 함께 사용될 수 있다.

[0072] 상기 반응촉매로는 폴리티오우레탄계 수지의 제조에 사용되는 공지의 반응촉매를 적절히 첨가할 수 있다. 예를 들면, 디부틸주석디클로라이드, 디메틸주석디클로라이드 등의 디알킬주석할로겐화물계; 디메틸주석디아세테이트, 디부틸주석디옥타노에이트, 디부틸주석디라우레이트 등의 디알킬주석디카르복실레이트계; 디부틸주석디부톡사이드, 디옥틸주석디부톡사이드 등의 디알킬주석디알콕사이드계; 디부틸주석디(티오부톡사이드) 등의 디알킬주석디티오알콕사이드계; 디(2-에틸헥실)주석옥사이드, 디옥틸주석옥사이드, 비스(부톡시디부틸주석)옥사이드 등의 디알킬주석산화물계; 디부틸주석설피드 등의 디알킬주석황화물계로 이루어진 군에서 선택될 수 있다. 구체적으로는, 디부틸주석디클로라이드, 디메틸주석디클로라이드 등의 디알킬주석할로겐화물계로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0073] 상기 열안정제로는 금속 지방산염계, 인계, 납계, 유기주석계 등이 1종 또는 2종 이상 사용될 수 있다.

[0074] 상기 블루잉제는 가시광 영역 중 오렌지색으로부터 황색의 파장역에 흡수대를 가지며, 수지로 이루어지는 광학 재료의 색상을 조정하는 기능을 가진다. 상기 블루잉제는, 구체적으로, 청색으로부터 보라색을 나타내는 물질을 포함할 수 있으나, 특별히 한정되는 것은 아니다. 또한, 상기 블루잉제의 예로는 염료, 형광증백제, 형광 안료, 무기 안료 등을 들 수 있으나, 제조되는 광학 부품에 요구되는 물성이나 수지 색상 등에 맞추어 적절히 선택될 수 있다. 상기 블루잉제는 각각 단독, 또는 2 종 이상의 조합을 사용할 수 있다. 중합성 조성물에 대한 용해성 및 얻어지는 광학 재료의 투명성의 측면에서, 상기 블루잉제로서 염료가 바람직하다. 흡수 파장의 관점에서, 상기 염료는 구체적으로, 극대 흡수 파장 520 내지 600nm의 염료일 수 있으며, 더욱 구체적으로, 극대 흡수 파장 540 내지 580nm의 염료일 수 있다. 또한, 화합물의 구조의 관점에서, 상기 염료로는 안트라퀴논계 염료가 바람직하다. 블루잉제의 첨가 방법은 특별히 한정되지 않으며, 미리 모노머계에 첨가할 수 있다. 구체적으로, 상기 블루잉제의 첨가 방법은 모노머에 용해시켜 두는 방법, 또는 고농도의 블

루잉제를 함유하는 마스터 용액을 조제해 두고, 상기 마스터 용액을 사용하는 모노머나 다른 첨가제로 희석하여 첨가하는 방법 등 여러 가지의 방법을 사용할 수 있다.

[0075] 실시예는 상술한 바와 같은 중합성 조성물로부터 얻은 폴리티오우레탄계 화합물을 제공한다. 상기 폴리티오우레탄계 화합물은 상기 폴리티올 조성물과 이소시아네이트 화합물이 중합(및 경화)되어 제조된다. 상기 중합 반응에서 SH기/NCO기의 반응 몰비는 0.5 내지 3.0일 수 있고, 구체적으로는 0.6 내지 2.0, 보다 구체적으로는 0.8 내지 1.3일 수 있고, 상기 범위 내이면 광학재료로서 요구되는 굴절률, 내열성 등의 특성 및 밸런스를 향상시킬 수 있다. 또한, 반응 속도를 조절하기 위해서, 폴리티오우레탄의 제조에 통상적으로 이용되는 상기 언급된 반응 촉매가 첨가될 수 있다.

[0076] 실시예는 상기 중합성 조성물을 경화시켜 얻은 성형체 및 상기 성형체로 이루어지는 광학 재료를 제공한다. 상기 광학 재료는 중합성 조성물이 중합 및 성형되어 제조될 수 있다.

