



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2016-0083849  
 (43) 공개일자 2016년07월12일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C09K 9/02* (2006.01) *C08F 290/10* (2006.01)  
*C08F 299/00* (2006.01) *C08L 71/02* (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
*C09K 9/02* (2013.01)  
*C08F 290/10* (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7008319
- (22) 출원일자(국제) 2014년11월07일  
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2015년03월29일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2014/079560
- (87) 국제공개번호 WO 2015/068798  
 국제공개일자 2015년05월14일
- (30) 우선권주장  
 JP-P-2013-232830 2013년11월11일 일본(JP)  
 JP-P-2013-234153 2013년11월12일 일본(JP)

- (71) 출원인  
 가부시끼가이샤 도꾸야마  
 일본 야마구치켄 슈난시 미카게쵸 1-1
- (72) 발명자  
 시미즈, 야스토모  
 일본 7458648 야마구치켄 슈난시 미카게쵸 1-1 가  
 부시끼가이샤 도꾸야마 내  
 모리, 가츠히로  
 일본 7458648 야마구치켄 슈난시 미카게쵸 1-1 가  
 부시끼가이샤 도꾸야마 내  
 모모다, 준지  
 일본 7458648 야마구치켄 슈난시 미카게쵸 1-1 가  
 부시끼가이샤 도꾸야마 내
- (74) 대리인  
 장수길, 박보현

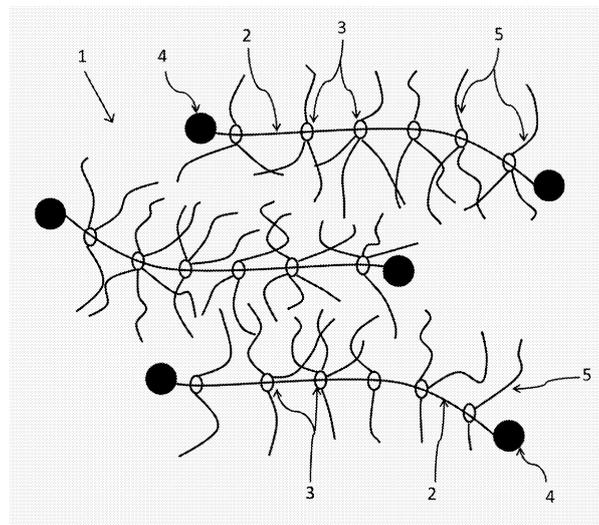
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 포토크로믹 조성물

**(57) 요약**

본 발명의 포토크로믹 조성물은, 축 분자와 해당 축 분자를 포접하는 복수의 환상 분자를 포함하는 복합 분자 구조를 갖고 있는 폴리토크산 (A)와, 포토크로믹 화합물 (B)를 포함하고 있는 것을 특징으로 한다.

**대표도** - 도1



(52) CPC특허분류

*C08F 299/00* (2013.01)

*C08L 71/02* (2013.01)

---

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

축 분자와 해당 축 분자를 포접하는 복수의 환상 분자를 포함하는 복합 분자 구조를 갖고 있는 폴리로텍산 (A)와, 포토크로믹 화합물 (B)를 포함하고 있는 것을 특징으로 하는 포토크로믹 조성물.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 폴리로텍산 (A)가 갖고 있는 환상 분자에 포함되어 있는 환이 시클로텍스트린환인 포토크로믹 조성물.

**청구항 3**

제1항에 있어서, 상기 환상 분자의 환 내를 관통하고 있는 축 분자가, 양단에 부피가 큰 기를 갖는 쇄상 구조를 갖고 있으며, 쇄상 부분이 폴리에틸렌글리콜로 형성되고, 또한 양단의 부피가 큰 기가 아다만틸기인 포토크로믹 조성물.

**청구항 4**

제1항에 있어서, 상기 축 분자 1개당 포접할 수 있는 환상 분자의 최대 포접수를 1로 했을 때, 폴리로텍산 (A) 중의 환상 분자는 0.001 내지 0.6의 범위의 포접수로 존재하고 있는 포토크로믹 조성물.

**청구항 5**

제1항에 있어서, 상기 환상 분자에 포함되어 있는 환의 적어도 일부에 측쇄가 도입되어 있는 포토크로믹 조성물.

**청구항 6**

제5항에 있어서, 상기 측쇄가, 3 내지 20의 수의 탄소 원자를 갖는 유기쇄가 복수회 반복해서 형성되어 있는 포토크로믹 조성물.

**청구항 7**

제5항에 있어서, 상기 측쇄는, 상기 환이 갖고 있는 전체 관능기의 6% 이상으로 도입되어 있는 포토크로믹 조성물.

**청구항 8**

제5항에 있어서, 상기 측쇄에는 중합성 관능기가 도입되어 있는 포토크로믹 조성물.

**청구항 9**

제8항에 있어서, 상기 중합성 관능기가 라디칼 중합성기, 에폭시기, OH기, SH기, NH<sub>2</sub>기, 에피술피드기, 티에타닐기, NCO기 또는 NCS기인 포토크로믹 조성물.

**청구항 10**

제1항에 있어서, 중합성 단량체 (C)를 더 포함하고 있는 포토크로믹 조성물.

**청구항 11**

제10항에 있어서, 폴리로텍산 (A) 및 중합성 단량체 (C)의 합계 100질량부당 포토크로믹 화합물 (B)를 0.0001 내지 10질량부의 양으로 포함하고 있는 포토크로믹 조성물.

**청구항 12**

제1항에 있어서, 중합 경화 촉진제 (D)를 더 포함하고 있는 포토크로믹 조성물.

**청구항 13**

제10항에 기재된 포토크로믹 조성물을 경화해서 얻어지는 포토크로믹 경화체.

**청구항 14**

광학 기재의 표면에, 제13항에 기재된 포토크로믹 경화체를 포함하는 층이 형성되어 있는 포토크로믹 적층체.

**청구항 15**

서로 대향하는 2매의 투명 시트가 제13항에 기재된 포토크로믹 경화체를 포함하는 접착층을 개재하여 접합되어 이루어지는 포토크로믹 적층 시트.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 신규의 포토크로믹 조성물에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 크로멘 화합물, 풀기드 화합물, 스피로옥사진 화합물 등으로 대표되는 포토크로믹 화합물은, 태양광 또는 수은 등의 광과 같은 자외선을 포함하는 광을 조사하면 빠르게 색이 바뀌고, 광의 조사를 중지하고 암소에 두면 원래의 색으로 복귀된다는 특성(포토크로믹성)을 갖고 있어, 이 특성을 살려서, 다양한 용도, 특히 광학 재료의 용도로 사용되고 있다.

[0003] 예를 들어, 포토크로믹 화합물의 사용에 의해 포토크로믹성이 부여되어 있는 포토크로믹 안경 렌즈는, 태양광과 같은 자외선을 포함하는 광이 조사되는 옥외에서는 빠르게 착색되어 선글라스로서 기능하고, 그러한 광의 조사가 없는 옥내에서는 퇴색하여 투명한 통상의 안경으로서 기능하는 것으로, 최근에 그 수요가 증대하고 있다.

[0004] 광학 재료에 포토크로믹성을 부여하기 위해서는, 일반적으로, 포토크로믹 화합물은 플라스틱 재료와 병용되는데, 구체적으로는, 다음과 같은 수단이 알려져 있다.

[0005] (a) 중합성 단량체에 포토크로믹 화합물을 용해시켜, 그것을 중합시킴으로써, 직접, 렌즈 등의 광학 재료를 성형하는 방법.

[0006] 이 방법은, 혼입법이라고 불리고 있다.

[0007] (b) 렌즈 등의 플라스틱 성형품의 표면에, 포토크로믹 화합물이 분산된 수지층을, 코팅 또는 주형 중합에 의해 설치하는 방법.

[0008] 이 방법은, 적층법이라고 불리고 있다.

[0009] (c) 2매의 광학 시트를, 포토크로믹 화합물이 분산된 접착제 수지에 의해 형성된 접착층에 의해 접합하는 것.

[0010] 이 방법은, 바인더법이라고 불리고 있다.

[0011] 그런데, 포토크로믹성이 부여된 광학 물품 등의 광학 재료에 대해서는, 다음과 같은 특성이 추가로 요구되고 있다.

[0012] (I) 자외선을 조사하기 전의 가시광 영역에서의 착색도(초기 착색)가 낮을 것.

[0013] (II) 자외선을 조사했을 때의 착색도(발색 농도)가 높을 것.

[0014] (III) 자외선의 조사를 멈추고 나서 원래의 상태로 복귀될 때까지의 속도(퇴색 속도)가 빠를 것.

[0015] (IV) 발색 내지 퇴색의 가역 작용의 반복 내구성이 좋을 것.

[0016] (V) 보존 안정성이 높을 것.

- [0017] (VI) 각종 형상으로 성형하기 쉬울 것.
- [0018] (VII) 기계적 강도가 저하되지 않고, 포토크로믹성이 부여될 것.
- [0019] 따라서, 상술한 (a) 내지 (c)의 수단으로 포토크로믹성을 갖는 광학 재료 등을 제조할 때도, 상기와 같은 요구가 만족되도록 다양한 제안이 이루어져 있지만, 발색 농도나 퇴색 속도 등에 대해서, 더욱 우수한 포토크로믹성을 발현시키는 것이 요구되고 있는 것이 현 실정이다.
- [0020] 예를 들어, 상술한 혼입법은, 유리 몰드를 사용해서 저렴하게 대량으로 포토크로믹 플라스틱 렌즈를 생산할 수 있다는 이점을 갖고 있으며, 현재, 포토크로믹 플라스틱 렌즈의 대부분은, 이 방법에 의해 생산되고 있다.
- [0021] 그러나, 혼입법에서는 렌즈 기재에 강도가 요구되기 때문에, 포토크로믹 화합물이 분산되어 있는 매트릭스 수지의 기계적 강도를 높일 필요가 있다. 이 때문에, 우수한 포토크로믹성을 발현시키는 것이 곤란해지고 있다. 즉, 매트릭스 수지 중에 존재하는 포토크로믹 화합물의 분자의 자유도가 낮아지기 때문에, 포토크로믹 가역 반응이 손상되어 버리는 것이다.
- [0022] 예를 들어, 이러한 혼입법에 대해서, 특허문헌 1에는, 이소시아네이트 단량체와 티올 단량체를 포함하는 단량체 조성물에 포토크로믹 화합물을 첨가하는 방법이 기재되어 있다. 또한, 특허문헌 2에는, 특정한 (메트)아크릴 중합성 단량체와 포토크로믹 화합물을 포함하는 포토크로믹 경화성 조성물이 개시되어 있다.
- [0023] 그런데, 이들 조성물을 중합 경화시켜서 성형된 포토크로믹 렌즈는, 기계적 강도는 높지만, 포토크로믹성, 특히 퇴색 속도의 점에서 불만족스럽다.
- [0024] 한편, 적층법이나 바인더법에서는, 상술한 혼입법에 비해, 포토크로믹성이 각종 기재 표면에 형성되어 있는 얇은 층에서 발현하기 때문에, 혼입법과 동등한 발색 농도를 발현시키기 위해서는, 포토크로믹 화합물을 고농도로 용해할 필요가 있다. 그 경우, 포토크로믹 화합물의 종류에 따라서는, 용해성이 불충분하거나, 보존 중에 석출되어 버리는 등의 문제가 있었다. 또한, 포토크로믹성을 발현하는 층이 얇기 때문에, 포토크로믹 화합물의 내구성이 떨어져 있는 경우도 있었다.
- [0025] 예를 들어, 특허문헌 3에는, 플라스틱 렌즈 상에 포토크로믹 경화성 조성물을 스핀 코팅 등에 의해 도포하고, 광 경화시켜서 포토크로믹 코팅층을 형성하는 것이 개시되어 있다(이 적층법은, 코팅법이라고도 불림).
- [0026] 또한, 특허문헌 4에는, 엘라스토머 가스킷, 점착 테이프 또는 스페이서 등의 부재를 사용하여, 플라스틱 렌즈와 유리 몰드와의 사이에 간극을 확보하고, 이 간극에 포토크로믹 경화성 조성물을 유입하여, 중합 경화시킴으로써, 포토크로믹층 방법(이하, 2단 중합법이라고도 함)이 개시되어 있다.
- [0027] 추가로, 특허문헌 5에는, 포토크로믹 화합물을 함유하는 폴리우레탄 수지 접착층에 의해 투명한 카르보네이트 시트를 접합한 적층 시트를 제조하는 것이 개시되어 있다(바인더법).
- [0028] 그런데, 특허문헌 3 내지 5의 어느 것에서든, 포토크로믹 화합물이 배합되어 있는 얇은 층에 더욱 포토크로믹성을 발현시키기 위해서, 용해성이 낮은 포토크로믹 화합물을 사용한 경우에는, 발색 농도가 낮아지는 경향이 있고, 또한 포토크로믹 화합물의 내구성이 떨어져 있는 경우도 있었다.
- [0029] 이와 같이, 현재의 공지된 기술에서는, 발색 농도나 퇴색 속도 중 어느 하나가 불만족스러운 경향이 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0030] (특허문헌 0001) W02012/176439호
- (특허문헌 0002) W02009/075388호
- (특허문헌 0003) W02011/125956호
- (특허문헌 0004) W02003/011967호
- (특허문헌 0005) W02013/099640호

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0031] 따라서, 본 발명의 목적은, 발색 농도나 퇴색 속도 어느 것에도 우수한 포토크로믹성을 부여하는 것이 가능한 포토크로믹 조성물을 제공하는 데 있다.
- [0032] 본 발명의 다른 목적은, 포토크로믹성에 더하여, 기계적 특성이나 성형성도 우수한 포토크로믹 경화체를 형성하는 것이 가능한 포토크로믹 조성물을 제공하는 데 있다.

**과제의 해결 수단**

- [0033] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위해서 예의 검토를 거듭하였다. 그 결과, 포토크로믹 화합물을 폴리로텍산(polyrotaxane)과 조합함으로써, 이러한 과제를 해결하는 것에 성공하였다.
- [0034] 즉, 본 발명에 따르면, 축 분자와 해당 축 분자를 포접하는 복수의 환상 분자를 포함하는 복합 분자 구조를 갖고 있는 폴리로텍산 (A)와, 포토크로믹 화합물 (B)를 포함하고 있는 것을 특징으로 하는 포토크로믹 조성물이 제공된다.
- [0035] 또한, 본 발명에 있어서, 상기의 폴리로텍산 (A)는, 복수의 환상 분자의 환 내를 쇄상의 축 분자가 관통하고 있고, 또한 축 분자의 양단에 부피가 큰 기가 결합하고 있어, 입체 장애에 의해 환상 분자가 축 분자로부터 빠져나가지 못하게 된 구조를 갖고 있는 분자의 복합체이다.
- [0036] 폴리로텍산과 같은 분자의 복합체는, 초분자(Supramolecule)라고 불리고 있다.
- [0037] 본 발명의 포토크로믹 조성물은, 다음의 형태를 적절하게 채용할 수 있다.
- [0038] (1) 폴리로텍산 (A)가 갖고 있는 환상 분자에 포함되어 있는 환이 시클로텍스트린환, 크라운에테르환, 벤조크라운환, 디벤조크라운환 또는 디시클로헥사노크라운환인 것.
- [0039] (2) 상기 환상 분자의 환 내를 관통하고 있는 축 분자가, 양단에 부피가 큰 기를 갖는 쇄상 구조를 갖고 있으며, 쇄상 부분이 폴리에틸렌글리콜로 형성되고, 또한 양단의 부피가 큰 기가 아다만틸기인 것.
- [0040] (3) 상기 축 분자 1개당 포접할 수 있는 환상 분자의 최대 포접수를 1로 했을 때, 폴리로텍산 (A) 중의 환상 분자는 0.001 내지 0.6의 범위의 포접수로 존재하고 있는 것.
- [0041] (4) 폴리로텍산 (A) 중의 환상 분자에 포함되어 있는 환의 적어도 일부에 측쇄가 도입되어 있는 것.
- [0042] (5) 상기 측쇄가, 3 내지 20의 탄소 원자수를 갖는 유기쇄가 복수회 반복해서 형성되어 있는 것.
- [0043] (6) 상기 측쇄는, 상기 환이 갖고 있는 전체 관능기의 6% 이상으로 도입되어 있는 것.
- [0044] (7) 상기 측쇄에는 중합성 관능기가 도입되어 있는 것.
- [0045] (8) 상기 중합성 관능기가 라디칼 중합성기, 에폭시기, OH기, SH기, NH<sub>2</sub>기, 에피술피드기, 티에타닐기, NCO기 또는 NCS기인 것.
- [0046] (9) 폴리로텍산 (A) 100질량부당 포토크로믹 화합물 (B)를 0.0001 내지 10질량부의 양으로 포함하고 있는 것.
- [0047] (10) 중합성 단량체 (C)를 더 포함하고 있는 것.
- [0048] (11) 중합 경화 촉진제 (D)를 더 포함하고 있는 것.
- [0049] 본 발명에 따르면, 또한 상기의 중합성 단량체 (C)를 포함하고 있는 포토크로믹 조성물을 경화해서 얻어지는 포토크로믹 경화체, 및 광학 기재의 표면에, 해당 포토크로믹 경화체를 포함하는 층이 형성되어 있는 포토크로믹 적층체가 제공된다.
- [0050] 본 발명에 따르면, 추가로, 서로 대향하는 2매의 투명 시트가 상기 포토크로믹 경화체를 포함하는 접착층을 개재하여 접합되어 이루어지는 포토크로믹 적층 시트가 제공된다.

**발명의 효과**

- [0051] 본 발명의 포토크로믹 조성물을 사용함으로써, 후술하는 실시예에서도 나타내고 있는 바와 같이, 발색성 및 퇴

색 속도 모두 향상된 포토크로믹성을 발현할 수 있다.

[0052] 상기와 같은 포토크로믹성의 발현은, 포토크로믹 화합물과 함께 폴리로텍산을 사용하고 있는 것에 따른 것인데, 그 이유에 대해서, 본 발명자들은 다음과 같이 생각하고 있다.

[0053] 즉, 폴리로텍산이 갖고 있는 환상 분자는, 축 분자 상을 슬라이드 가능하게 되어 있기 때문에, 이 환상 분자의 주위에 공간이 형성되고, 이 공간에 의해, 포토크로믹 화합물의 가역적인 구조 변화가 빠르게 발생하여, 그 결과, 퇴색 속도의 향상이나 발색 농도의 향상이 초래되는 것이라 생각된다. 추가로, 축쇄가 도입된 환상 분자를 도입함으로써, 유연성이 높은 축쇄 근방에 존재하는 포토크로믹 화합물의 가역적인 구조 변화를 보다 빠르게 발생시키게 되는 것이라 생각된다.

[0054] 따라서, 이 포토크로믹 조성물에 중합성 단량체 등을 배합하고, 이것을 중합 경화해서 경화체를 형성했을 때에도, 상기의 환상 분자의 슬라이드에 의해, 포토크로믹 화합물의 가역적인 구조 변화를 방해하지 않을 만큼의 공간이 형성되어, 퇴색 속도나 발색 농도의 향상이 초래되게 된다.

[0055] 이것으로부터 이해되는 바와 같이, 본 발명의 포토크로믹 조성물에서는, 예를 들어 혼입법에 의해 포토크로믹 렌즈를 성형하는 경우에는, 포토크로믹성(발색 농도 및 퇴색 속도)을 손상시키지 않고, 기계적 강도의 향상을 도모할 수 있다. 또한, 적층법이나 바인더법에 의해 포토크로믹성을 나타내는 층을 형성한 경우에도, 충분한 발색 농도를 확보할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0056] 도 1은 본 발명에 사용하는 폴리로텍산의 분자 구조를 도시하는 개략도이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0057] 본 발명의 포토크로믹 조성물은, 폴리로텍산 (A) 및 포토크로믹 화합물 (B)를 포함하고, 사용 형태에 따라, 중합성 단량체 (C)나 중합 경화 촉진제 (D)가 적절히 배합되고, 추가로 기타 공지된 배합제를 포함하고 있다.

[0058] (A) 폴리로텍산;

[0059] 폴리로텍산은 공지된 화합물이며, 도 1에 도시되어 있는 바와 같이, 전체로서 "1"로 나타내고 있는 폴리로텍산 분자는, 쇄상의 축 분자 "2"와 환상 분자 "3"으로 형성되어 있는 복합 분자 구조를 갖고 있다. 즉, 쇄상의 축 분자 "2"를 복수의 환상 분자 "3"이 포접하고 있고, 환상 분자 "3"이 갖는 환의 내부를 축 분자 "2"가 관통하고 있다. 따라서, 환상 분자 "3"은, 축 분자 "2" 상을 자유롭게 슬라이드할 수 있는데, 축 분자 "2"의 양단에는, 부피가 큰 말단기 "4"가 형성되어 있어, 환상 분자 "3"의 축 분자 "2"로부터의 탈락이 방지되고 있다.

[0060] 즉, 상술한 바와 같이, 환상 분자 "3"이 축 분자 "2" 상을 슬라이드할 수 있기 때문에, 포토크로믹 화합물의 가역 반응을 허용할 수 있는 공간이 확보되어, 높은 발색 농도나 빠른 퇴색 속도를 얻을 수 있는 것이다.

[0061] 이러한 폴리로텍산에 있어서, 축 분자로서는, 다양한 것이 알려져 있으며, 예를 들어 쇄상 부분으로서, 환상 분자가 갖는 환을 관통할 수 있는 환에서 직쇄상 또는 분지쇄이면 되고, 일반적으로 중합체에 의해 형성된다.

[0062] 이러한 축 분자의 쇄상 부분을 형성하는 중합체로서는, 폴리비닐알코올, 폴리비닐피롤리돈, 셀룰로오스계 수지(카르복시메틸셀룰로오스, 히드록시메틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스 등), 폴리아크릴아미드, 폴리에틸렌옥시드, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리비닐아세탈, 폴리비닐메틸에테르, 폴리아민, 폴리에틸렌이민, 카제인, 젤라틴, 전분, 올레핀계 수지(폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등), 폴리에스테르, 폴리염화비닐, 스티렌계 수지(폴리스티렌, 아크릴로니트릴-스티렌 공중합 수지 등), 아크릴계 수지(폴리(메트)아크릴산, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리메틸아크릴레이트, 아크릴로니트릴-메틸아크릴레이트 공중합 수지 등), 폴리카르보네이트, 폴리우레탄, 염화비닐-아세트산비닐 공중합 수지, 폴리비닐부티랄, 폴리이소부틸렌, 폴리테트라히드로푸란, 폴리아닐린, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체(ABS 수지), 폴리아미드(나일론 등), 폴리이미드, 폴리디엔(폴리이소프렌, 폴리부타디엔 등), 폴리실록산(폴리디메틸실록산 등), 폴리술폰, 폴리이민, 폴리 무수 아세트산, 폴리요소, 폴리술퍼드, 폴리포스파젠, 폴리케톤폴리페닐렌, 폴리할로올레핀 등을 들 수 있다. 이들 중합체는, 적절히 공중합되어 있어도 되고, 또한 변성된 것이어도 된다.

[0063] 본 발명에 있어서, 쇄상 부분을 형성하는 중합체로서 적합한 것은, 폴리에틸렌글리콜, 폴리이소프렌, 폴리이소부틸렌, 폴리부타디엔, 폴리프로필렌글리콜, 폴리테트라히드로푸란, 폴리디메틸실록산, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐알코올 또는 폴리비닐메틸에테르이며, 폴리에틸렌글리콜이 가장 적합하다.

- [0064] 또한, 쇄상 부분의 양단에 형성되는 부피가 큰 기로서는, 축 분자로부터의 환상 분자의 탈리를 방지하는 기라면, 특별히 제한되지 않지만, 부피가 큰 관점에서, 아다만틸기, 트리틸기, 플루오레세이닐기, 디니트로페닐기 및 피레닐기체를 들 수 있고, 특히 도입의 용이성 등의 면에서, 아다만틸기를 들 수 있다.
- [0065] 상술한 축 분자의 분자량은, 특별히 제한되는 것은 아니지만, 너무 크면, 다른 성분, 예를 들어 적절히 배합되는 중합성 단량체 (C)와의 상용성이 나빠지는 경향이 있고, 너무 작으면 환상 분자의 가동성이 저하되어, 포토크로믹성이 저하되는 경향이 있다. 이러한 관점에서, 축 분자의 중량 평균 분자량(Mw)은 1000 내지 100000, 특히 5000 내지 80000, 특히 바람직하게는 10000 내지 50000의 범위에 있는 것이 적합하다.
- [0066] 또한, 환상 분자는, 상기와 같은 축 분자를 포접할 수 있는 크기의 환을 갖는 것이면 되고, 이러한 환으로서, 시클로텍스트린환, 크라운에테르환, 벤조크라운환, 디벤조크라운환 및 디시클로헥사노크라운환을 들 수 있고, 특히 시클로텍스트린환이 바람직하다.
- [0067] 또한, 시클로텍스트린환에는, α체(환 내경 0.45 내지 0.6nm), β체(환 내경 0.6 내지 0.8nm), γ체(환 내경 0.8 내지 0.95nm)가 있는데, 본 발명에서는, 특히 α-시클로텍스트린환 및 γ-시클로텍스트린환이 바람직하고, α-시클로텍스트린환이 가장 바람직하다.
- [0068] 상기와 같은 환을 갖는 환상 분자는, 1개의 축 분자에 복수개가 포접하고 있지만, 일반적으로, 축 분자 1개당 포접할 수 있는 환상 분자의 최대 포접수를 1로 했을 때, 환상 분자의 포접수는 0.001 내지 0.6, 보다 바람직하게는 0.002 내지 0.5, 더욱 바람직하게는 0.003 내지 0.4의 범위에 있는 것이 바람직하다. 환상 분자의 포접수가 너무 많으면, 하나의 축 분자에 대하여 환상 분자가 밀하게 존재하기 때문에, 그 가동성이 저하되어, 포토크로믹성이 저하되는 경향이 있다. 또한 포접수가 너무 적으면, 축 분자간의 간극이 좁아져, 포토크로믹 화합물 분자의 가역 반응을 허용할 수 있는 간극이 감소하게 되어, 역시 포토크로믹성이 저하되는 경향이 있다.
- [0069] 또한, 하나의 축 분자에 대한 환상 분자의 최대 포접수는, 축 분자의 길이 및 환상 분자가 갖는 환의 두께로부터 산출할 수 있다.
- [0070] 예를 들어, 축 분자의 쇄상 부분이 폴리에틸렌글리콜로 형성되고, 환상 분자가 갖는 환이 α-시클로텍스트린환인 경우를 예로 들면, 다음과 같이 해서 최대 포접수가 산출된다.
- [0071] 즉, 폴리에틸렌글리콜의 반복 단위[-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O-]의 2개분은 α-시클로텍스트린환 1개의 두께에 근사한다. 따라서, 이 폴리에틸렌글리콜의 분자량으로부터 반복 단위수를 산출하고, 이 반복 단위수의 1/2이 환상 분자의 최대 포접수로서 구해진다. 이 최대 포접수를 1.0으로 하여, 환상 분자의 포접수가 상술한 범위로 조정되게 된다.
- [0072] 또한, 본 발명에서는, 상술한 환상 분자가 갖는 환은, 측쇄가 도입되어 있어도 된다. 이 측쇄는, 도 1에서 "5"로 나타내어지고 있다.
- [0073] 즉, 이러한 측쇄 "5"를 환에 도입함으로써, 인접하는 축 분자의 사이에 적당한 공간을 보다 확실하게 형성할 수 있어, 포토크로믹 화합물 분자의 가역 반응을 허용할 수 있는 간극을 확실하게 확보할 수 있어, 우수한 포토크로믹성을 발휘시킬 수 있다. 또한, 이러한 측쇄 "5"는, 폴리로텍산에 의사 가교 구조를 형성하고, 이에 의해, 본 발명의 포토크로믹 조성물을 사용해서 형성되는 포토크로믹 경화체의 기계적 강도를 향상시킬 수 있다.
- [0074] 상기의 측쇄로서는, 탄소수가 3 내지 20의 범위에 있는 유기쇄의 반복에 의해 형성되어 있는 것이 적합하고, 이러한 측쇄의 평균 중량 분자량은 300 내지 10000, 바람직하게는 350 내지 8000, 보다 바람직하게는 350 내지 5,000의 범위에 있는 것이 좋으며, 가장 바람직하게는 400 내지 1500의 범위에 있다. 즉, 측쇄가 너무 작으면, 포토크로믹 화합물 분자의 가역 반응을 허용할 수 있는 간극을 확보하는 기능이 불충분해지고, 측쇄가 너무 크면, 후술하는 포토크로믹 화합물을 폴리로텍산에 긴밀히 혼합하는 것이 곤란해져서, 결국, 폴리로텍산에 의해 확보되는 공간을 충분히 활용하는 것이 곤란해지는 경향이 있다.
- [0075] 또한, 상기와 같은 측쇄는, 환상 분자가 갖는 환이 갖는 관능기를 이용하여, 이 관능기를 수식함으로써 도입된다. 예를 들어, α-시클로텍스트린환은, 관능기로서 18개의 수산기를 갖고 있으며, 이 수산기를 개재해서 측쇄가 도입된다. 즉, 1개의 α-시클로텍스트린환에 대해서는 최대 18개의 측쇄를 도입할 수 있게 된다. 본 발명에서는, 상술한 측쇄의 기능을 충분히 발휘시키기 위해서는, 이러한 환이 갖는 전체 관능기 수의 6% 이상, 특히 30% 이상이 측쇄로 수식되어 있는 것이 바람직하다. 이와 관련하여, 상기 α-시클로텍스트린환의 18개의 수산기 중 9개에 측쇄가 결합하고 있는 경우, 그 수식도는 50%가 된다.

