



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I547506 B

(45) 公告日：中華民國 105 (2016) 年 09 月 01 日

(21) 申請案號：101132821

(22) 申請日：中華民國 101 (2012) 年 09 月 07 日

(51) Int. Cl. : C08F220/38 (2006.01)

C08F216/36 (2006.01)

G02B1/04 (2006.01)

G02B5/30 (2006.01)

(30) 優先權：2011/09/08 美國

61/532,275

2012/09/06 美國

13/605,100

(71) 申請人：片片堅俄亥俄州工業公司(美國) PPG INDUSTRIES OHIO, INC. (US)

美國

(72) 發明人：賀諾 羅伯特 D HEROLD, ROBERT D. (US)；波科維 尼納 BOJKOVA, NINA

(US)；葛漢 馬文 J GRAHAM, MARVIN J. (US)；希肯布奇 查爾斯 R

HICKENBOTH, CHARLES R. (US)；麥考林 葛列高里 J MCCOLLUM,

GREGORY J. (US)；瑞次齊 威廉 H RETSCH, WILLIAM H. (US)；周宏英 ZHOU,

HONGYING (US)

(74) 代理人：陳長文

(56) 參考文獻：

CN 1414987A

JP 4-11613A

JP 2867638B2

US 5789476

審查人員：黃淑雯

申請專利範圍項數：37 項 圖式數：0 共 89 頁

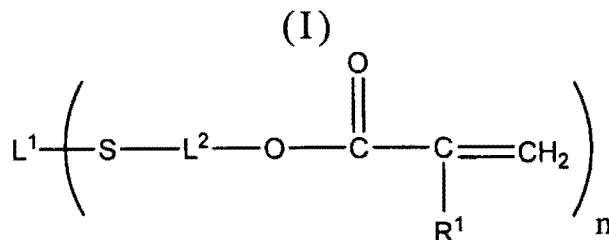
(54) 名稱

包含具有硫鍵之甲基丙烯酸單體之可聚合組成物

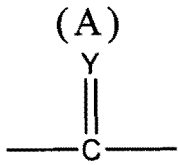
POLYMERIZABLE COMPOSITIONS CONTAINING (METH) ACRYLATE MONOMERS HAVING
SULFIDE LINKAGES

(57) 摘要

本發明提供一種包括(甲基)丙烯酸單體之可聚合組成物，該單體中具有至少兩個硫鍵(-S-)。該等可聚合組成物包括由下式(I)表示之第一(甲基)丙烯酸單體，

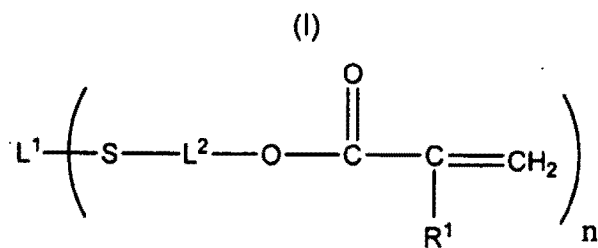


其中 L¹ 係選自視情況間雜有 -C(O)-、-S-、-O- 及其組合中之至少一者的視情況經取代之多價烴基，及由下式(A)表示之二價鍵聯基團。

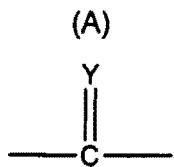


在式(A)中，Y 為 O 或 S。亦在式(I)中，各 n 之 L² 獨立地為視情況間雜有 -O- 及 -S- 中之至少一者的視情況經取代之二價烴基，各 n 之 R¹ 獨立地選自氫及甲基，且 n 為 2 至 6。該等可聚合組成物亦可包括聚合緩和劑。亦提供聚合產物，包括由該等可聚合組成物製備之光色製品及光學元件。

Provided is a polymerizable composition including (meth)acrylate monomers having at least two sulfide (-S-) linkages in the monomer. The polymerizable compositions include a first (meth)acrylate monomer represented by the following Formula (I),

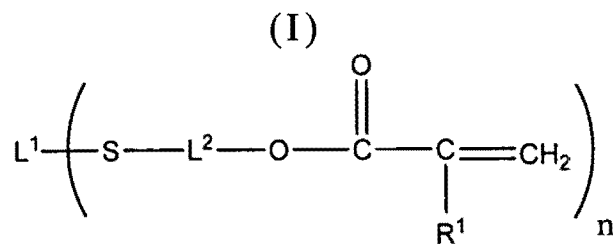


where L¹ is selected from a multivalent optionally substituted hydrocarbyl group optionally interrupted with at least one of -C(O)-, -S-, -O- and combinations thereof, and a divalent linking group represented by the following Formula (A).



In Formula (A), Y is O or S. Also in Formula (I), L² is independently for each n a divalent optionally substituted hydrocarbyl group optionally interrupted with at least one of -O- and -S-, R¹ is independently selected for each n from hydrogen and methyl, and n is from 2 to 6. The polymerizable compositions also may include a polymerization moderator. Also provided are polymerizates including photochromic articles and optical elements prepared from such polymerizable compositions.

特徵化學式：



發明專利說明書

公告本

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：

101132821

※申請日：

101. 9. - 7

※IPC 分類：E07B

Co8F 22/38 (2006.01)
-16/36 (2006.01)
G2B 10X (2006.01)
5/30 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

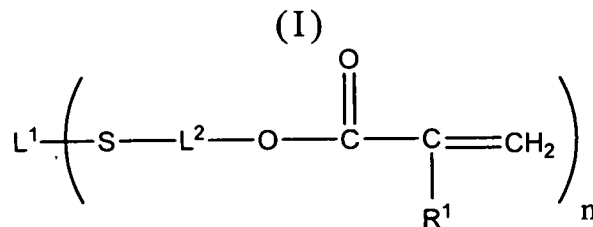
包含具有硫鍵之甲基丙烯酸單體之可聚合組成物

POLYMERIZABLE COMPOSITIONS CONTAINING

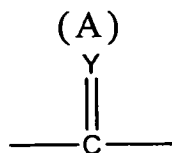
(METH)ACRYLATE MONOMERS HAVING SULFIDE LINKAGES

二、中文發明摘要：

本發明提供一種包括(甲基)丙烯酸單體之可聚合組成物，該單體中具有至少兩個硫鍵(-S-)。該等可聚合組成物包括由下式(I)表示之第一(甲基)丙烯酸單體，



其中 L^1 係選自視情況間雜有 -C(O)-、-S-、-O- 及其組合中之至少一者的視情況經取代之多價烴基，及由下式(A)表示之二價鍵聯基團。

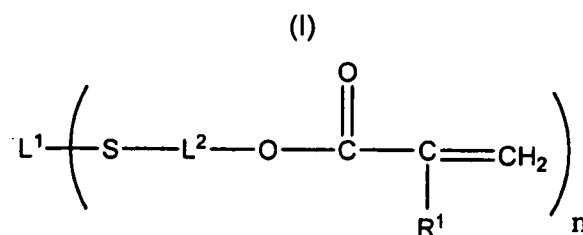


在式(A)中，Y為O或S。亦在式(I)中，各n之 L^2 獨立地為

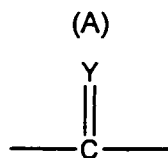
視情況間雜有 -O- 及 -S- 中之至少一者的視情況經取代之二價烴基，各 n 之 R¹ 獨立地選自氫及甲基，且 n 為 2 至 6。該等可聚合組成物亦可包括聚合緩和劑。亦提供聚合產物，包括由該等可聚合組成物製備之光色製品及光學元件。

三、英文發明摘要：

Provided is a polymerizable composition including (meth)acrylate monomers having at least two sulfide (-S-) linkages in the monomer. The polymerizable compositions include a first (meth)acrylate monomer represented by the following Formula (I),



where L¹ is selected from a multivalent optionally substituted hydrocarbyl group optionally interrupted with at least one of -C(O)-, -S-, -O- and combinations thereof, and a divalent linking group represented by the following Formula (A).



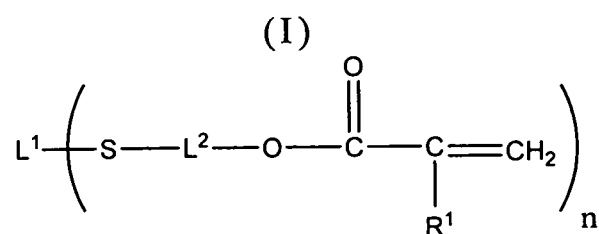
In Formula (A), Y is O or S. Also in Formula (I), L² is independently for each n a divalent optionally substituted hydrocarbyl group optionally interrupted with at least one of -O- and -S-, R¹ is independently selected for each n from hydrogen and methyl, and n is from 2 to 6. The polymerizable compositions also may include a polymerization moderator. Also provided are polymerizates including photochromic articles and optical elements prepared from such polymerizable compositions.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於包括(甲基)丙烯酸官能單體之可聚合組成物，該單體中具有至少兩個硫鍵(-S-)，且係關於由該等可聚合組成物製備之聚合產物，諸如光學透鏡及光色製品。

【先前技術】

在諸如光學透鏡、光纖、窗戶及汽車、航海及航空透明物之應用中，聚合材料(諸如塑膠)已發展為基於二氧化矽之無機玻璃的替代物及置換物。相對於玻璃，該等聚合材料可提供諸多優勢，包括碎裂抗性、在特定應用下之較輕重量、易於模製且易於壓鑄。該等聚合材料之代表性實例包括聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚碳酸酯及聚(二乙二醇雙(烯丙基碳酸酯))。

許多聚合材料之折射率通常低於高指數玻璃之折射率。舉例而言，聚(二乙二醇雙(烯丙基碳酸酯))之折射率為約1.50，相比之下，高指數玻璃之折射率則可能在例如1.60至1.80之範圍內。當製造用於校正特定程度的視力缺陷(例如校正近視)之透鏡時，使用具有降低折射率之聚合材料較之具有較高折射率之材料(諸如高指數玻璃)將需要較厚透鏡。若所需校正程度相當大，諸如在嚴重近視的情況下，與由較高折射率透鏡(諸如高折射率玻璃透鏡)所提供之同等校正程度相比，由低指數聚合材料製造之透鏡可能變厚以致消除重量減輕的任何益處。此外，較厚光學透鏡通常在美學上不合乎需要。

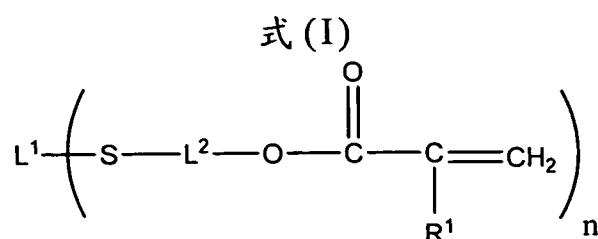
由包含芳環之單體聚合製備的聚合材料通常具有高折射率。然而，由該等高指數聚芳族材料製備的成型製品(諸如光學透鏡)通常具有較低阿貝數(亦稱為 γ -值)。較低阿貝數指示色散程度升高，其通常表現為透鏡邊緣處或附近的光學失真。因而，具有較低阿貝數的光學材料通常較不理想。

具有高折射率(諸如至少1.57)及低色散程度(例如具有至少30之阿貝數)之組合的聚合材料可由包含某些雜原子(諸如硫原子)之單體製備。然而，當使用熱活化催化劑聚合時，該等可聚合組成物會經歷不穩定及/或過度的聚合速率，導致在所得聚合產物中產生缺陷，諸如在聚合產物主體內及/或整個表面之可見線、表面缺陷(例如凹痕及/或凹坑)及/或裂痕或裂縫。

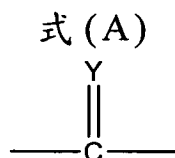
開發提供理想光學性質(諸如高折射率與色散降低之組合)的可聚合組成物應為理想的。更理想的是，該等新開發的可聚合組成物不會經歷不穩定及/或過度的聚合速率，且由此製備的聚合產物無由該不受控制之聚合產生的缺陷。

【發明內容】

根據本發明，提供一種可聚合組成物，其包含：至少一個由下式(I)表示的第一(甲基)丙烯酸官能單體，

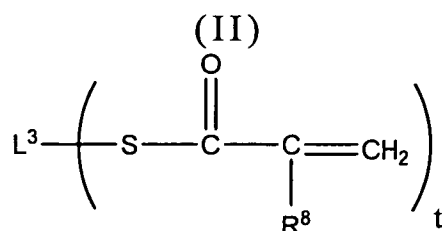


關於式(I)， L^1 係選自以下中之至少一者：(i)視情況間雜有-C(O)-、-S-、-O-及其組合中之至少一者的視情況經取代之多價烴基，及(ii)由下式(A)表示之二價鍵聯基團，

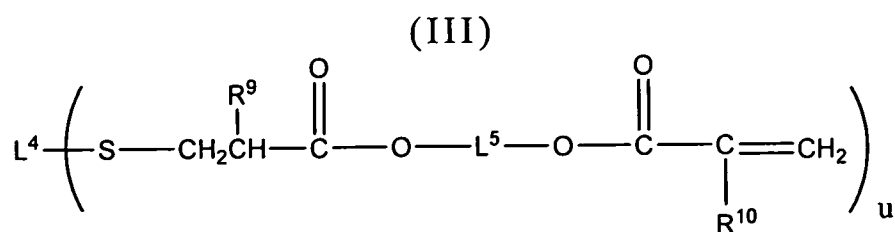


關於式(A)，Y為O或S。進一步關於式(I)：各下標n之 L^2 獨立地為視情況間雜有-O-及-S-中之至少一者的視情況經取代之二價烴基；各下標n之 R^1 獨立地選自氫及甲基；且下標n為2至6。除包括由式(I)表示之(甲基)丙烯酸官能單體之外，本發明之該等可聚合組成物亦可視情況包含(b)聚合緩和劑。

進一步根據本發明，提供一種可聚合組成物，其包含：
(a)至少一個由下式(II)表示的硫(甲基)丙烯酸官能單體。

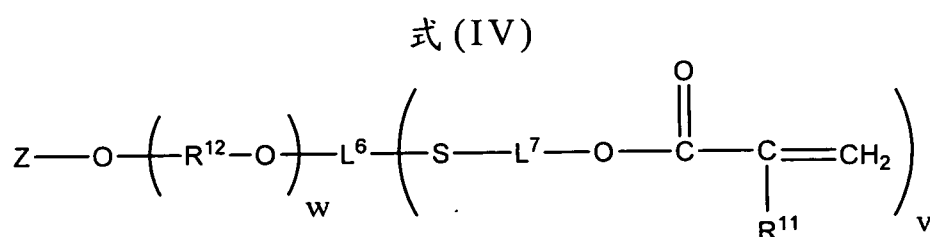


關於式(II)： L^3 為視情況間雜有-C(O)-、-S-、-O-及其組合中之至少一者的視情況經取代之多價烴基；各t之 R^8 獨立地選自氫及甲基；且t為2至6。除包括至少一個由式(II)表示之硫(甲基)丙烯酸單體之外，可聚合組成物亦包含(b)至少一個由下式(III)表示之(甲基)丙烯酸官能單體。

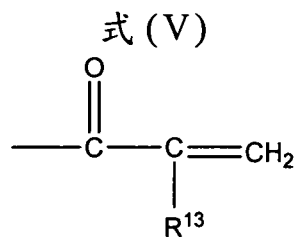


關於式(III)：L⁴為視情況間雜有-C(O)-、-S-、-O-及其組合中之至少一者的視情況經取代之多價烴基；各u之L⁵獨立地為視情況經取代之二價烴基；各u之R⁹及R¹⁰各獨立地選自氫及甲基；且u為2至6。在一些實施例中，除包括(a)由式(II)表示之硫(甲基)丙烯酸官能單體及(b)由式(III)表示之(甲基)丙烯酸官能單體之外，本發明之該等可聚合組成物亦可視情況進一步包含(c)聚合緩和劑。

根據本發明之其他實施例，提供一種可聚合組成物，其包含：(a)至少一個由下式(IV)表示的(甲基)丙烯酸官能單體，



關於式(IV)：L⁶係選自視情況經取代之多價烴基；各v之L⁷獨立地為視情況間雜有-O-及-S-中之至少一者的視情況經取代之二價烴基，各v之R¹¹獨立地選自氫及甲基，v為2至6；且各w之R¹²獨立地為視情況經取代之二價烴基。進一步關於式(IV)，w為0至10，且Z係選自氫或由下式(V)表示的基團，



關於式 (V)， R^{13} 為氫或甲基。在一些實施例中，除由式 (IV) 表示之 (甲基) 丙烯酸官能單體之外，本發明之該等可聚合組成物可視情況進一步包含 (b) 聚合緩和劑。

【實施方式】

如本文中所用，聚合物之分子量值，諸如重量平均分子量 (Mw) 及數目平均分子量 (Mn)，係藉由凝膠滲透層析術使用適當標準物 (諸如聚苯乙烯標準物) 來測定。

如本文中所用，多分散指數 (PDI) 值表示聚合物之重量平均分子量 (Mw) 與數目平均分子量 (Mn) 之比率 (亦即 Mw/Mn)。

如本文中所用，術語「聚合物」意指均聚物 (例如由單一單體種類製備) 及共聚物 (例如由至少兩種單體種類製備)。

如本文中所用，術語「(甲基) 丙烯酸 (酯/鹽)」及類似術語 (諸如 (甲基) 丙烯醯基及 (甲基) 丙烯酸酯) 意指甲基丙烯酸 (酯/鹽) 及丙烯酸 (酯/鹽)。

如本文中所用，術語「硫 (甲基) 丙烯酸 (酯/鹽)」及類似術語 (諸如硫 (甲基) 丙烯醯基及硫 (甲基) 丙烯酸酯) 意指硫甲基丙烯酸 (酯/鹽) 及硫丙烯酸 (酯/鹽)。

如本文中所用，「直鏈或分支鏈」基團，諸如直鏈或分

支鏈烷基之列舉應理解為包括：亞甲基或甲基；直鏈基團，諸如直鏈C₂-C₂₅烷基；及適當分支鏈的基團，諸如分支鏈C₃-C₂₅烷基。

如本文中所用，術語「鹵基」及類似術語，諸如鹵基、鹵素、鹵素基團、鹵化物及鹵化物基團意指F、Cl、Br及/或I，諸如氟基、氯基、溴基及/或碘基。

除非另外指明，否則本文中所揭示之所有範圍或比率應理解為涵蓋包含於其中的任何及所有子範圍或子比率。舉例而言，所述「1至10」之範圍或比率應視為包括介於最小值1與最大值10之間(且包括最小值1與最大值10)的任何及所有子範圍；亦即開始於最小值1或1以上且終止於最大值10或10以下之所有子範圍或子比率，諸如(但不限於)1至6.1、3.5至7.8及5.5至10。

如本文中所用，除非另外指明，否則鍵聯基團(諸如二價鍵聯基團)的左-至-右之表示包括其他適當定向，諸如(但不限於)右-至-左定向。出於非限制性說明之目的，二價鍵聯基團 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—O—}$ 或相當於-C(O)O-的左-至-右之表示包括其右-至-左之表示 $\text{—O—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—}$ 或相當於-O(O)C-或-OC(O)-。

如本文中所用，除非另外清楚明確地限於一個指示物，否則冠詞「一」及「該」包括複數個指示物。

除了在操作實例中或在另有指示的情況下，本說明書及申請專利範圍中所用的表示成分數量、反應條件等之所有

數字應理解為在一切情況下由術語「約」修飾。

本發明組成物之單體包括以下基團，諸如(但不限於)多價及/或二價 L^1 、 L^2 、 L^3 、 L^4 、 L^5 、 L^6 、 L^7 及 L^8 ，其可在各種情況下獨立地選自視情況經取代之烴基。如本文中所示，術語「烴基」及類似術語(諸如「烴基取代基」)意指：直鏈或分支鏈 C_1 - C_{25} 烷基(例如直鏈或分支鏈 C_1 - C_{10} 烷基)；直鏈或分支鏈 C_2 - C_{25} 烯基(例如直鏈或分支鏈 C_2 - C_{10} 烯基)；直鏈或分支鏈 C_2 - C_{25} 炔基(例如直鏈或分支鏈 C_2 - C_{10} 炔基)； C_3 - C_{18} 環烷基，包括聚稠環環烷基及聚環烷基(例如 C_3 - C_{10} 環烷基)； C_5 - C_{18} 芳基，包括多環或聚稠環芳基(例如 C_5 - C_{10} 芳基)；及 C_6 - C_{24} 芳烷基(例如 C_6 - C_{10} 芳烷基)。