[0077] 먼저, 상기 중합성 조성물을 감압하에 탈기(degassing)한 후, 광학 재료 성형용 몰드에 주입한다. 이와 같은 탈기 및 몰드 주입은 예를 들어 20 내지 40℃의 온도 범위에서 수행될 수 있다. 몰드에 주입한 후에는 통상 저온으로부터 고온으로 서서히 가열하여 중합을 수행한다.

[0078] 상기 중합 반응의 온도는 예를 들어 20 내지 150℃일 수 있고, 구체적으로 25 내지 120℃일 수 있다. 또한, 반응 속도를 조절하기 위해서, 폴리티오우레탄의 제조에 통상적으로 이용되는 반응 촉매가 첨가될 수 있으며, 이의 구체적인 종류는 앞서 예시한 바와 같다.

[0079] 이후 폴리티오우레탄계 광학 재료를 몰드로부터 분리한다.

[0080] 상기 광학 재료는 제조시 사용하는 주형의 몰드를 바꾸는 것으로 여러 가지 형상일 수 있다. 구체적으로, 안경 렌즈, 카메라 렌즈, 발광다이오드(LED) 등의 형태일 수 있다.

[0081] 상기 광학 재료는 1.65 내지 1.75 또는 1.65 내지 1.70의 굴절률을 가질 수 있다. 상기 광학 재료는 100 내지 110℃ 또는 100 내지 105℃의 열변형온도(Tg)를 가질 수 있다.

[0082] 상기 광학 재료는 광학 렌즈, 구체적으로 플라스틱 광학 렌즈일 수 있다. 상기 광학 렌즈는 필요에 따라 반사 방지, 고경도 부여, 내마모성 향상, 내약품성 향상, 방운성 부여 또는 패션성 부여를 위해 표면연마, 대전 방지 처리, 하드 코트 처리, 무반사 코트 처리, 염색 처리, 조광(調光)처리 등의 물리적, 화학적 처리를 실시하여 개량할 수 있다.

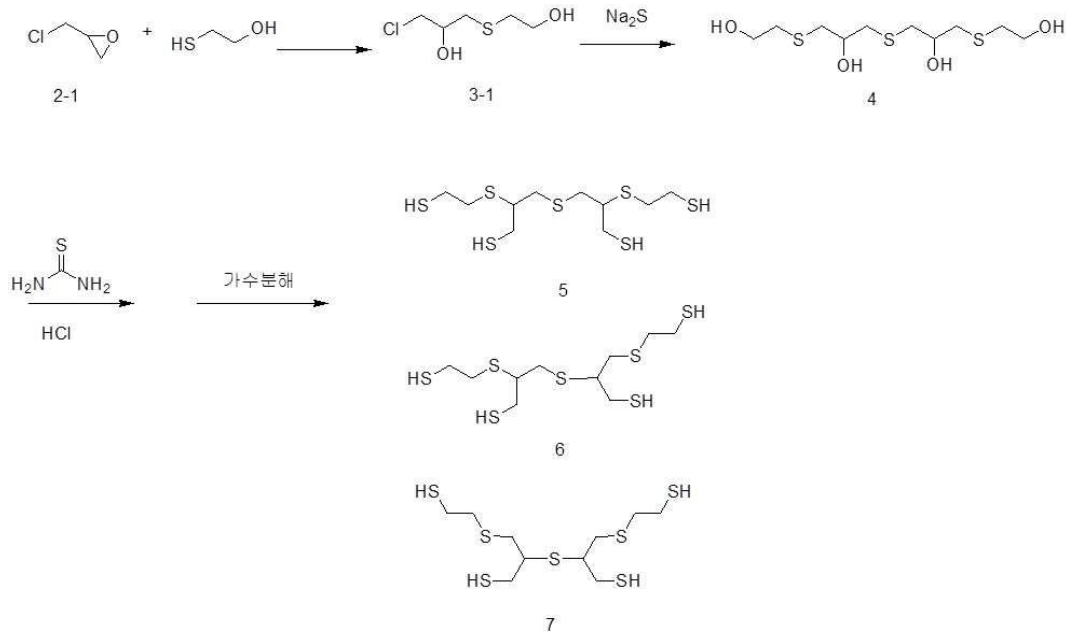
[0083] 이와 같이, 실시예에 따른 폴리티올 조성물의 제조방법에 의하면, 폴리티올 화합물 제조시 부반응을 억제하여 부산물인 3관능 폴리티올의 함량이 적고 순도가 높은 4관능 폴리티올 조성물을 얻을 수 있다. 따라서, 순도가 높은 4관능 폴리티올 조성물로부터 얻은 폴리티오우레탄은 굴절률, 내열성 등의 광학 특성이 우수하므로, 안경 렌즈, 카메라 렌즈 등 각종 플라스틱 광학 재료의 제조에 유용하게 사용될 수 있다.