- [0076] 본 발명에서, 상기와 같은 측쇄(유기쇄)는, 그 크기가 상술한 범위 내에 있는 한, 직쇄상이어도 되고, 분지상이어도 되고, 개환 중합; 라디칼 중합; 양이온 중합; 음이온 중합; 원자 이동 라디칼 중합, RAFT 중합, NMP 중합 등의 리빙 라디칼 중합 등을 이용하여, 적당한 화합물을 상기 환이 갖는 관능기에 반응시킴으로써 적절한 크기의 측쇄를 도입할 수 있다.
- [0077] 예를 들어, 개환 중합에 의해, 환상 락톤, 환상 에테르, 환상 아세탈, 환상 아민, 환상 카르보네이트, 환상 이민노에테르, 환상 티오키르보네이트 등의 환상 화합물에서 유래하는 측쇄를 도입할 수 있는데, 이들 중에서도, 입수가 용이하고, 반응성이 높고, 나아가 크기(분자량)의 조정이 용이하다는 관점에서, 환상 에테르, 환상 실록산, 락톤, 환상 카르보네이트를 사용하는 것이 바람직하다. 적합한 환상 화합물의 구체예는 이하와 같다.
- [0078] 환상 에테르;
- [0079] 에틸렌옥시드
- [0080] 1,2-프로필렌옥시드
- [0081] 에피클로로히드린
- [0082] 에피브로모히드린
- [0083] 1,2-부틸렌옥시드
- [0084] 2,3-부틸렌옥시드
- [0085] 이소부틸렌옥시드
- [0086] 옥세탄
- [0087] 3-메틸옥세탄
- [0088] 3,3-디메틸옥세탄
- [0089] 테트라히드로푸란
- [0090] 2-메틸테트라히드로푸란
- [0091] 3-메틸테트라히드로푸란
- [0092] 환상 실록산;
- [0093] 헥사메틸시클로트리실록산
- [0094] 옥타메틸시클로테트라실록산
- [0095] 락톤;
- [0096] 4원환 락톤, 예를 들어  $\beta$ -프로피오락톤,  $\beta$ -메틸프로피오락톤, L-세린- $\beta$ -락톤 등.
- [0097] 5원환 락톤, 예를 들어  $\gamma$ -부티로락톤,  $\gamma$ -헥사노락톤,  $\gamma$ -헵타노락톤,  $\gamma$ -옥타노락톤,  $\gamma$ -데카노락톤,  $\gamma$ -도데카노락톤,  $\alpha$ -헥실- $\gamma$ -부티로락톤,  $\alpha$ -헵틸- $\gamma$ -부티로락톤,  $\alpha$ -히드록시- $\gamma$ -부티로락톤,  $\gamma$ -메틸- $\gamma$ -데카노락톤,  $\alpha$ -메틸렌- $\gamma$ -부티로락톤,  $\alpha$ ,  $\alpha$ -디메틸- $\gamma$ -부티로락톤, D-에리트르노락톤,  $\alpha$ -메틸- $\gamma$ -부티로락톤,  $\gamma$ -노나노락톤, DL-판토락톤,  $\gamma$ -페닐- $\gamma$ -부티로락톤,  $\gamma$ -운데카노락톤,  $\gamma$ -발레로락톤, 2,2-펜타메틸렌-1,3-디옥솔란-4-온,  $\alpha$ -브로모- $\gamma$ -부티로락톤,  $\gamma$ -크로토노락톤,  $\alpha$ -메틸렌- $\gamma$ -부티로락톤,  $\alpha$ -메타크릴로일옥시- $\gamma$ -부티로락톤,  $\beta$ -메타크릴로일옥시- $\gamma$ -부티로락톤 등.
- [0098] 6원환 락톤, 예를 들어  $\delta$ -발레로락톤,  $\delta$ -헥사노락톤,  $\delta$ -옥타노락톤,  $\delta$ -노나노락톤,  $\delta$ -데카노락톤,  $\delta$ -운데카노락톤,  $\delta$ -도데카노락톤,  $\delta$ -트리데카노락톤,  $\delta$ -테트라데카노락톤, DL-메발로노락톤, 4-히드록시-1-시클로헥산카르복실산  $\delta$ -락톤, 모노메틸- $\delta$ -발레로락톤, 모노에틸- $\delta$ -발레로락톤, 모노헥실- $\delta$ -발레로락톤, 1,4-디옥산-2-온, 1,5-디옥세판-2-온 등.
- [0099] 7원환 락톤, 예를 들어  $\epsilon$ -카프로락톤, 디알킬- $\epsilon$ -카프로락톤, 모노메틸- $\epsilon$ -카프로락톤, 모노에틸- $\epsilon$ -카프로락톤, 모노헥실- $\epsilon$ -카프로락톤, 디메틸- $\epsilon$ -카프로락톤, 디-n-프로필- $\epsilon$ -카프로락톤, 디-n-헥실- $\epsilon$ -카프로락톤, 트리메틸- $\epsilon$ -카프로락톤, 트리에틸- $\epsilon$ -카프로락톤, 트리-n- $\epsilon$ -카프로락톤,  $\epsilon$ -카프로락톤, 5-노닐-옥세판-2-온, 4,4,6-트리메틸-옥세판-2-온, 4,6,6-트리메틸-옥세판-2-온, 5-히드록시메틸-옥세판-2-온 등.

- [0100] 8원환 락톤, 예를 들어  $\zeta$ -에난트락톤 등.
- [0101] 기타 락톤, 예를 들어 락톤, 락티드, 디락티드, 테트라메틸글리코시드, 1,5-디옥세판-2-온, t-부틸카프로락톤 등.
- [0102] 환상 카르보네이트;
- [0103] 에틸렌카르보네이트
- [0104] 탄산프로필렌
- [0105] 탄산 1,2-부틸렌
- [0106] 글리세롤1,2-카르보네이트
- [0107] 4-(메톡시메틸)-1,3-디옥솔란-2-온
- [0108] (클로로메틸)에틸렌카르보네이트
- [0109] 탄산비닐렌
- [0110] 4,5-디메틸-1,3-디옥솔-2-온
- [0111] 4-클로로메틸-5-메틸-1,3-디옥솔-2-온
- [0112] 4-비닐-1,3-디옥솔란-2-온
- [0113] 4,5-디페닐-1,3-디옥솔란-2-온
- [0114] 4,4-디메틸-5-메틸렌-1,3-디옥솔란-2-온
- [0115] 1,3-디옥산-2-온
- [0116] 5-메틸-5-프로필-1,3-디옥솔란-2-온
- [0117] 5,5-디에틸-1,3-디옥솔란-2-온
- [0118] 상기 환상 화합물은, 단독으로 사용할 뿐만 아니라, 복수종을 병용할 수도 있다.
- [0119] 본 발명에서, 적절하게 사용되는 것은 락톤 및 환상 카르보네이트이며,  $\epsilon$ -카프로락톤,  $\alpha$ -아세틸- $\gamma$ -부티로락톤,  $\alpha$ -메틸- $\gamma$ -부티로락톤,  $\gamma$ -발레로락톤,  $\gamma$ -부티로락톤 등의 락톤이 특히 적합하고, 무엇보다 바람직한 것은  $\epsilon$ -카프로락톤이다.
- [0120] 또한, 개환 중합에 의해 환상 화합물을 반응시켜서 측쇄를 도입하는 경우, 환에 결합하고 있는 관능기(예를 들어 수산기)는 반응성이 부족하고, 특히 입체 장애 등에 의해 큰 분자를 직접 반응시키는 것이 곤란한 경우가 있다. 이러한 경우에는, 예를 들어 카프로락톤 등을 반응시키기 위해서, 프로필렌옥시드 등의 저분자 화합물을 관능기와 반응시키는 히드록시프로필화를 행하고, 반응성이 풍부한 관능기(수산기)를 도입한 후, 상술한 환상 화합물을 사용한 개환 중합에 의해, 측쇄를 도입한다는 수단을 채용할 수 있다.
- [0121] 또한, 라디칼 중합을 이용한 측쇄의 도입에 사용되는 화합물은, 라디칼 중합성 화합물이지만, 폴리로텍산의 환상 분자가 갖고 있는 환은, 라디칼 개시점이 되는 활성 부위를 갖고 있지 않다. 이 때문에, 라디칼 중합성 화합물을 반응시키기에 앞서, 환이 갖고 있는 관능기(수산기)에 라디칼 개시점을 형성하기 위한 화합물을 반응시켜서, 라디칼 개시점이 되는 활성 부위를 형성해 둘 필요가 있다.
- [0122] 상기와 같은 라디칼 개시점을 형성하기 위한 화합물로서는, 유기 할로젠 화합물이 대표적이며, 예를 들어 2-브로모이소부틸브로마이드, 2-브로모부틸산, 2-브로모프로피온산, 2-클로로프로피온산, 2-브로모이소부티르산, 에피클로로히드린, 에피브로모히드린, 2-클로로에틸이소시아네이트 등을 들 수 있다.
- [0123] 즉, 이러한 유기 할로젠 화합물은, 환상 분자의 환이 갖고 있는 관능기와의 축합 반응에 의해, 해당 환에 결합하여, 할로젠 원자를 포함하는 기(유기 할로젠 화합물 잔기)가 도입된다. 이 유기 할로젠 화합물 잔기에는, 라디칼 중합 시에, 할로젠 원자의 이동 등에 의해 라디칼이 생성하고, 이것이 라디칼 중합 개시점이 되어, 라디칼 중합이 진행되게 된다.
- [0124] 또한, 상기와 같은 라디칼 중합 개시점이 되는 활성 부위를 갖는 기(유기 할로젠 화합물 잔기)는, 예를 들어 환이 갖고 있는 수산기에, 아민, 카르복실산, 이소시아네이트, 이미다졸, 산 무수물 등의 관능기를 갖는 화합물을

반응시켜, 수산기 이외의 다른 관능기를 도입하고, 이러한 다른 관능기에 상술한 유기 할로젠 화합물을 반응시켜서 도입할 수도 있다.

- [0125] 또한, 라디칼 중합에 의해 측쇄를 도입하기 위해서 사용하는 라디칼 중합성 화합물로서는, 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 기, 예를 들어 (메트)아크릴기, 비닐기, 스티릴기 등의 관능기를 적어도 1종 갖는 화합물(이하, 에틸렌성 불포화 단량체라 칭함)이 적절하게 사용된다.
- [0126] 이러한 에틸렌성 불포화 단량체로서는, 이하의 화합물을 예시할 수 있다.
- [0127] 알킬(메트)아크릴레이트;
- [0128] 메틸(메트)아크릴레이트
- [0129] 에틸(메트)아크릴레이트
- [0130] n-프로필(메트)아크릴레이트
- [0131] n-부틸(메트)아크릴레이트
- [0132] t-부틸(메트)아크릴레이트
- [0133] 스테아릴(메트)아크릴레이트
- [0134] 히드록시(메트)아크릴레이트;
- [0135] 2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트
- [0136] 2-히드록시프로필(메트)아크릴레이트
- [0137] 시아노(메트)아크릴레이트;
- [0138] 시아노에틸(메트)아크릴레이트
- [0139] 아미노계(메트)아크릴레이트;
- [0140] (메트)아크릴아미드
- [0141] N,N-디메틸(메트)아크릴아미드
- [0142] N-이소프로필(메트)아크릴아미드
- [0143] N,N-디메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트
- [0144] 말레이미드(메트)아크릴레이트
- [0145] 플루오로알킬(메트)아크릴레이트;
- [0146] 트리플루오로에틸(메트)아크릴레이트
- [0147] 펜타플루오로부틸(메트)아크릴레이트
- [0148] 실록사닐(메트)아크릴레이트;
- [0149] 트리스(트리메틸실록사닐)실릴프로필(메트)아크릴레이트
- [0150] 알킬렌글리콜폴리올(메트)아크릴레이트;
- [0151] 에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트
- [0152] 트리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트
- [0153] 폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트
- [0154] 프로필렌글리콜(메트)아크릴레이트
- [0155] 폴리프로필렌글리콜(메트)아크릴레이트
- [0156] 방향족 비닐 화합물;
- [0157] 스티렌

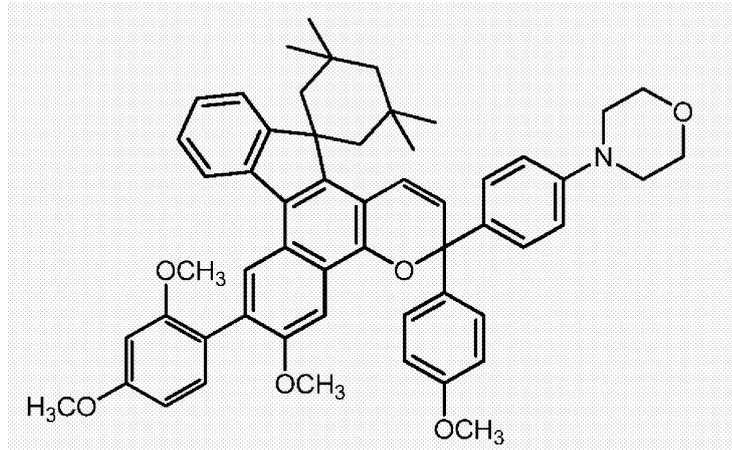
- [0158] p-메틸스티렌
- [0159] m-메톡시스티렌
- [0160] p-히드록시스티렌
- [0161] 비닐염 화합물;
- [0162] 4-비닐벤조산나트륨
- [0163] p-스티렌술폰산나트륨
- [0164] 양성 이온 (메트)아크릴레이트;
- [0165] 2-메톡시아크릴로일옥시에틸포스포릴콜린
- [0166] [2-(메타크릴로일옥시)에틸]디메틸(3-술포프로필)암모늄하이드록시드
- [0167] 불포화 모노카르본 또는 그의 에스테르
- [0168] 신남산
- [0169] 크로톤산
- [0170] 옥시란 화합물;
- [0171] 글리시딜(메트)아크릴레이트
- [0172] 옥세탄 화합물;
- [0173] 2-옥세탄메틸(메트)아크릴레이트
- [0174] 불포화 폴리카르복실산(무수물);
- [0175] (무수) 말레산
- [0176] (무수) 푸마르산
- [0177] 또한, 에틸렌성 불포화 단량체 이외에도, 말단 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 올리고머 또는 중합체(이하, 매크로 단량체라 칭함)도 사용할 수 있다.
- [0178] 이러한 매크로 단량체의 주쇄를 형성하는 성분으로서, 이하의 것을 예시할 수 있다.
- [0179] 폴리에테르;
- [0180] 폴리에틸렌옥시드
- [0181] 폴리프로필렌옥시드
- [0182] 폴리테트라메틸렌옥시드
- [0183] 폴리에스테르;
- [0184] 폴리에틸렌테레프탈레이트
- [0185] 폴리카프로락톤
- [0186] 탄화수소 주쇄를 갖는 중합체;
- [0187] 폴리에틸렌
- [0188] 폴리프로필렌
- [0189] 폴리스티렌
- [0190] 폴리비닐메틸에테르
- [0191] 폴리(메트)아크릴레이트
- [0192] 폴리아미드;

- [0193] 폴리헥사메틸렌아디파미드
- [0194] 기타 중합체;
- [0195] 폴리이미드산
- [0196] 폴리이민아민
- [0197] 폴리우레탄
- [0198] 폴리우레아
- [0199] 폴리디메틸실록산
- [0200] 폴리카르보네이트 중합체
- [0201] 상기에서 예를 든 각종 중합체의 공중합체;
- [0202] 상술한 단량체 또는 매크로 단량체는, 각각 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다.
- [0203] 이러한 라디칼 중합성 화합물을 사용하여, 상술한 라디칼 중합 개시점이 도입된 환의 존재 하에서 라디칼 중합 (바람직하게는, 원자 이동 라디칼 중합, RAFT 중합, NMP 중합 등의 리빙 라디칼 중합)을 행하고, 적절한 범위로 중합도를 조정함으로써, 상술한 적당한 크기의 측쇄가 도입되게 된다.
- [0204] 상술한 설명으로부터 이해되는 바와 같이, 환상 화합물의 환에 도입되는 측쇄는, 그 도입 방식에 따라, -O-결합, -NH- 결합 또는 -S- 결합 등에 의한 반복 단위가 도입되어 있거나, 또는 수산기, 카르복실기, 아실기, 페닐기, 할로젠 원자, 실릴기, 머캡토기, 비닐기, 에피술폰기, 티에타닐기, NCO기, NCS기 등의 치환기를 갖고 있는 경우도 있다.
- [0205] 또한, 측쇄 도입을 위해서 사용하는 화합물이 갖고 있는 관능기의 종류에 따라서는, 이 측쇄의 일부가 다른 측 분자가 갖고 있는 환상 분자의 환의 관능기에 결합하여, 가교 구조를 형성하기도 한다.
- [0206] 또한, 본 발명에서 사용하는 폴리로텍산에 있어서는, 환상 분자가 갖는 환에, 후술하는 중합성 단량체 (C)와 중 합 반응할 수 있는 중합성 관능기가 도입되어 있는 것이 바람직하고, 이에 의해, 중합성 단량체 (C)와의 상용성 이 높아지고, 나아가, 중합성 단량체 (C)를 중합해서 얻어지는 경화체 내에, 폴리로텍산의 공극 중에 포토크로 믹 화합물이 분산된 상태로 균질하게 유지되어, 우수한 포토크로믹성을 지속해서 발현시킬 수 있고, 또한, 경화 체의 기계적 강도를 높일 수 있다.
- [0207] 이러한 중합성 관능기는, 상술한 측쇄를 이용해서 도입되는 것이며, 측쇄 형성용의 화합물로서 적당한 것을 사 용함으로써 도입된다.
- [0208] 이 중합성 관능기로서는, (메트)아크릴로일기, 비닐기 및 알릴기와 같은 라디칼 중합성기가 대표적인데, 중합성 단량체 (C)의 종류에 따라, 에폭시기, OH기, SH기, NH<sub>2</sub>기, 에피술폰기, 티에타닐기, NCO기 또는 NCS기도 중합 성 관능기로서 기능한다.
- [0209] 예를 들어, 에폭시기, 에피술폰기, 티에타닐기는, 중합성 단량체 (C)가 갖는 NH<sub>2</sub>기, NCO기와 반응한다.
- [0210] OH기나 SH기는, 중합성 단량체 (C)가 갖는 NCO기나 NCS기와 반응하여, 우레탄 결합, 티오우레탄 결합이 생성된 다.
- [0211] NCO기나 NCS기는, 중합성 단량체 (C)가 갖는 OH기, SH기 또는 NH<sub>2</sub>기와 반응하게 된다.
- [0212] 본 발명에서, 가장 적절하게 사용되는 폴리로텍산 (A)는, 양단에 아다만틸기로 결합하고 있는 폴리에틸렌글리콜 을 측 분자로 하고, α-시클로덱스트린환을 갖는 환상 분자로 하고, 추가로 폴리카프로락톤에 의해 해당 환에 측쇄(말단이 OH기)가 도입되어 있거나 또는 측쇄에 (메트)아크릴기가 도입되어 있는 것이다.
- [0213] (B) 포토크로믹 화합물;
- [0214] 포토크로믹성을 나타내는 포토크로믹 화합물로서는, 그 자체 공지된 것을 사용할 수 있고, 이들은 1종 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다.
- [0215] 이러한 포토크로믹 화합물로서 대표적인 것은, 풀기드 화합물, 크로멘 화합물 및 스피로옥사진 화합물이며, 예

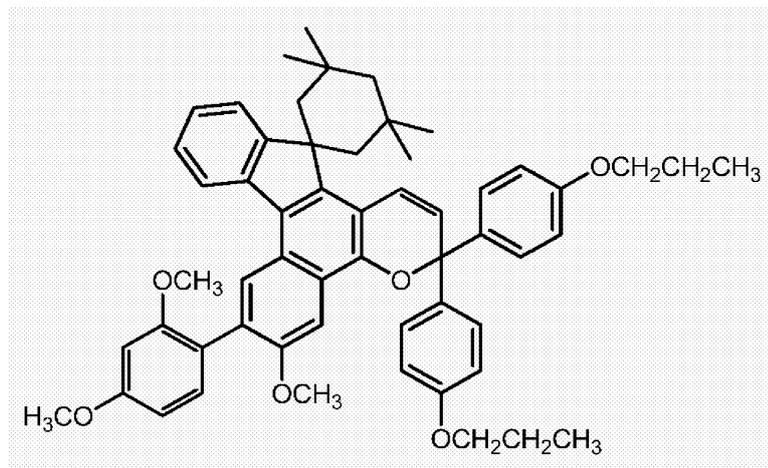
를 들어 일본 특허 공개 평2-28154호 공보, 일본 특허 공개 소62-288830호 공보, W094/22850호 팸플릿, W096/14596호 팸플릿 등, 많은 문헌에 개시되어 있다.

[0216] 본 발명에서는, 공지된 포토크로믹 화합물 중에서도, 발색 농도, 초기 착색성, 내구성, 퇴색 속도 등의 포토크로믹성의 관점에서, 인데노[2,1-f]나프토[1,2-b]피란 골격을 갖는 크로멘 화합물을 사용하는 것이 보다 바람직하고, 특히 분자량이 540 이상인 크로멘 화합물이, 발색 농도 및 퇴색 속도가 특히 우수하기 때문에 적절하게 사용된다.

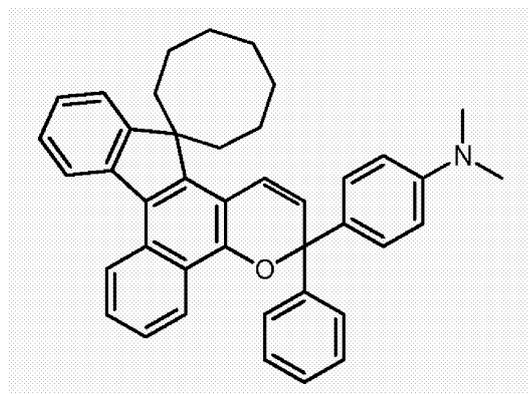
[0217] 이하에 나타내는 크로멘 화합물은, 본 발명에서 특히 적절하게 사용되는 크로멘 화합물의 예이다.



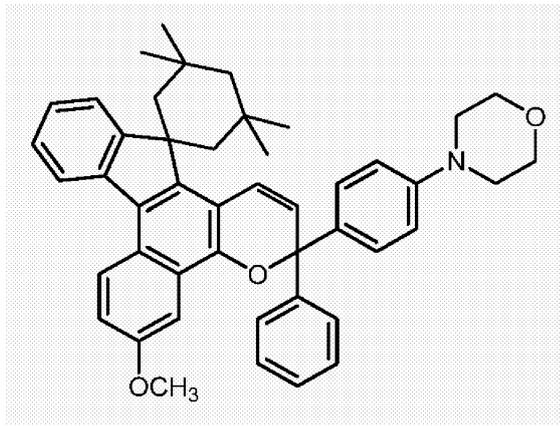
[0218]



[0219]



[0220]



[0221]

[0222]

(C) 중합성 단량체;

[0223]

본 발명의 포토크로믹 조성물에는, 필요에 따라, 중합성 단량체 (C)를 배합할 수 있다. 이러한 중합성 단량체로서는, 라디칼 중합성 단량체 (C1), 에폭시계 중합성 단량체 (C2), 우레탄 결합이나 우레아 결합 등을 형성할 수 있는 우레탄 또는 우레아계 중합성 단량체 (C3), 및 (C1) 내지 (C3) 이외의 기타 중합성 단량체 (C4)를 들 수 있고, 특히, 폴리로텍산 (A)의 측쇄에 중합성기가 도입되어 있는 경우에는, 이러한 중합성기와 반응할 수 있는 중합성 단량체가 적절하게 사용된다.