如本文中所示，術語「烴基」包括「雜烴基」，其為至少一個碳但並非其全部碳已經諸如(但不限於)O、N、S及其組合之雜原子置換的烴基。烴基可選自其中的雜烴基之實例包括(但不限於)： C_3 - C_{18} 雜環烷基(在環狀環中具有至少一個雜原子)，包括聚稠環雜環烷基及聚環雜烷基；及 C_5 - C_{18} 雜芳基(在芳環中具有至少一個雜原子)，包括多環雜芳基或聚稠環雜芳基。

代表性烷基包括(但不限於)：甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、新戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基及其結構異構體。代表性烯基包括(但不限於)：乙烯基、烯丙基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基、庚烯基、其結構異構體、其包含兩個或兩個以上烯系不飽和基團的相關種類。代表性炔基

包括(但不限於)乙炔基、1-丙炔基、2-丙炔基、1-丁炔基及2-丁炔基。代表性環烷基包括(但不限於)：環丙基取代基、環丁基取代基、環戊基取代基、環己基取代基及環辛基取代基。代表性聚稠環環烷基包括(但不限於)：十氫萘基、十四氫蒽基及十四氫菲基。代表性聚環烷基包括(但不限於)雙環[2.2.1]庚基(降萜基)及雙環[2.2.2]辛基。代表性雜環烷基包括(但不限於)四氫呋喃基、四氫哌喃基及哌啶基，包括(但不限於)哌啶-4-基。代表性聚環雜環烷基包括(但不限於)：7-硫雜雙環[2.2.1]庚基、7-氧雜雙環[2.2.1]庚基及7-氮雜雙環[2.2.1]庚基。代表性芳基包括(但不限於)：苯基、聯苯基、萘基、蒽基、菲基及三蝶烯基(triptyceny)。代表性雜芳基包括(但不限於)呋喃基、哌喃基及吡啶基。代表性芳烷基包括(但不限於)苄基及苯乙基。

如本文中所用，關於基團(包括(但不限於)烴基、烷基、環烷基及芳基)，術語「視情況經取代」意指包括(但不限於)烴基、烷基、環烷基及/或芳基之基團中其至少一個氫已經除氫以外之以下基團置換或取代，諸如(但不限於)：鹵基(例如F、Cl、I及Br)、羥基、醚基、硫醇基、硫醚基、羧酸基、羧酸酯基、磷酸基、磷酸酯基、磺酸基、磺酸酯基、硝基、氰基、烴基(包括(但不限於)：烷基；烯基；炔基；環烷基，包括聚稠環環烷基及聚環烷基；雜環烷基；芳基，包括經烴基取代之芳基，諸如苯酚，且包括聚稠環芳基；雜芳基，包括聚稠環雜芳基；及芳烷基)、

及胺基(諸如 $-N(R^{11})(R^{12})$), 其中 R^{11} 及 R^{12} 各獨立地選自氫、烴基及經取代之烴基)。

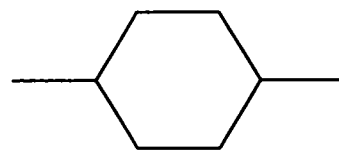
出於非限制性說明之目的, 經取代之烴基的烴基可選自一或多個上文所述的烴基, 諸如直鏈或分支鏈 C_1-C_{25} 烷基, 其可經一或多個上文所述的取代基取代, 諸如一或多個 C_3-C_{12} 環烷基及/或一或多個 C_5-C_{18} 芳基, 例如經環己基及/或苯基取代之乙基。

本文所述之各個基團可各自獨立地選自其中的視情況經取代之基團, 包括(但不限於)視情況經取代之烴基、視情況經取代之烷基、視情況經取代之環烷基及視情況經取代之芳基, 諸如(但不限於)多價及/或二價鍵聯基團 L^1 、 L^2 、 L^3 、 L^4 、 L^5 、 L^6 、 L^7 及 L^8 , 可在各種情況下獨立地且視情況間雜有 $-C(O)-$ 、 $-S-$ 、 $-O-$ 及其組合中之至少一者、或 $-O-$ 及 $-S-$ 中之至少一者, 視具體情況而定。如本文中所用, 間雜有 $-C(O)-$ 、 $-S-$ 及 $-O-$ 中之至少一者、或 $-O-$ 及 $-S-$ 中之至少一者意指視情況經取代之基團(諸如視情況經取代之烴基、視情況經取代之烷基、視情況經取代之環烷基及視情況經取代之芳基)的至少一個碳但並非所有碳在各種情況下獨立地經所列舉的二價非碳鍵聯基團中之一者置換。視情況經取代之基團(諸如視情況經取代之烴基、視情況經取代之烷基、視情況經取代之環烷基及視情況經取代之芳基)可間雜有兩個或兩個以上上文列舉的鍵聯基團, 該等鍵聯基團可彼此相鄰或由一或多個碳隔開。出於非限制性說明之目的, 相鄰 $-C(O)-$ 與 $-O-$ 之組合可提供二價羧酸酯鍵

聯或間雜基團 $-C(O)-O-$ 。出於進一步非限制性說明之目的，相鄰 $-C(O)-$ 與 $-S-$ 之組合可提供二價硫代羧酸酯鍵聯或間雜基團 $-C(O)-S-$ 。出於額外非限制性說明之目的，相鄰 $-O-$ 、 $-C(O)-$ 及 $-O-$ 之組合可提供二價碳酸酯鍵聯或間雜基團 $-O-C(O)-O-$ 。

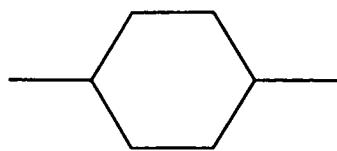
或者或另外，如本文中所用，間雜有 $-C(O)-$ 、 $-S-$ 及 $-O-$ 中之至少一者、或 $-O-$ 及 $-S-$ 中之至少一者意指例如多價及/或二價鍵聯基團 L^1 、 L^2 、 L^3 、 L^4 、 L^5 、 L^6 、 L^7 及 L^8 可在各種情況下獨立地選自其中的各個基團可由 $-C(O)-$ 、 $-S-$ 及 $-O-$ 中之至少一者、或 $-O-$ 及 $-S-$ 中之至少一者隔開或間雜有 $-C(O)-$ 、 $-S-$ 及 $-O-$ 中之至少一者、或 $-O-$ 及 $-S-$ 中之至少一者，視具體情況而定。出於非限制性說明之目的，當 L^1 選自兩個或兩個以上基團(諸如視情況經取代之多價直鏈或分支鏈 C_1-C_{25} 烷基及視情況經取代之多價 C_3-C_{12} 環烷基)或由該兩個或兩個以上基團組成時，該等多價基團可間雜有 $-C(O)-$ 、 $-S-$ 、 $-O-$ 及其組合中之至少一者。出於進一步非限制性說明之目的，在一些實施例中，鍵聯基團(諸如 L^1)可選自二價乙基(諸如乙烷-1,2-二基，即 $-CH_2-CH_2-$)及

二價環己基(諸如環己烷-1,4-二基，即



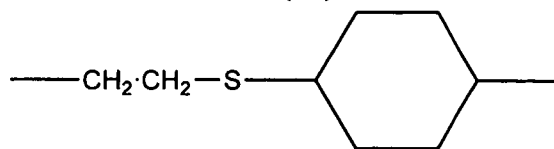
其可間雜有 $-C(O)-$ 、 $-S-$ 、 $-O-$ 及其組合中之至少一者。出於額外非限制性說明之目的，間雜有 $-S-$ 之二價乙基(諸如乙烷-1,2-二基，即 $-CH_2-CH_2-$)及二價環己基(諸如環己

烷-1,4-二基，即



)可由下式(E)表示。

式(E)



如本文中所用，關於多價鍵聯基團，術語「多價」意指基團具有至少兩個共價鍵，用以使鍵聯基團鍵聯至化合物或單體之兩個或兩個以上取代基或部分。如本文中所用，關於二價鍵聯基團，術語「二價」意指基團具有至少兩個共價鍵，用以使鍵聯基團鍵聯至化合物或單體之兩個取代基或部分。

如本文所述之本發明可聚合組成物的單體，包括由式(I)、式(II)、式(III)、式(IV)表示之單體及相關單體，在各種情況下視情況進一步包括由該等單體合成產生的一或多種包括一或多個自由基可聚合烯系不飽和基團之副產物，諸如(但不限於)包括一或多個自由基可聚合烯系不飽和基團之寡聚物。副產物，諸如寡聚副產物，亦可視情況存在於本發明之可聚合組成物中。

本發明之可聚合組成物，包括其單體(例如如由式(I)所示)及其各個基團將進一步詳細描述於下文中。

關於式(I)，且在一些實施例中， L^1 可選自視情況經取代之多價直鏈或分支鏈 C_1 - C_{25} 烷基、視情況經取代之多價 C_3 - C_{12} 環烷基、視情況經取代之多價芳基及其組合，視情

況間雜有 $-C(O)-$ 、 $-S-$ 、 $-O-$ 及其組合中之至少一者。 L^1 可選自其中的各基團本身可視情況間雜有 $-C(O)-$ 、 $-S-$ 、 $-O-$ 及其組合中之至少一者。或者或另外且如上所述，當 L^1 選自兩個或兩個以上基團（諸如視情況經取代之多價直鏈或分支鏈 C_1-C_{25} 烷基及視情況經取代之多價 C_3-C_{12} 環烷基）或由該兩個或兩個以上基團組成時，該等多價基團可間雜有 $-C(O)-$ 、 $-S-$ 、 $-O-$ 及其組合中之至少一者。

在一些實施例中，式 (I) 之二價基團 L^2 可選自視情況經取代之二價直鏈或分支鏈 C_1-C_{25} 烷基、視情況經取代之二價 C_3-C_{12} 環烷基、視情況經取代之二價芳基及其組合，視情況間雜有 $-O-$ 及 $-S-$ 中之至少一者。

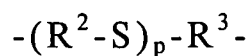
根據一些實施例，式 (I) 之 L^1 選自多價直鏈或分支鏈 C_1-C_{10} 烷基，視情況間雜有 $-C(O)-$ 、 $-S-$ 及 $-O-$ 中之至少一者。根據一些額外實施例，式 (I) 中各 n 之 L^2 獨立地選自視情況間雜有至少一個 $-O-$ 的二價直鏈或分支鏈 C_1-C_{10} 烷基。 L^1 及 L^2 各可獨立地選自其中的多價及二價烷基之實例包括（但不限於）甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基及癸基，包括其結構異構體。

在一些實施例中，由式 (I) 表示之第一（甲基）丙烯酸官能單體之多價 L^1 鍵聯基團係選自間雜有至少一個 $-S-$ 基團的多價直鏈或分支鏈 C_1-C_{10} 烷基，且式 (I) 之 n 為 2 或 3。 L^1 可選自其中的多價直鏈或分支鏈 C_1-C_{10} 烷基包括（但不限於）上文所列舉的多價直鏈或分支鏈 C_1-C_{10} 烷基。

在一些實施例中，式 (I) 之多價 L^1 鍵聯基團為二價鍵聯基

團， n 為2，且 L^1 由下式(B)表示，

式(B)



關於式(B)，各 p 之 R^2 獨立地選自視情況經取代之二價直鏈或分支鏈 C_1 - C_{10} 烷基及/或視情況經取代之二價 C_3 - C_{12} 環烷基。進一步關於式(B)， R^3 係選自視情況經取代之二價直鏈或分支鏈 C_1 - C_{10} 烷基及/或視情況經取代之二價 C_3 - C_{12} 環烷基，且 p 為0至10。 R^2 及 R^3 各可獨立地選自其中的二價烷基包括(但不限於)上文關於 L^1 所述的二價烷基。

各 p 之 R^2 及 R^3 各可獨立地選自其中的視情況經取代之二價直鏈或分支鏈烷基之非限制性實例包括(但不限於)： $-\text{CH}_2-$ ； $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ； $-\text{CH}(\text{Ph})\text{CH}_2-$ ，其中Ph表示視情況經取代之苯基($-\text{C}_6\text{H}_5$)； $-(\text{CH}_2)_3-$ ； $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ ； $-(\text{CH}_2)_4-$ ； $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ； $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ ； $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ ； $-(\text{CH}_2)_5-$ ； $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ； $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ； $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ；及 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ 。

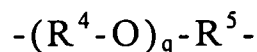
各 p 之 R^2 及 R^3 各可獨立地選自其中的視情況經取代之二價環烷基之非限制性實例包括(但不限於)：環丙烷-1,1-二基；環丙烷-1,2-二基；環丁烷-1,1-二基；環丁烷-1,2-二基；環丁烷-1,3-二基；環戊烷-1,1-二基；環戊烷-1,2-二基；環戊烷-1,3-二基；環己烷-1,1-二基；環己烷-1,2-二基；環己烷-1,3-二基；及環己烷-1,4-二基。

關於各 p 之 R^2 及 R^3 各可獨立地選自其中的視情況經取代之二價直鏈或分支鏈烷基及視情況經取代之二價環烷基的

前述非限制性實例，其一或多個氫可各自視情況且獨立地經除氫以外的基團取代或置換，包括(但不限於)上文關於術語「視情況經取代」所述的彼等基團。

根據一些實施例，式(I)之二價基團 L^2 可由下式(C)表示，

式(C)



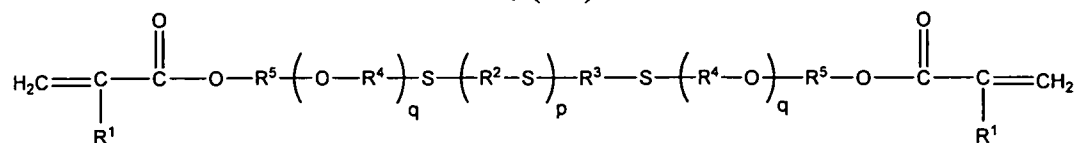
關於式(C)：各 q 之 R^4 獨立地選自視情況經取代之直鏈或分支鏈 C_1-C_{10} 烷基及視情況經取代之 C_3-C_{12} 環烷基； R^5 係選自視情況經取代之直鏈或分支鏈 C_1-C_{10} 烷基及視情況經取代之 C_3-C_{12} 環烷基；且 q 為0至10。

各 q 之 R^4 及 R^5 各可獨立地選自其中的視情況經取代之二價直鏈或分支鏈烷基的非限制性實例包括(但不限於)上文關於 R^2 及 R^3 所述的視情況經取代之二價直鏈或分支鏈烷基，其中其一或多個氫可各自視情況且獨立地經除氫以外的基團取代或置換，包括(但不限於)上文關於術語「視情況經取代」所述的彼等基團。各 q 之 R^4 及 R^5 各可獨立地選自其中的視情況經取代之二價環烷基的非限制性實例包括(但不限於)上文關於 R^2 及 R^3 所述的視情況經取代之二價環烷基，其中其一或多個氫可各視情況且獨立地經除氫以外的基團置換，包括(但不限於)上文關於術語「視情況經取代」所述的彼等基團。

根據一些實施例，式(I)之 n 為2， L^1 由式(B)表示且 L^2 由式(C)表示，在此情況下第一(甲基)丙烯酸官能單體可由下

式 (Ia) 表示：

式 (Ia)

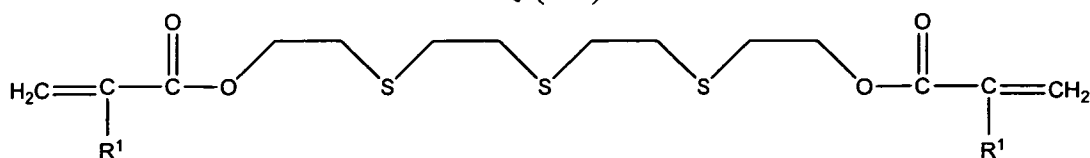


關於式 (Ia)， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 p 及 q 各獨立地如上文所述。由式 (Ia) 表示的第一(甲基)丙烯酸官能單體包括至少兩個硫鍵(-S-)。

進一步關於式 (Ia) 且在本發明之一些實施例中： p 為 1；各 q 獨立地為 0 至 10，其限制條件為至少一個 q 為至少 1； R^2 、 R^3 、 R^4 及 R^5 各為二價乙基，諸如乙烷-1,2-二基；且各 R^1 獨立地為氫或甲基。

再關於式 (Ia) 且根據一些實施例： p 為 1；各 q 為 0；且 R^2 、 R^3 及 R^5 各選自二價乙基，諸如乙烷-1,2-二基，在此情況下第一(甲基)丙烯酸官能單體可由下式 (Ib) 表示：

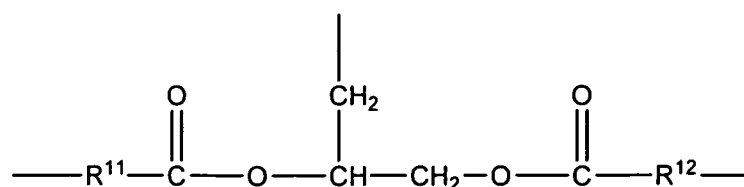
式 (Ib)



關於式 (Ib)，如上文所述，各 R^1 獨立地選自氫及甲基。

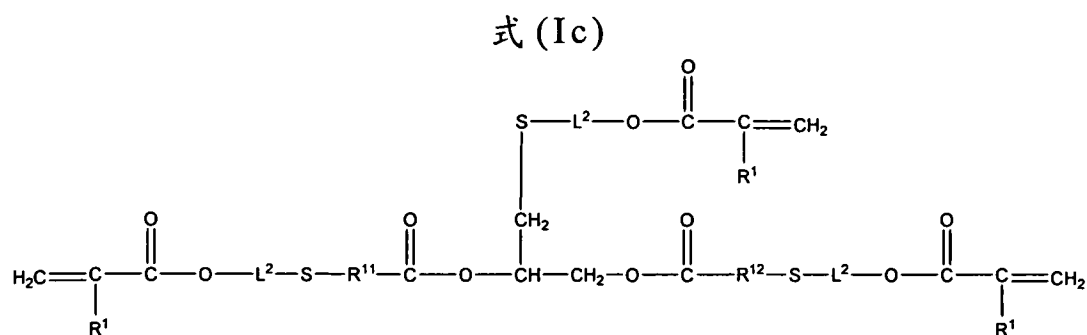
在一些實施例中，式 (I) 之 L^1 係選自由下式 $\text{L}^1(\text{a})$ 表示的三價基團，

式 $\text{L}^1(\text{a})$



關於式 $L^1(a)$ 且在一些實施例中， R^{11} 及 R^{12} 各獨立地選自：二價直鏈或分支鏈烷基，諸如二價直鏈或分支鏈 C_1 - C_{25} 烷基、或二價直鏈或分支鏈 C_1 - C_{10} 烷基、或二價直鏈或分支鏈 C_1 - C_4 烷基、或二價 C_1 - C_2 烷基；二價環烷基，諸如二價 C_5 - C_8 環烷基；二價苯基，包括經直鏈或分支鏈 C_1 - C_9 烷基取代之二價苯基。當 L^1 選自由式 $L^1(a)$ 表示的三價基團時，式 (I) 之 n 為 3。

當 L^1 選自由式 $L^1(a)$ 表示的三價基團時，由式 (I) 表示的第一(甲基)丙烯酸官能單體可由下式 (Ic) 表示：



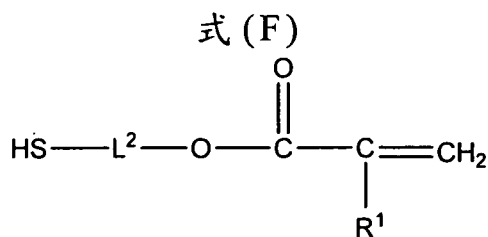
關於式 (Ic)，各 R^1 及各 L^2 各獨立地如上文所述。

本發明之可聚合組成物的第一(甲基)丙烯酸官能單體(例如如由式 (I) 表示) 可用技術上認可的方法製備。在一些實施例中且出於非限制性說明之目的，由式 (I) 表示之第一(甲基)丙烯酸官能單體可藉由一莫耳具有 n 個硫醇基 (-SH) 之聚硫醇與至少 n 莫耳的一或多種環氧乙烷官能材料(及/或一或多種環醚)反應來製備，其使得具有 n 個羥基之羥基官能中間物形成，其中在各種情況下， n 係如關於式 (I) 所述。環氧乙烷官能材料之實例包括(但不限於)環氧烷，諸