[0084] 이하, 하기 실시예에 의하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐 본 발명의 범위가 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[0085] [실시예]

[0086] 폴리티올 조성물의 제조

[0087] 실시예 1



[0088]

[0089] 반응기 내에 2-메르캅토에탄올 51.7중량부(0.66몰), 트리에틸아민 0.2중량부를 투입한 후, 에피클로로히드린 61.8중량부(0.67몰)를 8℃로 유지하면서 4시간에 걸쳐 적하한 후 1시간동안 교반을 실시하여 1차 반응을 진행하였다. 이어서, 50%의 황화나트륨 수용액 53.0중량부(0.34몰)를 22℃에서 5.5시간에 걸쳐 적하하고, 120분 동안 교반을 실시하였다. 그리고 36%의 염산 278.4 중량부 (2.74몰)를 첨가하고, 그 다음 티오우레아 124.5중량부 (1.6몰)를 첨가한 다음, 110℃ 환류하면서 3시간 동안 티오우로늄염화 반응시켜 반응액을 수득하였다.

[0090] 상기 반응액을 45℃로 냉각하고 톨루엔 214.0중량부를 첨가한 후 26℃까지 냉각하고, 50중량%의 수산화 칼륨 수용액 317.5중량부(2.83몰)를 38℃에서 30분 동안 첨가한 후 57℃에서 1시간 동안 가수분해공정을 더 수행하여 반응액을 수득하였다.

[0091] 상기 반응액의 톨루엔 부분을 분리한 다음, 상기 톨루엔에 36% 염산 59.4중량부를 추가하여 혼합하고, 30분 후 36℃에서 분별 깔대기를 이용하여 물 부분을 제거하였다(산 세정 공정). 상기 산 세정 공정을 2회 반복 실시하였다. 그 다음, 산세정이 완료된 반응액에 증류수 118.7중량부를 추가하여 혼합하고, 30분 후 36℃에서 분별 깔대기를 이용하여 물 부분을 제거하는 증류수 세정 공정을 5회 반복 실시하였다.

[0092] 이후, 가열 감압 공정을 통해 톨루엔과 미량의 물을 완전히 제거한 후, 1μm의 테프론 필터로 여과하여 폴리티올 화합물로서, 4,8-디메르캅토메틸-1,11-디메르캅토-3,6,9-트리티아운데칸(화학식 5), 4,7-디메르캅토메틸-1,11-디메르캅토-3,6,9-트리티아운데칸(화학식 6), 및 5,7-디메르캅토메틸-1,11-디메르캅토-3,6,9-트리티아운데칸(화학식 7)을 주성분으로 하는 폴리티올 조성물을 얻었다.

[0093] 실시예 2

[0094] 트리에틸아민 0.2 중량부 대신 트리페닐포스핀 0.2 중량부 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 화학식 5 내지 7의 화합물을 주성분으로 하는 폴리티올 조성물을 얻었다.

[0095] 실시예 3

[0096] 트리에틸아민 0.2 중량부 대신 트리에틸암모늄 클로라이드 0.2 중량부 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 화학식 5 내지 7의 화합물을 주성분으로 하는 폴리티올 조성물을 얻었다.

[0097] 실시예 4

[0098] 트리에틸아민 0.2 중량부 대신 HYPAT 3000S(크롬(III) 옥토에이트, DimensionTechnology Chemical Systems Inc., USA) 0.2 중량부 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 화학식 5 내지 7의 화합물을 주성분으로 하는 폴리티올 조성물을 얻었다.

[0099] **비교예 1**

[0100] 트리에틸아민 0.2 중량부 대신 10% 수산화나트륨 20 중량부 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 폴리티올 조성물을 얻었다.