[0224]

(C1) 라디칼 중합성 단량체;

[0225]

라디칼 중합성 단량체 (C1)은, 특히 폴리로텍산 (A)의 측쇄에 라디칼 중합성의 관능기가 도입되어 있는 경우에 적절하게 사용되는 것이며, 크게 나누어서, (메트)아크릴기를 갖는 (메트)아크릴계 중합성 단량체 (C1-1), 비닐기를 갖는 비닐계 중합성 단량체 (C1-2), 알릴기를 갖는 알릴계 중합성 단량체 (C1-3), 실세스퀴옥산계 중합성 단량체 (C1-4)로 분류된다.

[0226]

이하에, 그 구체예를 나타낸다.

[0227]

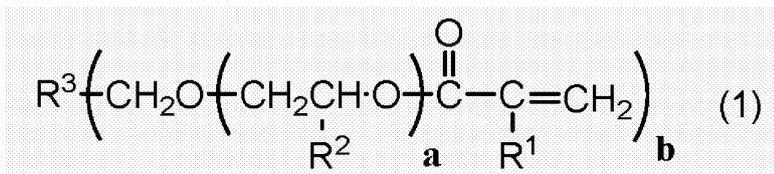
(C1-1) (메트)아크릴계 중합성 단량체의 예;

[0228]

하기 식 (1) 내지 (4)에 나타내는 화합물

[0229]

식 (1)로 표현되는 화합물



[0230]

식 중, R<sup>1</sup>은 수소 원자 또는 메틸기이며,

[0231]

R<sup>2</sup>는 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 2의 알킬기이며,

[0232]

R<sup>3</sup>은 탄소수 1 내지 10인 3 내지 6가의 유기기이며,

[0233]

a는 평균값으로 0 내지 3의 수이며, b는 3 내지 6의 수이다.

[0234]

R<sup>2</sup>로 나타내는 탄소수 1 내지 2의 알킬기로서는 메틸기가 바람직하다. R<sup>3</sup>으로 나타내는 유기기로서는, 폴리올로부터 유도되는 기, 3 내지 6가의 탄화수소기, 3 내지 6가의 우레탄 결합을 포함하는 유기기를 들 수 있다.

[0235]

상기 식 (1)로 나타내는 화합물을 구체적으로 나타내면 이하와 같다.

[0236]

트리메틸올프로판트리메타크릴레이트

[0237]

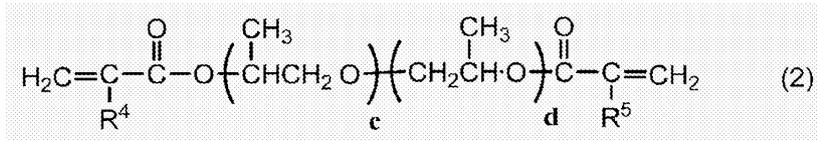
트리메틸올프로판트리아크릴레이트

[0238]

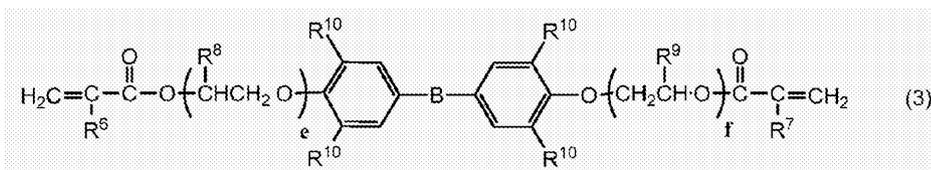
테트라메틸올메탄트리메타크릴레이트

[0239]

- [0240] 테트라메틸올메탄트리아크릴레이트
- [0241] 테트라메틸올메탄테트라메타크릴레이트
- [0242] 테트라메틸올메탄테트라아크릴레이트
- [0243] 트리메틸올프로판트리에틸렌글리콜트리메타크릴레이트
- [0244] 트리메틸올프로판트리에틸렌글리콜트리아크릴레이트
- [0245] 디트리메틸올프로판테트라메타크릴레이트
- [0246] 디트리메틸올프로판테트라아크릴레이트
- [0247] 식 (2)로 표현되는 화합물

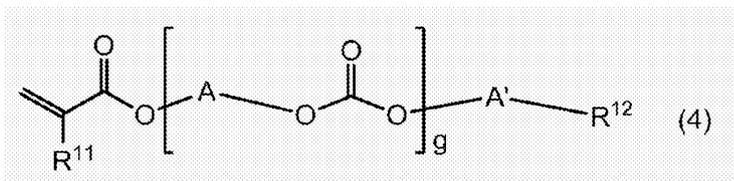


- [0248]
- [0249] 식 중, R<sup>4</sup> 및 R<sup>5</sup>는 각각 수소 원자, 또는 메틸기이며,
- [0250] c 및 d는 각각 0 이상의 정수이다.
- [0251] 단, R<sup>4</sup>와 R<sup>5</sup>가 모두 메틸기인 경우에는, c+d는 평균값으로 2 이상 7 미만이고, R<sup>4</sup>가 메틸기 및 R<sup>5</sup>가 수소 원자인 경우에는, c+d는 평균값으로 2 이상 5 미만이고, R<sup>4</sup>와 R<sup>5</sup>가 모두 수소 원자인 경우에는, c+d는 평균값으로 2 이상 3 미만이다.
- [0252] 상기 식 (2)로 나타내는 화합물을 구체적으로 예시하면, 이하와 같다.
- [0253] 폴리프로필렌글리콜디(메트)아크릴레이트,
- [0254] 예를 들어, 트리프로필렌글리콜디메타크릴레이트, 테트라프로필렌글리콜디메타크릴레이트 등.
- [0255] 식 (3)으로 표현되는 화합물



- [0256]
- [0257] 식 중, R<sup>6</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각 수소 원자 또는 메틸기이며,
- [0258] R<sup>8</sup> 및 R<sup>9</sup>는 각각 수소 원자 또는 메틸기이며,
- [0259] R<sup>10</sup>은 수소 원자 또는 할로젠 원자이며,
- [0260] B는 -O-, -S-, -(SO<sub>2</sub>)-, -CO-, -CH<sub>2</sub>-, -CH=CH-, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -C(CH<sub>3</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)- 중 어느 하나이며,
- [0261] e 및 f는 각각 1 이상의 정수이며, e+f는 평균값으로 2 이상 30 이하이다.
- [0262] 또한, 상기 식 (3)으로 나타내는 중합성 단량체는, 통상 분자량이 상이한 분자의 혼합물의 형태로 얻어진다. 그 때문에, e 및 f는 평균값으로 나타냈다.
- [0263] 상기 식 (3)으로 나타내는 화합물의 구체예로서는, 예를 들어 이하의 비스페놀 A 디(메트)아크릴레이트를 들 수 있다.
- [0264] 2,2-비스[4-메타크릴로일옥시·에톡시]페닐]프로판(e+f=2)
- [0265] 2,2-비스[4-메타크릴로일옥시·디에톡시]페닐]프로판(e+f=4)

- [0266] 2,2-비스[4-메타크릴로일옥시·폴리에톡시]페닐]프로판(e+f=7)
- [0267] 2,2-비스(3,5-디브로모-4-메타크릴로일옥시에톡시페닐]프로판(e+f=2)
- [0268] 2,2-비스(4-메타크릴로일옥시디프로폭시페닐]프로판(e+f=4)
- [0269] 2,2-비스[4-아크릴로일옥시·디에톡시]페닐]프로판(e+f=4)
- [0270] 2,2-비스[4-아크릴로일옥시·폴리에톡시]페닐]프로판(e+f=3)
- [0271] 2,2-비스[4-아크릴로일옥시·폴리에톡시]페닐]프로판(e+f=7)
- [0272] 2,2-비스[4-메타크릴로일옥시](폴리에톡시)페닐]프로판(e+f=10),
- [0273] 2,2-비스[4-메타크릴로일옥시(폴리에톡시)페닐]프로판(e+f=17),
- [0274] 2,2-비스[4-메타크릴로일옥시(폴리에톡시)페닐]프로판(e+f=30),
- [0275] 2,2-비스[4-아크릴로일옥시(폴리에톡시)페닐]프로판(e+f=10),
- [0276] 2,2-비스[4-아크릴로일옥시(폴리에톡시)페닐]프로판(e+f=20)
- [0277] 식 (4)의 화합물



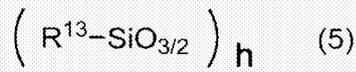
- [0278]
- [0279] 식 중, g는 평균값으로 1 내지 20의 수이며,
- [0280] A 및 A'는 서로 동일하거나 상이해도 되고, 각각 탄소수 2 내지 15의 직쇄상 또는 분지상의 알킬렌기이며, A가 복수 존재하는 경우에는, 복수의 A는 동일한 기이어도, 상이한 기이어도 되고,
- [0281] R<sup>11</sup>은 수소 원자 또는 메틸기이며,
- [0282] R<sup>12</sup>는 (메트)아크릴로일옥시기 또는 히드록실기이다.
- [0283] 상기 식 (4)로 나타내는 화합물은, 폴리카르보네이트디올과 (메트)아크릴산을 반응시킴으로써 제조할 수 있다.
- [0284] 여기서, 사용되는 폴리카르보네이트디올로서는, 이하의 것을 예시할 수 있다.
- [0285] 트리메틸렌글리콜, 테트라메틸렌글리콜, 펜타메틸렌글리콜, 헥사메틸렌글리콜, 옥타메틸렌글리콜, 노나메틸렌글리콜 등의 폴리알킬렌글리콜의 포스겐화로 얻어지는 폴리카르보네이트디올(500 내지 2000의 수 평균 분자량을 갖는 것);
- [0286] 2중 이상의 폴리알킬렌글리콜의 혼합물, 예를 들어 트리메틸렌글리콜과 테트라메틸렌글리콜의 혼합물, 테트라메틸렌글리콜과 헥사메틸렌글리콜의 혼합물, 펜타메틸렌글리콜과 헥사메틸렌글리콜의 혼합물, 테트라메틸렌글리콜과 옥타메틸렌글리콜의 혼합물, 헥사메틸렌글리콜과 옥타메틸렌글리콜의 혼합물 등의 포스겐화로 얻어지는 폴리카르보네이트디올(수 평균 분자량 500 내지 2000);
- [0287] 1-메틸트리메틸렌글리콜의 포스겐화로 얻어지는 폴리카르보네이트디올(수 평균 분자량 500 내지 2000);
- [0288] 또한, 상기 식 (1) 내지 (4)로 표현되는 화합물 이외의 (메트)아크릴계 중합성 단량체도 사용할 수 있고, 이러한 (메트)아크릴계 중합성 단량체로는, 이하의 것이 있다.
- [0289] 메톡시폴리에틸렌글리콜메타크릴레이트(특히 평균 분자량 293)
- [0290] 메톡시폴리에틸렌글리콜메타크릴레이트(특히 평균 분자량 468)
- [0291] 메톡시폴리에틸렌글리콜아크릴레이트(특히 평균 분자량 218)
- [0292] 메톡시폴리에틸렌글리콜아크릴레이트(특히 평균 분자량 454)

- [0293] 디에틸렌글리콜디메타크릴레이트
- [0294] 트리에틸렌글리콜디메타크릴레이트
- [0295] 테트라에틸렌글리콜디메타크릴레이트
- [0296] 펜타에틸렌글리콜디메타크릴레이트
- [0297] 펜타프로필렌글리콜디메타크릴레이트
- [0298] 디에틸렌글리콜디아크릴레이트
- [0299] 트리에틸렌글리콜디아크릴레이트
- [0300] 테트라에틸렌글리콜디아크릴레이트
- [0301] 펜타에틸렌글리콜디아크릴레이트
- [0302] 트리프로필렌글리콜디아크릴레이트
- [0303] 테트라프로필렌글리콜디아크릴레이트
- [0304] 펜타프로필렌글리콜디아크릴레이트
- [0305] 폴리프로필렌글리콜과 폴리에틸렌글리콜의 혼합물을 포함하는 디메타크릴레이트(폴리에틸렌이 2개, 폴리프로필렌이 2개인 반복 단위를 가짐)
- [0306] 폴리에틸렌글리콜디메타크릴레이트(특히 평균 분자량 330)
- [0307] 폴리에틸렌글리콜디메타크릴레이트(특히 평균 분자량 536)
- [0308] 폴리테트라메틸렌글리콜디메타크릴레이트(특히 평균 분자량 736)
- [0309] 트리프로필렌글리콜디메타크릴레이트
- [0310] 테트라프로필렌글리콜디메타크릴레이트
- [0311] 폴리프로필렌글리콜디메타크릴레이트(특히 평균 분자량 536)
- [0312] 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트(특히 평균 분자량 258)
- [0313] 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트(특히 평균 분자량 308)
- [0314] 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트(특히 평균 분자량 508)
- [0315] 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트(특히 평균 분자량 708)
- [0316] 폴리에틸렌글리콜메타크릴레이트아크릴레이트(특히 평균 분자량 536)
- [0317] (폴리에틸렌글리콜/폴리프로필렌글리콜)디아크릴레이트 공중합체(특히 평균 분자량 330)
- [0318] 에톡시화시클로헥산디메탄올아크릴레이트(특히 평균 분자량 434)
- [0319] 폴리에스테르 올리고머 헥사아크릴레이트
- [0320] 카프로락톤 변성 디펜타에리트릴헥사아크릴레이트
- [0321] 4관능 폴리에스테르 올리고머(분자량 2,500 내지 3,500, 다이셀 유씨비사, EB80 등)
- [0322] 4관능 폴리에스테르 올리고머(분자량 6,000 내지 8,000, 다이셀 유씨비사, EB450 등)
- [0323] 6관능 폴리에스테르 올리고머(분자량 45,000 내지 55,000, 다이셀 유씨비사, EB1830 등)
- [0324] 4관능 폴리에스테르 올리고머(특히 분자량 10,000의 다이이치고교세이야쿠사, GX8488B 등)
- [0325] 에틸렌글리콜비스글리시딜메타크릴레이트
- [0326] 1,4-부틸렌글리콜디메타크릴레이트
- [0327] 1,9-노닐렌글리콜디메타크릴레이트

- [0328] 네오펜틸렌글리콜디메타크릴레이트
- [0329] 비스(2-메타크릴로일옥시에틸티오에틸)술퍼드
- [0330] 비스(메타크릴로일옥시에틸)술퍼드
- [0331] 비스(아크릴로일옥시에틸)술퍼드
- [0332] 1,2-비스(메타크릴로일옥시에틸티오)에탄
- [0333] 1,2-비스(아크릴로일옥시에틸)에탄
- [0334] 비스(2-메타크릴로일옥시에틸티오에틸)술퍼드
- [0335] 비스(2-아크릴로일옥시에틸티오에틸)술퍼드
- [0336] 1,2-비스(메타크릴로일옥시에틸티오에틸티오)에탄
- [0337] 1,2-비스(아크릴로일옥시에틸티오에틸티오)에탄
- [0338] 1,2-비스(메타크릴로일옥시이소프로필티오이소프로필)술퍼드
- [0339] 1,2-비스(아크릴로일옥시이소프로필티오이소프로필)술퍼드
- [0340] 스테아릴메타크릴레이트
- [0341] 라우릴메타크릴레이트
- [0342] 메틸아크릴레이트
- [0343] 에틸아크릴레이트
- [0344] 부틸아크릴레이트
- [0345] 옥틸아크릴레이트
- [0346] 라우릴아크릴레이트
- [0347] (메트)아크릴산의 에스테르, 예를 들어 (메트)아크릴산메틸, (메트)아크릴산벤질, (메트)아크릴산페닐, 2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트
- [0348] 티오아크릴산 또는 티오메타크릴산의 에스테르, 예를 들어 메틸티오아크릴레이트, 벤질티오아크릴레이트, 벤질티오메타크릴레이트
- [0349] 다관능성 우레탄(메트)아크릴레이트
- [0350] 또한, 상기 다관능성 우레탄(메트)아크릴레이트로서는, 폴리올과 폴리이소시아네이트와의 반응물이 대표적이다.
- [0351] 여기서, 폴리이소시아네이트로서는, 예를 들어 헥사메틸렌디이소시아네이트, 이소포론디이소시아네이트, 리신이소시아네이트, 2,2,4-헥사메틸렌디이소시아네이트, 다이머산디이소시아네이트, 이소프로필렌비스-4-시클로헥실이소시아네이트, 디시클로헥실메탄디이소시아네이트, 노르보르넨디이소시아네이트 또는 메틸시클로헥산디이소시아네이트를 들 수 있다.
- [0352] 한편, 폴리올로서는, 탄소수 2 내지 4의 에틸렌옥시드, 프로필렌옥시드, 헥사메틸렌옥시드의 반복 단위를 갖는 폴리알킬렌글리콜, 또는 폴리카프로락톤디올 등의 폴리에스테르디올을 들 수 있다. 또한, 폴리카르보네이트디올, 폴리부타디엔디올, 또는 펜타에리트리톨, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,9-노난디올, 1,8-노난디올, 네오펜틸글리콜, 디에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 1,4-시클로헥산디올, 1,4-시클로헥산디메탄올, 글리세린, 트리메틸올프로판 등도 예시할 수 있다.
- [0353] 또한, 이들 폴리이소시아네이트 및 폴리올의 반응에 의해 우레탄 예비 중합체로 한 것을, 2-히드록시(메트)아크릴레이트로 더 반응시킨 반응 혼합물이나, 상기 디이소시아네이트를 2-히드록시(메트)아크릴레이트와 직접 반응시킨 반응 혼합물인 우레탄(메트)아크릴레이트 단량체 등도 사용할 수 있다.
- [0354] 이들 우레탄 예비 중합체 및 우레탄(메트)아크릴레이트 단량체로서는, 다음의 시판품이 대표적이다.

- [0355] 예를 들어, 3관능 이상의 것으로서는, 신나까무라 가가꾸 고교(주) 제조의 U-4HA(분자량 596, 관능기수 4), U-6HA(분자량 1019, 관능기수 6), U-6LPA(분자량 818, 관능기수 6), U-15HA(분자량 2,300, 관능기수 15)를 들 수 있다.
- [0356] 2관능의 것으로서는, 신나까무라 가가꾸 고교(주) 제조의 U-2PPA(분자량 482), UA-122P(분자량 1,100), U-122P(분자량 1,100) 및 다이셀 유씨비사 제조의 EB4858(분자량 454)을 들 수 있다.
- [0357] 또한, (메트)아크릴 등 양이 600 이상인 것으로서, 신나까무라 가가꾸 고교(주) 제조의 U-108A, U-200PA, UA-511, U-412A, UA-4100, UA-4200, UA-4400, UA-2235PE, UA-160TM, UA-6100, UA-6200, U-108, UA-4000, UA-512 및 닛본 가야꾸(주) 제조 UX-2201, UX3204, UX4101, 6101, 7101, 8101 등을 들 수 있다.
- [0358] 이들 폴리이소시아네이트나 폴리올, 양자의 반응물인 다관능 우레탄(메트)아크릴레이트는, 후술하는 우레탄계 중합성 단량체 (C4)로서도 사용할 수 있다.
- [0359] (C1-2) 비닐계 중합성 단량체;
- [0360] 비닐기를 갖는 비닐계 중합성 단량체로서는, 메틸비닐케톤, 에틸비닐케톤, 에틸비닐에테르, 스티렌, 비닐시클로헥산, 부타디엔, 1,4-펜타디엔, 디비닐술퍼드, 디비닐술폰, 1,2-디비닐벤젠, 1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸프로판디실록산, 디에틸렌글리콜디비닐에테르, 아디프산디비닐, 세바스산디비닐, 에틸렌글리콜디비닐에테르, 디비닐술폰, 디비닐술퍼드, 디메틸디비닐실란, 1,2,4-트리비닐시클로헥산, 메틸트리비닐실란,  $\alpha$ -메틸스티렌 및  $\alpha$ -메틸스티렌 이량체 등을 들 수 있다.
- [0361] 상기에서 예시한 비닐계 중합성 단량체 중에서,  $\alpha$ -메틸스티렌 및  $\alpha$ -메틸스티렌 이량체는, 중합 조정제로서 기능하여 포토크로믹 조성물의 성형성을 향상시킨다.
- [0362] (C1-3) 알릴계 중합성 단량체
- [0363] 알릴기를 갖는 알릴계 중합성 단량체로서는, 이하의 것을 예시할 수 있다.
- [0364] 디에틸렌글리콜비스알릴카르보네이트
- [0365] 메톡시폴리에틸렌글리콜알릴에테르(특히 평균 분자량 550)
- [0366] 메톡시폴리에틸렌글리콜알릴에테르(특히 평균 분자량 350)
- [0367] 메톡시폴리에틸렌글리콜알릴에테르(특히 평균 분자량 1500)
- [0368] 폴리에틸렌글리콜알릴에테르(특히 평균 분자량 450)
- [0369] 메톡시폴리에틸렌글리콜-폴리프로필렌글리콜알릴에테르(특히 평균 분자량 750)
- [0370] 부톡시폴리에틸렌글리콜-폴리프로필렌글리콜알릴에테르(특히 평균 분자량 1600)
- [0371] 메타크릴로일옥시폴리에틸렌글리콜-폴리프로필렌글리콜알릴에테르(특히 평균 분자량 560)
- [0372] 페녹시폴리에틸렌글리콜알릴에테르(특히 평균 분자량 600)
- [0373] 메타크릴로일옥시폴리에틸렌글리콜알릴에테르(특히 평균 분자량 430)
- [0374] 아크릴로일옥시폴리에틸렌글리콜알릴에테르(특히 평균 분자량 420)
- [0375] 비닐옥시폴리에틸렌글리콜알릴에테르(특히 평균 분자량 560)
- [0376] 스티릴옥시폴리에틸렌글리콜알릴에테르(특히 평균 분자량 650)
- [0377] 메톡시폴리에틸렌티오글리콜알릴티오에테르(특히 평균 분자량 730)
- [0378] 또한, 알릴계 중합성 단량체는, 연쇄 이동제로서 작용함으로써, 포토크로믹 조성물의 포토크로믹성(발색 농도, 퇴색 속도)을 향상시키는 것이 가능하다.
- [0379] (C1-4) 실세스퀴옥산 중합성 단량체;
- [0380] 실세스퀴옥산 중합성 단량체는, 케이지상, 사다리상, 랜덤과 같은 다양한 분자 구조를 취하는 것이며, (메트)아크릴기 등의 라디칼 중합성기를 갖고 있다.

[0381] 이러한 실세스퀴옥산 중합성 단량체의 예로서는, 하기 식 (5)로 나타내는 것을 들 수 있다.



[0382]

[0383] 식 중, h는 중합도이며, 3 내지 100의 정수이고,

[0384] 복수개의 R<sup>13</sup>은 서로 동일하거나 또는 상이해도 되고, 라디칼 중합성기, 라디칼 중합성기를 포함하는 유기기, 수소 원자, 알킬기, 시클로알킬기, 알콕시기 또는 페닐기이며, 적어도 1개의 R<sup>13</sup>은 라디칼 중합성기, 또는 라디칼 중합성기를 포함하는 유기기이다.

[0385] 여기서, R<sup>13</sup>으로 나타내는 라디칼 중합성기, 또는 라디칼 중합성기를 포함하는 유기기로서는, (메트)아크릴기; (메트)아크릴로일옥시프로필기, (3-(메트)아크릴로일옥시프로필)디메틸실록시기 등의 (메트)아크릴기를 갖는 유기기; 알릴기; 알릴프로필기, 알릴프로필디메틸실록시기 등의 알릴기를 갖는 유기기; 비닐기; 비닐프로필기, 비닐디메틸실록시기 등의 비닐기를 갖는 유기기 등을 들 수 있다.

[0386] 또한, 본 발명에서는, 상기에서 예를 든 (C1) 내지 (C4) 이외의 다른 라디칼 중합성 단량체도 사용할 수 있다.

[0387] 이러한 다른 라디칼 중합성 단량체로서, γ-메타크릴로일옥시프로필트리메톡시실란, γ-메타크릴로일옥시프로필메틸디메톡시실란 등을 들 수 있다.

[0388] (C2) 에폭시계 중합성 단량체;

[0389] 이 중합성 단량체는, 중합성기로서, 분자 내에 에폭시기를 갖는 것이며, 특히, 폴리로텍산 (A)의 측쇄에, 중합성 관능기로서, 수산기, NH<sub>2</sub>기, NCO기가 도입되어 있는 경우에 특히 적합하다.

[0390] 이러한 에폭시계 중합성 단량체는, 크게 나누어서, 지방족 에폭시 화합물, 지환족 에폭시 화합물 및 방향족 에폭시 화합물로 분류되고, 그 구체예로서는, 이하의 것을 예시할 수 있다.