如環氧乙烷及環氧丙烷。或者，聚硫醇可根據技術上認可的方法與2-鹵基-1-羥基-烷烴(諸如2-氯乙醇)反應。又或者，聚硫醇可根據技術上認可的方法與碳酸1,2-烷二酯(諸如碳酸伸乙酯)反應。聚硫醇與環氧乙烷官能材料或2-鹵基-1-羥基-烷烴或碳酸1,2-烷二酯之反應使得羥基官能中間物形成。

羥基官能中間物可隨後與(甲基)丙烯酸酯反應，同時移除醇，從而使得由式(I)表示的第一(甲基)丙烯酸官能單體形成。或者，羥基官能中間物可與(甲基)丙烯酸鹵化物(諸如(甲基)丙烯酸鹵)反應，隨後進行處理程序來移除所得鹵化氫及/或其鹽。又或者，羥基官能中間物可根據技術上認可的方法與(甲基)丙烯酸酐反應。羥基官能中間物亦可與(甲基)丙烯酸反應，同時移除水，從而使得由式(I)表示的第一(甲基)丙烯酸官能單體形成。

當 L^1 由式(A)表示時且出於非限制性說明之目的，由式(I)表示的第一(甲基)丙烯酸官能單體可藉由碳酸二鹵化物(當式A之Y為O時)或硫羧化二鹵化物(當式A之Y為S時)與兩莫耳之由下式(F)表示的硫醇官能材料反應來製備：

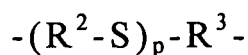


關於式(F)， L^2 及 R^1 各如上文關於式(I)所述。

或者，當 L^1 由式(A)表示時且出於進一步非限制性說明之目的，由式(I)表示的第一(甲基)丙烯酸官能單體可藉由N,N-羰基二咪唑(當式A之Y為O時)或N,N-硫羰基二咪唑(當式A之Y為S時)與兩莫耳之由式(F)表示的硫醇官能材料反應來製備。

關於式(I)且根據一些實施例， n 為2， L^1 係選自由式(A)表示的二價鍵聯基團，且 L^2 由下式(B)表示，

式(B)



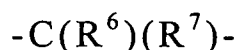
關於式(B)，各 p 之 R^2 及 R^3 各獨立地如上文所述，且 p 為0至10。

當 n 為2， L^1 由式(A)表示且 L^2 由式(B)表示時，且出於非限制性說明之目的，由式(I)表示的第一(甲基)丙烯酸官能單體可藉由碳酸二鹵化物(當式A之Y為O時)或硫羰化二鹵化物(當式A之Y為S時)與二硫醇，諸如二巰基二乙基硫醚(其亦可等同稱為雙(2-巰基乙基)硫醚)反應來製備，此使得在主鏈中具有 $-C(O)-$ 或 $-C(S)-$ 鍵的中間物二硫醇形成。中間物二硫醇接著與兩莫耳的環氧乙烷官能材料(諸如環氧乙烷)反應，使得二羥基官能中間物形成。二羥基官能中間物可隨後與兩莫耳的(甲基)丙烯酸酯反應，同時移除2莫耳醇，其使得第一(甲基)丙烯酸官能單體形成。在前述通用合成程序中，碳酸二鹵化物可用N,N-羰基二咪唑(當式A之Y為O時)置換，及/或硫羰化二鹵化物可用N,N-硫羰基二咪唑(當式A之Y為S時)置換。進一步關於前述通用合

成程序，(甲基)丙烯酸反應物可用(甲基)丙烯酸鹵化物(諸如(甲基)丙烯酸氯)置換。

關於式(I)且在一些實施例中， n 為2且 L^1 係選自由下式(D)表示的二價鍵聯基團，

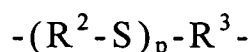
式(D)



關於式(D)， R^6 及 R^7 各獨立地選自氫、視情況經取代之直鏈或分支鏈 C_1 - C_{10} 烷基、視情況經取代之 C_3 - C_{12} 環烷基及視情況經取代之芳基。或者， R^6 及 R^7 一起形成視情況經取代之 C_4 - C_{12} 環烷基。

進一步關於式(I)且在一些實施例中，當 n 為2且 L^1 由式(D)表示時， L^2 由下式(B)表示，

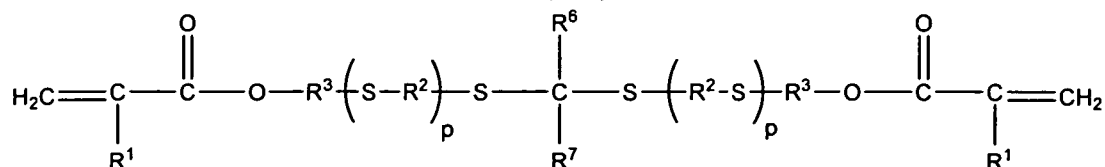
式(B)



關於式(B)，各 p 之 R^2 及 R^3 各獨立地如上文所述，且 p 為0至10。

當如在一些實施例中 L^1 由式(D)表示， L^2 在一些實施例中由式(B)表示且 n 為2時，由式(I)表示的第一(甲基)丙烯酸官能單體可由下式(Id)表示，

式(Id)

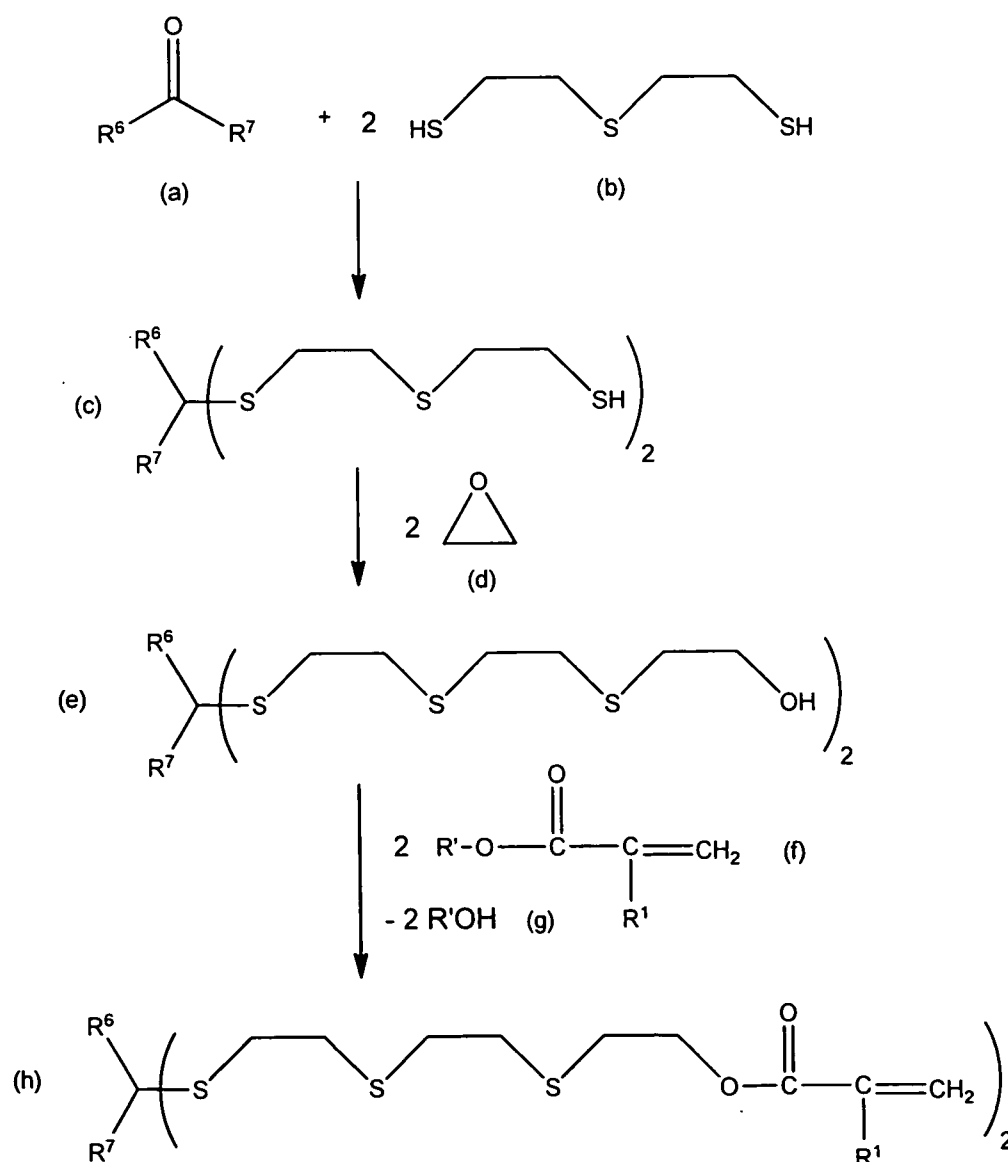


關於式(Id)， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^6 、 R^7 及各 p 各獨立地如上文所述。進一步關於式(Id)且在本發明之一些實施例中，各

R^1 獨立地選自氫及甲基， R^6 及 R^7 各獨立地選自氫及甲基， R^2 及 R^3 在各種情況下為乙烷-1,2-二基且各p獨立地為1或2。

關於式(I)，當 L^1 由式(D)表示， L^2 由式(B)表示且n為2時，本發明之可聚合組成物的第一(甲基)丙烯酸單體可用技術上認可的方法製備。出於非限制性說明之目的，由式(Id)表示的第一(甲基)丙烯酸官能單體可根據以下代表性流程-(A)製備。

流程-(A)

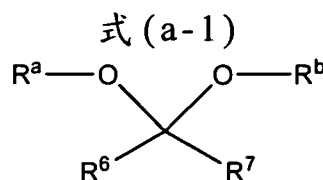


關於流程-(A)， R^1 、 R^6 及 R^7 各如上文關於例如式(Id)所述，且 R' 為單價烴基，諸如直鏈或分支鏈 C_1 - C_{25} 烷基或 C_3 - C_{12} 環烷基。進一步關於流程-(A)，1莫耳醛或酮(a)與2莫耳二硫醇，諸如二巰基二乙基硫醚(b)(其亦可等同稱為雙(2-巰基乙基)硫醚)反應，使得形成硫醇官能加合物(c)。硫醇官能加合物(c)與2莫耳環氧乙烷官能材料，諸如環氧乙烷(d)反應，使得形成羥基官能中間物(e)。羥基官能中間物(e)與2莫耳(甲基)丙烯酸酯(f)反應，同時移除2莫耳醇(g)，使得形成第一(甲基)丙烯酸官能單體(h)，其可用於本發明之可聚合組成物中。

進一步關於流程-(A)，硫醇官能加合物(c)的形成可伴隨同時形成副產物，諸如寡聚副產物。寡聚副產物的形成可藉由調整醛/酮(a)及二硫醇(b)之相對莫耳量而減至最少。出於非限制性說明之目的，二硫醇(b)與醛/酮(a)至少4比1的莫耳比通常使寡聚副產物形成得最少。

再關於流程-(A)，(甲基)丙烯酸酯(f)可用(甲基)丙烯酸鹵化物，諸如(甲基)丙烯酸氯置換，在此情況下將產生2莫耳鹵化氫，諸如氯化氫，而非2莫耳醇(g)。第一(甲基)丙烯酸單體(h)將根據技術上認可的處理程序與鹵化氫分離。

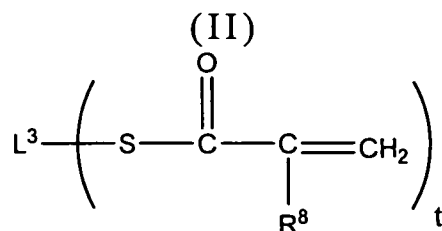
進一步再關於流程-(A)，醛或酮(a)可用由下式(a-1)表示的縮醛或縮酮(a-1)置換。



關於式(a-1)， R^6 及 R^7 各如上文所述，且 R^a 及 R^b 各獨立地選自視情況經取代之直鏈或分支鏈 C_1 - C_{25} 烷基、視情況經取代之 C_3 - C_{12} 環烷基及視情況經取代之芳基。在一些實施例中，流程-(A)之醛或酮(a)可用等莫耳量之由式(a-1)表示的縮醛/縮酮置換。出於非限制性說明之目的，在一些實施例中，由式(a-1)表示的縮醛/縮酮為丙酮二甲基縮酮。

進一步關於式(I)且根據一些實施例， n 為2且 L^1 為由如下文進一步詳細描述的式(G-1)表示的二價鍵聯基團。在一些實施例中，式(G-1)之二價鍵聯基團 L^8 為具有兩個非共軛碳-碳雙鍵的烴基殘基。在一些實施例中，式(G-1)之 L^8 為乙烯基-環己烯之殘基，且 L^8 由如下文進一步詳細描述的式(G-2)表示，且式(I)之 L^1 由如下文進一步詳細描述的式(G-3)表示。

除由式(I)表示的第一(甲基)丙烯酸官能單體之外，本發明之可聚合組成物可進一步包括至少一個由下式(II)表示的硫(甲基)丙烯酸官能單體，

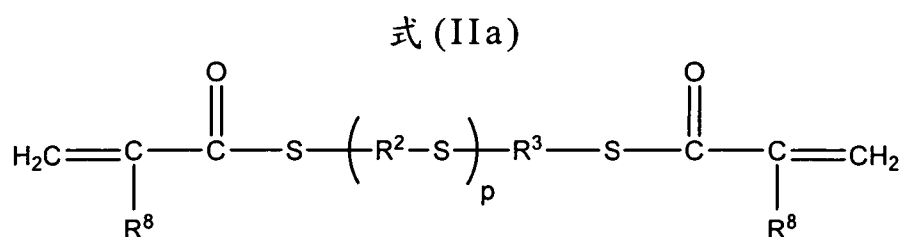


關於式(II)且如上文所述， L^3 為視情況間雜有 $-C(O)-$ 、 $-S-$ 、 $-O-$ 及其組合中之至少一者的視情況經取代之多價烴基。對於各 t ，式(II)之各 R^8 基團獨立地選自氫及甲基，且 t

為2至6。

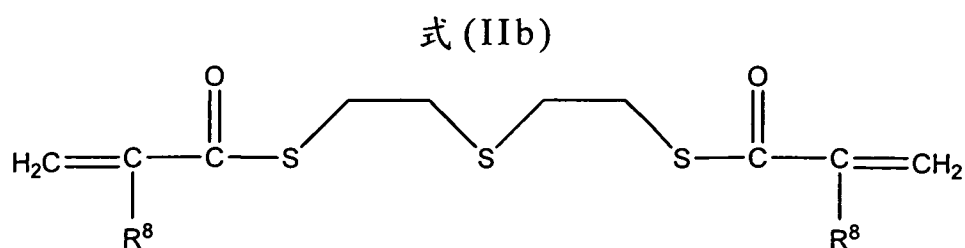
由式(II)表示的硫(甲基)丙烯酸官能單體之 L^3 可選自其中的基團包括(但不限於)上文關於式(I)之 L^1 所述的彼等基團。在本發明之一些實施例中，式(II)之多價 L^3 基團係選自視情況經取代之多價直鏈或分支鏈 C_1 - C_{25} 烷基、視情況經取代之多價 C_3 - C_{12} 環烷基、視情況經取代之多價芳基及其組合，視情況間雜有 $-C(O)-$ 、 $-S-$ 、 $-O-$ 及其組合中之至少一者。

在一些實施例中， t 為2且式(II)之 L^3 由如上文所述的式(B)表示，且硫(甲基)丙烯酸單體可由下式(IIa)表示。



關於式(IIa)， R^2 、 R^3 、 R^8 及 p 各獨立地如上文所述。

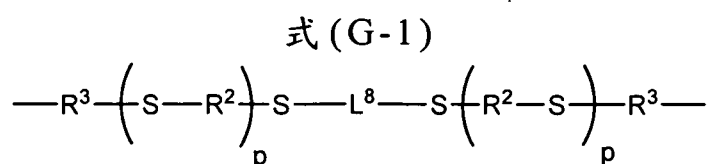
在本發明之一些實施例中且進一步關於式(IIa)， p 為1且 R^2 及 R^3 各為二價乙基，諸如乙烷-1,2-二基，在此情況下由式(IIa)表示的硫(甲基)丙烯酸官能單體可由下式(IIb)表示。



關於式(IIb)，如上文所述，各R⁸獨立地選自氫及甲基。

由式(II)表示的硫(甲基)丙烯酸單體可用技術上認可的方法製備。出於非限制性說明之目的，聚硫醇(諸如二巰基二乙基硫醚)或聚硫醇之鹽(諸如二巰基二乙基硫醚二鈉鹽)可與(甲基)丙烯酸鹵化物(諸如(甲基)丙烯酸氯)反應，使得形成由式(II)或例如式(IIa)表示的硫(甲基)丙烯酸官能單體。

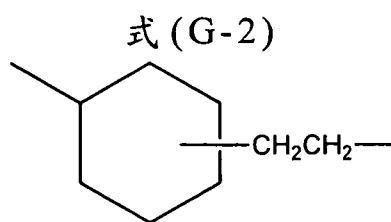
進一步關於式(II)且在一些實施例中，t為2且L³由下式(G-1)表示。



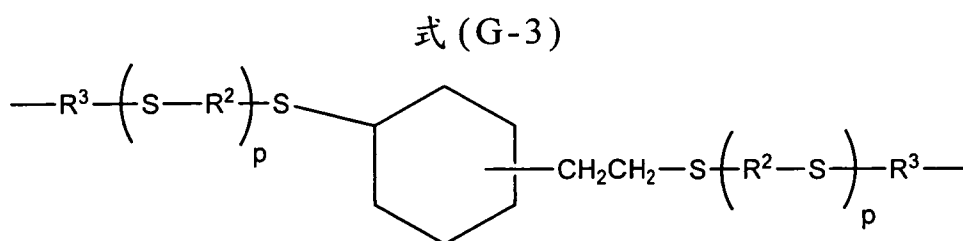
關於式(G-1)，在各種情況下，R²、R³及p獨立地如上文關於式(B)所述。進一步關於式(G-1)，L⁸為視情況經取代之二價烴基。在一些實施例中，L⁸係選自視情況經取代之二價直鏈或分支鏈C₁-C₂₅烷基、視情況經取代之二價C₃-C₁₂環烷基、視情況經取代之二價芳基及其組合。

在一些實施例中，式(G-1)之二價基團L⁸為具有兩個非共軛碳-碳雙鍵的視情況經取代之烴基的殘基，諸如具有兩個非共軛雙鍵的視情況經取代之直鏈或分支鏈C₁-C₂₅烷基，及/或具有兩個非共軛雙鍵的視情況經取代之C₃-C₁₂環烷基。在一些實施例中，式(G-1)之L⁸為乙烯基-環己烯的殘基，諸如4-乙烯基-1-環己烯或3-乙烯基-1-環己烯。根據一些非限制性實施例，式(G-1)之L⁸為乙烯基-環己烯之殘

基且由下式(G-2)表示。

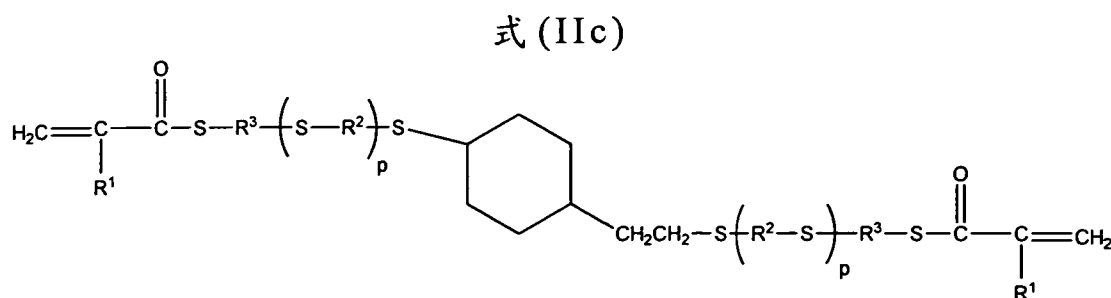


根據一些實施例且關於式(II)， t 為2且 L^3 由式(G-1)表示，其中 L^8 為乙烯基-環己烯之殘基且由式(G-2)表示，在此情況下 L^3 更特定言之由下式(G-3)表示。