[0101] **비교예 2**

[0102] 트리에틸아민 0.2 중량부 대신 10% 수산화칼륨 20 중량부 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 폴리티올 조성물을 얻었다.

[0103] **비교예 3**

[0104] 2-메르캅토에탄올과 에피클로로히드린과의 반응시 온도 8℃ 대신 38℃에서 반응을 수행한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 폴리티올 조성물을 얻었다.

표 1

<원소분석>

[0105]

	이론치	실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	비교예1	비교예2	비교예3
C	32.7	32.8	32.7	32.8	32.6	32.4	32.3	32.1
H	6.2	6.1	6.3	6.0	6.2	6.2	6.2	6.4
S	61.1	61.1	61.0	61.2	61.2	61.4	61.5	61.5

[0106] FT-IR: 2540cm⁻¹ (-SH 신축피크).

[0107] **중합성 조성물의 제조**

[0108] **실시예 5**

[0109] 상기 실시예 1에서 제조된 폴리티올 조성물 49.3 중량부를 자일렌 디이소시아네이트(Takenate®500) 50.7중량부와 균일하게 혼합하였다. 여기에 중합촉매로 디부틸틴 디클로라이드 0.01 중량부, 및 내부이형제로 Zelec®UN 0.1 중량부를 첨가하고 균일하게 혼합하여 중합성 조성물을 제조하였다.

[0110] **실시예 6 내지 8 및 비교예 4 내지 6**

[0111] 실시예 2 내지 4 및 비교예 1 내지 3의 폴리티올 조성물을 각각 사용한 것을 제외하고는, 실시예 5와 동일한 방법을 수행하여 실시예 6 내지 8 및 비교예 4 내지 6의 중합성 조성물을 각각 제조하였다.

[0112] **실험예 : 물성 확인**

[0113] 상기 실시예 1 내지 4, 및 비교예 1 내지 3에서 제조한 폴리티올 조성물, 및 상기 실시예 5 내지 8, 및 비교예 4 내지 6에서 제조한 중합성 조성물을 대상으로 하기 기재된 바에 따라 물성을 측정하였으며, 측정 결과는 하기 표 3에 나타냈다.

[0114] (1) 3관능 폴리티올 함량

[0115] 상기 실시예 1 내지 4, 및 비교예 1 내지 3에서 제조한 폴리티올 조성물에 대하여 겔 투과 크로마토그래피를 수행한 후, 40℃에서 RID 검출기(Waters)를 이용하여 R/T 5.7 내지 5.8분에 생성되는 피크를 통해 3관능 폴리티올 화합물의 함량을 측정하고, 실시예 2 및 비교예 3의 결과를 각각 도 1 및 2에 나타내었다. 이때, 겔 투과 크로마토그래피의 조건은 다음과 같다.

표 2

[0116]	기기	APC system(Waters)
	컬럼(Column)	Acquity APC XT Column 45A (4.6*150mm)x2(Waters)
	이동상	테트라하이드로퓨란(THF)
	유량	0.5mL/분
	총 운전시간	10분
	주입량	10 μ l

[0117] (2) SH값

[0118] 비커에 상기 실시예 1 내지 4, 및 비교예 1 내지 3에서 제조한 폴리티올 조성물을 각각 약 0.1g 넣은 후, 클로로포름 40mL를 추가하여 10분간 교반한 다음, 이소프로필 알콜 20mL를 추가하여 10분간 다시 교반하였다. 상기 용액을 0.1N 요오드 표준용액을 이용하여 적정하고, 하기 수학적 식 1에 적용하여 SH값을 계산하였다(이론값 =91.3):

[0119] [수학적 식 1]

[0120] $SH\text{값}(g/eq.) = \text{시료무게}(g) / \{0.1 \times \text{소비된 요오드양}(L)\}.$

[0121] (3) 액상 굴절률

[0122] 상기 실시예 1 내지 4, 및 비교예 1 내지 3에서 제조한 폴리티올 조성물에 대하여 액상 굴절계 Refractometer RA-600(교토전자사)를 이용하여 25℃에서의 굴절률을 측정하였다.