[0391] 지방족 에폭시 화합물;

[0392] 에틸렌옥시드

[0393] 2-에틸옥시란

[0394] 부틸글리시딜에테르

[0395] 페닐글리시딜에테르

[0396] 2,2'-메틸렌비스옥시란

[0397] 1,6-헥산디올디글리시딜에테르

[0398] 에틸렌글리콜디글리시딜에테르

[0399] 디에틸렌글리콜디글리시딜에테르

[0400] 트리에틸렌글리콜디글리시딜에테르

[0401] 테트라에틸렌글리콜디글리시딜에테르

[0402] 노나에틸렌글리콜디글리시딜에테르

[0403] 프로필렌글리콜디글리시딜에테르

[0404] 디프로필렌글리콜디글리시딜에테르

[0405] 트리프로필렌글리콜디글리시딜에테르

[0406] 테트라프로필렌글리콜디글리시딜에테르

[0407] 노나프로필렌글리콜디글리시딜에테르

[0408] 네오펜틸글리콜디글리시딜에테르

- [0409] 트리메틸올프로판트리글리시딜에테르
- [0410] 글리세롤트리글리시딜에테르
- [0411] 디글리세롤테트라글리시딜에테르
- [0412] 펜타에리트리톨테트라글리시딜에테르
- [0413] 트리스(2-히드록시에틸)이소시아누레이트의 디글리시딜에테르
- [0414] 트리스(2-히드록시에틸)이소시아누레이트의 트리글리시딜에테르
- [0415] 지환족 에폭시 화합물;
- [0416] 이소포론디올디글리시딜에테르
- [0417] 비스-2,2-히드록시시클로헥실프로판디글리시딜에테르
- [0418] 방향족 에폭시 화합물;
- [0419] 레조르신디글리시딜에테르
- [0420] 비스페놀 A 디글리시딜에테르
- [0421] 비스페놀 F 디글리시딜에테르
- [0422] 비스페놀 S 디글리시딜에테르
- [0423] 오르토프탈산디글리시딜에스테르
- [0424] 페놀 노볼락 폴리글리시딜에테르
- [0425] 크레졸 노볼락 폴리글리시딜에테르
- [0426] 또한, 상기 이외에도, 에폭시기와 함께, 분자 내에 황 원자를 갖는 에폭시계 중합성 단량체도 사용할 수 있다. 이러한 황 원자 함유 에폭시계 중합성 단량체는, 특히 굴절률 향상에 기여하는 것이며, 쇄상 지방족계 및 환상 지방족계인 것이 있고, 그 구체예는 다음과 같다.
- [0427] 쇄상 지방족계 황 원자 함유 에폭시계 중합성 단량체;
- [0428] 비스(2,3-에폭시프로필)술퍼드
- [0429] 비스(2,3-에폭시프로필)디술퍼드
- [0430] 비스(2,3-에폭시프로필티오)메탄
- [0431] 1,2-비스(2,3-에폭시프로필티오)에탄
- [0432] 1,2-비스(2,3-에폭시프로필티오)프로판
- [0433] 1,3-비스(2,3-에폭시프로필티오)프로판
- [0434] 1,3-비스(2,3-에폭시프로필티오)-2-메틸프로판
- [0435] 1,4-비스(2,3-에폭시프로필티오)부탄
- [0436] 1,4-비스(2,3-에폭시프로필티오)-2-메틸부탄
- [0437] 1,3-비스(2,3-에폭시프로필티오)부탄
- [0438] 1,5-비스(2,3-에폭시프로필티오)펜탄
- [0439] 1,5-비스(2,3-에폭시프로필티오)-2-메틸펜탄
- [0440] 1,5-비스(2,3-에폭시프로필티오)-3-티아펜탄
- [0441] 1,6-비스(2,3-에폭시프로필티오)헥산
- [0442] 1,6-비스(2,3-에폭시프로필티오)-2-메틸헥산

- [0443] 3,8-비스(2,3-에폭시프로필티오)-3,6-디티아옥탄
- [0444] 1,2,3-트리스(2,3-에폭시프로필티오)프로판
- [0445] 2,2-비스(2,3-에폭시프로필티오)-1,3-비스(2,3-에폭시프로필티오메틸)프로판
- [0446] 2,2-비스(2,3-에폭시프로필티오메틸)-1-(2,3-에폭시프로필티오)부탄
- [0447] 환상 지방족계 황 원자 함유 에폭시계 중합성 단량체;
- [0448] 1,3-비스(2,3-에폭시프로필티오)시클로hex산
- [0449] 1,4-비스(2,3-에폭시프로필티오)시클로hex산
- [0450] 1,3-비스(2,3-에폭시프로필티오메틸)시클로hex산
- [0451] 1,4-비스(2,3-에폭시프로필티오메틸)시클로hex산
- [0452] 2,5-비스(2,3-에폭시프로필티오메틸)-1,4-디티안
- [0453] 2,5-비스[<2-(2,3-에폭시프로필티오)에틸>티오메틸]-1,4-디티안
- [0454] 2,5-비스(2,3-에폭시프로필티오메틸)-2,5-디메틸-1,4-디티안
- [0455] (C3) 우레탄 또는 우레아계 중합성 단량체;
- [0456] 이 중합성 단량체는, 중합의 반복 단위가 우레탄 결합이나 우레아 결합에 의해 연쇄되는 것이며, 특히 폴리로텍산 (A)의 측쇄에 중합성 관능기로서, 에폭시기, 에피술폰기, 티에타닐기, OH기, SH기, NH<sub>2</sub>기, NCO기 또는 NCS기가 도입되어 있는 경우에 효과적이다.
- [0457] 예를 들어, 우레탄 결합은, 폴리올과 폴리이소시아네이트의 반응으로 형성되는 것이며, 이 우레탄 결합 중에는, 폴리올과 폴리이소티아시아네이트와의 반응, 또는 폴리티올과 폴리이소티아시아네이트와의 반응으로 형성되는 티오우레탄 결합도 포함된다.
- [0458] 또한, 우레아 결합은, 폴리아민과 폴리이소시아네이트와의 반응으로 형성되는 것이며, 이 우레아 결합 중에는, 폴리아민과 폴리이소티아시아네이트와의 반응으로 형성되는 티오우레아 결합도 포함된다.
- [0459] 상기의 설명으로부터 이해되는 바와 같이, 본 발명에서, 우레탄 또는 우레아계 중합성 단량체로서는, 폴리올 (C3-1), 폴리티올 (C3-2), 폴리아민 (C3-3), 폴리이소시아네이트 (C3-4), 폴리이소티아시아네이트 (C3-5) 중에서 상기의 우레탄 결합(티오우레탄 결합) 또는 우레아 결합(티오우레아 결합)이 형성되도록, 복수종의 화합물이 선택되어 사용된다.
- [0460] 또한, 상술한 폴리로텍산의 측쇄에, 중합성기로서, 수산기, 머캅토기(SH기), NH<sub>2</sub>기, NCO기 등이 도입되어 있는 경우에는, 이러한 우레탄 또는 우레아계 중합성 단량체가 형성하는 중합체 중에 측쇄가 내장되기 때문에 적합하다.
- [0461] 이러한 우레탄 또는 우레아계 중합성 단량체의 일종으로서 사용되는 화합물로서는, 구체적으로는 이하의 것이 사용된다.
- [0462] (C3-1) 폴리올;
- [0463] 폴리올은, 1분자 중에 OH기를 2개 이상 갖고 있는 화합물이며, 예를 들어 디-, 트리-, 테트라-, 펜타-, 헥사-히드록시 화합물, 1분자 중에 2개 이상의 OH기를 함유하는 폴리에스테르(폴리에스테르폴리올), 1분자 중에 2개 이상의 OH기를 함유하는 폴리에테르(이하, 폴리에테르폴리올이라고 함), 1분자 중에 2개 이상의 OH기를 함유하는 폴리카르보네이트(폴리카르보네이트폴리올), 1분자 중에 2개 이상의 OH기를 함유하는 폴리카프로락톤(폴리카프로락톤폴리올), 1분자 중에 2개 이상의 OH기를 함유하는 아크릴계 중합체(폴리아크릴폴리올)가 대표적이다.
- [0464] 이들 화합물을 구체적으로 예시하면 다음과 같다.
- [0465] 지방족 알코올;
- [0466] 에틸렌글리콜
- [0467] 디에틸렌글리콜

- [0468] 프로필렌글리콜
- [0469] 디프로필렌글리콜
- [0470] 부틸렌글리콜
- [0471] 네오펜틸글리콜
- [0472] 글리세린
- [0473] 트리메틸올에탄
- [0474] 트리메틸올프로판
- [0475] 부탄트리올
- [0476] 1,2-메틸글루코시드
- [0477] 펜타에리트리톨
- [0478] 디펜타에리트리톨
- [0479] 트리펜타에리트리톨
- [0480] 소르비톨
- [0481] 에리트리톨
- [0482] 트레이톨
- [0483] 리비톨
- [0484] 아라비니톨
- [0485] 크실리톨
- [0486] 알리톨
- [0487] 만니톨
- [0488] 덜시톨
- [0489] 이디톨
- [0490] 글리콜
- [0491] 이노시톨
- [0492] 헥산트리올
- [0493] 트리글리세롤
- [0494] 디글리페롤
- [0495] 트리에틸렌글리콜
- [0496] 폴리에틸렌글리콜
- [0497] 트리스(2-히드록시에틸)이소시아누레이트
- [0498] 시클로부탄디올
- [0499] 시클로펜탄디올
- [0500] 시클로헥산디올
- [0501] 시클로헵탄디올
- [0502] 시클로옥탄디올
- [0503] 시클로헥산디메탄올

- [0504] 히드록시프로필시클로헥산올
- [0505] 트리시클로[5,2,1,0,2,6]데칸-디메탄올
- [0506] 비시클로[4,3,0]-노난디올
- [0507] 디시클로헥산디올
- [0508] 트리시클로[5,3,1,1]도데칸디올
- [0509] 비시클로[4,3,0]노난디메탄올
- [0510] 트리시클로[5,3,1,1]도데칸-디에탄올
- [0511] 히드록시프로필트리시클로[5,3,1,1]도데칸올
- [0512] 스피로[3,4]옥탄디올
- [0513] 부틸시클로헥산디올
- [0514] 1,1'-비시클로헥실리덴디올
- [0515] 시클로헥산트리올
- [0516] 말티톨
- [0517] 락티톨
- [0518] 방향족 알코올;
- [0519] 디히드록시나프탈렌
- [0520] 트리히드록시나프탈렌
- [0521] 테트라히드록시나프탈렌
- [0522] 디히드록시벤젠
- [0523] 벤젠트리올
- [0524] 비페닐테트라올
- [0525] 피로갈롤
- [0526] (히드록시나프틸)피로갈롤
- [0527] 트리히드록시페난트렌
- [0528] 비스페놀 A
- [0529] 비스페놀 F
- [0530] 크실릴렌글리콜
- [0531] 테트라브롬비스페놀 A
- [0532] 황 함유 폴리올
- [0533] 비스-[4-(히드록시에톡시)페닐]술퍼드
- [0534] 비스-[4-(2-히드록시프로폭시)페닐]술퍼드
- [0535] 비스-[4-(2,3-디히드록시프로폭시)페닐]술퍼드
- [0536] 비스-[4-(4-히드록시시클로헥실옥시)페닐]술퍼드
- [0537] 비스-[2-메틸-4-(히드록시에톡시)-6-부틸페닐]술퍼드
- [0538] 상기의 황 함유 폴리올에, 수산기 1개당 평균 3분자 이하의 에틸렌옥시드 및/또는 프로필렌옥시드가 부가된 화합물

- [0539] 디-(2-히드록시에틸)술폰
- [0540] 비스(2-히드록시에틸)디술폰
- [0541] 1,4-디티안-2,5-디올
- [0542] 비스(2,3-디히드록시프로필)술폰
- [0543] 테트라키스(4-히드록시-2-티아부틸)메탄
- [0544] 비스(4-히드록시페닐)술폰
- [0545] 테트라브로모 비스페놀 S
- [0546] 테트라메틸 비스페놀 S
- [0547] 4,4'-티오비스(6-tert-부틸-3-메틸페놀)
- [0548] 1,3-비스(2-히드록시에틸티오에틸)-시클로헥산
- [0549] 폴리에스테르폴리올;
- [0550] 폴리올과 다염기산과의 축합 반응에 의해 얻어지는 화합물
- [0551] 폴리에테르폴리올;
- [0552] 분자 중에 활성 수소 함유기를 2개 이상 갖는 화합물과 알킬렌옥시드와의 반응에 의해 얻어지는 화합물 및 그의 변성체.
- [0553] 폴리카프로락톤폴리올;
- [0554] ε-카프로락톤의 개환 중합에 의해 얻어지는 화합물
- [0555] 폴리카르보네이트폴리올;
- [0556] 저분자 폴리올류의 1종 이상의 포스겐화에 의해 얻어지는 화합물
- [0557] 에틸렌카르보네이트, 디에틸카르보네이트, 디페닐카르보네이트 등을 사용한 에스테르 교환법에 의해 얻어지는 화합물
- [0558] 폴리아크릴폴리올;
- [0559] 수산기를 함유하는 아크릴산에스테르 또는 메타크릴산에스테르와 이들 에스테르와 공중합 가능한 단량체와의 공중합체에 의해 얻어지는 화합물
- [0560] (C3-2) 폴리티올;
- [0561] 폴리티올은, 1분자 중에 SH기를 2개 이상 갖고 있는 화합물이며, 구체적으로는, 이하의 화합물을 예시할 수 있다.
- [0562] 지방족 폴리티올;
- [0563] 메탄디티올
- [0564] 1,2-에탄디티올
- [0565] 1,1-프로판디티올
- [0566] 1,2-프로판디티올
- [0567] 1,3-프로판디티올
- [0568] 2,2-프로판디티올
- [0569] 1,6-헥산디티올
- [0570] 1,2,3-프로판트리티올
- [0571] 테트라키스(머캅토메틸)메탄

- [0572] 1,1-시클로헥산디티올
- [0573] 1,2-시클로헥산디티올
- [0574] 2,2-디메틸프로판-1,3-디티올
- [0575] 3,4-디메톡시부탄-1,2-디티올
- [0576] 2-메틸시클로헥산-2,3-디티올
- [0577] 비시클로[2,2,1]헵타-exo-시스-2,3-디티올
- [0578] 1,1-비스(머캅토메틸)시클로헥산
- [0579] 티오말산비스(2-머캅토에틸에스테르)
- [0580] 2,3-디머캅토숙신산(2-머캅토에틸에스테르)
- [0581] 2,3-디머캅토-1-프로판올(2-머캅토아세테이트)
- [0582] 2,3-디머캅토-1-프로판올(3-머캅토아세테이트)
- [0583] 디에틸렌글리콜비스(2-머캅토아세테이트)
- [0584] 디에틸렌글리콜비스(3-머캅토프로피오네이트)
- [0585] 1,2-디머캅토프로필메틸에테르
- [0586] 2,3-디머캅토프로필메틸에테르
- [0587] 2,2-비스(머캅토메틸)-1,3-프로판디티올
- [0588] 비스(2-머캅토에틸)에테르
- [0589] 에틸렌글리콜비스(2-머캅토아세테이트)
- [0590] 에틸렌글리콜비스(3-머캅토프로피오네이트)
- [0591] 1,4-비스(3-머캅토부티릴옥시)부탄
- [0592] 1,4-부탄디올비스(3-머캅토프로피오네이트)
- [0593] 1,4-부탄디올-비스(티오글리콜레이트)
- [0594] 1,6-헥산디올-비스(티오글리콜레이트)
- [0595] 테트라에틸렌글리콜비스(3-머캅토프로피오네이트)
- [0596] 트리메틸올프로판트리스(2-머캅토아세테이트)
- [0597] 트리메틸올프로판트리스(3-머캅토프로피오네이트)
- [0598] 트리메틸올에탄트리스(3-머캅토부티레이트)
- [0599] 트리메틸올프로판트리스(3-머캅토부티레이트)
- [0600] 펜타에리트리톨테트라키스(2-머캅토아세테이트)
- [0601] 펜타에리트리톨테트라키스(3-머캅토프로피오네이트)
- [0602] 1,2-비스(2-머캅토에틸티오)-3-머캅토프로판
- [0603] 디펜타에리트리톨헥사키스(3-머캅토프로피오네이트)
- [0604] 펜타에리트리톨테트라키스(3-머캅토부티레이트)
- [0605] 1,4-비스(3-머캅토부티릴옥시)부탄
- [0606] 트리메틸올프로판트리스(3-머캅토부티레이트)
- [0607] 트리메틸올에탄트리스(3-머캅토부티레이트)

- [0608] 1,2-비스[(2-머캅토에틸)티오]-3-머캅토프로판
- [0609] 2-머캅토메틸-1,3-프로판디티올
- [0610] 2-머캅토메틸-1,4-부탄디티올
- [0611] 2,4,5-트리스(머캅토메틸)-1,3-디티올란
- [0612] 2,2-비스(머캅토메틸)-1,4-부탄디티올
- [0613] 4,4-비스(머캅토메틸)-3,5-디티아헥탄-1,7-디티올
- [0614] 2,3-비스(머캅토메틸)-1,4-부탄디티올
- [0615] 2,6-비스(머캅토메틸)-3,5-디티아헥탄-1,7-디티올
- [0616] 4-머캅토메틸-1,8-디머캅토-3,6-디티아옥탄
- [0617] 2,5-비스머캅토메틸-1,4-디티안
- [0618] 1,1,3,3-테트라키스(머캅토메틸티오)프로판
- [0619] 5,7-디머캅토메틸-1,11-디머캅토-3,6,9-트리티아운데칸
- [0620] 4,7-디머캅토메틸-1,11-디머캅토-3,6,9-트리티아운데칸
- [0621] 4,8-디머캅토메틸-1,11-디머캅토-3,6,9-트리티아운데칸
- [0622] 4-머캅토메틸-1,8-디머캅토-3,6-디티아옥탄
- [0623] 방향족 폴리티올;
- [0624] 1,2-디머캅토벤젠
- [0625] 1,3-디머캅토벤젠
- [0626] 1,4-디머캅토벤젠
- [0627] 1,2-비스(머캅토메틸)벤젠
- [0628] 1,3-비스(머캅토메틸)벤젠
- [0629] 1,4-비스(머캅토메틸)벤젠
- [0630] 1,2-비스(머캅토에틸)벤젠
- [0631] 1,3-비스(머캅토에틸)벤젠
- [0632] 1,4-비스(머캅토에틸)벤젠
- [0633] 1,2-비스(머캅토메톡시)벤젠
- [0634] 1,3-비스(머캅토메톡시)벤젠
- [0635] 1,4-비스(머캅토메톡시)벤젠
- [0636] 1,2-비스(머캅토에톡시)벤젠
- [0637] 1,3-비스(머캅토에톡시)벤젠
- [0638] 1,4-비스(머캅토에톡시)벤젠
- [0639] 1,2,3-트리머캅토벤젠
- [0640] 1,2,4-트리머캅토벤젠
- [0641] 1,3,5-트리머캅토벤젠
- [0642] 1,2,3-트리스(머캅토메틸)벤젠
- [0643] 1,2,4-트리스(머캅토메틸)벤젠

- [0644] 1,3,5-트리스(머캅토메틸)벤젠
- [0645] 1,2,3-트리스(머캅토에틸)벤젠
- [0646] 1,2,4-트리스(머캅토에틸)벤젠
- [0647] 1,3,5-트리스(머캅토에틸)벤젠
- [0648] 1,2,3-트리스(머캅토메톡시)벤젠
- [0649] 1,2,4-트리스(머캅토메톡시)벤젠
- [0650] 1,3,5-트리스(머캅토메톡시)벤젠
- [0651] 1,2,3-트리스(머캅토에톡시)벤젠
- [0652] 1,2,4-트리스(머캅토에톡시)벤젠
- [0653] 1,3,5-트리스(머캅토에톡시)벤젠
- [0654] 1,2,3,4-테트라머캅토벤젠
- [0655] 1,2,3,5-테트라머캅토벤젠
- [0656] 1,2,4,5-테트라머캅토벤젠
- [0657] 1,2,3,4-테트라키스(머캅토메틸)벤젠
- [0658] 1,2,3,5-테트라키스(머캅토메틸)벤젠
- [0659] 1,2,4,5-테트라키스(머캅토메틸)벤젠
- [0660] 1,2,3,4-테트라키스(머캅토에틸)벤젠
- [0661] 1,2,3,5-테트라키스(머캅토에틸)벤젠
- [0662] 1,2,4,5-테트라키스(머캅토에틸)벤젠
- [0663] 1,2,3,4-테트라키스(머캅토에틸)벤젠
- [0664] 1,2,3,5-테트라키스(머캅토메톡시)벤젠
- [0665] 1,2,4,5-테트라키스(머캅토메톡시)벤젠
- [0666] 1,2,3,4-테트라키스(머캅토에톡시)벤젠
- [0667] 1,2,3,5-테트라키스(머캅토에톡시)벤젠
- [0668] 1,2,4,5-테트라키스(머캅토에톡시)벤젠
- [0669] 2,2'-디머캅토비페닐
- [0670] 4,4'-디머캅토비페닐
- [0671] 4,4'-디머캅토비벤질
- [0672] 2,5-톨루엔디티올
- [0673] 3,4-톨루엔디티올
- [0674] 1,4-나프탈렌디티올
- [0675] 1,5-나프탈렌디티올
- [0676] 2,6-나프탈렌디티올
- [0677] 2,7-나프탈렌디티올
- [0678] 2,4-디메틸벤젠-1,3-디티올
- [0679] 4,5-디메틸벤젠-1,3-디티올

- [0680] 9,10-안트라센디메탄티올
- [0681] 1,3-디(p-메톡시페닐)프로판-2,2-디티올
- [0682] 1,3-디페닐프로판-2,2-디티올
- [0683] 페닐메탄-1,1-디티올
- [0684] 2,4-디(p-머캅토페닐)펜탄
- [0685] 1,4-비스(머캅토프로필티오메틸)벤젠
- [0686] 할로겐 치환 방향족 폴리티올;
- [0687] 2,5-디클로로벤젠-1,3-디티올
- [0688] 1,3-디(p-클로로페닐)프로판-2,2-디티올
- [0689] 3,4,5-트리브롬-1,2-디머캅토편벤젠
- [0690] 2,3,4,6-테트라클로르-1,5-비스(머캅토편메틸)벤젠
- [0691] 복소환 함유 폴리티올;
- [0692] 2-메틸아미노-4,6-디티올-sym-트리아진
- [0693] 2-에틸아미노-4,6-디티올-sym-트리아진
- [0694] 2-아미노-4,6-디티올-sym-트리아진
- [0695] 2-모르폴리노-4,6-디티올-sym-트리아진
- [0696] 2-시클로헥실아미노-4,6-디티올-sym-트리아진
- [0697] 2-메톡시-4,6-디티올-sym-트리아진
- [0698] 2-페녹시-4,6-디티올-sym-트리아진
- [0699] 2-티오벤젠옥시-4,6-디티올-sym-트리아진
- [0700] 2-티오부틸옥시-4,6-디티올-sym-트리아진
- [0701] 1,3,5-트리스(3-머캅토프티릴옥시에틸)-1,3,5-트리아진-2,4,6(1H,3H,5H)-트리온
- [0702] 머캅토키 이외에도 황 원자를 함유하고 있는 방향족 폴리티올;
- [0703] 1,2-비스(머캅토편메틸티오)벤젠
- [0704] 1,3-비스(머캅토편메틸티오)벤젠
- [0705] 1,4-비스(머캅토편메틸티오)벤젠
- [0706] 1,2-비스(머캅토편에틸티오)벤젠
- [0707] 1,3-비스(머캅토편에틸티오)벤젠
- [0708] 1,4-비스(머캅토편에틸티오)벤젠
- [0709] 1,2,3-트리스(머캅토편메틸티오)벤젠
- [0710] 1,2,4-트리스(머캅토편메틸티오)벤젠
- [0711] 1,3,5-트리스(머캅토편메틸티오)벤젠
- [0712] 1,2,3-트리스(머캅토편에틸티오)벤젠
- [0713] 1,2,4-트리스(머캅토편에틸티오)벤젠
- [0714] 1,3,5-트리스(머캅토편에틸티오)벤젠
- [0715] 1,2,3,4-테트라키스(머캅토편메틸티오)벤젠

- [0716] 1,2,3,5-테트라키스(머캅토메틸티오)벤젠
- [0717] 1,2,4,5-테트라키스(머캅토메틸티오)벤젠
- [0718] 1,2,3,4-테트라키스(머캅토에틸티오)벤젠
- [0719] 1,2,3,5-테트라키스(머캅토에틸티오)벤젠
- [0720] 1,2,4,5-테트라키스(머캅토에틸티오)벤젠
- [0721] 및 상기 폴리티올의 핵 알킬화물
- [0722] 머캅토기 이외에도 황 원자를 함유하고 있는 지방족 폴리티올;
- [0723] 비스(머캅토메틸)설피드
- [0724] 비스(머캅토에틸)설피드
- [0725] 비스(머캅토프로필)설피드
- [0726] 비스(머캅토메틸티오)메탄
- [0727] 비스(2-머캅토에틸티오)메탄
- [0728] 비스(3-머캅토프로필)메탄
- [0729] 1,2-비스(머캅토메틸티오)에탄
- [0730] 1,2-(2-머캅토에틸티오)에탄
- [0731] 1,2-(3-머캅토프로필)에탄
- [0732] 1,3-비스(머캅토메틸티오)프로판
- [0733] 1,3-비스(2-머캅토에틸티오)프로판
- [0734] 1,3-비스(3-머캅토프로필티오)프로판
- [0735] 1,2-비스(2-머캅토에틸티오)-3-머캅토프로판
- [0736] 2-머캅토에틸티오-1,3-프로판디티올
- [0737] 1,2,3-트리스(머캅토메틸티오)프로판
- [0738] 1,2,3-트리스(2-머캅토에틸티오)프로판
- [0739] 1,2,3-트리스(3-머캅토프로필티오)프로판
- [0740] 테트라키스(머캅토메틸티오메틸)메탄
- [0741] 테트라키스(2-머캅토에틸티오메틸)메탄
- [0742] 테트라키스(3-머캅토프로필티오메틸)메탄
- [0743] 비스(2,3-디머캅토프로필)설피드
- [0744] 2,5-디머캅토-1,4-디티안
- [0745] 비스(머캅토메틸)디설피드, 비스(머캅토에틸)디설피드
- [0746] 비스(머캅토프로필)디설피드
- [0747] 상기 화합물의 티오글리콜산 또는 머캅토프로피온산의 에스테르
- [0748] 히드록시메틸설피도비스(2-머캅토아세테이트)
- [0749] 히드록시메틸설피도비스(3-머캅토프로피오네이트)
- [0750] 히드록시에틸설피도비스(2-머캅토아세테이트)
- [0751] 히드록시에틸설피도비스(3-머캅토프로피오네이트)

- [0752] 히드록시프로필술피도비스(2-머캅토아세테이트)
- [0753] 히드록시프로필술피도비스(3-머캅토프로피오네이트)
- [0754] 히드록시메틸디술피도비스(2-머캅토아세테이트)
- [0755] 히드록시메틸디술피도비스(3-머캅토프로피오네이트)
- [0756] 히드록시에틸디술피도비스(2-머캅토아세테이트)
- [0757] 히드록시에틸디술피도비스(3-머캅토프로피오네이트)
- [0758] 히드록시프로필디술피도비스(2-머캅토아세테이트)
- [0759] 히드록시프로필디술피도비스(3-머캅토프로피오네이트)
- [0760] 2-머캅토에틸에테르비스(2-머캅토아세테이트)
- [0761] 2-머캅토에틸에테르비스(3-머캅토프로피오네이트)
- [0762] 1,4-디티안-2,5-디올비스(2-머캅토아세테이트)
- [0763] 1,4-디티안-2,5-디올비스(3-머캅토프로피오네이트)
- [0764] 2,5-비스(머캅토메틸)-1,4-디티안
- [0765] 2,5-비스(2-머캅토에틸)-1,4-디티안
- [0766] 2,5-비스(3-머캅토프로필)-1,4-디티안
- [0767] 2-(2-머캅토에틸)-5-머캅토메틸-1,4-디티안
- [0768] 2-(2-머캅토에틸)-5-(3-머캅토프로필)-1,4-디티안
- [0769] 2-머캅토메틸-5-(3-머캅토프로필)-1,4-디티안
- [0770] 티오글리콜산비스(2-머캅토에틸에스테르)
- [0771] 티오디프로피온산비스(2-머캅토에틸에스테르)
- [0772] 4,4'-티오디부틸산비스(2-머캅토에틸에스테르)
- [0773] 디티오디글리콜산비스(2-머캅토에틸에스테르)
- [0774] 디티오디프로피온산비스(2-머캅토에틸에스테르)
- [0775] 4,4'-디티오디부틸산비스(2-머캅토에틸에스테르)
- [0776] 티오디글리콜산비스(2,3-디머캅토프로필에스테르)
- [0777] 티오디프로피온산비스(2,3-디머캅토프로필에스테르)
- [0778] 디티오디글리콜산비스(2,3-디머캅토프로필에스테르)
- [0779] 디티오디프로피온산(2,3-디머캅토프로필에스테르)
- [0780] 머캅토기 이외에 황 원자를 함유하는 복소환 함유 폴리티올;
- [0781] 3,4-티오헨디티올
- [0782] 테트라히드로티오펜-2,5-디머캅토메틸
- [0783] 2,5-디머캅토-1,3,4-티아디아졸
- [0784] 이소시아누레이트기 함유 폴리티올;
- [0785] 1,2-비스[(2-머캅토에틸)티오]-3-머캅토프로판
- [0786] 트리스-{(3-머캅토프로피오닐옥시)-에틸}-이소시아누레이트
- [0787] 1,3,5-트리스(3-머캅토프티릴옥시에틸)-1,3,5-트리아진-2,4,6(1H,3H,5H)-트리온