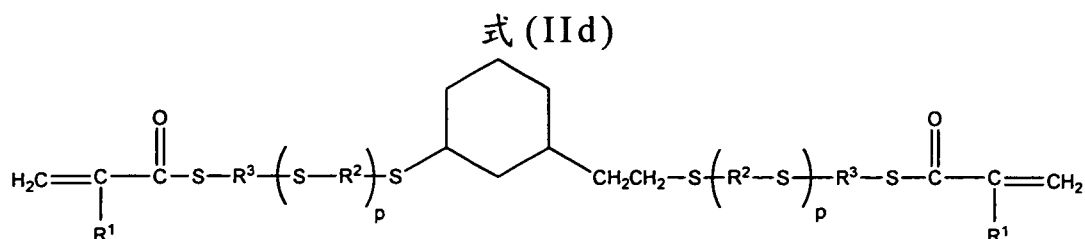


關於式(G-3)且根據一些實施例，鍵結於環己烷環之兩個基團相對於彼此為鄰位、間位或對位且不鍵結於環己烷環之同一碳。進一步關於式(G-3)，在各種情況下， R^2 、 R^3 及 p 獨立地如上文關於式(B)所述。

此外，當 t 為2且 L^3 由式(G-3)表示(其中鍵結於環己烷環之兩個基團相對於彼此為對位)時，由式(II)表示之硫(甲基)丙烯酸單體可更特定言之由下式(IIc)表示。

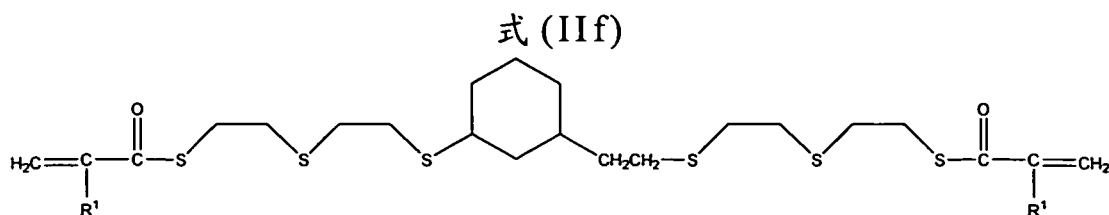
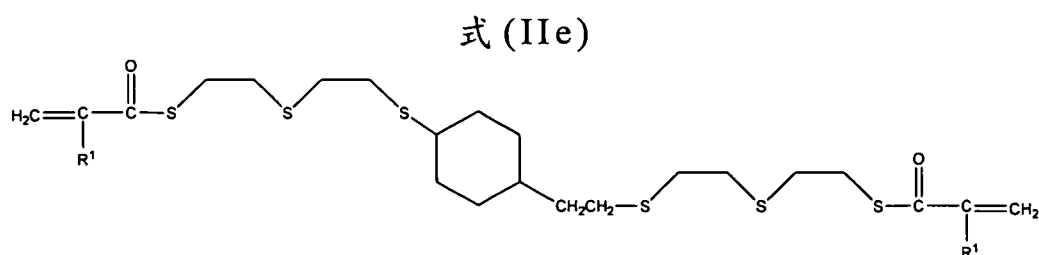


根據一些實施例，當 t 為 2 且 L^3 由式 (G-3) 表示 (其中鍵結於環己烷環之兩個基團相對於彼此為間位) 時，由式 (II) 表示之硫(甲基)丙烯酸單體可更特定言之由下式 (IIId) 表示。



關於式 (IIc) 及 (IIId)，各 R^1 獨立地選自氫及甲基，且 R^2 、 R^3 及 p 各獨立地如上文關於式 (B) 所述。

再關於式 (IIc) 及 (IIId) 且在一些實施例中， R^2 及 R^3 各為乙烷-1,2-二基且各 p 為 1，在此情況下由式 (IIc) 及 (IIId) 表示之硫(甲基)丙烯酸單體可分別由下式 (IIe) 及 (IIIf) 表示。



與彼等由式 (IIc) 及 (IIId) 表示之硫(甲基)丙烯酸官能單體類似的硫(甲基)丙烯酸官能單體可用技術上認可的方法製備。出於非限制性說明之目的，2 莫耳二硫醇 (諸如二巰基

二乙基硫醚)在技術上認可的硫醇-烯反應條件下與1莫耳乙烯基-環己烯(諸如4-乙烯基-1-環己烯)反應，產生硫醇官能中間物。硫醇官能中間物接著與2莫耳(甲基)丙烯酸鹵化物(諸如(甲基)丙烯酸氯)反應，形成由式(IIf)或式(IIf)表示之硫(甲基)丙烯酸官能單體或其混合物。

出於非限制性說明之目的，硫醇-烯反應通常涉及具有一或多個硫醇基之物質(諸如二硫醇)與具有一或多個碳-碳雙鍵之物質(諸如乙烯基化合物、(甲基)丙烯酸酯及/或烯丙基化合物)之反應。在一些實施例中，如本文關於由式(IV)表示之單體之合成法所進一步詳細描述，使用具有一或多個碳-碳參鍵之物質。對於自由基引發的硫醇-烯反應，具有一或多個硫醇基之物質與具有一或多個碳-碳雙鍵之物質之間的反應通常在自由基引發劑(諸如過氧化物型及/或偶氮型自由基引發劑)存在下進行。過氧化物自由基引發劑之實例包括(但不限於)：過氧化單碳酸酯，諸如第三丁基過氧化碳酸2-乙基己酯及第三丁基過氧化碳酸異丙酯；過氧化縮酮，諸如1,1-二-(第三丁基過氧基)-3,3,5-三甲基環己烷；過氧化二碳酸酯，諸如過氧化二碳酸二(2-乙基己基)酯、過氧化二碳酸二(第二丁基)酯及過氧化二碳酸二異丙基酯；二醯基過氧化物，諸如2,4-二氯苯甲醯過氧化物、異丁醯過氧化物、癸醯過氧化物、月桂醯過氧化物、丙醯過氧化物、乙醯過氧化物、苯甲醯過氧化物、對氯苯甲醯過氧化物；過氧基酯，諸如特戊酸第三丁基過氧基酯、辛酸第三丁基過氧基酯及異丁酸第三丁基過氧基

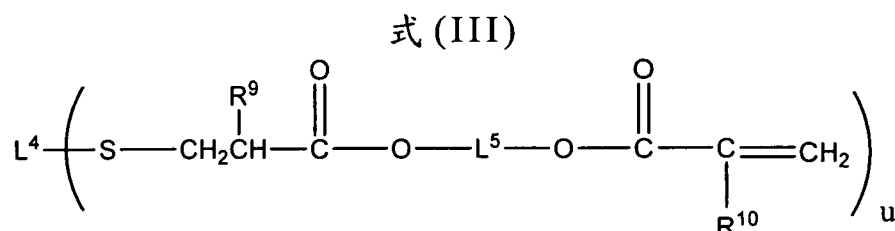
酯；過氧化甲基乙基酮；及乙醯基環己烷磺醯基過氧化物。適合偶氮型自由基引發劑之實例包括(但不限於)偶氮雙(有機腈)化合物，諸如偶氮雙(異丁腈)及偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)。偶氮型自由基引發劑之其他非限制性實例已於本文中在由式(IV)表示之單體合成法之相關說明中進一步詳細描述。自由基引發劑通常以至少足以引發硫醇化合物與包含一或多個碳-碳雙鍵之化合物之間的反應的量存在。在一些實施例中，基於反應物重量計，自由基引發劑係以0.01重量百分比至5重量百分比之量存在。硫醇-烯反應可在任何合適溫度下進行，諸如室溫(例如約25°C)至100°C。反應溫度通常至少部分取決於自由基引發劑被熱活化的溫度或溫度範圍。

當反應物為多官能性(諸如具有兩個或兩個以上硫醇基之聚硫醇及具有兩個或兩個以上碳-碳雙鍵之物質)時，硫醇-烯反應可形成一些寡聚物質。在一些實施例中，可藉由調整反應物之莫耳比使寡聚物質形成減至最少。出於非限制性說明之目的，對於二硫醇與具有兩個碳-碳雙鍵(其對硫醇基具有反應性)之物質之間的反應，二硫醇之莫耳含量可超過具有兩個碳-碳雙鍵之物質之莫耳含量，諸如大於或等於2:1、或大於或等於3:1、或大於或等於4:1之莫耳比。

應瞭解，出於本發明之目的，「鹼催化之硫醇-烯反應」條件為硫醇化合物與具有(甲基)丙烯酸酯基之物質之硫醇-烯反應的較佳條件。可用於此等目的之鹼催化劑包括熟習

此項技術者已知的鹼催化劑；三級胺，包括(但不限於)三乙胺、1,8-二氮雜雙環[5.4.0]十一-7-烯、1,5-二氮雜雙環[4.3.0]壬-5-烯及1,4-二氮雜雙環[2.2.2]辛烷；及三級磷，包括(但不限於)三辛基磷、三丁基磷、三苯基磷、甲基二苯基磷及二甲基苯基磷。

除由式(I)表示的第一(甲基)丙烯酸官能單體之外，本發明之一些實施例之可聚合組成物可視情況包括至少一個由下式(III)表示的第二(甲基)丙烯酸官能單體。



關於式(III)且如上文所述， L^4 為視情況間雜有 $-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{O}-$ 及其組合中之至少一者的視情況經取代之多價烴基。進一步關於式(III)，各 u 之 L^5 獨立地為視情況經取代之二價烴基。對於各 u ，式(III)之 R^9 及 R^{10} 基團各獨立地選自氫及甲基，且 u 為2至6。

式(III)之多價鍵聯基團 L^4 可選自上文關於式(I)之 L^1 所述之多價鍵聯基團的彼等類別及實例。式(III)之二價鍵聯基團 L^5 可選自上文關於式(I)之 L^2 所述之二價鍵聯基團的彼等類別及實例。

在一些實施例中，式(III)之多價鍵聯基團 L^4 可選自視情況經取代之多價直鏈或分支鏈 C_1 - C_{25} 烷基、視情況經取代

之多價 C_3-C_{12} 環烷基、視情況經取代之多價芳基及其組合，視情況間雜有 $-C(O)-$ 、 $-S-$ 、 $-O-$ 及其組合中之至少一者。在一些實施例中，如上文關於式 (I) 所述，式 (III) 之 u 為 2 且多價鍵聯基團 L^4 為二價鍵聯基團，其可式 (B) 表示。

在一些實施例中，對於各 u ，式 (III) 之二價鍵聯基團 L^5 各可獨立地選自：視情況經取代之二價直鏈或分支鏈 C_1-C_{25} 烷基、或視情況經取代之二價直鏈或分支鏈 C_1-C_{10} 烷基、或視情況經取代之二價直鏈或分支鏈 C_1-C_4 烷基、或視情況經取代之二價 C_1-C_2 烷基；視情況經取代之二價 C_3-C_{12} 環烷基，諸如視情況經取代之二價 C_5-C_8 環烷基；視情況經取代之二價芳基，諸如二價苯基，包括經直鏈或分支鏈 C_1-C_9 烷基取代之二價苯基；及其組合。在一些實施例中，如上文關於式 (I) 所述，式 (III) 之二價鍵聯基團 L^5 可由式 (C) 表示。

由式 (III) 表示的第二(甲基)丙烯酸官能單體可用技術上認可的方法製備。出於非限制性說明之目的，當 u 為 2 時，聚硫醇(諸如二巰基二乙基硫醚)在鹼催化之硫醇-烯反應條件下，與雙-(甲基)丙烯酸酯(諸如烷二醇雙(甲基)丙烯酸酯，包括(但不限於)乙二醇雙(甲基)丙烯酸酯，或聚烷二醇雙(甲基)丙烯酸酯，包括(但不限於)二乙二醇雙(甲基)丙烯酸酯)反應，形成由式 (III) 表示之第二(甲基)丙烯酸官能單體。合成由式 (III) 表示之第二(甲基)丙烯酸官能單體可形成副產物，諸如寡聚副產物，其可視情況存在於本發明之可聚合組成物中。

根據一些實施例且關於式(III)，如上文所述， u 為2且 L^4 由式(G-1)且更特定言之由式(G-3)表示。當 u 為2且 L^4 由式(G-1)或更特定言之由式(G-3)表示時，如上文關於式(I)所述，式(III)之 L^5 在一些實施例中由式(C)表示。該種式(III)型(甲基)丙烯酸單體可用技術上認可的方法製備。出於非限制性說明之目的，2莫耳二硫醇(諸如二巰基二乙基硫醚)在自由基硫醇-烯反應條件下與1莫耳乙烯基-環己烯(諸如4-乙烯基-1-環己烯或3-乙烯基-1-環己烯)反應，產生硫醇官能中間物。硫醇官能中間物接著在鹼催化之硫醇-烯反應條件下，與雙(甲基)丙烯酸酯(諸如烷二醇雙(甲基)丙烯酸酯或聚烷二醇雙(甲基)丙烯酸酯)反應，形成由式(III)表示之第二(甲基)丙烯酸官能單體，其中 L^4 由式(G-1)或更特定言之由式(G-3)表示且 L^5 由式(C)表示。

在一些實施例中，本發明之可聚合組成物包括由式(I)表示之(甲基)丙烯酸單體、及由式(II)表示之硫(甲基)丙烯酸單體及/或由式(III)表示之(甲基)丙烯酸單體中之至少一者。當由由式(I)表示之(甲基)丙烯酸單體及至少一個由式(II)及/或(III)表示之其他單體組成時，在一些實施例中，由式(I)表示之(甲基)丙烯酸單體以1至99重量百分比、或20至90重量百分比、或40至80重量百分比之量存在，且由式(II)及/或式(III)表示之其他單體以1至99重量百分比、或10至75重量百分比、或20至60重量百分比之組合量存在，在各種情況下重量百分比以所列舉單體之總重量計。

根據一些實施例且如上文所述，可聚合組成物包括至少

一個由式(II)表示之硫(甲基)丙烯酸官能單體及至少一個由式(III)表示之甲基(丙烯酸)官能單體。由式(II)及(III)表示之單體各獨立地如上文所述。在一些實施例中，包含由式(II)及(III)表示之單體的可聚合組成物不含由式(I)表示之(甲基)丙烯酸官能單體。由式(II)及式(III)表示之單體的相對量可大幅變化。根據一些實施例，由式(II)表示之硫(甲基)丙烯酸官能單體以20至99重量百分比、或35至90重量百分比、或50至80重量百分比之量存在，且由式(III)表示之(甲基)丙烯酸官能單體以1至80重量百分比、或10至65重量百分比、或20至50重量百分比之量存在，在各種情況下重量百分比以所列舉單體之總重量計。如上所述，剛才上文所述之本發明之任一可聚合組成物亦可另外包含如下文所述之聚合緩和劑。

在一些實施例中，本發明之可聚合組成物可包括至少一個二烯系不飽和單體，選自：1,2-二乙烯苯、1,3-二乙烯苯、1,4-二乙烯苯、雙酚A乙氧基化物二丙烯酸酯(CAS編號64401-02-1)、雙酚A乙氧基化物二甲基丙烯酸酯(CAS編號41637-38-1)、雙酚A丙氧基化物二丙烯酸酯(CAS編號67952-50-5)、雙酚A丙氧基化物二甲基丙烯酸酯、雙酚A甘油酸酯二丙烯酸酯(CAS編號4687-94-9)、雙酚A甘油酸酯二甲基丙烯酸酯(CAS編號1565-94-2)、雙酚F乙氧基化物二丙烯酸酯(CAS編號120750-67-6)、雙酚F乙氧基化物二甲基丙烯酸酯、雙酚F丙氧基化物二丙烯酸酯、雙酚F丙氧基化物二甲基丙烯酸酯、雙酚S乙氧基化物二丙烯酸

酯、雙酚S乙氧基化物二甲基丙烯酸酯、雙酚S丙氧基化物二丙烯酸酯、雙酚S丙氧基化物二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸酐或其混合物。以可聚合組成物之總單體重量計，上述單獨或組合之共聚單體之濃度範圍為0.5%至60%。關於單獨或組合使用之量，要考慮材料對於成品聚合物之折射率及其他特性的影響。

另外，本發明之可聚合組成物亦可包括至少一個聚烯系不飽和單體，選自三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基乙烷三(甲基)丙烯酸酯、二三羥甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、異戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、異戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二異戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二(異戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、參(2-羥乙基)三(甲基)丙烯酸酯、2,4,6-三烯丙氧基-1,3,5-三嗪(CAS編號101-37-1)、1,3,5-三烯丙基-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮(CAS編號1025-15-6)或其混合物。以可聚合組成物之總單體重量計，上述單獨或組合之共聚單體之濃度範圍為0.1%至20%。關於單獨或組合使用之量，要考慮材料對於成品聚合物之折射率及其他特性的影響。

在一些實施例中，如上文所述，本發明之可聚合組成物包括至少一個由式(IV)表示之(甲基)丙烯酸官能單體。式(IV)之多價 L^6 基團及二價 L^7 基團可分別選自如上文關於式(I)之 L^1 及 L^2 所述之彼等基團。在本發明之一些實施例中，式(IV)之多價 L^6 基團係選自視情況經取代之多價直鏈或分

支鏈 C_1-C_{25} 烷基、視情況經取代之多價 C_3-C_{12} 環烷基、視情況經取代之多價芳基及其組合，視情況間雜有 $-C(O)-$ 、 $-S-$ 、 $-O-$ 及其組合中之至少一者。根據額外實施例，對於各 v ，式 (IV) 之二價 L^7 基團獨立地選自視情況經取代之二價直鏈或分支鏈 C_1-C_{25} 烷基、視情況經取代之二價 C_3-C_{12} 環烷基、視情況經取代之二價芳基及其組合，視情況間雜有 $-O-$ 及 $-S-$ 中之至少一者。

進一步關於式 (IV)，在本發明之一些實施例中，對於各 w ，二價 R^{12} 基團可獨立地選自如上文關於式 (C) 之 R^4 所述之彼等基團。在一些實施例中，對於各 w ，式 (IV) 之各 R^{12} 獨立地選自視情況經取代之二價直鏈或分支鏈 C_1-C_{10} 烷基及視情況經取代之二價 C_3-C_{12} 環烷基。

進一步關於式 (IV) 且根據一些實施例， v 為 2 且 L^6 為具有單個碳-碳參鍵之羥基官能化合物的三價殘基。可用於製備由式 (IV) 表示之(甲基)丙烯酸官能單體的具有單個碳-碳參鍵之羥基官能化合物的實例包括(但不限於)炔丙醇、2-丁炔-1,4-二醇、3-丁炔-2-醇、3-己炔-2,5-二醇及其兩者或兩者以上之混合物。具有單個碳-碳參鍵之羥基官能化合物上的一部分羥基官能基可被酯化。舉例而言，一部分具有單個碳-碳參鍵之羥基官能化合物可包括 C_1-C_{12} 羧酸之炔烴官能酯，諸如乙酸炔丙酯、丙酸炔丙酯、苯甲酸炔丙酯及其類似物。

當 v 為 2 且 L^6 為具有單個碳-碳參鍵之羥基官能化合物的三價殘基時，由式 (IV) 表示之(甲基)丙烯酸單體可根據以

下概述，使用炔丙醇作為具有單個碳-碳參鍵之羥基官能化合物來製備。通常，硫醇官能中間物首先藉由在技術上認可的自由基硫醇-烯反應條件下，使1莫耳炔丙醇與約兩莫耳二硫醇(諸如二巰基二乙基硫醚)反應來形成。二硫醇基團可各自與C-C參鍵基團之一個碳或與C-C參鍵基團之兩個碳形成共價鍵。儘管不意欲受任何理論束縛，但咸信一個二硫醇基團與C-C參鍵之各獨立碳形成共價鍵。所得硫醇官能中間物與至少2莫耳(諸如2至3莫耳)環氧乙烷官能材料(諸如環氧乙烷)或環醚反應，形成羥基官能中間物。或者，根據技術上認可的方法，該硫醇官能中間物可與至少2莫耳(諸如2至3莫耳)2-鹵基-1-羥基-烷烴(諸如2-氯乙醇)反應，由此形成羥基官能中間物。同樣，根據技術上認可的方法，硫醇官能中間物可與至少2莫耳(諸如2至3莫耳)碳酸1,2-烷二酯(諸如碳酸伸乙酯)反應，此形成羥基官能中間物。羥基官能中間物接著與至少2莫耳(諸如2至6莫耳)(甲基)丙烯酸酯反應，同時移除醇，以便形成由式(IV)表示之(甲基)丙烯酸官能單體。或者，羥基官能中間物可與至少2莫耳(諸如2至3莫耳)(甲基)丙烯醯鹵化物(諸如(甲基)丙烯醯氯)反應，形成由式(IV)表示之(甲基)丙烯酸官能單體，在技術上認可的處理程序後使所需產物與所得鹵化氫分離。硫醇官能中間物之形成可使寡聚物同時形成，寡聚物可視情況與由式(IV)表示之(甲基)丙烯酸官能單體組合存在。