[0123] (4) 고상 굴절률

[0124] 상기 실시예 5 내지 8, 및 비교예 4 내지 6에서 제조한 중합성 조성물을 600Pa에서 1 시간 동안 탈기(degassing)한 후 3 μ m의 테프론 필터에 여과하였다. 여과된 중합성 조성물을 테이프에 의해 조립된 유리 몰드 주형에 주입하였다. 상기 몰드 주형을 25℃에서 120℃까지 5℃/분의 속도로 승온하고, 120℃에서 18시간 중합을 진행하였다. 유리 몰드 주형에서 경화된 수지를 130℃에서 4시간 동안 추가 경화한 후 유리 몰드 주형으로부터 성형체를 이형시켰다. 상기 성형체는 중심 두께 1.2mm(편차 -5.00) 및 지름 72mm의 원형 렌즈(광학 재료)이었다. 상기 렌즈를 ST11TN-8H 하드코팅액(주 화인코트)에 함침한 후 열경화하여 코팅하였다.

[0125] 상기 렌즈에 대해 아베굴절계인 DR-M4(Atago 사)를 이용하여 20℃에서 굴절률을 측정하였다.

[0126] (5) 내열성(열변형)

[0127] 상기 항목 (4)의 광학 렌즈에 대해, TMA Q400(TA 사)를 이용하여 페네트레이션법(50g 하중, 핀 선 0.5mm ϕ , 승온속도 10도/min)에서의 유리전이온도(Tg, 열변형온도)를 측정하였다.

표 3

	실시예5 (실시예1)	실시예6 (실시예2)	실시예7 (실시예3)	실시예8 (실시예4)	비교예4 (비교예1)	비교예5 (비교예2)	비교예6 (비교예3)
3관능 폴리티올 함량	5.2	3.3	2.1	1.1	9.1	8.5	11.5
경화전 물성							
SH값(g/eq.)	97.7	96.9	96.2	95.8	103.3	102.6	109.1
액상굴절률 (nd20)	1.645	1.646	1.645	1.645	1.639	1.638	1.632
경화후 물성							
고상굴절률(nd20)	1.67	1.67	1.66	1.67	1.65	1.65	1.64
열변형(Tg)	102	102	103	104	97	98	92

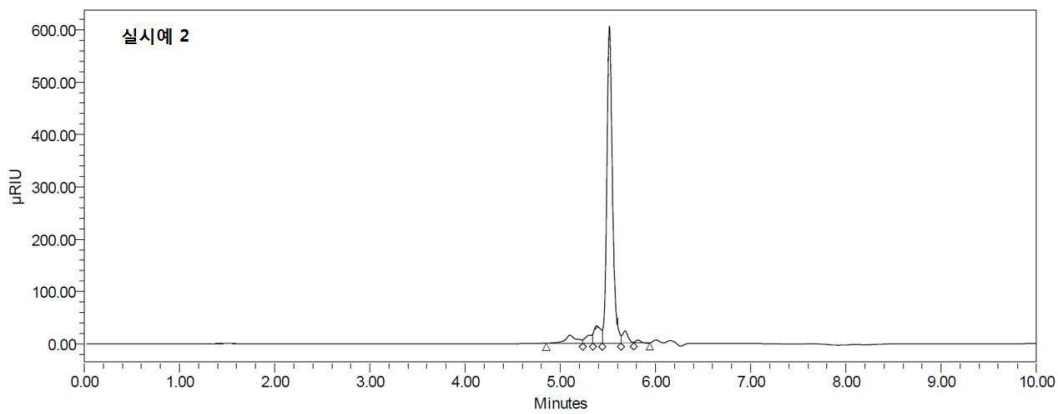
[0128]

[0129]

상기 표 3에서 보는 바와 같이, 실시예 1 내지 4의 폴리티올 조성물 중 3관능 폴리티올 화합물의 함량은 모두 전체 폴리티올 화합물의 총 피크 면적 100에 대하여 6 이하로 측정된 반면, 비교예 1 내지 3의 폴리티올 조성물 중의 3관능 폴리티올의 함량은 그보다 현저히 많음을 알 수 있다. 또한, 경화전 및 경화후의 굴절률 모두 실시예가 비교예보다 높았으며, 경화후 열변형 온도도 실시예가 비교예에 비해 높은 것을 알 수 있다. 따라서, 실시예에서 제조된 광학 렌즈는 굴절률 및 내열성이 우수하여 광학 재료로서 유용하게 사용될 수 있을 것으로 예상된다.

도면

도면1



도면2