- [0788] 트리스-[(3-머캅토프로피오닐옥시)-에틸]-이소시아누레이트
- [0789] (C3-3) 폴리아민;
- [0790] 폴리아민은, 1분자 중에 NH<sub>2</sub>기를 2개 이상 갖고 있는 화합물이며, 그 구체예로서는 이하의 화합물을 들 수 있다.
- [0791] 에틸렌디아민
- [0792] 헥사메틸렌디아민
- [0793] 이소포론디아민
- [0794] 노나메틸렌디아민
- [0795] 운데칸메틸렌디아민
- [0796] 도데카메틸렌디아민
- [0797] 메타크실렌디아민
- [0798] 1,3-프로판디아민
- [0799] 프톨레신
- [0800] 2-(2-아미노에틸아미노)에탄올
- [0801] 디에틸렌트리아민
- [0802] p-페닐렌디아민
- [0803] m-페닐렌디아민
- [0804] 멜라민
- [0805] 1,3,5-벤젠트리아민
- [0806] (C3-4) 폴리이소시아네이트;
- [0807] 폴리이소시아네이트는, 1분자 중에 NCO기를 2개 이상 갖고 있는 화합물이며, 그 구체예로서는 이하의 화합물을 예시할 수 있다.
- [0808] 지방족 이소시아네이트;
- [0809] 에틸렌다이소시아네이트
- [0810] 트리메틸렌다이소시아네이트
- [0811] 테트라메틸렌다이소시아네이트
- [0812] 헥사메틸렌다이소시아네이트
- [0813] 옥타메틸렌다이소시아네이트
- [0814] 노나메틸렌다이소시아네이트
- [0815] 2,2'-디메틸펜탄다이소시아네이트
- [0816] 2,2,4-트리메틸헥사메틸렌다이소시아네이트
- [0817] 데카메틸렌다이소시아네이트
- [0818] 부텐다이소시아네이트
- [0819] 1,3-부타디엔-1,4-다이소시아네이트
- [0820] 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌다이소시아네이트
- [0821] 1,6,11-운데카트리이소시아네이트

- [0822] 1,3,6-헥사메틸렌트리이소시아네이트
- [0823] 1,8-다이소시아네이트-4-이소시아네이트메틸옥탄
- [0824] 2,5,7-트리메틸-1,8-다이소시아네이트-5-이소시아네이트메틸옥탄
- [0825] 비스(이소시아네이트에틸)카르보네이트
- [0826] 비스(이소시아네이트에틸)에테르
- [0827] 1,4-부틸렌글리콜디프로필에테르- $\omega$ ,  $\omega'$ -다이소시아네이트
- [0828] 리신다이소시아네이트메틸에스테르
- [0829] 리신트리이소시아네이트
- [0830] 2-이소시아네이트에틸-2,6-다이소시아네이트헥사노에이트
- [0831] 2-이소시아네이트프로필-2,6-다이소시아네이트헥사노에이트
- [0832] 지환족 이소시아네이트;
- [0833] 이소포론다이소시아네이트
- [0834] 노르보르난다이소시아네이트
- [0835] 비스(이소시아네이트메틸)시클로헥산
- [0836] 디시클로헥실메탄다이소시아네이트
- [0837] 시클로헥산다이소시아네이트
- [0838] 메틸시클로헥산다이소시아네이트
- [0839] 디시클로헥실디메틸메탄다이소시아네이트
- [0840] 2,2'-디메틸디시클로헥실메탄다이소시아네이트
- [0841] 비스(4-이소시아네이트 $n$ -부틸리덴)펜타에리트리트
- [0842] 다이머산다이소시아네이트
- [0843] 2-이소시아네이트메틸-3-(3-이소시아네이트프로필)-5-이소시아네이트메틸-비시클로[2,2,1]-헵탄
- [0844] 2-이소시아네이트메틸-3-(3-이소시아네이트프로필)-6-이소시아네이트메틸-비시클로[2,2,1]-헵탄
- [0845] 2-이소시아네이트메틸-2-(3-이소시아네이트프로필)-5-이소시아네이트메틸-비시클로[2,2,1]-헵탄
- [0846] 2-이소시아네이트메틸-2-(3-이소시아네이트프로필)-6-이소시아네이트메틸-비시클로[2,2,1]-헵탄
- [0847] 2-이소시아네이트메틸-3-(3-이소시아네이트프로필)-6-(2-이소시아네이트에틸)-비시클로[2,2,1]-헵탄
- [0848] 2-이소시아네이트메틸-3-(3-이소시아네이트프로필)-6-(2-이소시아네이트에틸)-비시클로[2,1,1]-헵탄
- [0849] 2-이소시아네이트메틸-2-(3-이소시아네이트프로필)-5-(2-이소시아네이트에틸)-비시클로[2,2,1]-헵탄
- [0850] 2-이소시아네이트메틸-2-(3-이소시아네이트프로필)-6-(2-이소시아네이트에틸)-비시클로[2,2,1]-헵탄
- [0851] 1,3,5-트리스(이소시아네이트메틸)시클로헥산
- [0852] 방향족 이소시아네이트;
- [0853] 크실릴렌다이소시아네이트
- [0854] 비스(이소시아네이트에틸)벤젠
- [0855] 비스(이소시아네이트프로필)벤젠
- [0856]  $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -테트라메틸크실릴렌다이소시아네이트
- [0857] 비스(이소시아네이트부틸)벤젠

- [0858] 비스(이소시아네이토메틸)나프탈렌
- [0859] 비스(이소시아네이토메틸)디페닐에테르
- [0860] 비스(이소시아네이토에틸)프탈레이트
- [0861] 메시틸리렌트리이소시아네이트
- [0862] 2,6-디(이소시아네이토메틸)푸란
- [0863] 페닐렌다이소시아네이트
- [0864] 톨릴렌다이소시아네이트
- [0865] 에틸페닐렌다이소시아네이트
- [0866] 이소프로필페닐렌다이소시아네이트
- [0867] 디메틸페닐렌다이소시아네이트
- [0868] 디에틸페닐렌다이소시아네이트
- [0869] 디이소프로필페닐렌다이소시아네이트
- [0870] 트리메틸벤젠트리이소시아네이트
- [0871] 벤젠트리이소시아네이트
- [0872] 나프탈렌다이소시아네이트
- [0873] 메틸나프탈렌다이소시아네이트
- [0874] 비페닐다이소시아네이트
- [0875] 톨리딘다이소시아네이트
- [0876] 4,4'-디페닐메탄다이소시아네이트
- [0877] 3,3'-디메틸디페닐메탄-4,4'-다이소시아네이트
- [0878] 비벤질-4,4'-다이소시아네이트, 비스(이소시아네이토페닐)에틸렌
- [0879] 3,3'-디메톡시비페닐-4,4'-다이소시아네이트
- [0880] 트리페닐메탄트리이소시아네이트
- [0881] 폴리메릭 MDI
- [0882] 나프탈렌트리이소시아네이트
- [0883] 디페닐메탄-2,4,4'-트리이소시아네이트
- [0884] 3-메틸디페닐메탄-4,6,4'-트리이소시아네이트
- [0885] 4-메틸-디페닐메탄-3,5,2',4',6'-펜타이소시아네이트
- [0886] 페닐이소시아네이토메틸이소시아네이트
- [0887] 페닐이소시아네이토에틸이소시아네이트
- [0888] 테트라히드로나프틸렌다이소시아네이트
- [0889] 헥사히드로벤젠다이소시아네이트
- [0890] 헥사히드로디페닐메탄-4,4'-다이소시아네이트
- [0891] 디페닐에테르다이소시아네이트
- [0892] 에틸렌글리콜디페닐에테르다이소시아네이트
- [0893] 1,3-프로필렌글리콜디페닐에테르다이소시아네이트

- [0894] 벤조페논다이소시아네이트
- [0895] 디에틸렌글리콜디페닐에테르다이소시아네이트
- [0896] 디벤조푸란다이소시아네이트
- [0897] 카르바졸다이소시아네이트
- [0898] 에틸카르바졸다이소시아네이트
- [0899] 디클로로카르바졸다이소시아네이트
- [0900] 황 함유 지방족 이소시아네이트;
- [0901] 티오디에틸다이소시아네이트
- [0902] 티오디프로필다이소시아네이트
- [0903] 티오디헥실다이소시아네이트
- [0904] 디메틸술폰다이소시아네이트
- [0905] 디티오디메틸다이소시아네이트
- [0906] 디티오디에틸다이소시아네이트
- [0907] 디티오디프로필다이소시아네이트
- [0908] 디시클로헥실술폰도-4,4'-다이소시아네이트
- [0909] 1-이소시아네이토메틸티아-2,3-비스(2-이소아네이토에틸티아)프로판
- [0910] 1,2-비스(2-이소시아네이토에틸티오)에탄
- [0911] 1,1,2,2-테트라키스(이소시아네이토메틸티오)에탄
- [0912] 2,2,5,5-테트라키스(이소시아네이토메틸티오)-1,4-디티안
- [0913] 2,4-디티아펜탄-1,3-다이소시아네이트
- [0914] 2,4,6-트리티아헥탄-3,5-다이소시아네이트
- [0915] 2,4,7,9-테트라티아펜탄-5,6-다이소시아네이트
- [0916] 비스(이소시아네이토메틸티오)페닐메탄
- [0917] 지방족 술폰드계 이소시아네이트;
- [0918] 비스[2-(이소시아네이토메틸티오)에틸]술폰드
- [0919] 방향족 술폰드계 이소시아네이트;
- [0920] 디페닐술폰도-2,4'-다이소시아네이트
- [0921] 디페닐술폰도-4,4'-다이소시아네이트
- [0922] 3,3'-디메톡시-4,4'-다이소시아네이토디벤질티오에테르
- [0923] 비스(4-이소시아네이토메틸벤젠)술폰드
- [0924] 4,4'-메톡시벤젠티오에틸렌글리콜-3,3'-다이소시아네이트
- [0925] 방향족 디술폰드계 이소시아네이트;
- [0926] 디페닐디술폰도-4,4'-다이소시아네이트
- [0927] 2,2'-디메틸디페닐디술폰도-5,5'-다이소시아네이트
- [0928] 3,3'-디메틸디페닐디술폰도-5,5'-다이소시아네이트
- [0929] 3,3'-디메틸디페닐디술폰도-6,6'-다이소시아네이트

- [0930] 4,4'-디메틸디페닐디술포도-5,5'-디이소시아네이트
- [0931] 3,3'-디메톡시디페닐디술포도-4,4'-디이소시아네이트
- [0932] 4,4'-디메톡시디페닐디술포도-3,3'-디이소시아네이트
- [0933] 방향족 술포계 이소시아네이트;
- [0934] 디페닐술포-4,4'-디이소시아네이트
- [0935] 디페닐술포-3,3'-디이소시아네이트
- [0936] 벤질리덴술포-4,4'-디이소시아네이트
- [0937] 디페닐메탄술포-4,4'-디이소시아네이트
- [0938] 4-메틸디페닐메탄술포-2,4'-디이소시아네이트
- [0939] 4,4'-디메톡시디페닐술포-3,3'-디이소시아네이트
- [0940] 3,3'-디메톡시-4,4'-디이소시아네이토디벤질술포
- [0941] 4,4'-디메틸디페닐술포-3,3'-디이소시아네이트
- [0942] 4,4'-디-tert-부틸디페닐술포-3,3'-디이소시아네이트
- [0943] 4,4'-디메톡시벤젠에틸렌디술포-3,3'-디이소시아네이트
- [0944] 4,4'-디클로로디페닐술포-3,3'-디이소시아네이트
- [0945] 술포산에스테르계 이소시아네이트;
- [0946] 4-메틸-3-이소시아네이토벤젠술포닐-4'-이소시아네이토편놀에스테르
- [0947] 4-메톡시-3-이소시아네이토벤젠술포닐-4'-이소시아네이토편놀에스테르
- [0948] 방향족 술포산 아미드계 이소시아네이트;
- [0949] 4-메틸-3-이소시아네이토벤젠술포닐아닐리도-3'-메틸-4'-이소시아네이트
- [0950] 디벤젠술포닐-에틸렌디아민-4,4'-디이소시아네이트
- [0951] 4,4'-디메톡시벤젠술포닐-에틸렌디아민-3,3'-디이소시아네이트
- [0952] 4-메틸-3-이소시아네이토벤젠술포닐아닐리도-4-메틸-3'-이소시아네이트
- [0953] 황 함유 복소환 이소시아네이트;
- [0954] 티오편-2,5-디이소시아네이트
- [0955] 티오편-2,5-디이소시아네이토메틸
- [0956] 1,4-디티안-2,5-디이소시아네이트
- [0957] 1,4-디티안-2,5-디이소시아네이토메틸
- [0958] 1,3-디티올란-4,5-디이소시아네이트
- [0959] 1,3-디티올란-4,5-디이소시아네이토메틸
- [0960] 1,3-디티올란-2-메틸-4,5-디이소시아네이토메틸
- [0961] 1,3-디티올란-2,2-디이소시아네이토에틸
- [0962] 테트라히드로티오편-2,5-디이소시아네이트
- [0963] 테트라히드로티오편-2,5-디이소시아네이토메틸
- [0964] 테트라히드로티오편-2,5-디이소시아네이토에틸
- [0965] 테트라히드로티오편-3,4-디이소시아네이토메틸

- [0966] 또한, 상기 폴리소시아네이트의 할로겐 치환체, 알킬 치환체, 알콕시 치환체, 니트로 치환체나, 다가 알코올과의 예비 중합체형 변성체, 카르보디이미드 변성체, 우레아 변성체, 뷰렛 변성체, 이량체화 또는 삼량체화 반응 생성물 등도 사용할 수 있다.
- [0967] (C3-5) 폴리소티오시아네이트;
- [0968] 폴리소티오시아네이트는, 1분자 중에 NCS기를 2개 이상 갖고 있는 화합물이며, 그 구체예로서는 이하의 화합물을 들 수 있다.
- [0969] 지방족 이소티오시아네이트;
- [0970] 1,2-다이소티오시아네이토에탄
- [0971] 1,3-다이소티오시아네이토프로판
- [0972] 1,4-다이소티오시아네이토투탄
- [0973] 1,6-다이소티오시아네이토흐산
- [0974] p-페닐렌다이소프로필렌다이소티오시아네이트
- [0975] 지환족 이소티오시아네이트;
- [0976] 시클로헥실이소티오시아네이트
- [0977] 시클로헥산다이소티오시아네이트
- [0978] 방향족 이소티오시아네이트;
- [0979] 페닐이소티오시아네이트
- [0980] 1,2-다이소티오시아네이토편젠
- [0981] 1,3-다이소티오시아네이토편젠
- [0982] 1,4-다이소티오시아네이토편젠
- [0983] 2,4-다이소티오시아네이토틀루엔
- [0984] 2,5-다이소티오시아네이토턄-크실렌다이소시아네이트
- [0985] 4,4'-다이소티오시아네이토틀,1'-비페닐
- [0986] 1,1'-메틸렌비스(4-이소티오시아네이토편젠)
- [0987] 1,1'-메틸렌비스(4-이소티오시아네이토틀-메틸벤젠)
- [0988] 1,1'-메틸렌비스(4-이소티오시아네이토틀-메틸벤젠)
- [0989] 1,1'-(1,2-에탄디일)비스(4-이소티오시아네이토편젠)
- [0990] 4,4'-다이소티오시아네이토편벤조페논
- [0991] 4,4'-다이소티오시아네이토틀,3'-디메틸벤조페논
- [0992] 벤즈아닐리도-3,4'-다이소티오시아네이트
- [0993] 디페닐에테르-4,4'-다이소티오시아네이트
- [0994] 디페닐아민-4,4'-다이소티오시아네이트
- [0995] 복소환 함유 이소티오시아네이트;
- [0996] 2,4,6-트리아이소티오시아네이토틀,3,5-트리아진
- [0997] 카르보닐이소티오시아네이트;
- [0998] 헥산디오일다이소티오시아네이트

- [0999] 노난디오일디이소티오시아네이트
- [1000] 카르보닉디이소티오시아네이트
- [1001] 1,3-벤젠디카르보닐디이소티오시아네이트
- [1002] 1,4-벤젠디카르보닐디이소티오시아네이트
- [1003] (2,2'-비피리딘)-4,4'-디카르보닐디이소티오시아네이트
- [1004] 또한, 이소티오시아네이트기의 황 원자 이외에 적어도 1개의 황 원자를 갖는 다관능의 이소티오시아네이트도 사용할 수 있다. 이러한 다관능 이소티오시아네이트로서는, 이하의 화합물을 예시할 수 있다.
- [1005] 황 함유 지방족 이소티오시아네이트;
- [1006] 티오비스(3-이소티오시아네이토프로판)
- [1007] 티오비스(2-이소티오시아네이토에탄)
- [1008] 디티오비스(2-이소티오시아네이토에탄)
- [1009] 황 함유 방향족 이소티오시아네이트;
- [1010] 1-이소티오시아네이토4-{(2-이소티오시아네이토)술폰닐}벤젠
- [1011] 티오비스(4-이소티오시아네이토벤젠)
- [1012] 술폰닐비스(4-이소티오시아네이토벤젠)
- [1013] 술폰닐비스(4-이소티오시아네이토벤젠)
- [1014] 디티오비스(4-이소티오시아네이토벤젠)
- [1015] 4-이소티오시아네이토1-{(4-이소티오시아네이토펜닐)술폰닐}-2-메톡시-벤젠
- [1016] 4-메틸-3-이소티오시아네이토벤젠술폰닐-4'-이소티오시아네이토펜닐에스테르
- [1017] 4-메틸-3-이소티오시아네이토벤젠술폰닐아닐리도-3'-메틸-4'-이소티오시아네이트
- [1018] 황 함유 복소환 이소티오시아네이트;
- [1019] 티오펜-2,5-디이소티오시아네이트
- [1020] 1,4-디티안-2,5-디이소티오시아네이트
- [1021] 상술한 우레탄 또는 우레아계 중합성 단량체 (C3)은, 각각, 중합에 의해 우레탄 결합이나 우레아 결합을 형성하도록 조합하여 사용된다.
- [1022] (C4) 기타 중합성 단량체;
- [1023] 본 발명에서는, 상술한 중합성 단량체 (C1) 내지 (C3) 이외에, 굴절률의 향상을 목적으로, 에피술폰피드계 중합성 단량체 (C4-1)이나 티에타닐계 중합성 단량체 (C4-2)를 사용할 수 있고, 또한 포토크로믹성의 향상을 목적으로, 단관능 중합성 단량체 (C4-3)을 사용할 수도 있다. 또한, 분자 중에 서로 다른 타입의 복수종의 중합성기를 갖는 복합형 중합성 단량체 (C4-4)도 사용할 수 있다.
- [1024] (C4-1) 에피술폰피드계 중합성 단량체;
- [1025] 이 중합성 단량체는, 분자 내에 2개 이상의 에피술폰피드기를 갖고 있는 화합물이며, 특히, 폴리로텍산 (A)의 측쇄에, 중합성 관능기로서 SH기가 도입되어 있는 경우에 적합하다. 구체적으로는, 이하의 화합물을 예시할 수 있다.
- [1026] 비스(1,2-에피티오에틸)술폰피드
- [1027] 비스(1,2-에피티오에틸)디술폰피드
- [1028] 비스(2,3-에피티오프로필)술폰피드
- [1029] 비스(2,3-에피티오프로필티오)메탄

- [1030] 비스(2,3-에피티오프로필)디술퍼드
- [1031] 비스(2,3-에피티오프로필디티오)메탄
- [1032] 비스(2,3-에피티오프로필디티오)에탄
- [1033] 비스(6,7-에피티오-3,4-디티아헵틸)술퍼드
- [1034] 비스(6,7-에피티오-3,4-디티아헵틸)디술퍼드
- [1035] 1,4-디티안-2,5-비스(2,3-에피티오프로필디티오메틸)
- [1036] 1,3-비스(2,3-에피티오프로필디티오메틸)벤젠
- [1037] 1,6-비스(2,3-에피티오프로필디티오메틸)-2-(2,3-에피티오프로필디티오에틸티오)-4-티아핵산
- [1038] 1,2,3-트리스(2,3-에피티오프로필디티오)프로판
- [1039] 1,1,1,1-테트라키스(2,3-에피티오프로필디티오메틸)메탄
- [1040] 1,3-비스(2,3-에피티오프로필디티오)-2-티아프로판
- [1041] 1,4-비스(2,3-에피티오프로필디티오)-2,3-디티아부탄
- [1042] 1,1,1-트리스(2,3-에피티오프로필디티오)메탄
- [1043] 1,1,1-트리스(2,3-에피티오프로필디티오메틸티오)메탄
- [1044] 1,1,2,2-테트라키스(2,3-에피티오프로필디티오)에탄
- [1045] 1,1,2,2-테트라키스(2,3-에피티오프로필디티오메틸티오)에탄
- [1046] 1,1,3,3-테트라키스(2,3-에피티오프로필디티오)프로판
- [1047] 1,1,3,3-테트라키스(2,3-에피티오프로필디티오메틸티오)프로판
- [1048] 2-[1,1-비스(2,3-에피티오프로필디티오)메틸]-1,3-디티에탄
- [1049] 2-[1,1-비스(2,3-에피티오프로필디티오메틸티오)메틸]-1,3-디티에탄
- [1050] (C4-2) 티에타닐계 중합성 단량체;
- [1051] 이 중합성 단량체는, 폴리로텍산 (A)의 측쇄에 중합성 관능기로서 SH기가 도입되어 있는 경우에 효과적이며, 분자 내에 2개 이상의 티에타닐기를 갖는 티에탄 화합물이다. 이러한 티에타닐계 중합성 단량체의 일부는, 복수의 티에타닐기와 함께 에피술퍼드기를 갖는 것이며, 이것은, 상기 에피술퍼드계 중합성 단량체의 항에 예시되어 있다. 그 밖의 티에타닐계 중합성 단량체에는, 분자 내에 금속 원자를 갖고 있는 금속 함유 티에탄 화합물과, 금속을 포함하고 있지 않은 비금속계 티에탄 화합물이 있다.
- [1052] 비금속계 티에탄 화합물;
- [1053] 비스(3-티에타닐)디술퍼드
- [1054] 비스(3-티에타닐)술퍼드
- [1055] 비스(3-티에타닐)트리술퍼드
- [1056] 비스(3-티에타닐)테트라술퍼드
- [1057] 1,4-비스(3-티에타닐)-1,3,4-트리티아부탄
- [1058] 1,5-비스(3-티에타닐)-1,2,4,5-테트라티아헵탄
- [1059] 1,6-비스(3-티에타닐)-1,3,4,6,-테트라티아핵산
- [1060] 1,6-비스(3-티에타닐)-1,3,5,6,-테트라티아핵산
- [1061] 1,7-비스(3-티에타닐)-1,2,4,5,7-펜타티아헵탄
- [1062] 1,7-비스(3-티에타닐티오)-1,2,4,6,7-펜타티아헵탄

- [1063] 1,1-비스(3-티에타닐티오)메탄
- [1064] 1,2-비스(3-티에타닐티오)에탄
- [1065] 1,2,3-트리스(3-티에타닐티오)프로판
- [1066] 1,8-비스(3-티에타닐티오)-4-(3-티에타닐티오메틸)-3,6-디티아옥탄
- [1067] 1,11-비스(3-티에타닐티오)-4,8-비스(3-티에타닐티오메틸)-3,6,9-트리티아 운데칸
- [1068] 1,11-비스(3-티에타닐티오)-4,7-비스(3-티에타닐티오메틸)-3,6,9-트리티아 운데칸
- [1069] 1,11-비스(3-티에타닐티오)-5,7-비스(3-티에타닐티오메틸)-3,6,9-트리티아 운데칸
- [1070] 2,5-비스(3-티에타닐티오메틸)-1,4-디티안
- [1071] 2,5-비스[[2-(3-티에타닐티오)에틸]티오메틸]-1,4-디티안
- [1072] 2,5-비스(3-티에타닐티오메틸)-2,5-디메틸-1,4-디티안
- [1073] 비스티에타닐설피드
- [1074] 비스(티에타닐티오)메탄
- [1075] 3-[( $\text{티에타닐티오}$ )메틸티오>메틸티오]티에탄
- [1076] 비스티에타닐디설피드
- [1077] 비스티에타닐트리설피드
- [1078] 비스티에타닐테트라설피드
- [1079] 비스티에타닐펜타설피드
- [1080] 1,4-비스(3-티에타닐디티오)-2,3-디티아부탄
- [1081] 1,1,1-트리스(3-티에타닐디티오)메탄
- [1082] 1,1,1-트리스(3-티에타닐디티오메틸티오)메탄
- [1083] 1,1,2,2-테트라키스(3-티에타닐디티오)에탄
- [1084] 1,1,2,2-테트라키스(3-티에타닐디티오메틸티오)에탄
- [1085] 금속 함유 티에탄 화합물;
- [1086] 이 티에탄 화합물은, 분자 내에, 금속 원자로서, Sn 원자, Si 원자, Ge 원자, Pb 원자 등의 14족 원소; Zr 원자, Ti 원자 등의 4족 원소; Al 원자 등의 13족 원소; 또는 Zn 원자 등의 12족 원소 등을 포함하고 있는 것이며, 예를 들어 특히 적절하게 사용되는 것은 이하의 화합물이다.
- [1087] 알킬티오(티에타닐티오)주석;
- [1088] 메틸티오트리스(티에타닐티오)주석
- [1089] 에틸티오트리스(티에타닐티오)주석
- [1090] 프로필티오트리스(티에타닐티오)주석
- [1091] 이소프로필티오트리스(티에타닐티오)주석
- [1092] 비스(알킬티오)비스(티에타닐티오)주석;
- [1093] 비스(메틸티오)비스(티에타닐티오)주석
- [1094] 비스(에틸티오)비스(티에타닐티오)주석
- [1095] 비스(프로필티오)비스(티에타닐티오)주석
- [1096] 비스(이소프로필티오)비스(티에타닐티오)주석