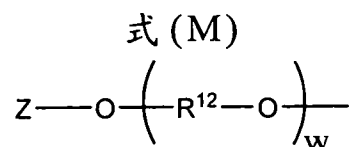
在由式(IV)表示之一些(甲基)丙烯酸官能單體形成過程

中，如上文所述之硫醇官能中間物之形成可在自由基引發劑存在下進行。自由基引發劑可選自技術上認可的化合物。自由基引發劑之非限制性實例包括(但不限於)偶氮型或過氧化物型自由基引發劑，諸如偶氮雙伸烷脒。自由基引發劑可選自偶氮雙伸烷脒，其可以商標 VAZO 購自 DuPont。可使用之 VAZO 引發劑之實例包括(但不限於)VAZO-52 引發劑、VAZO-64 引發劑、VAZO-67 引發劑、VAZO-88 引發劑及其混合物。硫醇官能中間物之製備進一步詳細描述於美國專利第 7,888,436 B2 號第 8 行第 3-53 列，其揭示內容以引用的方式併入本文中。

在本發明之一些實施例中，包括至少一個由式(IV)表示之(甲基)丙烯酸官能單體之可聚合組成物可進一步包括至少一個選自由式(I)、式(II)、式(III)表示之單體及其兩者或兩者以上之組合的單體。在一些實施例中，當可聚合組成物由由式(IV)表示之(甲基)丙烯酸單體及至少一個由式(I)、(II)及/或(III)表示之其他單體組成時，由式(IV)表示之(甲基)丙烯酸單體以 1 至 99 重量百分比、或 25 至 95 重量百分比、或 50 至 90 重量百分比之量存在，且由式(I)、(II)及/或(III)表示之其他單體以 1 至 99 重量百分比、或 5 至 75 重量百分比、或 10 至 50 重量百分比之組合量存在，在各種情況下重量百分比以所列舉單體之總重量計。

根據一些非限制性實施例，本發明之可聚合組成物包括由式(IV)表示之(甲基)丙烯酸單體及由式(I)表示之(甲基)丙烯酸單體，其中由式(I)表示之(甲基)丙烯酸單體之 L¹ 未

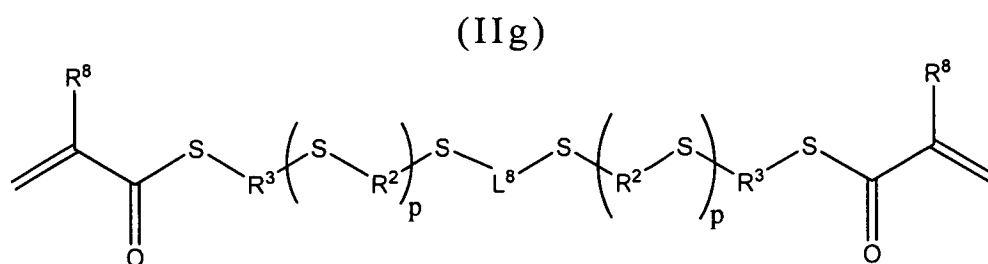
經由下式(M)表示之基團取代：



關於式(M)，Z、R¹²及w各如上文關於式(IV)所述。

在一個特定實施例中，本發明係關於一種可聚合組成物，其包含：

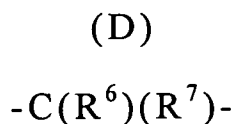
(a)至少一個由下式(IIg)表示之硫(甲基)丙烯酸官能單體，



其中

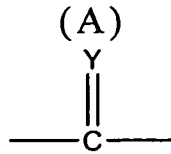
L⁸為二價鍵聯基團，其選自：

(i)由下式(D)表示之二價鍵聯基團，



其中R⁶及R⁷各獨立地選自氫、視情況經取代之直鏈或分支鏈C₁-C₁₀烷基、視情況經取代之C₃-C₁₂環烷基及視情況經取代之芳基，或R⁶與R⁷一起形成視情況經取代之C₄-C₁₂環烷基，及

(ii)由下式(A)表示之二價鍵聯基團，



其中Y為O或S；且

各 p 之 R^2 獨立地選自視情況經取代之二價直鏈或分支鏈 C_1 - C_{10} 烷基及/或視情況經取代之二價 C_3 - C_{12} 環烷基，

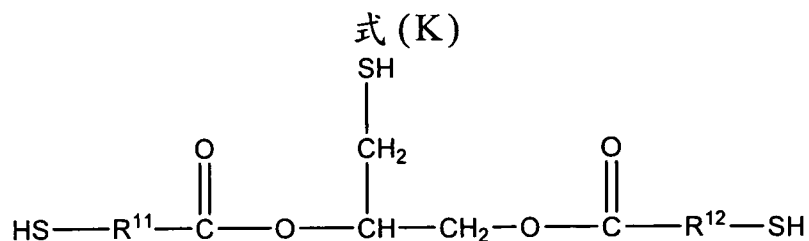
各 R^3 獨立地選自視情況經取代之二價直鏈或分支鏈 C_1 - C_{10} 烷基及/或視情況經取代之二價 C_3 - C_{12} 環烷基，各 p 為0至10，

各 R^8 獨立地選自氫及甲基；及

(b)視情況選用之聚合緩和劑。

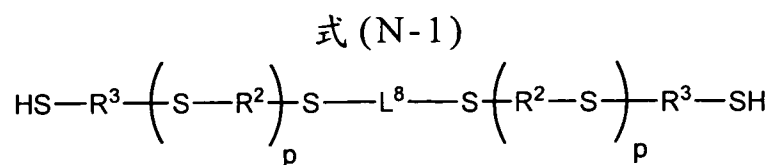
本發明組成物之單體，諸如由式(I)、(II)、(III)及(IV)表示之單體，可如上文所述由具有兩個或兩個以上硫醇基之聚硫醇製備。可用於製備本發明之可聚合組成物之單體(諸如(但不限於)由式(I)、式(II)、式(III)、式(IV)表示之單體及相關單體)的聚硫醇實例包括(但不限於)1,2-乙二硫醇、2,2'-硫二乙硫醇、2,5-二巰基甲基-1,4-二噻烷、1,2-雙-(2-巰基乙硫基)-3-巰基丙烷、異戊四醇肆(3-巰基丙酸酯)、異戊四醇肆(2-巰基乙酸酯)、肆(7-巰基-2,5-二硫庚基)甲烷、三羥甲基丙烷參(3-巰基丙酸酯)、三羥甲基丙烷參(2-巰基乙酸酯)、4-巰基甲基-3,6-二硫-1,8-辛二硫醇、4-第三丁基-1,2-苯二硫醇、4,4'-硫二苯硫醇、苯二硫醇、乙二醇二(2-巰基乙酸酯)、乙二醇二(3-巰基丙酸酯)、聚(乙二醇)二(2-巰基乙酸酯)、聚(乙二醇)二(3-巰基丙酸

酯)、由下式(K)表示之聚硫醇單體,



關於式(K), R^{11} 及 R^{12} 各獨立地如上文關於式L¹(a)所述。由式(K)表示之聚硫醇可在強酸催化劑(諸如甲磺酸)存在下,藉由例如3-巰基-1,2-丙二醇(化學文摘服務社(Cheical Abstract Service, CAS)登記第96-27-5號)與硫醇官能羧酸或硫醇官能羧酸酯之間在技術上認可的酯化或轉酯化反應來製備,同時自反應混合物移除水或醇。由式(K)表示之聚硫醇視情況進一步包括由其合成產生的副產物,諸如可視情況包括二硫(-S-S-)鍵之寡聚物。

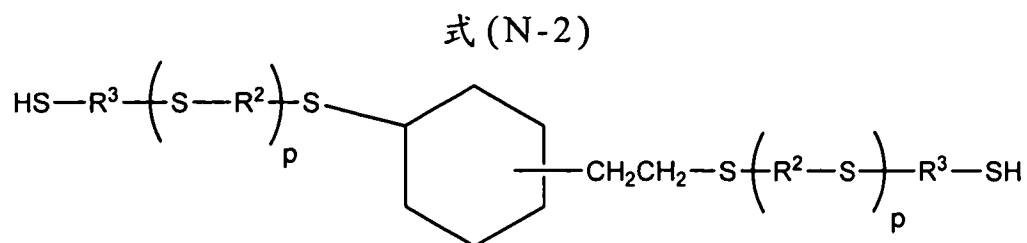
可用於製備本發明組成物之單體的另一二硫醇的非限制性實例由下式(N-1)表示。



關於式(N-1), R^2 、 R^3 及 p 各獨立地如上文關於式(B)所述。進一步關於式(N-1), L^8 如上文關於式(G-1)、(G-2)及(G-3)所述。

在一些實施例中,且如上文關於式(G-1)、(G-2)及(G-3)所述, L^8 為具有兩個非共軛碳-碳雙鍵之視情況經取代之

烴基(諸如乙烯基-環己烯)的殘基。在一些實施例中，本發明之可聚合組成物的單體可使用由下式(N-2)表示之二硫醇製備。



關於式(N-1)， R^2 、 R^3 及 p 各獨立地如上文關於式(B)所述。在一些實施例中，鍵結於式(N-2)之環己烷環之兩個基團相對於彼此為鄰位、間位或對位且不鍵結於環己烷環之同一碳。

在本發明之一些特定實施例中，式(I)之 L^2 ；式(IV)之 L^7 ；式(Id)之 R^3 ；式(1a)之 R^4/R^5 ；及式(Ic)之 L^2 各為包含一個碳原子之二價烴基，諸如 $-CH_2-$ 、 $-CH(R)-$ 或 $-C(R^1)(R^2)-$ ，其中 R 、 R^1 及 R^2 各獨立地表示視情況經取代之烴基。舉例而言，其中式(I)之 L^2 為 $-CH_2-$ 之該種單體可藉由使1莫耳當量硫醇與1莫耳當量甲醛(諸如三聚甲醛)反應產生包含末端硫代半縮醛基團之中間物來合成。此OH封端之分子接著可藉由與(甲基)丙烯醯氯或(甲基)丙烯酸酐反應；用(甲基)丙烯酸直接酯化；或藉由用(甲基)丙烯酸烷基酯(諸如(甲基)丙烯酸甲酯)轉酯化而被(甲基)丙烯酸化。或者，硫醇可與代替甲醛之經取代之醛($HC(=O)R$)反應。舉例而言，當硫醇與苯甲醛反應時， L^2 表示 $-CH(R)-$ ，其中 R 為苯

基。

在本發明之另一實施例中，式(I)之各 L^2 ；式(IV)之 L^7 及式(Id)之 R^3 可為視情況經取代之二價烴基，其中視情況選用之取代為芳基，諸如苯基。舉例而言，式(I)之 L^2 可為 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{R})-$ 或 $-\text{CH}(\text{R})-\text{CH}_2-$ ，其中R表示苯基。此反應產物可由1莫耳當量硫醇與1莫耳當量氧化苯乙烯之反應(經由環氧化物環之開環)形成聚羥基封端之具有芳環的含硫材料，接著經由末端OH基團與(甲基)丙烯酸鹵或(甲基)丙烯酸酐之反應、用(甲基)丙烯酸直接酯化或用(甲基)丙烯酸烷基酯轉酯化形成(甲基)丙烯酸端基而產生。

本發明之任一可聚合組成物視情況可包括一或多個具有單個烯系不飽和自由基可聚合基團之單體。可視情況存在於本發明之可聚合組成物中的具有單個烯系不飽和自由基可聚合基團之單體的實例包括(但不限於)：丙烯酸；甲基丙烯酸；丙烯酸酯，諸如丙烯酸甲酯或丙烯酸乙酯及丙烯酸2-羥乙酯；甲基丙烯酸酯，諸如甲基丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸苯氧乙酯、甲基丙烯酸酯異冰片基酯、甲基丙烯酸環己酯及甲基丙烯酸2-羥乙基酯；烯丙酯，例如苯甲酸烯丙酯；碳酸烯丙酯，例如苯基烯丙基碳酸酯；乙烯酯，諸如乙酸乙烯酯；苯乙烯；及氯乙烯；烯系不飽和羧酸酐，例如順丁烯二酸酐、檸檬酸酐及衣康酸酐。更特定言之，例如，單烯系不飽和單體可包括甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸、順丁烯二酸酐、甲基丙烯酸苯氧基乙酯、苯乙烯及其混合物。以可聚合組成物之總單體重

量計，單烯系不飽和單體在使用時通常以0.1重量百分比至60重量百分比之量存在，諸如以可聚合組成物之總單體重量計，1重量百分比至55重量百分比、或3重量百分比至45重量百分比。關於單獨或組合使用之量，要考慮材料對於成品聚合物之折射率及其他特性的影響。

在一些實施例中，本發明之可聚合組成物可進一步包括聚合緩和劑。聚合緩和劑之存在可使可由本發明之可聚合組成物獲得的聚合產物中形成的任何失真或缺陷(例如條紋及或裂痕/裂縫)減至最少。本發明之可聚合組成物中可包括的聚合緩和劑之實例包括(但不限於)硫代二丙酸二月桂酯、1-異丙基-4-甲基-1,4-環己二烯(γ -松油烯)；1-異丙基-4-甲基-1,3-環己二烯(α -松油烯)；1-甲基-4-(亞丙-2-基)環己-1-烯(萜品油烯)；及 α -甲基苯乙烯二聚體、1,1-二苯基乙烯、順式-1,2-二苯基乙烯、3,7,7-三甲基二環[4.1.0]庚-3-烯(3-萜烯)、4-異丙烯基-1-甲基環己烯(雙戊烯)、(S)-(-)-4-異丙烯基-1-甲基環己烯((S)-檸檬烯)、2,6-二甲基-2,4,6-辛三烯、4-第三丁基鄰苯二酚、三苯甲烷及其兩者或兩者以上之混合物。

在一些實施例中，聚合緩和劑係選自1-異丙基-4-甲基-1,4-環己二烯；1-異丙基-4-甲基-1,3-環己二烯；1-甲基-4-(亞丙-2-基)環己-1-烯；2,6-二甲基-2,4,6-辛三烯；及 α -甲基苯乙烯二聚體。

如本文中所用，術語「 α -甲基苯乙烯二聚體」意指包括2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯及視情況選用之2,4-二苯基-4-甲

基-2-戊烯及/或2-苯基-1-丙烯(其亦稱為 α -甲基苯乙烯)中之至少一者的聚合緩和劑。在一些實施例中， α -甲基苯乙烯二聚體聚合緩和劑包括90至93重量百分比之2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯、6至8重量百分比之2,4-二苯基-4-甲基-2-戊烯及0.25至0.75重量百分比之2-苯基-1-丙烯，在各種情況中重量百分比以 α -甲基苯乙烯二聚體之總重量計。

聚合緩和劑可以較大範圍之量存在於本發明之可聚合組成物中。在一些實施例中，以單體及聚合緩和劑之總重量計，聚合緩和劑以0.01重量百分比至15重量百分比、或0.1重量百分比至8重量百分比、或0.3重量百分比至5重量百分比之量存在於本發明之可聚合組成物中。

在一些實施例中，本發明之可聚合組成物可進一步包括能夠引發其單體之烯系不飽和基團自由基聚合的引發劑。在一些實施例中，本發明之可聚合組成物包括熱活化型自由基引發劑。「熱活化」意指在高溫下，諸如在大於環境室溫(諸如大於25°C)之溫度下變得有活性的自由基引發劑，其將於下文中被進一步詳細描述。

在一些實施例中，熱活化自由基引發劑可選自有機過氧化合物、偶氮雙(有機腈)化合物、N-醯氧基胺化合物、O-亞胺基-異脲化合物及其兩者或兩者以上之組合。

在一些實施例中，熱活化自由基引發劑係選自一或多種有機過氧化合物。可用作熱聚合引發劑之有機過氧化合物的實例包括(但不限於)：過氧化單碳酸酯，諸如第三丁基過氧化碳酸2-乙基己酯及第三丁基過氧化碳酸異丙酯；過

氧化縮酮，諸如1,1-二-(第三丁基過氧基)-3,3,5-三甲基環己烷；過氧化二碳酸酯，諸如過氧化二碳酸二(2-乙基己基)酯、過氧化二碳酸二(第二丁基)酯及過氧化二碳酸二異丙基酯；二醯基過氧化物，諸如過氧化2,4-二氯苯甲醯、過氧化異丁醯、過氧化癸醯、過氧化月桂醯、過氧化丙醯、過氧化乙醯、過氧化苯甲醯、過氧化對氯苯甲醯；過氧化酯，諸如第三丁基過氧化特戊酸酯、第三丁基過氧化辛酯及第三丁基過氧化異丁酸酯；過氧化甲乙酮；及過氧化乙醯基環己烷磺醯。

在一些實施例中，自由基引發劑可選自其中的過氧化化合物之其他實例包括(但不限於)2,5-二甲基-2,5-二(2-乙基己醯基過氧基)己烷及/或1,1-雙(第三丁基過氧基)-3,3,5-三甲基環己烷。

可用作本發明之可聚合組成物中之熱聚合引發劑的偶氮雙(有機腈)化合物之實例包括(但不限於)偶氮雙(異丁腈)、2,2'-偶氮雙(2-甲基-丁腈)及/或偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)。

在本發明之一些其他實施例中，熱活化自由基引發劑係選自1-乙醯氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶及/或1,3-二環己基-O-(N-亞環己基胺基)-異脲。

用於引發及聚合本發明之可聚合組成物的熱聚合引發劑之量可變化且可至少部分取決於所用特定引發劑。在一些實施例中，僅需要引發及維持聚合反應所需之量，其可稱為引發量。在一些實施例中，熱活化自由基引發劑以0.01至7份引發劑、或0.1至3.5份引發劑、或0.5至2.5份引發劑

之量存在，在各種情況下引發劑份數以可聚合組成物中所存在的100份單體計(phm)。

在一些實施例中，用以固化本發明之可聚合組成物的熱固化週期涉及在引發劑存在下，加熱可聚合組成物，經2小時至48小時的時間自室溫升至50°C至150°C，或經12至24小時的時間自30°C升至90°C或100°C，或經12至24小時的時間自65°C升至115°C或125°C。

本發明之可聚合組成物聚合形成聚合產物，其可呈成型製品形式。由本發明之可聚合組成物聚合獲得的聚合產物為固體且在一些實施例中為透明的。由本發明之可聚合組成物製備之透明聚合產物可用於光學或眼用應用。

在一些實施例中，由本發明之可聚合組成物製備之聚合產物具有：至少1.57、或至少1.58、或至少1.59之折射率；至少30、或至少33、或至少35之阿貝數；及至少50 N/mm²、或至少70 N/mm²、或至少90 N/mm²之費氏微硬度值(Fischer microhardness value)。在一些實施例中，由本發明之可聚合組成物製備之聚合產物具有至少1、或至少10、或至少20之初始(零秒)巴氏硬度(Barcol hardness)。折射率、阿貝數及費氏硬度值可根據技術上認可的方法測定。在一些實施例中：使用Metricon型號2010稜鏡耦合器、薄膜厚度/折射率量測系統，根據製造商操作與維護指南測定折射率值(n_e^{20})及阿貝數；且根據ISO 14577，使用Fischer Technologies H100C微硬度量測系統測定費氏硬度值。

由本發明之可聚合組成物製備之聚合產物可用於形成固體製品，諸如光學元件或裝置。如本文中所示，術語「光學」意謂與光及/或視覺有關或相關聯。舉例而言，光學元件或裝置可包含眼用元件及裝置、顯示元件及裝置、窗、鏡面及/或主動及被動液晶單元元件及裝置。如本文中所示，術語「眼用」意謂與眼睛及/或視覺有關或相關聯。眼用元件之非限制性實例包括校正及非校正透鏡，包括單視覺透鏡或可為分段或非分段多視覺透鏡(諸如(但不限於)雙焦點透鏡、三焦點透鏡及漸進式透鏡)之多視覺透鏡，以及用以校正、保護或增強(在美容或其他方面)視覺之其他元件，包括(但不限於)隱形眼鏡、人工晶狀體、放大透鏡及保護透鏡或護目鏡。如本文中所示，術語「顯示」意謂呈詞、數字、符號、設計或圖式形式之資訊的可見或機器可讀之呈現。顯示元件及裝置之非限制性實例包括螢幕、監視器及諸如安全標誌之安全要素。如本文中所示，術語「窗」意謂適合於允許輻射之透射穿過的孔。窗之非限制性實例包括汽車及飛行器透明物、濾光器、快門及光學開關。如本文中所示，術語「鏡面」意謂鏡面反射很大一部分入射光的表面。