- [1097] 알킬티오(알킬티오)비스(티에타닐티오)주석;
- [1098] 에틸티오(메틸티오)비스(티에타닐티오)주석
- [1099] 메틸티오(프로필티오)비스(티에타닐티오)주석
- [1100] 이소프로필티오(메틸티오)비스(티에타닐티오)주석
- [1101] 에틸티오(프로필티오)비스(티에타닐티오)주석
- [1102] 에틸티오(이소프로필티오)비스(티에타닐티오)주석
- [1103] 이소프로필티오(프로필티오)비스(티에타닐티오)주석
- [1104] 비스(티에타닐티오) 환상 디티오 주석 화합물;
- [1105] 비스(티에타닐티오)디티아스탄넨탄
- [1106] 비스(티에타닐티오)디티아스탄놀란
- [1107] 비스(티에타닐티오)디티아스탄니난
- [1108] 비스(티에타닐티오)트리티아스탄노칸
- [1109] 알킬(티에타닐티오)주석 화합물;
- [1110] 메틸트리스(티에타닐티오)주석
- [1111] 디메틸비스(티에타닐티오)주석
- [1112] 부틸트리스(티에타닐티오)주석
- [1113] 테트라키스(티에타닐티오)주석
- [1114] 테트라키스(티에타닐티오)게르마늄
- [1115] 트리스(티에타닐티오)비스무트
- [1116] (C4-3) 단관능 중합성 단량체;
- [1117] 이 단량체는, 분자 중에 하나의 OH기를 갖는 화합물이며, 상술한 폴리올과 병용되어, 분자량이나 가교도를 조정함으로써, 포토크로믹성을 높이기 위해서 사용된다.
- [1118] 폴리에틸렌글리콜모노올레일에테르
- [1119] 폴리에틸렌글리콜모노메틸에테르
- [1120] 폴리옥시에틸렌라우릴에테르
- [1121] 폴리옥시에틸렌알킬에테르
- [1122] 폴리옥시에틸렌2-에틸헥실에테르
- [1123] 폴리옥시에틸렌트리데실에테르
- [1124] 폴리옥시에틸렌세틸에테르
- [1125] 폴리옥시에틸렌스테아릴에테르
- [1126] 폴리에틸렌글리콜모노-4-옥틸페닐에테르
- [1127] (C4-4) 복합형 중합성 단량체;
- [1128] 이 중합성 단량체는, 분자 중에 서로 다른 타입의 복수종의 중합성기를 갖는 것이며, 이러한 중합성 단량체의 사용에 의해, 각종 물성 조정을 도모할 수 있다.
- [1129] 이러한 복합형 중합성 단량체의 예로서, 이하의 화합물을 들 수 있다.
- [1130] 라디칼 중합/에폭시형 중합성 단량체;

- [1131] 글리시딜메타크릴레이트
- [1132] 글리시딜옥시메틸메타크릴레이트
- [1133] 2-글리시딜옥시에틸메타크릴레이트
- [1134] 3-글리시딜옥시프로필메타크릴레이트
- [1135] 4-글리시딜옥시부틸메타크릴레이트
- [1136] 폴리에틸렌글리콜글리시딜메타크릴레이트
- [1137] 폴리프로필렌글리콜글리시딜메타크릴레이트
- [1138] 비스페놀 A-모노글리시딜에테르-메타크릴레이트
- [1139] 폴리에틸렌글리콜글리시딜아크릴레이트
- [1140] 폴리에틸렌글리콜글리시딜아크릴레이트
- [1141] 라디칼 중합/OH형 중합성 단량체;
- [1142] 2-히드록시메타크릴레이트
- [1143] 2-히드록시아크릴레이트
- [1144] 아크릴산2-히드록시프로필 등
- [1145] 라디칼 중합/이소시아네이트형 중합성 단량체;
- [1146] 2-이소시아네이트에틸메타크릴레이트
- [1147] 2-이소시아네이트에틸아크릴레이트
- [1148] OH/SH형 중합성 단량체;
- [1149] 2-머캅토에탄올
- [1150] 3-머캅토-1,2-프로판디올
- [1151] 글루세린디(머캅토아세테이트)
- [1152] 1-히드록시-4-머캅토시클로헥산
- [1153] 2,4-디머캅토펜놀
- [1154] 2-머캅토히드로퀴논
- [1155] 4-머캅토펜놀
- [1156] 1,3-디머캅토-2-프로판올
- [1157] 2,3-디머캅토-1-프로판올
- [1158] 1,2-디머캅토-1,3-부탄디올
- [1159] 펜타에리트리톨트리스(3-머캅토프로피오네이트)
- [1160] 펜타에리트리톨모노(3-머캅토프로피오네이트)
- [1161] 펜타에리트리톨비스(3-머캅토프로피오네이트)
- [1162] 펜타에리트리톨트리스(티오글리콜레이트)
- [1163] 펜타에리트리톨펜타키스(3-머캅토프로피오네이트)
- [1164] 히드록시메틸트리스(머캅토에틸티오메틸)메탄
- [1165] 1-히드록시에틸티오-3-머캅토에틸티오벤젠
- [1166] 4-히드록시-4'-머캅토디페닐술폰

- [1167] 2-(2-머캅토에틸티오)에탄올
- [1168] 디히드록시에틸술피도모노(3-머캅토프로피오네이트)
- [1169] 디머캅토에탄모노(살루실레이트)
- [1170] 히드록시에틸티오메틸트리스(머캅토에틸티오)메탄
- [1171] 상술한 중합성 단량체 (C1) 내지 (C4)에서, 적절하게 사용되는 중합성 단량체는, 혼입법에서는 라디칼 중합성 단량체 (C1) 및 우레탄 또는 우레아계 중합성 단량체 (C3)이며, 적층법에서는 라디칼 중합성 단량체 (C1)이며, 바인더법에서는 우레탄 또는 우레아계 중합성 단량체 (C3)이다.
- [1172] (D) 중합 경화 촉진제;
- [1173] 본 발명의 포토크로믹 조성물에 있어서는, 상술한 중합성 단량체 (C)나 폴리로텍산 (A)의 측쇄에 도입된 중합성 관능기의 종류에 따라, 그 중합 경화를 빠르게 촉진시키기 위해서 각종 중합 경화 촉진제를 사용할 수 있다.
- [1174] 예를 들어, 라디칼 중합성 단량체 (C1)을 사용한 경우 및 폴리로텍산 (A)의 측쇄에 라디칼 중합성의 관능기가 도입되어 있는 경우에는, 중합 개시제 (D1)이 중합 경화 촉진제로서 사용된다.
- [1175] 또한, 에폭시계 중합성 단량체 (C2), 에피술피드계 중합성 단량체 (C4-1), 티에타닐계 중합성 단량체 (C4-2)가 사용된 경우나 폴리로텍산 (A)의 측쇄에 중합성 관능기로서 에폭시기, 에피술피드기, 티에타닐기가 도입되어 있는 경우에는, 에폭시 경화제 (D2-1)이나 에폭시기를 개환 중합시키기 위한 양이온 중합 촉매 (D2-2)가 중합 경화 촉진제로서 사용되고, 추가로 우레탄 또는 우레아계 중합성 단량체 (C3)이나 기타 중합성 단량체 (C4)가 사용되고 있는 경우나 폴리로텍산 (A)의 측쇄에 중합성 관능기로서, OH기, SH기, NH<sub>2</sub>기, NCO기 또는 NCS기가 도입되어 있는 경우에는, 우레탄 또는 우레아용 반응 촉매 (D3-1)이나 축합제 (D3-2)가 중합 경화 촉진제로서 사용된다.
- [1176] (D1) 중합 개시제
- [1177] 중합 개시제에는, 열중합 개시제와 광중합 개시제가 있고, 그 구체예는 이하와 같다.
- [1178] 열중합 개시제
- [1179] 디아실퍼옥시드;
- [1180] 벤조일퍼옥시드
- [1181] p-클로로벤조일퍼옥시드
- [1182] 데카노일퍼옥시드
- [1183] 라우로일퍼옥시드
- [1184] 아세틸퍼옥시드
- [1185] 퍼옥시에스테르;
- [1186] t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사네이트
- [1187] t-부틸퍼옥시네오데카네이트
- [1188] 쿠밀퍼옥시네오데카네이트
- [1189] t-부틸퍼옥시벤조에이트
- [1190] 퍼카르보네이트;
- [1191] 디이소프로필퍼옥시디카르보네이트
- [1192] 디-sec-부틸퍼옥시디카르보네이트
- [1193] 아조 화합물;
- [1194] 아조비스이소부티로니트릴

- [1195] 광중합 개시제
- [1196] 아세토페논계 화합물;
- [1197] 1-페닐-2-히드록시-2-메틸프로판-1-온
- [1198] 1-히드록시시클로헥실페닐케톤
- [1199] 1-(4-이소프로필페닐)-2-히드록시-2-메틸프로판-1-온
- [1200]  $\alpha$ -디카르보닐계 화합물;
- [1201] 1,2-디페닐에탄디온
- [1202] 메틸페닐글리옥살레이트
- [1203] 아실포스핀옥시드계 화합물;
- [1204] 2,6-디메틸벤조일디페닐포스핀옥시드
- [1205] 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀옥시드
- [1206] 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀산메틸에스테르
- [1207] 2,6-디클로로벤조일디페닐포스핀옥시드
- [1208] 2,6-디메톡시벤조일디페닐포스핀옥시드
- [1209] 또한, 광중합 개시제를 사용하는 경우에는, 3급 아민 등의 공지된 중합 경화 촉진 보조제를 병용할 수도 있다.
- [1210] (D2-1) 에폭시 경화제
- [1211] 아민 화합물 및 그의 염;
- [1212] 2-메틸이미다졸
- [1213] 2-에틸-4-메틸이미다졸
- [1214] 1,8-디아자-비시클로(5,4,0)운데센-7
- [1215] 트리메틸아민
- [1216] 벤질디메틸아민
- [1217] 트리에틸아민
- [1218] 2,4,6-트리스(디메틸아미노메틸)페놀
- [1219] 2-(디메틸아미노메틸)페놀
- [1220] 4급 암모늄염;
- [1221] 테트라메틸암모늄클로라이드
- [1222] 벤질트리메틸암모늄브로마이드
- [1223] 테트라부틸암모늄브로마이드
- [1224] 유기 포스핀 화합물;
- [1225] 테트라-n-부틸포스포늄벤조트리아졸레이트
- [1226] 테트라-n-부틸포스포늄-0,0-디에틸포스포로디티오에이트
- [1227] 금속 카르복실산염;
- [1228] 크롬(III)트리카르복실레이트
- [1229] 옥탈산주석
- [1230] 아세틸아세톤 킬레이트 화합물:

- [1231] 크롬아세틸아세토네이트
- [1232] (D2-2) 양이온 중합 촉매
- [1233] 루이스산계 촉매;
- [1234]  $\text{BF}_3 \cdot \text{아민}$  착체,  $\text{PF}_5$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{AsF}_5$ ,  $\text{SbF}_5$  등
- [1235] 열경화성 양이온 중합 촉매;
- [1236] 포스포늄염이나 4급 암모늄염, 술포늄염
- [1237] 벤질암모늄염, 벤질피리디늄염
- [1238] 벤질술포늄염, 히드라지늄염
- [1239] 카르복실산에스테르, 술포산에스테르, 아민이미드
- [1240] 자외 경화성 양이온 중합 촉매;
- [1241] 디아릴요오도늄헥사플루오로포스페이트
- [1242] 헥사플루오로안티몬산비스(도데실페닐)요오도늄
- [1243] (D3-1) 우레탄 또는 우레아용 반응 촉매
- [1244] 이 반응 촉매는, 폴리이소(티아)시아네이트와, 폴리올 또는 폴리티올과의 반응에 의한 폴리(티오)우레탄 결합 생성에 있어서 사용된다.
- [1245] 이 예로서는, 이하의 것을 예시할 수 있다.
- [1246] 트리에틸렌디아민
- [1247] 헥사메틸렌테트라민
- [1248] N,N-디메틸옥틸아민
- [1249] N,N,N',N'-테트라메틸-1,6-디아미노헥산
- [1250] 4,4'-트리메틸렌비스(1-메틸피페리딘)
- [1251] 1,8-디아자비시클로-(5,4,0)-7-운데센
- [1252] 디메틸주석디클로라이드
- [1253] 디메틸주석비스(이소옥틸티오글리콜레이트)
- [1254] 디부틸주석디클로라이드
- [1255] 디부틸주석디라우레이트
- [1256] 디부틸주석말레에이트
- [1257] 디부틸주석말레에이트 중합체
- [1258] 디부틸주석디리시놀레이트
- [1259] 디부틸주석비스(도데실머캅티드)
- [1260] 디부틸주석비스(이소옥틸티오글리콜레이트)
- [1261] 디옥틸주석디클로라이드
- [1262] 디옥틸주석말레에이트
- [1263] 디옥틸주석말레에이트 중합체
- [1264] 디옥틸주석비스(부틸말레에이트)
- [1265] 디옥틸주석디라우레이트

- [1266] 디옥틸주석디리시놀레이트
- [1267] 디옥틸주석디올레에이트
- [1268] 디옥틸주석디(6-히드록시)카프로에이트
- [1269] 디옥틸주석비스(이소옥틸티오글리콜레이트)
- [1270] 디도데실주석디리시놀레이트
- [1271] 각종 금속염, 예를 들어 올레산구리, 아세틸아세톤산구리, 아세틸아세톤산철, 나프텐산철, 락트산철, 시트르산철, 글루론산철, 옥탄산칼륨, 티타늄산2-에틸헥실 등
- [1272] (D3-2) 축합제
- [1273] 무기산;
- [1274] 염화수소, 브롬화수소, 황산이나 인산 등
- [1275] 유기산;
- [1276] p-톨루엔술폰산, 캄포술폰산 등
- [1277] 산성 이온 교환 수지;
- [1278] 엠버라이트, 엠버리스트 등
- [1279] 카르보다이미드;
- [1280] 디시클로헥실카르보다이미드
- [1281] 1-에틸-3-(3-디메틸아미노피롤릴)-카르보다이미드
- [1282] 상술한 각종 중합 경화 촉진제 (D)는, 각각, 1종 단독이어도, 2종 이상을 병용할 수도 있지만, 그 사용량은 소위 촉매량이어도 되고, 예를 들어 중합성 단량체 (C) 100질량부당 0.001 내지 10질량부, 특히 0.01 내지 5질량부의 범위의 소량이어도 된다.
- [1283] 기타 배합 성분;
- [1284] 본 발명의 포토크로믹 조성물에는, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서 그 자체 공지된 각종 배합제, 예를 들어 이형제, 자외선 흡수제, 적외선 흡수제, 자외선 안정제, 산화 방지제, 착색 방지제, 대전 방지제, 형광 염료, 염료, 안료, 향료 등의 각종 안정제, 첨가제, 용제, 레벨링제, 나아가, t-도데실머캅탄 등의 티올류를 중합 조정제로서, 필요에 따라서 배합할 수 있다.
- [1285] 그 중에서도, 자외선 안정제를 사용하면 포토크로믹 화합물의 내구성을 향상시킬 수 있기 때문에 적합하다. 이러한 자외선 안정제로서는, 힌더드 아민 광안정제, 힌더드 페놀 산화 방지제, 황계 산화 방지제 등이 알려져 있다. 특히 적합한 자외선 안정제는 이하와 같다.
- [1286] 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)세바케이트
- [1287] 아사히 덴카 고교(주) 제조 아테카스텝 LA-52, LA-57, LA-62, LA-63, LA-67, LA-77, LA-82, LA-87
- [1288] 2,6-디-t-부틸-4-메틸-페놀
- [1289] 에틸렌비스(옥시에틸렌)비스[3-(5-t-부틸-4-히드록시-m-톨릴)프로피오네이트]
- [1290] 시바·스페셜리티·케미컬사 제조의 이르가녹스(IRGANOX) 1010, 1035, 1075, 1098, 1135, 1141, 1222, 1330, 1425, 1520, 259, 3114, 3790, 5057, 565
- [1291] 이러한 자외선 안정제의 사용량은, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 한 특별히 제한되는 것은 아니지만, 통상 폴리로텍산 (A) 100질량부당 0.001 내지 10질량부, 특히 0.01 내지 1질량부의 범위이다. 특히 힌더드 아민 광안정제를 사용하는 경우, 포토크로믹 화합물의 종류에 따라 내구성의 향상 효과에 차이가 있는 결과, 조정된 발색 색조의 색 편차가 발생하지 않도록 하기 위해서, 포토크로믹 화합물 (B) 1몰당 0.5 내지 30몰, 보다 바람직하게는 1 내지 20몰, 더욱 바람직하게는 2 내지 15몰의 양으로 하는 것이 좋다.

- [1292] <포토크로믹 조성물의 적합 조성>
- [1293] 상술한 폴리로텍산 (A) 및 포토크로믹 화합물 (B)를 필수 성분으로 하는 본 발명의 포토크로믹 조성물에서는, 통상 폴리로텍산 (A) 100질량부당 0.0001 내지 10질량부의 양으로 포토크로믹 화합물 (B)가 사용되고, 더욱이 그의 적합 사용량은 포토크로믹성의 발현 방식에 따라서도 상이하다.
- [1294] 예를 들어, 혼입법에 의해 포토크로믹성을 발현시키는 경우에는, 0.001 내지 2질량부, 특히 0.001 내지 1질량부의 양으로 사용하는 것이 바람직하고, 적층법에 의해 포토크로믹성을 발현시킬 때는, 0.01 내지 7질량부, 특히 0.05 내지 0.5질량부의 양으로 사용하는 것이 적합하다.
- [1295] 또한, 바인더법에 의해 포토크로믹성을 발현시키는 경우에는, 0.5 내지 10질량부, 특히 1 내지 7질량부의 양으로 사용하는 것이 바람직하다.
- [1296] 즉, 포토크로믹 화합물의 사용량이 너무 적은 경우에는, 양호한 포토크로믹성의 발현이 곤란해지고, 그 사용량이 너무 많으면, 증점 등에 의해, 이 포토크로믹 조성물의 취급이 곤란해져서, 원하는 방식에 의해 포토크로믹성을 발현시키는 것이 곤란해질 우려가 있다.
- [1297] 또한, 중합성 단량체 (C)를 사용하는 경우, 포토크로믹 조성물의 점도 상승을 억제하고, 또한 폴리로텍산 (A)에 의한 포토크로믹성 향상 효과를 더욱 효과적으로 발휘시키기 위해서는, 폴리로텍산 (A)와 중합성 단량체 (C)를
- [1298] A:C=0.1:99.9 내지 50.0:50.0, 바람직하게는 2:98 내지 15:85
- [1299] 의 질량비로 사용하는 것이 적합하다.
- [1300] 추가로, 본 발명에서는, 폴리로텍산 (A)에 의한 포토크로믹성 향상 효과를 최대한으로 발휘시키기 위해서는, 폴리로텍산 (A)의 측쇄에 도입되는 중합성 관능기를 OH기 및/또는 SH기로 하고, 중합성 단량체 (C)로서, 우레탄 또는 우레아계 중합성 단량체 (C3), 즉, 폴리에올 (C3-1), 폴리티올 (C3-2), 폴리아민 (C3-3), 폴리아이소시아네이트 (C3-4) 및 폴리아이소시아네이트 (C3-5)를 우레탄 결합, 티오우레탄 결합, 우레아 결합 또는 티오우레아 결합(특히 우레탄 결합 또는 티오우레탄 결합)이 형성되도록 조합해서 사용하는 것이 최적이다.
- [1301] 이 경우, NCO기 또는 NCS기 1몰당 SH기 및 OH기의 양이 0.8 내지 1.2몰, 특히 0.85 내지 1.15몰, 가장 바람직하게는 0.9 내지 1.1몰의 범위로 하는 것이 좋다.
- [1302] <포토크로믹 조성물의 사용>
- [1303] 본 발명의 포토크로믹 조성물은, 상술한 폴리로텍산 (A)와 포토크로믹 화합물 (B)의 2성분만을 포함하는 형태로 사용할 수 있다. 예를 들어, 폴리로텍산 (A)와 포토크로믹 화합물 (B)를 용융 혼련해서 포토크로믹 조성물을 제조하고, 이 조성물을 사용해서 시트 성형함으로써, 포토크로믹 시트를 제작할 수 있다.
- [1304] 또한, 상기의 포토크로믹 조성물을 유기 용매에 분산 내지 용해시켜서 도포액을 제조하고, 이 도포액을 투명한 광학 시트나 광학 필름에 도포하여 건조함으로써, 포토크로믹 코팅층을 형성하고, 이에 의해 포토크로믹성을 발현시킬 수 있다.
- [1305] 그런데, 본 발명의 포토크로믹 조성물은 일반적으로는, 폴리로텍산 (A) 및 포토크로믹 화합물 (B)에 더하여, 중합성 단량체 (C)나 중합 경화 촉진제 (D)가 배합되어 있는 것이 바람직하고, 예를 들어 각 성분을 용융 혼련해서 포토크로믹 조성물을 제조하고, 이것을 중합 경화시킴으로써 포토크로믹 경화체를 제작하여, 이 경화체에 의해 포토크로믹성을 발현시키는 것이 바람직하다.
- [1306] 포토크로믹 경화체를 제작하기 위한 중합 경화는, 자외선, α선, β선, γ선 등의 활성 에너지선의 조사, 열, 또는 양자의 병용 등에 의해, 라디칼 중합, 개환 중합, 음이온 중합 또는 축 중합을 행함으로써 행하여진다. 즉, 중합성 단량체 (C)나 중합 경화 촉진제 (D)의 종류 및 형성되는 포토크로믹 경화체의 형태에 따라, 적절한 중합 수단을 채용하면 된다.
- [1307] 중합성 단량체 (C) 등이 배합되어 있는 본 발명의 포토크로믹 조성물을 열중합시킬 때는, 특히 온도가 얻어지는 포토크로믹 경화체의 성상에 영향을 준다. 이 온도 조건은, 열중합 개시제의 종류와 양이나 중합성 단량체의 종류에 따라 영향을 받으므로 일률적으로 한정할 수 없지만, 일반적으로 비교적 저온에서 중합을 개시하여, 천천히 온도를 올려 나가는 방법이 적합하다. 중합 시간도 온도와 마찬가지로 각종 요인에 따라 달라지므로, 미리 이러한 조건에 따른 최적의 시간을 결정하는 것이 적합한데, 일반적으로는 2 내지 48시간에 중합이 완결하도록 조건을 선택하는 것이 바람직하다. 포토크로믹 적층 시트를 얻는 경우에는, 중합성 관능기끼리의 반응이

진행하는 온도에서 중합하고, 그때, 목적으로 하는 분자량이 되도록 최적의 온도와 시간을 결정하는 것이 바람직하다.

- [1308] 또한, 본 발명의 포토크로믹 조성물을 광중합시킬 때는, 중합 조건 중, 특히 UV 강도는 얻어지는 포토크로믹 경화체의 성상에 영향을 준다. 이 조도 조건은, 광중합 개시제의 종류와 양이나 중합성 단량체의 종류에 따라 영향을 받으므로 일률적으로 한정할 수 없지만, 일반적으로 365nm의 파장으로 50 내지 500mW/cm<sup>2</sup>의 UV 광을 0.5 내지 5분의 시간으로 광 조사하도록 조건을 선택하는 것이 바람직하다.
- [1309] 상술한 중합 경화를 이용하는 혼입법에 의해 포토크로믹성을 발현시키는 경우에는, 에스트라머 가스킷 또는 스페이서로 유지되어 있는 유리 몰드 사이에 상기의 포토크로믹 조성물을 주입하고, 중합성 단량체 (C)나 중합 경화 촉진제의 종류에 따라, 공기로 중에서의 가열이나 자외선 등의 활성 에너지선 조사에 의한 주형 중합에 의해, 렌즈 등의 광학 재료의 형태로 성형된 포토크로믹 경화체를 얻을 수 있다.
- [1310] 이러한 방법에 의하면, 직접, 포토크로믹성이 부여된 안경 렌즈 등이 얻어진다.
- [1311] 적층법에 의해 포토크로믹성을 발현시키는 경우에는, 포토크로믹 조성물을 적절히 유기 용제에 용해시켜서 도포액을 제조하고, 스핀 코팅나 디핑 등에 의해, 렌즈 기재 등의 광학 기재의 표면에 도포액을 도포하고, 건조해서 유기 용제를 제거하고, 계속해서, 질소 등의 불활성 가스 중에서의 UV 조사나 가열 등에 의해 중합 경화를 행함으로써, 광학 기재의 표면에 포토크로믹 경화체를 포함하는 포토크로믹층이 형성된다(코팅법).
- [1312] 또한, 렌즈 기재 등의 광학 기판을 소정의 공극이 형성되도록 유리 몰드에 대면해서 배치하고, 이 공극에 포토크로믹 조성물을 주입하고, 이 상태에서, UV 조사나 가열 등에 의해 중합 경화를 행하는 이너 몰드에 의한 주형 중합에 의해서도, 광학 기재의 표면에 포토크로믹 경화체를 포함하는 포토크로믹층을 형성할 수 있다(주형 중합법).
- [1313] 상기와 같은 적층법(코팅법 및 주형 중합법)에 의해 포토크로믹층을 광학 기재의 표면에 형성하는 경우에는, 미리 광학 기재의 표면에, 알칼리 용액, 산 용액 등에 의한 화학적 처리, 코로나 방전, 플라즈마 방전, 연마 등에 의한 물리적 처리를 행해 줌으로써, 포토크로믹층과 광학 기재와의 밀착성을 높일 수도 있다. 물론, 광학 기재의 표면에 투명한 접착 수지층을 설치해 두는 것도 가능하다.
- [1314] 또한, 바인더법에 의해 포토크로믹성을 발현하는 경우에는, 포토크로믹 조성물을 사용하는 시트 성형에 의해 포토크로믹 시트를 제작하고, 이것을 2매의 투명한 시트(광학 시트) 사이에 끼워, 상술한 중합 경화를 행함으로써, 포토크로믹층을 접착층으로 하는 포토크로믹 적층체가 얻어진다.
- [1315] 이 경우, 포토크로믹 시트의 제작에는, 포토크로믹 조성물을 유기 용제에 용해시킨 도포액을 사용하는 코팅이라는 수단도 채용할 수 있다.
- [1316] 이와 같이 하여 제작된 포토크로믹 적층체는, 예를 들어 이것을 금형 내에 장착하고, 이후, 렌즈 등의 광학 기재용 열가소성 수지(예를 들어 폴리카르보네이트를 사출 성형함으로써, 포토크로믹성이 부여된 소정 형상의 렌즈 등의 광학 기재가 얻어진다. 또한, 이 포토크로믹 적층체는, 접착제 등에 의해, 광학 기재의 표면에 접착할 수도 있고, 이에 의해, 포토크로믹 렌즈를 얻을 수도 있다.
- [1317] 또한, 상기와 같이 해서 포토크로믹 적층체를 제작하는 경우, 특히 광학 기재와 밀착성이 높다는 점에서, 중합성 단량체 (C)로서, 우레탄 또는 우레아계 중합성 단량체 (C3), 특히 우레탄계 단량체를 사용하여, 폴리우레탄이 형성되도록 조정되어 있는 것이 바람직하다.
- [1318] 상술한 본 발명의 포토크로믹 조성물은, 발색 농도나 퇴색 속도 등이 우수한 포토크로믹성을 발현시킬 수 있고, 또한, 기계적 강도 등의 특성을 저감시키지 않고도, 포토크로믹성이 부여된 광학 기재, 예를 들어 포토크로믹 렌즈의 제작에 유효하게 이용된다.
- [1319] 또한, 본 발명의 포토크로믹 조성물에 의해 형성되는 포토크로믹층이나 포토크로믹 경화체는, 그 용도에 따라, 분산 염료 등의 염료를 사용하는 염색, 실란 커플링제나 규소, 지르코늄, 안티몬, 알루미늄, 주석, 텅스텐 등의 졸을 주성분으로 하는 하드 코팅제를 사용하는 하드 코팅막의 제작, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> 등의 금속 산화물의 증착에 의한 박막 형성, 유기 고분자를 도포한 박막에 의한 반사 방지 처리, 대전 방지 처리 등의 후속 가공을 실시하는 것도 가능하다.
- [1320] **실시예**

- [1321] 이어서, 실시예 및 비교예를 사용해서 본 발명을 상세하게 설명하는데, 본 발명은 본 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [1322] <중합성 관능기 도입 측쇄를 갖는 폴리로텍산 (A)의 합성>
- [1323] (1-1) PEG-COOH의 제조;
- [1324] 축 분자 형성용의 중합체로서, 분자량 35000의 직쇄상 폴리에틸렌글리콜(PEG)을 준비하였다.
- [1325] 하기 처방;
- [1326] PEG 10g
- [1327] TEMPO(2,2,6,6-테트라메틸-1-피페리디닐옥시라디칼) 100mg
- [1328] 브롬화나트륨 1g
- [1329] 에 의해, 각 성분을 물 100mL에 용해시켰다.
- [1330] 이 용액에, 시판하고 있는 하이포아염소산나트륨 수용액(유효 염소 농도 5%) 5mL를 첨가하고, 실온에서 10분간 교반하였다. 그 후, 에탄올을 최대 5mL까지의 범위에서 첨가하여 반응을 종료시켰다.
- [1331] 그리고, 50mL의 염화메틸렌을 사용한 추출을 행한 후, 염화메틸렌을 증류 제거하고, 250mL의 에탄올에 용해시키고 나서, -4℃의 온도에서 12시간에 걸쳐 재침전시켜, PEG-COOH를 회수하여 건조하였다.
- [1332] (1-2) 폴리로텍산의 제조;
- [1333] 상기에서 제조된 PEG-COOH 3g 및 α-시클로덱스트린(α-CD) 12g을, 각각 70℃의 온수 50mL에 용해시키고, 얻어진 각 용액을 혼합하여 잘 흔들어 섞었다.
- [1334] 계속해서, 이 혼합 용액을, 4℃의 온도에서 12시간 재침전시켜, 석출된 포접 착체를 동결 건조해서 회수하였다.
- [1335] 그 후, 실온에서 디메틸포름아미드(DMF) 50mL에, 아다만탄아민 0.13g을 용해한 후, 상기의 포접 착체를 첨가해서 빠르게 잘 흔들어 섞었다.
- [1336] 계속해서 BOP 시약(벤조트리아졸-1-일-옥시-트리스(디메틸아미노)포스포늄헥사플루오로포스페이트) 0.38g을 DMF에 용해한 용액을 더 첨가하여, 잘 흔들어 섞었다.
- [1337] 디이소프로필에틸아민 0.14mL를 DMF에 용해시킨 용액을 추가로 첨가하여 잘 흔들어 섞어서 슬러리상의 시약을 얻었다.
- [1338] 상기에서 얻어진 슬러리상의 시약을 4℃에서 12시간 정치하였다.
- [1339] 그 후, DMF/메탄올 혼합 용매(체적비 1/1) 50mL를 첨가, 혼합, 원심 분리를 행하여 상청을 버렸다.
- [1340] 추가로, 상기 DMF/메탄올 혼합 용액에 의한 세정을 행한 후, 메탄올을 사용해서 세정, 원심 분리를 행하여, 침전물을 얻었다.
- [1341] 얻어진 침전물을 진공 건조에 의해 건조시킨 후, 50mL의 DMSO에 용해시켜, 얻어진 투명한 용액을 700mL의 수중에 적하해서 폴리로텍산을 석출시켰다.
- [1342] 석출된 폴리로텍산을 원심 분리로 회수하고, 진공 건조시켰다.
- [1343] 추가로 DMSO에 용해, 수중에서 석출, 회수, 건조를 행하여, 정제 폴리로텍산을 얻었다. 이때의 α-CD의 포접량은 0.25였다.
- [1344] 여기서, 포접량은, DMSO-d<sub>6</sub>에 폴리로텍산을 용해하고, <sup>1</sup>H-NMR 측정 장치(니혼덴시 제조 JNM-LA500)에 의해 측정하여, 이하의 방법에 의해 산출하였다.
- [1345] 여기서, X, Y 및 X/(Y-X)는, 이하의 의미를 나타낸다.
- [1346] X: 4 내지 6ppm의 시클로덱스트린의 수산기 유래 프로톤의 적분값
- [1347] Y: 3 내지 4ppm의 시클로덱스트린 및 PEG의 메틸렌쇄 유래 프로톤의 적분값

- [1348] X/(Y-X): PEG에 대한 시클로텍스트린의 프로톤비
- [1349] 우선, 이론적으로 최대 포접량 1일 때의 X/(Y-X)를 미리 산출하고, 이 값과 실제 화합물의 분석값으로부터 산출된 X/(Y-X)를 비교함으로써 포접량을 산출하였다.
- [1350] (1-3) 폴리로텍산에의 측쇄의 도입;
- [1351] 상기에서 정제된 폴리로텍산 500mg을 1mol/L의 NaOH 수용액 50mL에 용해하고, 프로필렌옥시드 3.83g(66mmol)을 첨가하여, 아르곤 분위기 하에서, 실온에서 12시간 교반하였다.
- [1352] 계속해서, 1mol/L의 HCl 수용액을 사용하여, 상기의 폴리로텍산 용액을 pH가 7 내지 8이 되도록 중화하고, 투석 튜브로 투석한 후, 동결 건조하여, 히드록시프로필화 폴리로텍산을 얻었다.
- [1353] 얻어진 히드록시프로필화 폴리로텍산은, <sup>1</sup>H-NMR 및 GPC로 동정하여, 원하는 구조를 갖는 히드록시프로필화 폴리로텍산인 것을 확인하였다.
- [1354] 또한, 히드록시프로필기에 의한 환상 분자의 OH기에의 수식도는 0.5이며, GPC 측정에 의해 평균 중량 분자량 Mw:180,000이었다.
- [1355] 얻어진 히드록시프로필화 폴리로텍산 5g을 ε-카프로락톤 22.5g에 80℃에서 용해시킨 혼합액을 제조하였다. 이 혼합액을, 건조 질소를 블로우시키면서 110℃에서 1시간 교반한 후, 2-에틸헥산산수석(II)의 50wt% 크실렌 용액 0.16g을 가하고, 130℃에서 6시간 교반하였다. 그 후, 크실렌을 첨가하여, 불휘발 농도가 약 35질량%인 측쇄를 도입한 폴리카프로락톤 수식 폴리로텍산 크실렌 용액을 얻었다.
- [1356] (1-4) OH기 도입 측쇄 수식 폴리로텍산 (A-1)의 제조;
- [1357] 상기에서 제조된 폴리카프로락톤 수식 폴리로텍산 크실렌 용액을 헥산 중에 적하하고, 회수하여 건조함으로써, 중합성의 관능기로서 OH기를 갖는 측쇄 수식 폴리로텍산 (A-1)을 얻었다.
- [1358] 이 폴리로텍산 (A-1)의 물성은 이하와 같았다.
- [1359] 측쇄의 수식도: 0.5
- [1360] 측쇄의 분자량: 평균으로 약 500
- [1361] 폴리로텍산 중량 평균 분자량 Mw(GPC): 700000
- [1362] (1-5) OH기 도입 측쇄 수식 폴리로텍산 (A-2)의 제조;
- [1363] 분자량이 2만인 PEG를 사용한 것 이외에, 상기 (A-1)과 완전히 마찬가지로 하여, 중합성의 관능기로서 OH기를 갖는 측쇄 수식 폴리로텍산 (A-1)을 얻었다.
- [1364] 이 폴리로텍산 (A-1)의 물성은 이하와 같았다.
- [1365] α-CD의 포접량: 0.25
- [1366] 측쇄의 수식도: 0.5
- [1367] 측쇄의 분자량: 평균으로 약 500
- [1368] 폴리로텍산 중량 평균 분자량 Mw(GPC): 400000
- [1369] (1-6) OH기 도입 측쇄 수식 폴리로텍산 (A-3)의 제조;
- [1370] 분자량이 7만인 PEG를 사용한 것 이외에, 상기 (A-1)과 완전히 마찬가지로 하여, 중합성의 관능기로서 OH기를 갖는 측쇄 수식 폴리로텍산 (A-3)을 얻었다.
- [1371] 이 폴리로텍산 (A-3)의 물성은 이하와 같았다.
- [1372] α-CD의 포접량: 0.25
- [1373] 측쇄의 수식도: 0.5
- [1374] 측쇄의 분자량: 평균으로 약 500
- [1375] 폴리로텍산 중량 평균 분자량 Mw(GPC): 1400000

- [1376] (1-7) OH기 도입 측쇄 수식 폴리로텍산 (A-4)의 제조;
- [1377] 측쇄의 형성에 사용하는  $\epsilon$ -카프로락톤의 양을 12.5g으로 한 것 이외에, (A-1)과 완전히 마찬가지로 하여, OH기 도입 측쇄 수식 폴리로텍산 (A-4)를 제조하였다.
- [1378] 이 폴리로텍산 (A-4)의 물성은 이하와 같았다.
- [1379]  $\alpha$ -CD의 포접량: 0.25
- [1380] 측쇄의 수식도: 0.5
- [1381] 측쇄의 분자량: 평균으로 약 500
- [1382] 폴리로텍산 중량 평균 분자량 Mw(GPC): 480000
- [1383] (2-1) 아크릴기 도입 측쇄 수식 폴리로텍산 (A-5)의 제조
- [1384] 상기 (1-3)에서 제조된 폴리카프로락톤 수식 폴리로텍산의 크실렌 용액을 사용하였다.
- [1385] 상기의 폴리카프로락톤 수식 폴리로텍산의 크실렌 용액 30g에, 디부틸히드록시톨루엔(중합 금지제) 0.01g을 첨가한 후, 2-아크릴로일옥시에틸이소시아네이트 3.8g을 적하하였다.
- [1386] 40℃에서 16시간 교반하여, 폴리카프로락톤 말단에 아크릴기를 도입한 폴리로텍산의 크실렌 용액을 얻었다.
- [1387] 이 폴리로텍산 크실렌 용액을 헥산 중에 적하하고, 회수하여 건조함으로써, 중합성 관능기로서 아크릴기가 측쇄에 도입된 폴리로텍산 (A-5)를 얻었다.
- [1388] 이 아크릴기 도입 측쇄 수식 폴리로텍산 (A-5)의 물성은 이하와 같았다.
- [1389]  $\alpha$ -CD의 포접량: 0.25
- [1390] 측쇄의 수식도: 0.5
- [1391] 측쇄의 분자량: 평균으로 약 600
- [1392] 폴리로텍산 중량 평균 분자량 Mw(GPC): 540000
- [1393] (2-2) 아크릴기 도입 측쇄 수식 폴리로텍산 (A-6)의 제조;
- [1394] 분자량이 2만인 PEG를 사용한 것 이외에, 상기 (A-5)와 완전히 마찬가지로 하여, 아크릴기 도입 측쇄 수식 폴리로텍산 (A-6)을 제조하였다.
- [1395] 이 아크릴기 도입 측쇄 수식 폴리로텍산 (A-6)의 물성은 이하와 같았다.
- [1396]  $\alpha$ -CD의 포접량: 0.25
- [1397] 측쇄의 수식도: 0.5
- [1398] 측쇄의 분자량: 평균으로 약 600
- [1399] 폴리로텍산 중량 평균 분자량 Mw(GPC): 540000
- [1400] (2-3) 메타크릴기 도입 측쇄 수식 폴리로텍산 (A-7)의 제조;
- [1401] (A-5)의 제조에서 사용한 2-아크릴로일옥시에틸이소시아네이트 3.8g 대신에, 2-메타크릴로일옥시에틸이소시아네이트를 4.2g의 양으로 사용한 것 이외에, (A-5)의 제조와 마찬가지로, 메타크릴기 도입 측쇄 수식 폴리로텍산 (A-7)을 제조하였다.
- [1402] 이 메타크릴기 도입 측쇄 수식 폴리로텍산 (A-7)의 물성은 이하와 같았다.
- [1403]  $\alpha$ -CD의 포접량: 0.25
- [1404] 측쇄의 수식도: 0.5
- [1405] 측쇄의 분자량: 평균으로 약 600
- [1406] 폴리로텍산 중량 평균 분자량 Mw(GPC): 960000

- [1407] (2-4) 메타크릴기 도입 측쇄 수식 폴리로텍산 (A-8)의 제조;
- [1408] 분자량이 2만인 PEG를 사용한 것 이외는, (A-7)의 제조와 마찬가지로 하여, 메타크릴기 도입 측쇄 수식 폴리로텍산 폴리로텍산 (A-8)을 제조하였다.
- [1409] 이 메타크릴기 도입 측쇄 수식 폴리로텍산 (A-8)의 물성은 이하와 같았다.
- [1410]  $\alpha$ -CD의 포접량: 0.25
- [1411] 측쇄의 수식도: 0.5
- [1412] 측쇄의 분자량: 평균으로 약 600
- [1413] 폴리로텍산 중량 평균 분자량 Mw(GPC): 550000
- [1414] (1-8) OH기 도입 측쇄 수식 폴리로텍산 (A-9)의 제조;
- [1415] (1-3)에서 합성한 히드록시프로필화 폴리로텍산 1.00g을 3구 플라스크에 넣고, 질소를 천천히 흘리면서  $\epsilon$ -카프로락톤 102g,  $\alpha$ -아세틸- $\gamma$ -부티로락톤 11g의 혼합물을 해당 플라스크에 첨가하였다.
- [1416] 얻어진 혼합물을 메커니컬 교반기에 의해 80℃, 30분간 교반해서 균일화한 후, 반응 온도를 100℃까지 올리고, 미리 톨루엔으로 희석한 2-에틸헥산산주석(50wt% 용액) 0.16g을 첨가하여, 4시간 반응시켰다.
- [1417] 반응 종료 후, 시료를 50ml의 톨루엔에 용해시켜, 교반해서 450ml의 헥산 중에 적하하여 고체를 석출시키고, 회수, 건조하여 OH기 도입 측쇄 수식 폴리로텍산 (A-9)를 얻었다.
- [1418] 이 폴리로텍산 (A-9)의 물성은 이하와 같았다.
- [1419] 측쇄의 수식도: 0.5
- [1420] 측쇄의 분자량: 평균으로 약 5200
- [1421] 폴리로텍산 중량 평균 분자량 Mw(GPC): 4000000
- [1422] (1-9) OH기 도입 측쇄 수식 폴리로텍산 (A-10)의 제조;
- [1423] 분자량이 2만인 PEG를 사용하고, (1-3)에서의  $\epsilon$ -카프로락톤의 양을 33.5g으로 한 것 이외에, (A-1)의 제조 방법과 마찬가지로 하여, OH기 도입 측쇄 수식 폴리로텍산 (A-10)을 제조하였다.
- [1424] 이 폴리로텍산 (A-10)의 물성은 이하와 같았다.
- [1425]  $\alpha$ -CD의 포접량: 0.25
- [1426] 측쇄의 수식도: 0.5
- [1427] 측쇄의 분자량: 평균으로 약 700
- [1428] 폴리로텍산 중량 평균 분자량 Mw(GPC): 600000
- [1429] (1-10) OH기 도입 측쇄 수식 폴리로텍산 (A-11)의 제조;
- [1430] 분자량이 2만인 PEG를 사용하고, (1-3)에서의  $\epsilon$ -카프로락톤의 양을 125g으로 한 것 이외에, (A-1)의 제조 방법과 마찬가지로 하여, OH기 도입 측쇄 수식 폴리로텍산 (A-11)을 제조하였다.
- [1431] 이 폴리로텍산 (A-11)의 물성은 이하와 같았다.
- [1432]  $\alpha$ -CD의 포접량: 0.25
- [1433] 측쇄의 수식도: 0.5
- [1434] 측쇄의 분자량: 평균으로 약 2500
- [1435] 폴리로텍산 중량 평균 분자량 Mw(GPC): 1900000
- [1436] (1-11) OH기 도입 측쇄 수식 폴리로텍산 (A-12)의 제조;
- [1437] 분자량이 9만인 PEG를 사용하고, (1-3)에서의  $\epsilon$ -카프로락톤의 양을 12.5g으로 한 것 이외에, (A-1)의 제조 방법과 마찬가지로, OH기 도입 측쇄 수식 폴리로텍산 (A-12)를 제조하였다.

- [1438] 이 폴리로텍산 (A-12)의 물성은 이하와 같았다.
- [1439]  $\alpha$ -CD의 포접량: 0.25
- [1440] 측쇄의 수식도: 0.5
- [1441] 측쇄의 분자량: 평균으로 약 300
- [1442] 폴리로텍산 중량 평균 분자량 Mw(GPC): 1100000
- [1443] (1-12) OH기 도입 측쇄 수식 폴리로텍산 (A-13)의 제조;
- [1444]  $\epsilon$ -카프로락톤 대신에 25.3g의  $\alpha$ -아세틸- $\gamma$ -부티로락톤을 사용한 것 이외는, (A-1)의 제조 방법과 마찬가지로 하여, 반응성기에 OH기를 갖는 폴리로텍산 (A-13)을 제조하였다.
- [1445] 이 폴리로텍산 (A-13)의 물성은 이하와 같았다.
- [1446]  $\alpha$ -CD의 포접량: 0.25
- [1447] 측쇄의 수식도: 0.5
- [1448] 측쇄의 분자량: 평균으로 약 500
- [1449] 폴리로텍산 중량 평균 분자량 Mw(GPC): 750000
- [1450] (1-13) OH기 도입 측쇄 수식 폴리로텍산 (A-14)의 제조;
- [1451] (1-3)에서 합성한 히드록시프로필화 폴리로텍산 1.00g을 3구 플라스크에 넣고, 질소를 천천히 흘리면서 1,3-디옥산-2-온 4.1g, 벤조니트릴 20ml, 요오드화메틸 0.5ml를 도입하고, 그 후, 메커니컬 교반기에 의해 120°C, 18시간 교반하였다.
- [1452] 반응 종료 후, 시료를 50ml의 톨루엔에 용해시키고, 교반하는 450ml의 헥산 중에 적하해서 고체를 석출시켜, 회수, 건조하여 OH기 도입 측쇄 수식 폴리로텍산 (A-14)를 얻었다.
- [1453] 이 폴리로텍산 (A-14)의 물성은 이하와 같았다.
- [1454] 측쇄의 수식도: 0.5
- [1455] 측쇄의 분자량: 평균으로 약 500
- [1456] 폴리로텍산 중량 평균 분자량 Mw(GPC): 600000
- [1457] (2-5) 2-브로모이소부티릴화 폴리로텍산의 제조;
- [1458] (1-3)에서 합성한 히드록시프로필화 폴리로텍산 5.0g을 3구 플라스크에 넣고, 예비 건조한 후 질소 치환하였다. 이것에 디메틸아미노피리딘 0.6g을 첨가하고, 동일하게 질소 치환한 디메틸아세트아미드(DMAc) 50ml를 첨가해서 용해시켰다.
- [1459] 빙욕 하, 트리에틸아민 7.6ml(폴리로텍산의 전체 OH기에 대하여 1.1당량), 2-브로모이소부티릴브로마이드 6.2ml(동 1.0당량)를 적하하고, 0°C 내지 실온에서 5시간 반응시켰다. 반응 용액을 헥산에 적하하고, 재침물을 회수, 감압 건조하여, 2-브로모이소부티릴화 폴리로텍산을 얻었다.
- [1460] 이 2-브로모이소부티릴화 폴리로텍산의 물성은 이하와 같았다.
- [1461] 측쇄의 수식도: 0.5
- [1462] 폴리로텍산 중량 평균 분자량 Mw(GPC): 210000
- [1463] (2-6) 메타크릴기 도입 측쇄 수식 폴리로텍산 (A-15)의 제조;
- [1464] 상기에서 제조된 2-브로모이소부티릴화 폴리로텍산 2.0g을 3구 플라스크에 넣고, 질소 치환한 후, 메틸메타크릴레이트 16.6g(2-브로모이소부티릴기의 몰수에 대하여 40당량)을 첨가하여 용해하였다. 이것에 질소 치환한 DMAc 5ml를 가하여 교반하였다.
- [1465] 계속해서, 촉매로서 브롬화구리 0.06g, 2,2'-디피리딜 0.13g을 첨가하고, 실온에서 5시간 교반하였다. 5시간 후, 반응계를 개방하고, 반응 용액이 다갈색에서 녹색으로 변화한 것을 확인한 후, 실리카를 여과 보조제로 해

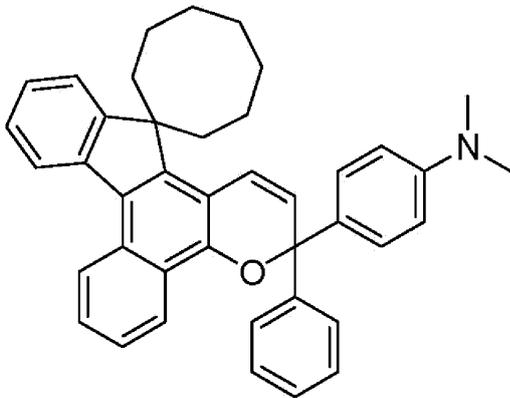
서 흡인 여과하였다. 이 여과액을 메탄올 중에 적하하고, 재침전물을 회수, 감압 건조하여 메타크릴기 도입 측쇄 수식 폴리로텍산 (A-15)를 얻었다.

- [1466] 이 폴리로텍산 (A-15)의 물성은 이하와 같았다.
- [1467] 측쇄의 수식도: 0.5
- [1468] 측쇄의 분자량: 평균으로 약 600
- [1469] 폴리로텍산 중량 평균 분자량 Mw(GPC): 720000
- [1470] (1-14) 폴리디메틸시클로hex산을 측 분자로 하는 유사 폴리로텍산의 제조;
- [1471] 200ml 가지 플라스크에  $\gamma$ -시클로덱스트린( $\gamma$ -CD) 6g을 취하고, 이온 교환수 20mL를 첨가해서 용해시켰다.
- [1472] 별도로, 200ml 플라스크에, 비스(3-아미노프로필) 말단화 폴리(디메틸실록산)(PDM, 평균 분자량: 26,000) 420mg을 측량하여 취하였다. 이 플라스크에, 상술한  $\gamma$ -CD 수용액을 초음파를 가하면서 한꺼번에 가하고, 초음파를 가하면서 30분간 더 교반하였다.
- [1473] 그 후, 실온(25℃)에서 3일간 정치하여 백색 현탁액을 얻었다. 얻어진 현탁액을 다시 잘 교반하고, 액체 질소로 그 현탁액을 균등하게 동결시킨 후, 2일간 동결 건조를 행하여, 폴리디메틸시클로hex산을 측 분자로 하는 유사 폴리로텍산을 얻었다.
- [1474] (1-15) 폴리디메틸시클로hex산을 측 분자로 하는 폴리로텍산의 제조
- [1475] 아르곤 분위기 하에서, 50ml 가지 플라스크에 4,4',4'-트리메톡시트리틸클로라이드(TMTC) 250mg을 넣고, 추가로 탈수 처리한 1,4-디옥산 2mL를 첨가하여, TMTC를 용해시켰다. 별도로, 유리 용기에, 아르곤 분위기 하에서, 상기 (1-14)에서 얻어진 유사 폴리로텍산 250mg을 넣고, 이 용기에, 상기 TMTC 용액을 한꺼번에 첨가하였다. 그 직후에, 트리에틸아민(TEA) 0.07mL를 적하하고, 실온(25℃)에서 24시간 교반하지 않고 정치하였다. 또한, 폴리디메틸시클로hex산을 측 분자로 하는 유사 폴리로텍산은, 1,4-디옥산에는 용해하지 않고, 반응은 불균일계에서 행하여졌다. 반응 후, 불균일계 반응액을 다시 잘 교반해서 현탁액으로 하였다.
- [1476] 이 현탁액을, 고속 회전시킨 물 50mL에 적하하여, 백색 침전물을 얻었다. 이 침전물을 포함하는 액상물을 초음파에 의해 현탁액으로 한 후, 여과하여, 얻어진 고체를 다량의 물로 세정하여 분체를 얻었다. 얻어진 분체를 건조시키고, 아세톤 30mL를 첨가하고, 초음파에 의해 현탁시켜 현탁액을 얻었다. 이 현탁액을 여과하여, 고체를 회수하고, 다량의 아세톤으로 세정하였다. 다량의 물로의 세정-건조-아세톤 현탁액-여과-아세톤 세정이라는 조작을, 다시 반복하여, 폴리디메틸시클로hex산을 측 분자로 하는 폴리로텍산을 얻었다.
- [1477] 얻어진 폴리로텍산을 피리딘-d5에 용해하여, <sup>1</sup>H-NMR을 측정한 결과, 0.5ppm 부근에 폴리디메틸실록산 유래의 피크, 4 내지 5ppm에  $\gamma$ -CD 유래의 피크의 적분값의 비교로부터, 폴리로텍산을 구성하는  $\gamma$ -CD의 포섭량은 0.25인 것을 알았다.
- [1478] (1-16) OH기 도입 측쇄 수식 폴리로텍산 (A-16)의 제조;
- [1479] 상기 (1-15)에서 정제된 폴리로텍산 500mg을 1mol/L의 NaOH 수용액 50mL에 용해하고, 프로필렌옥시드 3.83g(66mmol)을 첨가하여, 아르곤 분위기 하에서, 실온에서 12시간 교반하였다.
- [1480] 1mol/L의 HCl 수용액으로, pH가 7 내지 8이 되도록 중화하고, 투석 튜브로 투석한 후, 동결 건조하여, 히드록시프로필화 폴리로텍산을 얻었다.
- [1481] 얻어진 히드록시프로필화 폴리로텍산은, <sup>1</sup>H-NMR 및 GPC로 동정하여, 원하는 구조를 갖는 히드록시프로필화 폴리로텍산인 것을 확인하였다. 또한, 히드록시프로필기에 의한 환상 분자의 OH기에의 수식도는 0.5이며, GPC 측정에 의해 평균 중량 분자량 Mw: 170,000이었다. 상기에서 얻은 히드록시프로필화 폴리로텍산 5g을  $\epsilon$ -카프로락톤 22.5g에, 80℃ 온도 하에서 용해시킨 혼합액을 얻었다. 이 혼합액을, 건조 질소를 블로우시키면서 110℃에서 1시간 교반한 후, 2-에틸hex산산주석(II)의 50wt% 크실렌 용액 0.16g을 가하고, 130℃에서 6시간 교반하였다. 그 후, 크실렌을 첨가하여, 크실렌 용액으로 하였다. 그 후, hex산 중에 적하하고, 회수하여 건조함으로써, OH기 도입 측쇄 수식 폴리로텍산 (A-16)을 얻었다.
- [1482] 이 폴리로텍산 (A-12)의 물성은 이하와 같았다.