上文提及之光學元件或裝置可進一步包含偏振器，例如線偏振器、圓偏振器或橢圓偏振器。適合偏振器為此項技術中已知。舉例而言，偏振器可為線偏振且可呈塗層、膜或晶圓形式。偏振塗層可包括如下文所述之二向色材料(包括光色-二向色材料)且可如下所述定向於一或多個方

向。此外，偏振器可呈膜形式，其包含聚合組分及以膜所定向之方向定向的二向色材料。偏振晶圓通常具有偏振器(呈聚合膜形式或呈塗層形式)夾持於兩層透明光學聚合材料之間。

舉例而言，偏振器可包含聚合組分，其包含聚(乙烯醇)、聚(乙烯基縮丁醛)、聚對苯二甲酸伸乙酯、乙酸丁酸纖維素、二乙酸纖維素、三乙酸纖維素、聚胺基甲酸酯、聚醚、聚酯、聚醯胺、聚(甲基)丙烯酸烷基酯、其混合物及/或其共聚物。

偏振器亦可包含由光學膜組成之線偏振膜，該光學膜包括聚合粒子安置於連續雙折射基質內之聚合粒子分散相，該膜可以一或多個方向定向。選擇分散相粒子之大小及形狀、分散相之體積分數、膜厚度及定向之量以獲得所需漫反射程度及膜中所需波長之輻射的全透射。該等膜及其製備描述於U.S. 5,867,316第6行第47列至第20行第51列中，其引用部分以引用方式併入本文中。偏振器在線偏振時亦可包含U.S. 5,882,774第2行第63列至第18行第31列中所述之雙折射多層光學膜，其引用部分以引用的方式併入本文中。此外，偏振器亦可包含兩組分偏振器(亦即二向色偏振組分及反射性偏振組分)，諸如U.S. 6,096,375第3行第7列至第19行第46列中所述之偏振器，其引用部分以引用的方式併入本文中。

另外，偏振器可為線偏振且可包含以下定向膜：聚乙醇、乙烯基縮丁醛、聚對苯二甲酸伸乙酯、聚(甲基)丙烯

酸烷基酯、聚醯胺、聚(醯胺-醚)嵌段共聚物、聚(酯-醚)嵌段共聚物、聚(醚-胺基甲酸酯)嵌段共聚物、聚(酯-胺基甲酸酯)嵌段共聚物及/或聚(醚-脲)嵌段共聚物。與線偏振器結合使用之術語「定向膜」意指該膜具有至少第一大體方向(對準)，使得包含薄片之一或多個其他結構或組分沿著該同一大體方向安置或適當排列。舉例而言，二向色化合物沿二向色化合物之長軸的對準或定序基本上與膜或層之至少第一大體方向平行。如本文中關於材料或結構之次序或對準所用，術語「大體方向」係指材料、化合物或結構之主要排列或定向。另外，熟習此項技術者應瞭解，即使在材料、化合物或結構之排列內存在一些變化，材料、化合物或結構亦可具有大體方向，其限制條件為：材料、化合物或結構具有至少一種主要排列。

適合偏振器亦可包含「K型」偏振器，其中二向色材料例如藉由使聚(乙烯醇)脫水來製備。經常將該等偏振器稱為固有偏振器，因為吸收發色團為聚合物主鏈中之共軛的結果，而非歸因於將二向色材料(例如二向色染料)添加至聚合組分中。該等K型偏振器可包含具有包含共軛嵌段(諸如聚(乙炔)嵌段(亦即 $-[CH=CH-]_n$)之光偏振(二向色)分子之定向聚(乙烯醇)的膜，其係藉由在諸如含水鹽酸之蒸氣的脫水催化劑存在下加熱定向聚(乙烯醇)膜而形成。K型偏振器亦可藉由將包含光酸產生劑之酸供體層附著至定向聚(乙烯醇)之膜，且在足以使得乙烯醇聚合物部分脫水成乙烯醇/聚(乙炔)共聚物的溫度下暴露於輻射能而形成。參

見例如 U.S. 6,808,657。

如上所述，偏振器可包含二向色材料。合適二向色材料之非限制性實例可包括(但不限於)諸如甲亞胺、靛藍、硫靛藍、部花青素、茛滿、喹啉并酞酮(quinophthalonic)染料、茈、酞吡吟、三苯二噁嗪、吲哚喹啉(indoloquinoxaline)、咪唑并-三嗪、四嗪、偶氮及(聚)偶氮染料、苯醌、萘醌、蔥醌、(聚)蔥醌、蔥嘧啶酮、碘及/或碘酸鹽之化合物。如本文中所用，術語「化合物」意謂由兩種或兩種以上要素、組分、成分或部分聯合而形成的物質，且包括(但不限於)由兩種或兩種以上要素、組分、成分或部分聯合而形成的分子及巨分子(例如聚合物及寡聚物)。

二向色材料亦可包含可聚合二向色化合物。亦即，二向色材料可包含能夠被聚合之至少一個基團(亦即「可聚合基團」)。舉例而言，雖然在本文中未加限制，但在一個非限制性實施例中，二向色化合物可具有至少一個烷氧基、聚烷氧基、烷基或聚烷基取代基，其以至少一個可聚合基團封端。

二向色材料亦可包含光色-二向色化合物。術語「光色-二向色」意謂在某些條件下顯示出光色及二向色(亦即線偏振)性質，該等性質至少可藉由檢測儀錶偵測。因此，「光色-二向色化合物」為在某些條件下顯示出光色及二向色(亦即線偏振)性質的化合物，該等性質至少可藉由檢測儀錶偵測。因此，光色-二向色化合物具有回應於至少

光化輻射而變化之至少可見輻射之吸收譜，且能夠吸收至少透射之輻射的兩個正交平面偏振分量中之一者，其強於另一者(亦即，能夠顯示出二色性)。另外，如同下文論述之習知光色化合物，本文揭示之光色-二向色化合物可為熱可逆的。亦即，光色-二向色化合物可回應於光化輻射而自第一狀態轉換至第二狀態且回應於熱能而恢復回至第一狀態。

舉例而言，根據本文揭示之各種非限制性實施例，光色-二向色化合物可具有一具有第一吸收譜之第一狀態、一具有不同於第一吸收譜之第二吸收譜的第二狀態，且可經調適以回應於至少光化輻射而自第一狀態轉換至第二狀態且回應於熱能而恢復回至第一狀態。另外，光色-二向色化合物可在第一狀態及第二狀態中之一者或兩者中為二向色(亦即線偏振)。舉例而言，雖然不需要，但光色-二向色化合物可在活化狀態中線偏振且在漂白或褪色(亦即非活化)狀態中非偏振。如本文中所示，術語「活化狀態」係指光色-二向色化合物在暴露於足夠光化輻射時導致光色-二向色化合物之至少一部分自第一狀態轉換至第二狀態。另外，雖然不需要，但光色-二向色化合物可在第一狀態及第二狀態兩者中均為二向色。雖然本文中未加限制，但(例如)光色-二向色化合物可在活化狀態及漂白狀態兩者中均使可見光輻射線偏振。另外，光色-二向色化合物可在活化狀態中使可見光輻射線偏振，且可在漂白狀態中使UV輻射線偏振。

適用於本發明中之光色-二向色化合物之實例可包括(但不限於)詳細描述於美國專利申請公開案第2005/0012998A1號段落[0089]至[0339]中的光色-二向色化合物，該公開案之揭示內容以引用方式併入本文中。

如上所述，偏振器可包含定向聚合膜。用以製備該(等)聚合膜之聚合組分及二向色材料(包括如上所述之二向色-光色材料)及可包括的任何其他組分可被摻合至一起，且接著經受此項技術中已知之多種處理技術中的任一者以形成膜。該等技術可包括例如擠壓、溶劑澆鑄、壓延、吹製、模製或該等技術之組合。或者，用以製備聚合組分之組成物可被摻合至一起，且經受此項技術中已知之多種處理技術中的任一者以形成膜。一旦形成膜，即可將包含二向色材料之溶液併入至膜中(諸如藉由此項技術中熟知的浸吸方法)，且接著經浸吸之膜可經定位以對準二向色材料。

膜可藉由此項技術中已知的多種固定方式中之任一者以定向組態固定。舉例而言，藉由拉伸定向之膜可藉由機械固定方式(諸如藉由使用鉗)以定向組態固定以防止薄片恢復至預拉伸組態。其他方式可包括熱固定或熱退火，亦即，藉由加熱而固定定向膜。在由反應性(例如，可交聯)聚合組分製備膜時，可諸如以組分不反應之方式藉由擠壓或溶劑澆鑄而形成膜。一旦形成，膜即可經定向，接著藉由使聚合組分反應(例如交聯，包括自交聯)而以定向組態固定。舉例而言，可藉由使定向膜經受促進任何反應性聚

合組分之官能基的反應之條件(例如，使定向薄片經受加熱或包括光化(紫外線)及/或電離(電子束)輻射的輻射)而實現該交聯。

或者或另外，由本發明之可聚合組成物製備之聚合產物可用於製備光色製品，包括(但不限於)光色透鏡。當用以製備光色製品(諸如光色透鏡)時，聚合產物應透射活化併入基質中之光色物質的電磁波譜部分。更特定言之，聚合產物應透射產生彩色或開放形式的光色物質之紫外(UV)光波長及包括光色物質呈其UV活化形式(或開放形式)之最大吸收波長的可見光譜部分。可與本發明之聚合產物一起使用之光色物質包括(但不限於)有機光色化合物或包含其之物質，該等光色物質可(a)併入(例如溶解、分散或擴散)於該等聚合產物中；或(b)在聚合之前添加至可聚合組成物中。

本發明亦關於光色製品，其包括：(a)一或多種本發明之可聚合組成物之聚合產物；及(b)光色量之有機光色材料。

可包括於本發明之光色製品中的有機光色材料類別之實例包括(但不限於)螺(吡啶啉)萘并噁嗪、螺(吡啶啉)苯并噁嗪、苯并哌喃、萘并哌喃、吡烯、有機金屬雙硫脲鹽、俘精酸酐(fulgide)及俘精醯亞胺(fulgimide)及其混合物或兩者或兩者以上之組合。

預期用於形成本發明之光色製品的第一組有機光色物質為在大於590奈米(例如大於590奈米至700奈米)的可見光範圍內具有最大活化吸收之彼等有機光色物質。當暴露於紫

外光時，該等材料在適當溶劑或基質中通常展示藍、藍綠或藍紫色。適用於本發明之該等物質之類別的實例包括(但不限於)螺(吡啶)萘并噁嗪及螺(吡啶)苯并噁嗪。該等光色物質之此等及其他類別描述於公開文獻中。參見例如美國專利號：3,562,172；3,578,602；4,215,010；4,342,668；5,405,958；4,637,698；4,931,219；4,816,584；4,880,667；4,818,096。亦參見例如：日本專利公開案62/195383；及正文Techniques in Chemistry，第III卷，「Photochromism」，第3章，Glenn H. Brown, Editor, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1971。

預期用於形成本發明之光色製品的第二組有機光色物質為在400奈米至小於500奈米之可見光範圍內具有至少一個最大吸收及較佳兩個最大吸收之彼等有機光色物質。當暴露於紫外光時，該等材料在適當溶劑或基質中通常展示橘黃色。該等化合物包括某些吡烯，諸如苯并吡喃及萘并吡喃。該等吡烯之實例描述於以下美國專利號之非限制性清單中：3,567,605；4,826,977；5,066,818；4,826,977；5,066,818；5,466,398；5,384,077；5,238,931；及5,274,132。

預期用於形成本發明之光色製品的第三組有機光色物質為在400奈米至500奈米之可見光範圍內具有最大吸收及在500奈米至700奈米之可見光範圍內具有另一最大吸收之彼等有機光色物質。當暴露於紫外光時，該等材料在適當溶劑或基質中通常展示黃/褐至紫/灰色範圍內之色彩。此等

物質之實例包括(但不限於)某些苯并呋喃化合物，其具有在呋喃環2位處之取代基及稠合於苯并呋喃之苯部分的經取代或未經取代之雜環(諸如苯并噻吩并或苯并呋喃并環)。該等材料描述於美國專利第5,429,774號中。

所預期之其他光色物質為光色有機金屬雙硫脲鹽，諸如(芳基偶氮)-硫甲酸芳基醯肼酸鹽，包括例如雙硫脲汞，其描述於例如美國專利第3,361,706號中。俘精酸酐及俘精醯亞胺(諸如3-呋喃基俘精酸酐及3-噻吩基俘精酸酐及3-呋喃基俘精醯亞胺及3-噻吩基俘精醯亞胺)描述於美國專利第4,931,220號第20行第5列至第21行第38列。

關於上述專利中之該等光色物質的揭示內容在各種情況下以全文引用的方式併入本文中。本發明之光色製品按需要可含有一種光色物質或兩種或兩種以上光色物質之混合物。光色物質之混合物可用於獲得某些活化彩色，諸如(但不限於)近中性灰色或棕色。

本文所述之各光色物質可依某些量及比率(當使用混合物時)使用，使得施用該化合物混合物或合併該化合物混合物之聚合產物在受到未濾光之日光活化時會展現所需色彩，諸如實質上的中性色，諸如灰色或棕色之色調。在一些實施例中，近中性色或中性色可由活化光色物質之色彩得到。上述所用光色物質之相對量可變化，且部分取決於該等化合物之活化物質之色彩的相對強度及所需最終色彩。

本文所述之光色化合物或物質可藉由此項技術中所述之

各種方法施用於或併入聚合產物中。該等方法包括(但不限於)將該物質溶解或分散於聚合產物內，諸如：藉由將聚合產物浸入光色物質之熱溶液或藉由熱轉移而將光色物質浸吸入聚合產物中；提供光色物質作為聚合產物相鄰層之間的隔離層(諸如聚合物膜或聚合物層之一部分)；及施用光色物質作為置於聚合產物表面上之塗層或聚合物層之一部分。術語「浸吸」意指光色物質單獨滲透至聚合產物中、以溶劑輔助轉移吸收光色物質至多孔聚合物中、汽相轉移及其他該等轉移機制。

施用或併入聚合產物中之光色物質或含有光色物質之組成物之量並非關鍵，其限制條件為應使用足夠量來產生在活化後憑肉眼可辨別的光色效應。該量通常可稱為光色量。具體用量常常取決於在其輻射後所需之色彩強度及用以併入或施用光色物質之方法。通常施用或併入愈多光色物質，色彩強度愈大。在一些實施例中，併入或施用於光色光學聚合產物之總光色物質用量範圍可為每平方公分計畫併入或施用光色物質之表面使用0.15毫克至0.35毫克。

亦預期光色物質可在固化之前添加至本發明之可聚合組成物中。然而，當此舉完成時，光色物質較佳可抵抗與可能存在的引發劑及/或形成聚合產物之單體內的硫鍵之間的可能不利的相互作用。該等不利相互作用會導致光色物質去活化，諸如藉由將其以打開或關閉的形式捕獲。如美國專利第4,931,220號中所述，充份包封於有機聚合產物基質內之有機光色物質亦可在固化之前併入本發明之可聚合

組成物中。

實例

在以下實例中更具體地描述本發明，該等實例僅意欲為說明性的，因為其中的許多修改及變化將為熟習此項技術者所顯而易見。除非另外指定，否則所有份數及百分比均以重量計。

實例 1-合成式 (Ib)

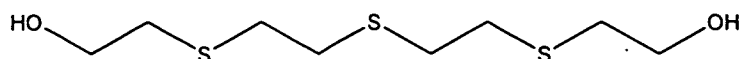
步驟 1

將如下列舉之材料裝入配備有回流冷凝器、磁力攪拌器及油加熱浴之 500 mL 圓底燒瓶中，且在 100°C 下攪拌混合物 1 小時。

材料	重量，公克	莫耳數
DMDS ⁽¹⁾	50.00 g	0.32
碳酸伸乙酯	62.00 g	0.70
碳酸鉀	2.34	0.017
二甲基甲醯胺	50.0	--

(1) 二巰基二乙基硫醚

由於在反應期間形成的二氧化碳氣體逸出，反應混合物發生起泡。將所得產物混合物冷卻至室溫且在攪拌下傾入 100 mL 水中。所得沈澱產物藉由抽吸過濾分離，用乙醇及乙酸乙酯洗滌，且在環境室溫下於真空室中乾燥。核磁共振 (「NMR」) 譜展示產物具有與以下化學式一致的結構：

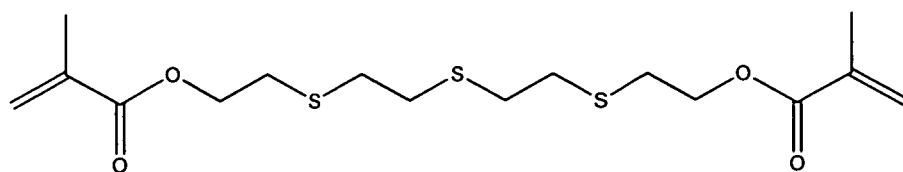


步驟 2

將如下列舉之材料裝入配備有溫度計、回流冷凝器、機械攪拌器、進氣口/起泡管及油加熱浴之 500 mL 4 頸圓底燒瓶中，且加熱混合物至回流，同時用空氣充氣。

材料	重量，公克	莫耳數
產物步驟1	45.00 g	0.186
甲基丙烯酸甲酯	106.00 g	1.06
碳酸鈉	0.88	0.0027
4-甲氧基苯酚(MEHQ)	0.88	0.0071
庚烷	120	--

定期收集餾出物餾份，且藉由氣相層析法分析以便監測反應中甲醇之產生。定期添加額外庚烷溶劑以便使反應混合物維持大致恆定的體積。在 85-97°C 下約 4 小時之反應時間後，不再產生甲醇，冷卻反應混合物至室溫且用 50 mL 10 重量百分比之氫氧化鈉水溶液洗滌三次以便移除過量 MEHQ。添加活性碳 (2 公克)，接著在室溫下攪拌 1 小時，過濾且在旋轉蒸發器上真空濃縮。NMR 譜展示產物具有與以下化學式一致的結構：



實例 2. 合成式 (Ib) + 式 (Id) 之混合物，其中 $p=1$ ， $R^1=CH_3$ ， $R^2=-CH_2-CH_2-S-CH_2-CH_2-$ ， $R^3=-CH_2-CH_2-$ ， $R^6=CH_3$ 及 $R^7=CH_3$

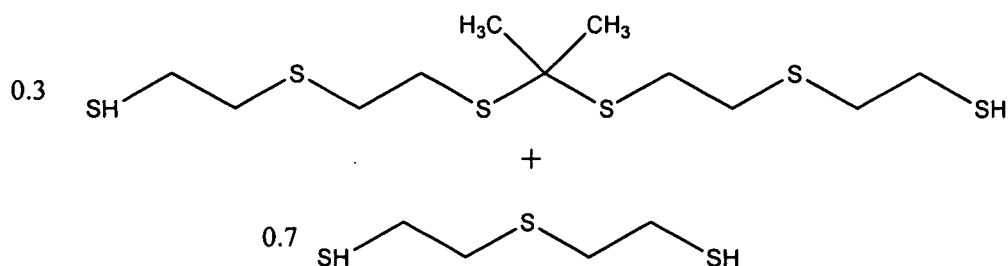
步驟 1

將如下列舉之材料裝入配備有水冷式冷凝器及磁力攪拌器之 200 mL 圓底燒瓶中，且在環境室溫下混合約 120 小時。

材料	重量，公克	莫耳數
DMDS ⁽¹⁾	61.6 g	0.40
2,2-二甲氧丙烷	10.4 g	0.10
p-TSA ⁽²⁾	0.05	0.00026

(2) 對甲苯磺酸

藉由用旋轉蒸發器真空氣提自所得產物混合物中移除殘餘揮發物。NMR 譜展示產物以指定比例具有與以下化學式一致的結構：



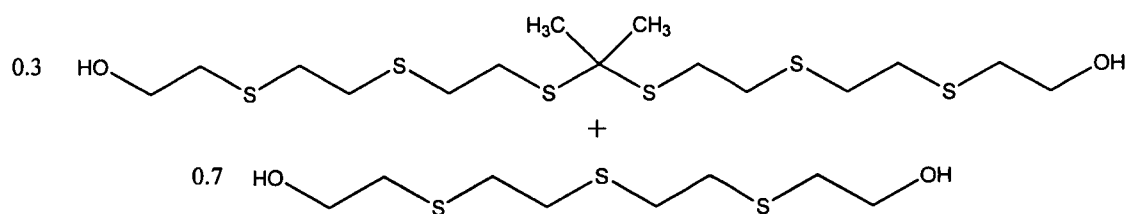
步驟 2

將如下列舉之材料裝入配備有回流冷凝器、磁力攪拌器及油加熱浴之 500 mL 圓底燒瓶中，且在 100°C 下攪拌混合物 1 小時。

材料	重量，公克	莫耳數
步驟1之產物混合物	50.00 g	0.23 ⁽³⁾
碳酸伸乙酯	44.27 g	0.50
碳酸鉀	1.72	0.012
二甲基甲醯胺	50.0	--

(3) 以平均分子量218計。

由於在反應期間形成的二氧化碳氣體逸出，反應混合物發生起泡。將所得產物混合物冷卻至室溫且在攪拌下傾入100 mL水中。所得沈澱藉由抽吸過濾分離，用乙醇及乙酸乙酯洗滌，且在環境室溫下於真空室中乾燥。NMR譜展示產物以指定比例具有與以下化學式一致的結構：



步驟3

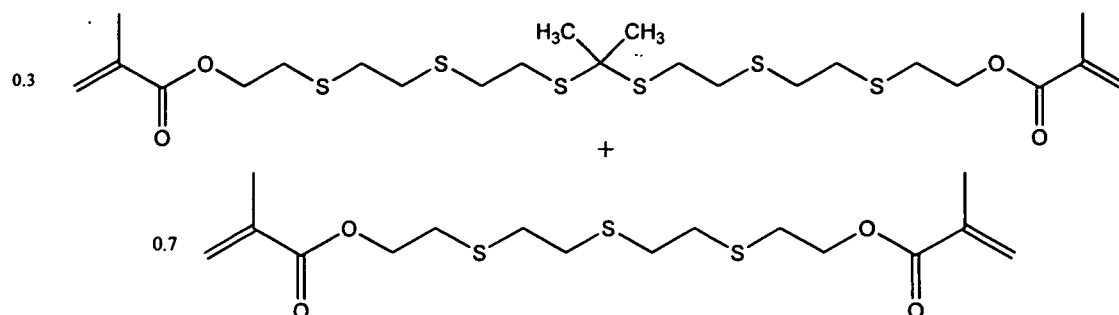
將如下列舉之材料裝入配備有溫度計、回流冷凝器、機械攪拌器、進氣口/起泡管及油加熱浴之500 mL 4頸圓底燒瓶中，且加熱混合物至回流，同時用空氣充氣。

材料	重量，公克	莫耳數
步驟2之產物	42.53 g	0.14 ⁽⁴⁾
甲基丙烯酸甲酯	83.93 g	0.84
碳酸鉍	0.72	0.0022
4-甲氧基苯酚(MEHQ)	0.72	0.0058
庚烷	120	--

(4) 以平均分子量306計。

收集餾出物餾份，且藉由氣相層析法分析以便監測反應中甲醇之產生。定期添加額外庚烷溶劑以便使反應混合物維持大致恆定的體積。在85-97°C下約4小時之反應時間後，不再產生甲醇，冷卻反應混合物至室溫且用50 mL 10

重量百分比之氫氧化鈉水溶液洗滌三次以便移除過量 MEHQ。添加活性碳(2公克)，接著在室溫下攪拌1小時，過濾且在旋轉蒸發器上真空濃縮。NMR譜展示產物以指定比例具有與以下化學式一致的結構：



實例 1 及 2 之 聚合物 澆鑄 程序

在 30-35°C 下用磁力攪拌棒將如下列舉之材料混合 1 小時，且隨後注入具有 1 mm 空腔厚度之兩件式平板玻璃模具中，且在強制空氣烘箱中使用展示如下之表 1 中之固化週期編號 1 固化。所得透明聚合物薄片之聚合物特性列於下表 2 中。

材料	實例 1A 重量，公克	實例 2A 重量，公克
實例 1 之產物	7.39	--
實例 2 之產物	--	7.39
γ -松油烯	0.11	0.11
Luperox 256 [®] 過氧化物 ⁽⁵⁾	0.165	0.165

(5) 記錄為 Arkema Inc. 之 2,5-二甲基-2,5-二(2-乙基己醯基過氧基)己烷

表 1-固化週期編號 1

步驟 編號	步驟持續 時間(小時)	累積時間 (小時)	最終溫度(°C)
1 (初始溫度)	0	0	71
2	8	8	77
3	2	10	79
4	2	12	82
5	3	15	95
6	1	16	95
7	2	18	85

表 2-聚合物特性

特性	實例1A	實例2A
費氏微硬度, N/mm ² (⁶)	94	89
折射率, n _e ²⁰ (⁷)	1.586	1.5919
阿貝數(⁷)	44	43
黃度係數(1 mm厚)(⁸)	0.7	0.5

- (6) 費氏微硬度係根據 ISO 14577-07 測試且使用購自 Fischer Technology, Inc. 之 FISCHERSCOPE[®] H-100SMC 量測。遵循 15 秒內 0-300 毫牛頓 (mN) 之負載施加，在 300 mN 之負載下量測聚合產物之費氏微硬度 (FMH) ± 3 N/mm²。結果為 5 個量測值之算術平均值。
- (7) 根據 ASTM C1648-06，使用 METRICON[®] 型號 2010M 稜鏡耦合器在 546 nm (汞 e 線) 及 23°C 下量測折射率及阿貝數。
- (8) 根據 ASTM E313-10 使用 HunterLab ULTRASCAN[®] PRO 量測黃度係數。樣品之路徑長度等於樣品厚度。

在不同聚合緩和劑下實例1之聚合物澆鑄

在約25°C下，用磁力攪拌棒混合下表3及4中列舉之材料1小時且注入具有3 mm空腔厚度之兩件式平板玻璃模具中。表3及4中之實例1B至1M在強制空氣烘箱中使用展示如下之表5中之固化週期編號2固化；且表6中之實例1N至1R除使用表7中之固化週期3以外用相同方式固化。實例1B至1L及比較實例1(CE-1)之所得透明聚合物薄片的聚合物特性列於下表3及4且實例1N至1R之彼等聚合物特性列於表6中。

表3-實例1B至1G

	CE-1	1B	1C	1D	1E	1F	1G	1H
實例1之產物，公克	18.75	18.47	18.47	18.47	18.65	18.56	18.47	18.47
苯乙烯，公克	6.25	6.155	6.155	6.155	6.22	6.19	6.155	6.155
γ -松油烯，公克	--	0.375	--	--	--	--	--	--
α -松油烯，公克	--	--	0.375	--	--	--	--	--
萜品油烯，公克	--	--	--	0.375	--	--	--	--
2,6-二甲基-2,4,6-辛三烯，公克	--	--	--	--	0.125	0.25	0.375	--
α -甲基-苯乙烯二聚體，公克	--	--	--	--	--	--	--	0.375
Luperox 256 [®] 過氧化物 ⁽⁵⁾ ，公克	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55
聚合物費氏微硬度 N/mm ² ⁽⁶⁾	117	114	109	110	112	114	116	116
折射率， n_e^{20} ⁽⁷⁾	1.590	1.589	1.588	1.589	1.589	1.590	1.589	1.590
黃度係數 ⁽⁸⁾	2.3	1.2	1.0	1.5	1.3	2.4	2.6	1.8
不受控制的聚合 ⁽⁹⁾	是	否	否	否	否	否	否	否
裂化 ⁽¹⁰⁾	是	否	否	否	否	否	否	否
提前釋放 ⁽¹¹⁾	是	否	否	否	否	輕微	是	否

(9) 經歷不穩定及/或過度聚合速率的過程，產生嚴重條紋及/或顯著表面不規則性及/或嚴重破裂或破壞的樣品。

(10) 指具有裂縫及/或破壞的聚合物樣品(薄片或透鏡)。

(11) 指在固化週期期間以下測試之聚合物薄片或透鏡在成熟前自玻璃模具分離，產生表面缺陷。

表 4-實例 1I 至 1M

	1I	1J	1K	1L	1M
實例1之產物，公克	18.47	18.47	18.47	13.544	13.544
苯乙烯，公克	6.155	6.155	6.155	11.081	11.081
γ -松油烯，公克	--	--	--	0.375	--
α -甲基-苯乙烯二聚體，公克	--	--	--	--	0.375
雙戊烯，公克	0.375	--	--	--	--
三苯甲烷，公克	--	0.375	--	--	--
3-萘烯，公克	--	--	0.375	--	--
Luperox 256 [®] 過氧化物 ⁽⁵⁾ ，公克	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55
聚合物費氏微硬度，N/mm ² ⁽⁶⁾	--	--	--	121	126
折射率， n_e ²⁰⁽⁷⁾	--	--	--	1.593	1.593
黃度係數 ⁽⁸⁾	--	--	--	NA	1.3
不受控制的聚合 ⁽⁹⁾	否	否	否	否	否
裂化 ⁽¹⁰⁾	是	是	是	否	否
提前釋放 ⁽¹¹⁾	是	是	是	否	否

表 5-固化週期編號 2

步驟 編號	步驟持續時間 (小時)	累積 時間(小時)	最終溫度 (°C)
1	3	3	55
2	3	6	71
3	8	14	77
4	2	16	79
5	2	18	82
6	3	21	95
7	1	22	95
8	2	24	85

表 6-實例 1N 至 1R

	1N	1O	1P	1Q	1R
實例 1 之產物，公克	18.47	18.56	18.655	18.47	13.544
苯乙烯，公克	6.155	6.19	6.22	6.155	11.081
γ -松油烯，公克	0.375	0.25	0.125	--	--
α -甲基-苯乙烯二聚體，公克	--	--	--	0.375	0.375
Luperox 231 [®] 過氧化物 ⁽¹²⁾ ，公克	0.125	0.125	0.125	0.125	0.125
聚合物費氏微硬度，N/mm ² ⁽⁶⁾	118	120	120	120	129
折射率， n_e^{20} ⁽⁷⁾	1.591	1.591	1.591	1.593	1.594
黃度係數 ⁽⁸⁾	1.4	1.3	1.5	NA	1.4
不受控制的聚合 ⁽⁹⁾	否	否	否	否	否
裂化 ⁽¹⁰⁾	否	否	否	否	否
提前釋放 ⁽¹¹⁾	否	否	否	否	否

(12) 記錄為 Arkema Inc. 之 1,1-二(第三丁基過氧基)-3,3,5-三甲基環己烷。

表 7-固化週期編號 3

步驟編號	步驟持續時間(小時)	累積時間(小時)	最終溫度(°C)
1	3	3	65
2	9	12	88
3	3	15	122
4	1	16	122
5	2.5	18.5	85

實例 1 之聚合物透鏡澆鑄

在 20-25°C 下，用磁力攪拌棒將下表 8 及 10 中列舉的材料混合 1 小時，且注入由正面圓形玻璃模具(1.5)屈光度曲率及背面圓形玻璃模具(-9)屈光度曲率、由乙烯/丙烯/二烯單體橡膠製成之間隔墊片及金屬彈簧夾構建之(-7)屈光度成品單焦(FSV)83 mm 直徑透鏡模具中。最終澆鑄透鏡具有 2.0 mm 中心厚度、14 mm 邊緣厚度及 75 mm 直徑。

表 8 中之實例 1S 至 1U 在強制空氣烘箱中使用展示如下之表 9 中之固化週期編號 4 固化；且表 10 中之實例 1V 及 1W 除使用表 11 中之固化週期編號 5 以外用相同方式固化。(-7)屈光透鏡鑄件的數目以及提前釋放的彼等(-7)屈光透鏡鑄件的百分比包括於此等表中。

表 8-實例 1S 至 1U

	實例1S	實例1T	實例1U
實例1之產物，公克	877.5	855	840
苯乙烯	600	600	600
順丁烯二酸酐	0	22.5	37.5
γ -松油烯，公克	22.5	22.5	22.5
Luperox 256 [®] 過氧化物 ⁽⁵⁾ ，公克	11.25	11.25	11.25
-7 FSV透鏡鑄件的數目	21	21	21
提前釋放之透鏡的百分比 ⁽¹¹⁾	62%	19%	5%

表 9-固化週期編號 4

步驟編號	步驟持續時間(小時)	累積時間(小時)	最終溫度(°C)
1	0	0	40
2	6	6	42
3	5	11	46
4	4	15	50
5	4	19	55
6	1	20	57
7	2	22	63
8	3	25	75
9	3	28	75

表 10-實例 1V 及 1W

	實例1V	實例1W
實例1之產物，公克	292.5	282.5
苯乙烯	200	200
順丁烯二酸酐	0	10
γ -松油烯，公克	7.5	7.5
Luperox 256 [®] 過氧化物 ⁽⁵⁾ ，公克	3.75	3.75
-7 FSV透鏡鑄件的數目	7	7
提前釋放之透鏡的百分比 ⁽¹¹⁾	57%	0%

表 11-固化週期編號 5

步驟 編號	步驟持續時間 (小時)	累積 時間(小時)	最終 溫度(°C)
1	6	6	40
2	12	18	55
3	3	21	75
4	3	24	75

實例 3-合成式 IV

步驟 1

將碳酸鉀(8.06 g, 0.06莫耳當量)添加至配備有磁性攪拌棒且裝備有溫度探針、回流冷凝器及氮氣入口之1000 mL圓底燒瓶中的根據美國專利7,553,925 B2實例1之程序製備的二巰基二乙基硫醚(DMDS)與炔丙醇(PA)之2/1(mol/mol)加合物(396.91 g, 2.12莫耳當量, 以硫醇計)及二甲基甲醯胺(250 mL)的溶液中, 該美國專利的揭示內容以引用的方式併入本文中。隨後將碳酸伸乙酯(207.17 g, 2.35莫耳當量)添加至混合物中。將反應燒瓶置於油浴中以在加熱板上加熱。反應混合物經數小時之過程逐漸加熱至90°C。由於二氧化碳氣體逸出, 故藉由起泡證明反應。一旦停止起泡, 則使反應混合物冷卻。此混合物在攪拌下逐漸添加至冰-水中, 形成沈澱。過濾此沈澱且用水洗滌多次。在最終過濾及乾燥後, 獲得493 g淡褐色固體。所得三醇特徵為具有344 mg/g(理論上364 mg/g)之羥基數目。

步驟 2

將步驟 1 之產物(362.02 g, 2.13莫耳當量)、三乙胺

(258.74 g, 2.56莫耳當量)及四氫呋喃(550 mL)添加至配備有攪拌器、加料漏斗及氮氣入口之2000 mL圓底燒瓶中。將所得溶液冷卻至6°C，且經由加料漏斗逐滴添加甲基丙烯酸(245 g, 2.34莫耳當量)。維持添加速率以使得反應溫度不超過10°C。在添加完成後，使反應混合物達到環境溫度。過濾反應混合物得到液體，其隨後溶解於二氯甲烷中。使用5重量百分比HCl、10重量百分比NaHCO₃及水洗滌所得溶液，直至達到中性pH值為止。經MgSO₄乾燥溶液，且減壓移除溶劑得到403 g液體產物。藉由分析測定無殘餘羥基。

實例3之聚合物澆鑄程序

由實例3製備之聚合物係基於以下澆鑄組成物：98.5重量百分比單體；1.5重量百分比 γ -松油烯；及百分之2.2份(phr)Luperox 256[®]過氧化物⁽⁵⁾。單體組成物列舉於下表12中。將各組分裝入容器中且混合直至獲得均勻混合物為止。混合物簡單地保持在減壓下，且隨後注入具有3.2 mm空腔厚度之兩件式平板玻璃模具中。經填充模具在強制空氣烘箱中使用表14及15中列出之預定固化週期編號6或編號7加熱。在固化週期完成後，使模具冷卻且使聚合物自模具釋放。所得聚合物特性概括於表13中。

表12-以重量百分比計之單體組成物

實例	實例3	苯乙烯	SR-368D ⁽¹³⁾
3A	100		
3B	70	30	
3C	60	40	
3D	66	29	5

(13) 記錄為 Sartomer Company, Inc. 之參(2-羥乙基)異氰尿酸酯三丙烯酸酯。

表 13-澆鑄概要

實例	固化週期 編號	FMH (N/mm ²) ⁽⁶⁾	RI (e線) ⁽⁷⁾	阿貝數 ⁽⁷⁾
3A	6	37	1.604	40
3B	7	75	1.597	37
3C	7	83	1.594	36
3D	7	112	1.595	38

表 14-固化週期編號 6

步驟 編號	步驟持續時間 (小時)	累積 時間(小時)	最終 溫度(°C)
1	0	0	71
2	8	8	77
3	2	10	79
4	2	12	82
5	3	15	95
6	1	16	95
7	2	18	85

表 15-固化週期編號 7

步驟 編號	步驟持續時間 (小時)	累積 時間(小時)	最終溫度 (°C)
1	3	3	55
2	3	6	71
3	8	14	77
4	2	16	79
5	2	18	82
6	3	21	95
7	1	22	95
8	2	24	85

合成式 (IIb) 之共聚單體 A

根據以下參考文獻中給出之程序，由 DMDS 及 甲基丙稀醯氯 合成 雙-[(2-甲基丙稀醯基 硫基)乙基]硫醚 (亦即式 (IIb)，其中 $R^8 = CH_3$)：Tatsuhito Matsuda, Yasuaki Funae, Masahiro Yoshida, 及 Tetsuya Yamamoto, 「Novel Bifunctional Thiolcarboxylic Acid Esters Useful as Crosslinking Agents for Optical Materials,」 *Synthetic Communications*, **30** (16), 第 3041-3045 頁 (2000), 其揭示內容以引用的方式併入本文中。

合成式 III 之共聚單體 B，其中 $L^4 = -CH_2-CH_2-S-CH_2-CH_2-$ ， $L^5 = -CH_2-CH_2-$ ， $R^9 = CH_3$ ， $R^{10} = CH_3$ 且 $u = 2$

在 20-25°C 下，在玻璃瓶中，使用磁力攪拌器將下表列舉之量的 乙二醇二甲基丙稀酸酯 及 DMDS 混合在一起約 30 分鐘。接著添加 TOP 催化劑 (三辛基磷)，此時混合物由於放熱反應而變熱。用磁力攪拌器攪拌所得混合物約 2 小時。藉由碘量滴定分析顯示 DMDS 之所有 SH 基團已反應。

成分	量，公克
乙二醇二甲基丙稀酸酯	72.00
DMDS ⁽¹⁾	28.00
TOP	0.05

澆鑄實例 1 之各種混合物及共聚單體 A 及 B 以產生實例 4 至 9 及 CE-2

在 30-35°C 下，用磁力攪拌棒將下表 16 中列舉之材料混合 1 小時且注入具有 3.2 mm 空腔厚度之兩件式平板玻璃模

具中，並在強制空氣烘箱中使用展示如下之表17中之固化週期編號8固化。所得透明聚合物薄片之聚合物特性列於表16中。

表 16-實例 4 至 9 及 CE-2

	CE-2	實例4	實例5	實例6	實例7	實例8	實例9
實例1之產物，公克	--	17.24	17.73	--	--	--	9.85
共聚單體A，公克	19.7	7.39	--	17.73	15.7	17.24	5.91
共聚單體B，公克	--	--	1.97	1.97	4.00	7.39	3.94
γ -松油烯，公克	0.30	0.40	0.298	0.298	0.30	0.40	0.298
Luperox 256 [®] 過氧化物 ⁽⁵⁾ ，公克	0.44	0.55	0.44	0.44	0.44	0.55	0.44
費氏微硬度， N/mm ² ⁽⁶⁾	150	96	92	119	105	79	75
折射率， n_e^{20} ⁽⁷⁾	1.6269	1.5980	1.5819	1.6199	1.6125	1.6029	1.5916
阿貝數 ⁽⁷⁾	36	40	45	36	37	38	40
黃度係數 ⁽⁸⁾	1.6	2.0	1.5	2.1	1.1	1.2	1.4

表 17-固化週期編號 8

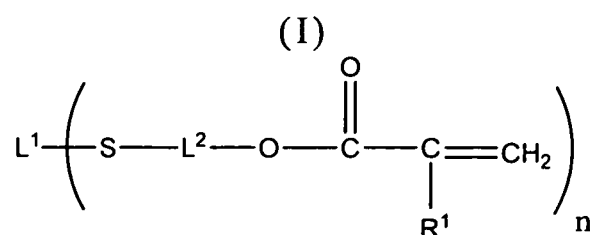
步驟編號	步驟持續時間 (小時)	累積 時間(小時)	最終溫度 (°C)
1	6	6	40
2	6	12	68
3	3	15	95
4	1	16	95
8	2	18	85

已參考特定實施例之具體細節描述了本發明。並不希望將該等細節視為對本發明範疇的限制，只是在一定範圍內且在一定程度上其包括於隨附申請專利範圍中。

七、申請專利範圍：

1. 一種可聚合組成物，其包含：

(a)至少一個由下式(I)表示之第一(甲基)丙烯酸官能單體，



其中

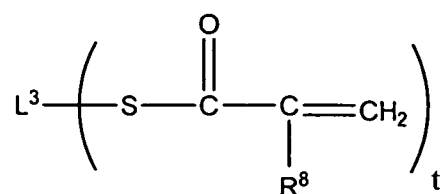
L^1 係選自經取代或未經取代之多價直鏈或分支鏈 C_1 - C_{25} 烷基、經取代或未經取代之多價 C_3 - C_{12} 環烷基及其組合，間雜或未間雜有 $-C(O)-$ 、 $-S-$ 、 $-O-$ 及其組合中之至少一者，及

各 n 之 L^2 獨立地選自未經取代之二價直鏈或經取代或未經取代之分支鏈 C_1 - C_{25} 烷基、經取代或未經取代之二價 C_3 - C_{12} 環烷基、經取代或未經取代之二價芳基及其組合，間雜或未間雜有 $-O-$ 及 $-S-$ 中之至少一者，

各 n 之 R^1 獨立地選自氫及甲基，及

n 為2至6；及

(b)至少一個由下式(II)表示之硫(甲基)丙烯酸官能單體，



其中

L^3 為經取代或未經取代之多價烴基，間雜或未間雜有 -C(O)-、-S-、-O- 及其組合中之至少一者，

各 t 之 R^8 獨立地選自氫及甲基，及

t 為 2 至 6。

2. 如請求項 1 之可聚合組成物，其包含 (c) 聚合緩和劑。
3. 如請求項 1 之可聚合組成物，其包含 (d) 至少一個單烯系不飽和單體。
4. 如請求項 1 至 3 中任一項之可聚合組成物，其中

L^1 係選自多價直鏈或分支鏈 C_1 - C_{10} 烷基，間雜或未間雜有 -C(O)-、-S-、-O- 及其組合中之至少一者，及

各 n 之 L^2 獨立地選自間雜或未間雜有至少一個 -O- 之二價直鏈或分支鏈 C_1 - C_{10} 烷基。

5. 如請求項 4 之可聚合組成物，其中

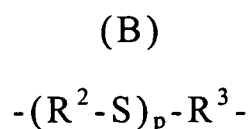
L^1 係選自間雜有至少一個 -S- 基團之多價直鏈或分支鏈 C_1 - C_{10} 烷基，及

n 為 2 或 3。

6. 如請求項 1 至 3 中任一項之可聚合組成物，其中

n 為 2，及

L^1 係由下式 (B) 表示，



其中

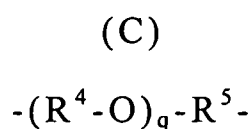
各 p 之 R^2 獨立地選自經取代或未經取代之直鏈或分支鏈 C_1-C_{10} 烷基及經取代或未經取代之 C_3-C_{12} 環烷基，

R^3 係選自經取代或未經取代之直鏈或分支鏈 C_1-C_{10} 烷基及經取代或未經取代之 C_3-C_{12} 環烷基，及

p 為 0 至 10。

7. 如請求項 6 之可聚合組成物，其中

L^2 係由下式 (C) 表示，



其中

各 p 之 R^4 獨立地選自經取代或未經取代之直鏈或分支鏈 C_1-C_{10} 烷基及經取代或未經取代之 C_3-C_{12} 環烷基，

R^5 係選自經取代或未經取代之直鏈或分支鏈 C_1-C_{10} 烷基及經取代或未經取代之 C_3-C_{12} 環烷基，及

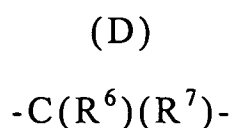
q 為 0 至 10。

8. 如請求項 1 至 3 中任一項之可聚合組成物，其中

n 為 2，

L^1 係選自：

(i) 由下式 (D) 表示之二價鍵聯基團，



其中

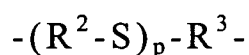
R^6 及 R^7 各獨立地選自氫、經取代或未經取代之直鏈或分支鏈 C_1 - C_{10} 烷基、經取代或未經取代之 C_3 - C_{12} 環烷基及經取代或未經取代之芳基，或 R^6 與 R^7 一起形成經取代或未經取代之 C_4 - C_{12} 環烷基，

及

(ii)由式(A)表示之二價鍵聯基團，及

L^2 係由下式(B)表示，

(B)



其中

各 p 之 R^2 獨立地選自經取代或未經取代之直鏈或分支鏈 C_1 - C_{10} 烷基及經取代或未經取代之 C_3 - C_{12} 環烷基，

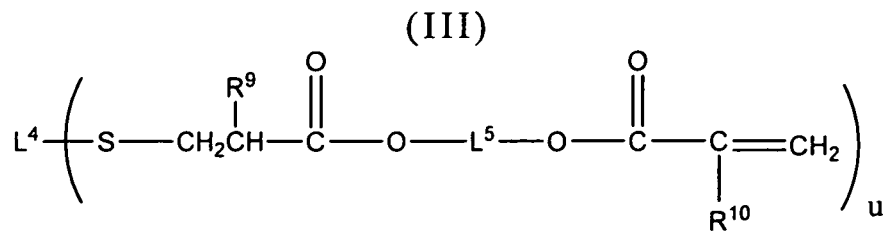
R^3 係選自經取代或未經取代之直鏈或分支鏈 C_1 - C_{10} 烷基及經取代或未經取代之 C_3 - C_{12} 環烷基，及

p 為0至10。

9. 如請求項1至3中任一項之可聚合組成物，其中

L^3 係選自經取代或未經取代之多價直鏈或分支鏈 C_1 - C_{25} 烷基、經取代或未經取代之多價 C_3 - C_{12} 環烷基、經取代或未經取代之多價芳基及其組合，間雜或未間雜有-C(O)-、-S-、-O-及其組合中之至少一者。

10. 如請求項1至3中任一項之可聚合組成物，其進一步包含至少一個由下式(III)表示之第二(甲基)丙烯酸官能單體，



其中

L^4 為經取代或未經取代之多價烴基，間雜或未間雜有 $-C(O)-$ 、 $-S-$ 、 $-O-$ 及其組合中之至少一者，

各 u 之 L^5 獨立地為經取代或未經取代之二價烴基，

各 u 之 R^9 及 R^{10} 各獨立地選自氫及甲基，及

u 為 2 至 6。

11. 如請求項 10 之可聚合組成物，其中

L^4 係選自經取代或未經取代之多價直鏈或分支鏈 C_1 - C_{25} 烷基、經取代或未經取代之多價 C_3 - C_{12} 環烷基、經取代或未經取代之多價芳基及其組合，間雜或未間雜有 $-C(O)-$ 、 $-S-$ 、 $-O-$ 及其組合中之至少一者，及

各 u 之 L^5 獨立地選自經取代或未經取代之二價直鏈或分支鏈 C_1 - C_{25} 烷基、經取代或未經取代之二價 C_3 - C_{12} 環烷基、經取代或未經取代之二價芳基及其組合。

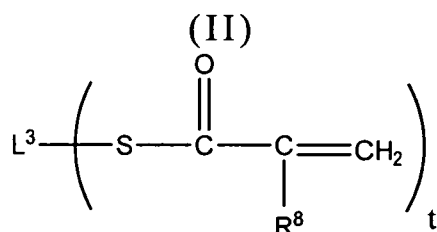
12. 如請求項 2 之可聚合組成物，其中該聚合緩和劑包含以下中之至少一者：1-異丙基-4-甲基-1,4-環己二烯；1-異丙基-4-甲基-1,3-環己二烯；1-甲基-4-(亞丙-2-基)環己-1-烯；2,6-二甲基-2,4,6-辛三烯；及 α -甲基苯乙烯二聚體。

13. 如請求項 1 至 3 中任一項之可聚合組成物，其進一步包含

熱活化型自由基引發劑。

14. 如請求項13之可聚合組成物，其中該自由基引發劑係選自有機過氧化合物、偶氮雙(有機腈)化合物、N-醯氧基胺化合物、O-亞胺基-異脲化合物及其組合。
15. 如請求項14之可聚合組成物，其中該自由基引發劑係選自至少一種有機過氧化合物。
16. 如請求項15之可聚合組成物，其中該自由基引發劑包含2,5-二甲基-2,5-二(2-乙基己醯基過氧基)己烷及1,1-雙(第三丁基過氧基)-3,3,5-三甲基環己烷中之至少一者。
17. 如請求項14之可聚合組成物，其中該自由基引發劑係選自1-乙醯氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶及1,3-二環己基-O-(N-亞環己基胺基)-異脲中之至少一者。
18. 一種可聚合組成物，其包含：

(a)至少一個由下式(II)表示之硫(甲基)丙烯酸官能單體，



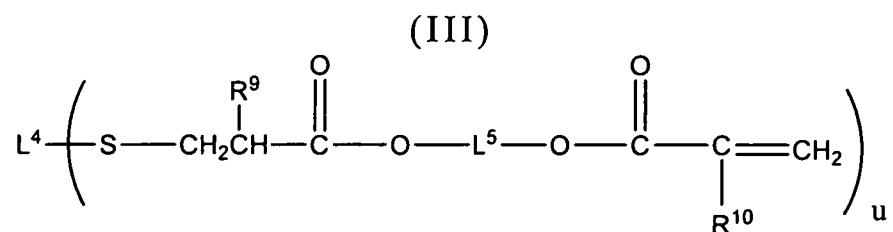
其中

L^3 為經取代或未經取代之多價烴基，間雜或未間雜有-C(O)-、-S-、-O-及其組合中之至少一者，

各t之 R^8 獨立地選自氫及甲基，及

t為2至6；

(b)至少一個由下式(III)表示之(甲基)丙烯酸官能單體，



其中

L^4 為經取代或未經取代之多價烴基，間雜或未間雜有 $-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{O}-$ 及其組合中之至少一者，

各u之 L^5 獨立地為經取代或未經取代之二價烴基，

各u之 R^9 及 R^{10} 各獨立地選自氫及甲基，及

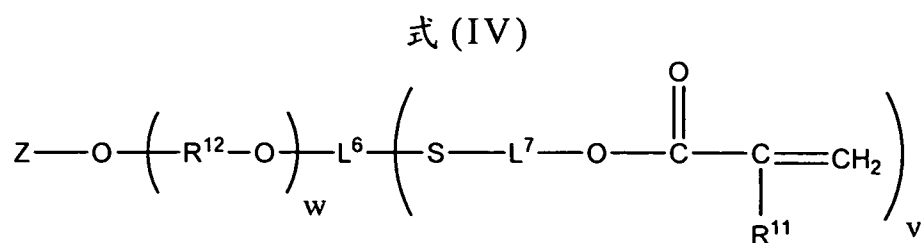
u為2至6。

19. 如請求項18之可聚合組成物，其包含(c)聚合緩和劑。

20. 如請求項18之可聚合組成物，其包含(d)至少一個單烯系不飽和單體。

21. 一種可聚合組成物，其包含：

(a)至少一個由下式(IV)表示之(甲基)丙烯酸官能單體，



其中

L^6 係選自經取代或未經取代之多價烴基，各 v 之 L^7 獨立地為間雜或未間雜有-O-及-S-中之至少一者的經取代或未經取代之二價烴基，

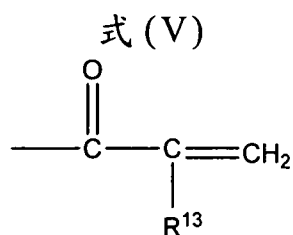
各 v 之 R^{11} 獨立地選自氫及甲基，

v 為2至6，

各 w 之 R^{12} 獨立地為經取代或未經取代之二價烴基，

w 為0至10，

Z 係選自氫或由下式(V)表示之基團，



其中 R^{13} 為氫或甲基。

22. 如請求項21之可聚合組成物，其包含(b)視情況選用之聚合緩和劑。
23. 如請求項21之可聚合組成物，其包含(c)至少一個單烯系不飽和單體。
24. 如請求項21至23中任一項之可聚合組成物，其中

L^6 係選自經取代或未經取代之多價直鏈或分支鏈 C_1 - C_{25} 烷基、經取代或未經取代之多價 C_3 - C_{12} 環烷基、經取代或未經取代之多價芳基及其組合，

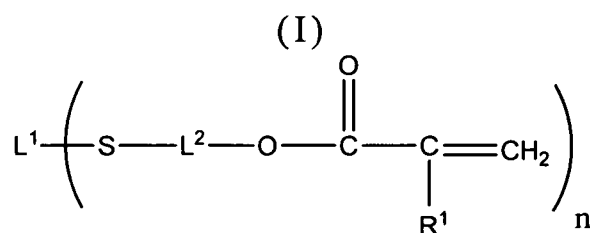
各 n 之 L^7 獨立地選自經取代或未經取代之二價直鏈或

分支鏈 C₁-C₂₅ 烷基、經取代或未經取代之二價 C₃-C₁₂ 環烷基、經取代或未經取代之二價芳基及其組合，間雜或未間雜有 -O- 及 -S- 中之至少一者，及

各 w 之 R¹² 獨立地選自經取代或未經取代之直鏈或分支鏈 C₁-C₁₀ 烷基及經取代或未經取代之 C₃-C₁₂ 環烷基。

25. 如請求項 21 至 23 中任一項之可聚合組成物，其進一步包含：

至少一個由下式 (I) 表示之其他(甲基)丙烯酸官能單體，



其中

L¹ 為經取代或未經取代之多價烴基，間雜或未間雜有 -C(O)-、-S-、-O- 及其組合中之至少一者，

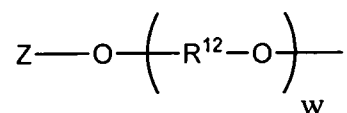
各 n 之 L² 獨立地為間雜或未間雜有 -O- 及 -S- 中之至少一者的經取代或未經取代之二價烴基，

各 n 之 R¹ 獨立地選自氫及甲基，及

n 為 2 至 6，

其限制條件為 L¹ 未經由下式 (M) 表示之基團取代，

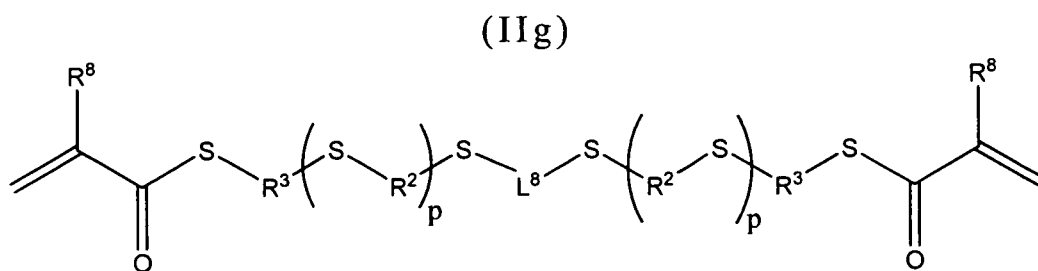
(M)



其中 R^{12} 、 w 及 Z 各如請求項 24 所定義。

26. 一種可聚合組成物，其包含：

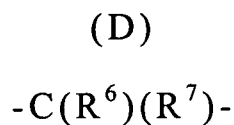
(a) 至少一個由下式 (IIg) 表示之硫(甲基)丙烯酸官能單體，



其中

L^8 為二價鍵聯基團，其選自：

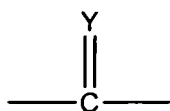
(i) 由下式 (D) 表示之二價鍵聯基團，



其中 R^6 及 R^7 各獨立地選自氫、經取代或未經取代之直鏈或分支鏈 C_1 - C_{10} 烷基、經取代或未經取代之 C_3 - C_{12} 環烷基及經取代或未經取代之芳基，或 R^6 與 R^7 一起形成經取代或未經取代之 C_4 - C_{12} 環烷基，及

(ii) 由下式 (A) 表示之二價鍵聯基團，





其中 Y 為 O 或 S，及

各 p 之 R^2 獨立地選自經取代或未經取代之二價直鏈或分支鏈 C_1 - C_{10} 烷基及 / 或經取代或未經取代之二價 C_3 - C_{12} 環烷基，

各 R^3 獨立地選自經取代或未經取代之二價直鏈或分支鏈 C_1 - C_{10} 烷基及 / 或經取代或未經取代之二價 C_3 - C_{12} 環烷基，各 p 為 0 至 10，

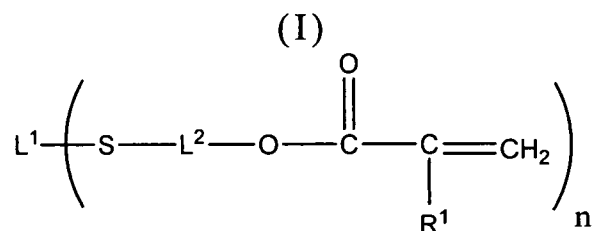
各 R^8 獨立地選自氫及甲基。

27. 如請求項 26 之可聚合組成物，其包含 (b) 聚合緩和劑。
28. 如請求項 26 之可聚合組成物，其包含 (c) 至少一個單烯系不飽和單體。
29. 一種如請求項 1 至 3 中任一項之可聚合組成物的聚合產物。
30. 一種如請求項 5 之可聚合組成物的聚合產物，其中該聚合產物具有至少 1.57 之折射率、至少 30 之阿貝數 (ABBE number) 及至少 50 之費氏 (Fischer) 微硬度。
31. 一種光色製品，其包含：
 - (a) 如請求項 1 至 3 中任一項之可聚合組成物的聚合產物；及
 - (b) 光色量之有機光色材料。
32. 一種光學元件，其包含如請求項 1 至 3 中任一項之可聚合組成物的聚合產物。

33. 如請求項32之光學元件，其進一步包含偏振器。

34. 一種可聚合組成物，其包含：

(a) 至少一個由下式(I)表示之第一(甲基)丙烯酸官能單體，



其中

L^1 係選自經取代或未經取代之多價直鏈或分支鏈 C_1 - C_{25} 烷基、經取代或未經取代之多價 C_3 - C_{12} 環烷基及其組合，間雜或未間雜有 $-C(O)-$ 、 $-S-$ 、 $-O-$ 及其組合中之至少一者，及

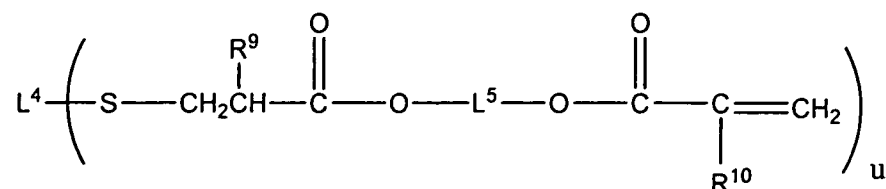
各 n 之 L^2 獨立地選自未經取代之二價直鏈或經取代或未經取代之分支鏈 C_1 - C_{25} 烷基、經取代或未經取代之二價 C_3 - C_{12} 環烷基、經取代或未經取代之二價芳基及其組合，間雜或未間雜有 $-O-$ 及 $-S-$ 中之至少一者，

各 n 之 R^1 獨立地選自氫及甲基，及

n 為 2 至 6；及

(b) 至少一個由下式(III)表示之第二(甲基)丙烯酸官能單體，

(III)



其中

L^4 為經取代或未經取代之多價烴基，間雜或未間雜有 -C(O)-、-S-、-O- 及其組合中之至少一者，

各 u 之 L^5 獨立地為經取代或未經取代之二價烴基，

各 u 之 R^9 及 R^{10} 各獨立地選自氫及甲基，及

u 為 2 至 6。

35. 如請求項 34 之可聚合組成物，其包含 (c) 聚合緩和劑。

36. 如請求項 34 之可聚合組成物，其包含 (d) 至少一個單烯系不飽和單體。

37. 如請求項 34 至 36 中任一項之可聚合組成物，其中

L^4 係選自經取代或未經取代之多價直鏈或分支鏈 C_1 - C_{25} 烷基、經取代或未經取代之多價 C_3 - C_{12} 環烷基、經取代或未經取代之多價芳基及其組合，間雜或未間雜有 -C(O)-、-S-、-O- 及其組合中之至少一者，及

各 u 之 L^5 獨立地選自經取代或未經取代之二價直鏈或分支鏈 C_1 - C_{25} 烷基、經取代或未經取代之二價 C_3 - C_{12} 環烷基、經取代或未經取代之二價芳基及其組合。