- [1483]  $\gamma$ -CD의 포접량: 0.25
- [1484] 측쇄의 수식도: 0.5
- [1485] 측쇄의 분자량: 평균으로 약 600
- [1486] 폴리로텍산 중량 평균 분자량 Mw(GPC): 650000
- [1487] (1-17) 양 말단 니트로페닐에스테르화 폴리부타디엔의 제조;
- [1488] 100ml 가지 플라스크에 평균 분자량 10,000인 양 말단 카르복실산화 폴리부타디엔 5.0g을 취하고, 거기에 p-니트로페놀 1.91g과 시시클로헥실카르보디이미드(DCC) 2.83g을 탈수 디클로로메탄 25mL에 용해한 것을 첨가하여, 아르곤 분위기 하에서, 실온에서 40시간 교반하였다. 그 후, 여과에 의해 침전물을 제거하고, 여과액을 메탄올 300mL에 적하함으로써, 생성물을 침전시켰다.
- [1489] 얻어진 침전을, 한번 더 디클로로메탄 30mL에 용해하고, 메탄올 300mL로 재침전함으로써, 더욱 정제를 행하였다. 이와 같이 하여 얻어진 침전을 진공 건조함으로써, 무색 투명의 차진 액체로서 양 말단 니트로페닐에스테르화 폴리부타디엔 5.0g을 얻었다. 이 동정은, IR 스펙트럼 및 <sup>1</sup>H-NMR로부터 행하였다.
- [1490] IR 스펙트럼에서는, p-니트로페닐에스테르의 카르보닐 신축 진동에서 유래되는 1770cm<sup>-1</sup>의 시그널이 관측되고, <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼으로부터는 8.29ppm과 7.28ppm의 페닐기 유래의 시그널에 더하여, 카르보닐의  $\alpha$  메틸렌에서 유래되는 2.84ppm의 시그널이 관측되었다.
- [1491] 또한, IR 스펙트럼에서도 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼에서도, 미반응된 카르복실산에서 유래되는 시그널이 나타나지 않은 점에서, 중합체의 양 말단이 거의 정량적으로 니트로페닐에스테르화되어 있는 것을 알았다.
- [1492] (1-18) 폴리부타디엔을 축 분자로 하는 폴리로텍산의 제조;
- [1493] 500mL 가지 플라스크에  $\gamma$ -CD 40g을 취하고, 이온 교환수 230mL를 첨가해서 용해시켰다. 별도의 100mL 플라스크에 상기 (1-17)에서 얻어진 양 말단 니트로페닐에스테르화 폴리부타디엔을 1.93g 측정하고, THF 23mL에 용해시켰다. 이 용액을 상술한  $\gamma$ -CD 수용액에 초음파를 가하면서 첨가하고, 초음파를 가하면서 1시간 더 교반하고, 계속해서 교반자를 넣어서 4일간 실온에서 교반하여, 백색 현탁액을 얻었다. 얻어진 현탁액을 액체 질소 동결시킨 후, 2일간 동결 건조를 행하여, 폴리부타디엔을 축 분자로 하는 유사 폴리로텍산을 얻었다.
- [1494] 아르곤 분위기 하에서, 300ml 가지 플라스크에 에틸디이소프로필아민(EDIPA) 1mL를 넣고, 탈수 처리한 아세토니트릴 200mL를 더 첨가하여, EDIPA를 용해시켰다.
- [1495] 이 용액을 상술한 폴리부타디엔을 상기에서 제조된 유사 폴리로텍산이 들어있는 가지 플라스크에 한꺼번에 가하여, 실온(25℃)에서 4일간 교반하였다. 또한, 폴리부타디엔을 축 분자로 하는 유사 폴리로텍산은, 상기 아세토니트릴 용매에는 용해하지 않고, 반응은 불균일계에서 행하여졌다.
- [1496] 반응 후, 불균일계 반응액을 원심 분리함으로써 상청액을 제거하고, 거기에 DMSO 200mL를 첨가해서 거의 투명한 용액을 얻었다. 이 용액을, 고속 회전시킨 디클로로메탄 1500mL에 적하하여, 담황색 현탁액을 얻었다. 이 침전물을 포함하는 현탁액을 원심 분리에 의해 고체를 침전시켜 상청은 폐기하였다.
- [1497] 얻어진 침전을 다시 디클로로메탄 1,000ml를 첨가해서 교반함으로써 현탁액을 얻고, 다시 원심 분리에 의해 침전을 얻었다. 침전은 진공 펌프로 감압 건조시켰다. 건조시켜서 얻어진 고체를 150mL의 DMSO에 용해하고, 고속 회전시킨 정제수 1500mL에 적하하여, 담황색 현탁액을 얻었다.
- [1498] 이 침전물을 포함하는 현탁액을 원심 분리에 의해 고체를 침전시켜 상청은 폐기하였다. 얻어진 침전을 다시 정제수 1000ml를 첨가해서 교반함으로써 현탁액을 얻고, 다시 원심 분리에 의해 침전을 얻었다. 얻어진 침전(물을 포함하고 있음)을 액체 질소 동결시킨 후, 2일간 동결 건조를 행하여, 폴리부타디엔을 직쇄상 분자로 하는 폴리로텍산을 얻었다.
- [1499] <sup>1</sup>H-NMR을 측정된 결과, 5.0 내지 5.6ppm 부근의 알켄 프로톤 유래의 피크, 4 내지 5ppm에  $\gamma$ -CD 유래의 피크의 적분값의 비교로부터, 폴리부타디엔을 직쇄상 분자로 하는 폴리로텍산을 구성하는  $\gamma$ -CD의 포접량은 0.2인 것을 알았다.
- [1500] (1-19) OH기 도입 측쇄 수식 폴리로텍산 (A-17)의 제조;

- [1501] 상기 (1-18)에서 얻은 폴리로텍산 500mg을 1mol/L의 NaOH 수용액 50mL에 용해하고, 프로필렌옥시드 3.83g(66mmol)을 첨가하여, 아르곤 분위기 하에서, 실온에서 12시간 교반하였다.
- [1502] 1mol/L의 HCl 수용액을 사용하여, pH가 7 내지 8이 되도록 중화하고, 투석 튜브로 투석한 후, 동결 건조하여, 히드록시프로필화 폴리로텍산을 얻었다. 얻어진 히드록시프로필화 폴리로텍산은, 1H-NMR 및 GPC로 동정하여, 원하는 구조를 갖는 히드록시프로필화 폴리로텍산인 것을 확인하였다. 또한, 히드록시프로필기에 의한 환상 분자의 OH기에의 수식도는 0.5이며, GPC 측정에 의해 평균 중량 분자량 Mw: 50,000이었다.
- [1503] 상기에서 얻은 히드록시프로필화 폴리로텍산 5g을 ε-카프로락톤 22.5g에, 80℃ 온도 하에서 용해시킨 혼합액을 얻었다. 이 혼합액을, 건조 질소를 블로우시키면서 110℃에서 1시간 교반한 후, 2-에틸헥산산주석(II)의 50wt% 크실렌 용액 0.16g을 첨가하고, 130℃에서 6시간 교반하였다. 그 후, 크실렌을 첨가하여, 크실렌 용액으로 하였다. 그 후, 헥산 중에 적하하고, 회수하여 건조함으로써, 반응성기에 OH기를 갖는 폴리로텍산 (A-17)을 얻었다.
- [1504] 이 폴리로텍산 (A-17)의 물성은 이하와 같았다.
- [1505] γ-CD의 포접량: 0.2
- [1506] 측쇄의 수식도: 0.5
- [1507] 측쇄의 분자량: 평균으로 약 600
- [1508] 폴리로텍산 중량 평균 분자량 Mw(GPC): 150000
- [1509] (1-20) OH기 도입 측쇄 수식 폴리로텍산 (A-18)의 제조;
- [1510] ε-카프로락톤 대신에 17.0g의 γ-부티로락톤을 사용한 것 이외에, (A-1)의 제조 방법과 마찬가지로 하여, 반응성기에 OH기를 갖는 폴리로텍산 (A-18)을 제조하였다.
- [1511] 이 폴리로텍산 (A-18)의 물성은 이하와 같았다.
- [1512] α-CD의 포접량: 0.25
- [1513] 측쇄의 수식도: 0.5
- [1514] 측쇄의 분자량: 평균으로 약 500
- [1515] 폴리로텍산 중량 평균 분자량 Mw(GPC): 600000
- [1516] α-CD의 포접량은 0.25, 수식도는 0.5, 측쇄의 분자량은 평균으로 약 500이며, GPC의 결과, 얻어진 폴리로텍산 (A-18)의 평균 중량 분자량 Mw는 600,000이었다.
- [1517] (1-21) OH기 도입 측쇄 수식 폴리로텍산 (A-19)의 제조;
- [1518] (1-3)에서 합성한 히드록시프로필화 폴리로텍산 1.00g을 3구 플라스크에 넣고, 질소를 천천히 흘리면서,
- [1519] 5-메틸-1,3-디옥산-2-온 4.1g
- [1520] 벤조니트릴 20ml
- [1521] 요오드화메틸 0.5ml
- [1522] 를 도입하고, 그 후, 메커니컬 교반기에 의해 120℃, 18시간 교반하였다. 반응 종료 후, 시료를 50ml의 톨루엔에 용해시키고, 교반한 450ml의 헥산 중에 적하해서 석출시켜, 회수, 건조하여 OH기 도입 측쇄 수식 폴리로텍산 (A-19)를 얻었다.
- [1523] 이 폴리로텍산 (A-19)의 물성은 이하와 같았다.
- [1524] α-CD의 포접량: 0.25
- [1525] 측쇄의 수식도: 0.5
- [1526] 측쇄의 분자량: 평균으로 약 500
- [1527] 폴리로텍산 중량 평균 분자량 Mw(GPC): 600000

- [1528] (1-22) OH기 도입 측쇄 수식 폴리로텍산 (A-20)의 제조;
- [1529] (1-3)에서 합성한 히드록시프로필화 폴리로텍산 1.00g을 3구 플라스크에 넣고, 질소를 천천히 흘리면서, 5-메틸렌-1,3-디옥산-2-온 4.6g을 도입한 것 이외는, (A-14)와 마찬가지로 하여, OH기 도입 측쇄 수식 폴리로텍산 (A-20)을 얻었다. 또한, 5-메틸렌-1,3-디옥산-2-온은 [J.Polymer.Sci., Part A Polym. Chem., 31 581(1993)]에 기재되어 있는 방법으로 합성하였다.
- [1530] 이 폴리로텍산 (A-20)의 물성은 이하와 같았다.
- [1531]  $\alpha$ -CD의 포접량: 0.25
- [1532] 측쇄의 수식도: 0.5
- [1533] 측쇄의 분자량: 평균으로 약 500
- [1534] 폴리로텍산 중량 평균 분자량 Mw(GPC): 650000
- [1535] 이하의 실시예 및 비교예에서, 상기 각종 폴리로텍산과 혼합한 각 성분 및 포토크로믹 특성의 평가 방법 등은 이하와 같다.
- [1536] 포토크로믹 화합물 (B);



PC1

- [1537]
- [1538] 중합성 단량체 (C);
- [1539] 폴리올 (C3-1)
- [1540] PL1: 아사히 가세이 케미컬즈 가부시끼가이샤 제조 둘라놀(폴리카르보네이트디올, 수 평균 분자량 500)
- [1541] TMP: 트리메틸올프로판
- [1542] Polyol3610: 퍼스토프(Perstorp)사 제조 폴리에스테르폴리올(분자 중에 평균 3개 OH기를 갖는 폴리에스테르폴리올, 분자량 280)
- [1543] Capa4101: 퍼스토프사 제조 폴리카프로락톤폴리올(분자 중에 평균 4개 OH기를 갖는 폴리카프로락톤 폴리올, 분자량 1,000)
- [1544] 단관능 중합성 단량체 (C4-3)
- [1545] PELE: 폴리옥시에틸렌라우릴에테르( $n \approx 23$ )
- [1546] PGOE1: 폴리에틸렌글리콜모노올레일에테르( $n \approx 20$ )
- [1547] PGOE2: 폴리에틸렌글리콜모노올레일에테르( $n \approx 7$ )
- [1548] 폴리티올 (C3-2)
- [1549] TMMP: 트리메틸올프로판트리스(3-머캅토프로피오네이트)
- [1550] PEMP: 펜타에리트리톨테트라키스(3-머캅토프로피오네이트)

- [1551] DPMP: 디펜타에리트리톨헥사키스(3-머캅토프로피오네이트)
- [1552] EGMP-4: 테트라에틸렌글리콜비스(3-머캅토프로피오네이트)
- [1553] SH-1: 1,2-비스[(2-머캅토포에틸)티오]-3-머캅토프로판
- [1554] SH-2: 2,2-비스(머캅토포에틸)-1,4-부탄디티올
- [1555] SH-3: 1,4-비스(머캅토프로필티오메틸)벤젠
- [1556] 폴리이소시아네이트 (C3-4)
- [1557] XDI: m-크실렌다이소시아네이트
- [1558] IPDI: 이소포론다이소시아네이트
- [1559] NBDI: 노르보르난다이소시아네이트
- [1560] NCO-1: 1,2-비스(2-이소시아네이토에틸티오)에탄
- [1561] (메트)아크릴계 중합성 단량체 (C1-1)
- [1562] TMPT: 트리메틸올프로판트리메타크릴레이트
- [1563] D-TMPT: 디트리메틸올프로판테트라메타크릴레이트
- [1564] 3PG: 트리프로필렌글리콜디메타크릴레이트
- [1565] BPE100: 2,2-비스[4-(메타크릴로일옥시에톡시)페닐]프로판(에틸렌글리콜쇄의 평균 쇠 길이가 2.6, 평균 분자량이 478)
- [1566] A400: 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트(에틸렌글리콜쇄의 평균 쇠 길이가 9, 평균 분자량이 508)
- [1567] BPE500: 2,2-비스[4-(메타크릴로일옥시폴리에톡시)페닐]프로판(에틸렌글리콜쇄의 평균 쇠 길이가 10, 평균 분자량이 804)
- [1568] A-BPE: 2,2-비스(4-아크릴로일옥시폴리에톡시페닐)프로판(에틸렌옥시기의 평균 반복수가 10, 평균 분자량이 776)
- [1569] M90G: 메톡시폴리에틸렌글리콜디메타크릴레이트(신나까무라 가가꾸 고교(주) 제조 「M90G」)
- [1570] 4G: 테트라에틸렌글리콜디메타크릴레이트
- [1571] 9G: 폴리에틸렌글리콜디메타크릴레이트(에틸렌글리콜쇄의 평균 쇠 길이가 9, 평균 분자량이 536)
- [1572] 14G: 폴리에틸렌글리콜디메타크릴레이트(에틸렌글리콜쇄의 평균 쇠 길이가 14, 평균 분자량이 736)
- [1573] EB4858: 다이셀 유씨비사 제조 2관능 우레탄메타크릴레이트(아크릴 당량이 227)
- [1574] PMS1: 실세스퀴옥산 단량체
- [1575] M-1: 폴리카르보네이트디올디아크릴레이트
- [1576] (PMS1의 합성)
- [1577] 3-트리메톡시실릴프로필메타크릴레이트 248g(1.0mol)에 에탄올 248ml 및 물 54g(3.0mol)을 첨가하고, 촉매로서 수산화나트륨 0.20g(0.005mol)을 첨가하여, 30℃에서 3시간 반응시켰다.
- [1578] 원료의 소실을 확인한 후, 회염산으로 중화하고, 톨루엔 174ml, 헵탄 174ml 및 물 174g을 첨가하여, 수층을 제거하였다.
- [1579] 그 후, 수층이 중성으로 될 때까지 유기층을 수세하고, 용매를 농축함으로써 실세스퀴옥산 단량체(PMS1)를 얻었다.
- [1580] 또한, <sup>1</sup>H-NMR로부터, 원료는 완전히 소비되었음을 확인하였다. 또한, <sup>29</sup>Si-NMR로부터, 케이지상 구조, 래더상 구조 및 랜덤 구조의 혼합물인 것을 확인하였다.
- [1581] 실세스퀴옥산 단량체(PMS1)의 분자량을, 겔 침투 크로마토그래피법(GPC법)에 의해 측정된 결과, 중량 평균 분자

량이 4800이었다.

- [1582] (M-1 단량체의 제조 방법)
- [1583] 헥사메틸렌글리콜(50mol%)과 펜타메틸렌글리콜(50mol%)의 포스겐화로 얻어지는 폴리카르보네이트디올(수 평균 분자량 500) 300g(0.6mol)에,
- [1584] 아크릴산 108g(2.5mol)
- [1585] 벤젠 300g
- [1586] p-톨루엔술폰산 11g(0.06mol)
- [1587] p-메톡시페놀 0.3g(폴리카르보네이트디올당 700ppm)
- [1588] 을 첨가해서 환류 하에 반응시켰다.
- [1589] 반응에 의해 생성하는 물은, 용매와 공비시켜, 물만을 분리기로 계외로 제거하고, 용매는 반응 용기로 되돌렸다.
- [1590] 반응의 전환율은 반응계 내로부터 제거한 수분량으로 확인하여, 수분량을 21.6g 반응계 내로부터 제거한 것을 확인하고, 반응을 정지시켰다.
- [1591] 그 후, 벤젠 600g에 용해하고, 5% 탄산수소나트륨으로 중화한 후, 20% 식염수 300g으로 5회 세정하여, 투명 액체 210g을 얻었다.
- [1592] 폴리아민 (C3-3)
- [1593] IPDA: 이소포론디아민
- [1594] 비닐계 중합성 단량체 (C1-2)
- [1595] αMS: α-메틸스티렌
- [1596] MSD: α-메틸스티렌 이량체
- [1597] 알릴계 중합성 단량체 (C1-3)
- [1598] MPEAE: 메톡시폴리에틸렌글리콜알릴에테르(평균 분자량 550)
- [1599] 복합형 중합성 단량체 (C4-4)
- [1600] GMA: 글리시딜메타크릴레이트
- [1601] MOI: 2-이소시아네이트에틸메타크릴레이트
- [1602] (D) 중합 경화 촉진제
- [1603] 중합 개시제 (D1)
- [1604] <열중합 개시제>
- [1605] 퍼부틸 ND: t-부틸퍼옥시네오데카네이트(상품명: 퍼부틸 ND, 닛본 유시(주) 제조)
- [1606] 퍼옥타 0: 1,1,3,3-테트라메틸부틸퍼옥시-2-에틸헥사네이트(상품명: 퍼옥타 0, 닛본 유시(주) 제조)
- [1607] <광중합 개시제>
- [1608] PI: 페닐비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-포스핀옥시드(상품명: 이르가큐어(Irgacure) 819, 바스프(BASF)사 제조)
- [1609] 우레탄 또는 우레아용 반응 촉매 (D3-1)
- [1610] DBTD: 디부틸주석디라우레이트
- [1611] 기타 배합 성분
- [1612] <이형제>
- [1613] DBP: 디-n-부틸주석

- [1614] <용매>
- [1615] THF: 테트라히드로푸란
- [1616] CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: 디클로로메탄
- [1617] EA: 아세트산에틸
- [1618] DMF: 디메틸술폰
- [1619] IPA: 이소프로필알코올
- [1620] <안정제>
- [1621] HALS: 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)세바케이트(분자량 508)
- [1622] HP: 에틸렌비스(옥시에틸렌)비스[3-(5-tert-부틸-4-히드록시-m-톨릴)프로피오네이트](시바·스페셜티·케미컬즈 사 제조, 이르가녹스 245)
- [1623] <레벨링제>
- [1624] L1: 도레이·다우코닝 가부시끼가이샤 제조 상품명; L7001
- [1625] <실시예 1>
- [1626] 폴리로텍산 (A-5) 10질량부, 테트라히드로푸란(THF) 15질량부를, 50℃에서 1시간 교반 용해시켰다.
- [1627] 계속해서, PC1(포토크로믹 화합물) 0.3질량부, PI(중합 개시제) 0.03질량부, L1(레벨링제) 0.01질량부를 첨가하고, 40℃에서 30분간 교반 혼합하여, 포토크로믹 조성물을 얻었다. 각 배합량을 표 1에 나타냈다.
- [1628] 스핀 코터(1H-DX2, 미카사(MIKASA) 제조)를 사용하여, 직경 80mm, 두께 2mm의 유리판의 표면에, 상기에서 얻어진 포토크로믹 조성물 약 2g을, 회전수 및 시간을 조정하여, 최종적으로 얻어지는 포토크로믹 코팅막의 막 두께가 40μm가 되도록 스핀 코팅하였다.
- [1629] 이렇게 포토크로믹 조성물이 표면에 도포되어 있는 유리판을, 질소 가스 분위기 중에서 출력 200mW/cm<sup>2</sup>의 메탈 할라이드 램프를 사용하여, 90초간 광을 조사하여, 도막을 경화시켰다. 그 후 100℃에서 1시간 더 가열하여, 포토크로믹 코팅층을 갖는 포토크로믹 적층체를 제작하였다.
- [1630] 얻어진 포토크로믹 적층체는, 최대 흡수 파장 580nm, 발색 농도 0.92, 퇴색 속도 35초의 포토크로믹 특성을 갖고 있었다. 또한, 이 포토크로믹성의 평가는 이하와 같이 해서 행하였다.
- [1631] 얻어진 포토크로믹 적층체(두께 약 2mm)를 시료로 하고, 이것에 (주)하마마쓰호토닉스 제조의 크세논 램프 L-2480(300W) SHL-100을 에어로매스필터(코닝사 제조)를 통해서 20±1℃, 중합체(포토크로믹 코팅층) 표면에서의 빔 강도(365nm)=2.4mW/cm<sup>2</sup>, 245nm=24 μW/cm<sup>2</sup>로 120초간 조사해서 발색시켜, 포토크로믹 적층체의 포토크로믹 특성을 측정하였다. 각 포토크로믹 특성 및 록웰 경도를 이하의 방법으로 평가하여, 표 2에 나타냈다.
- [1632] 최대 흡수 파장(λ<sub>max</sub>):
- [1633] (주)오즈카 덴시 고교 제조의 분광 광도계(순간 멀티 채널 포토 디텍터 MCPD1000)에 의해 구한 발색 후의 최대 흡수 파장이다.
- [1634] 해당 최대 흡수 파장은 발색시의 색조에 관계한다.
- [1635] 발색 농도{ε(120)-ε(0)}:
- [1636] 상기 최대 흡수 파장에서의, 120초간 광 조사한 후의 흡광도{ε(120)}와 광 조사 전의 흡광도{ε(0)}의 차.
- [1637] 이 값이 높을수록 포토크로믹성이 우수하다고 할 수 있다. 또한 옥외에서 발색시켰을 때 발색 색조를 육안에 의해 평가하였다.
- [1638] 퇴색 속도[t<sub>1/2</sub>(sec.)]:
- [1639] 120초간 광 조사한 후, 광의 조사를 멈추었을 때, 시료의 상기 최대 흡수 파장에서의 흡광도가 {ε(120)-ε(0)}의 1/2까지 저하되는데 필요로 하는 시간.

- [1640] 이 시간이 짧을수록 포토크로믹성이 우수하다고 할 수 있다.
- [1641] <실시예 2 내지 8 및 비교예 1>
- [1642] 표 1에 나타낸 조성의 포토크로믹 조성물을 사용한 것 이외에, 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 포토크로믹 적층체를 제작하여, 평가를 행하였다. 결과를 표 2에 나타냈다.
- [1643] <실시예 9>
- [1644] 표 1에 나타낸 포토크로믹 조성물을, 직경 약 80mm의 유리제 샤알레 상에 최종적으로 얻어지는 포토크로믹막의 막 두께가 40 $\mu$ m가 되도록 주입하였다. 계속해서, 이 유리제 샤알레를 진공 하에서, 포토크로믹막에 기포가 발생하지 않도록 하면서 테트라히드로푸란을 휘발시키고, 최종적으로는 100℃에서 3시간 열 경화를 행하여, 포토크로믹막을 제작하였다. 얻어진 포토크로믹막은, 최대 흡수 파장 580nm, 발색 농도 0.92, 퇴색 속도 34초의 포토크로믹 특성을 갖고 있었다. 또한, 이들 평가는 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 실시하였다. 결과를 표 2에 나타냈다.
- [1645] <실시예 10>
- [1646] 표 1에 나타낸 포토크로믹 조성물을 사용한 것 이외에, 실시예 9와 마찬가지로의 방법으로 포토크로믹막을 제작하여, 평가를 행하였다. 결과를 표 2에 나타냈다.

표 1

No.	A성분 (질량부)	A성분 (질량부)	B성분 (질량부)	기타 배합제 (원가제)			
				중합성 단량체 (질량부)	용매 (질량부)	중합 개시제 (질량부)	레벨링제 (질량부)
실시예1	A-1 (10)	A-5(10)	PC1 (0.3)	-	THF (15)	P1 (0.03)	L1 (0.01)
실시예2	A-2 (10)	A-6(10)	PC1 (0.3)	-	THF (15)	P1 (0.03)	L1 (0.01)
실시예3	A-3 (10)	A-7(10)	PC1 (0.3)	-	THF (15)	P1 (0.03)	L1 (0.01)
실시예4	A-4 (10)	A-8(10)	PC1 (0.3)	-	THF (15)	P1 (0.03)	L1 (0.01)
실시예5	A-1 (10)	A-5(10)	PC1 (0.3)	-	CH2Cl2 (15)	P1 (0.03)	L1 (0.01)
실시예6	A-2 (10)	A-6(10)	PC1 (0.3)	-	CH2Cl2 (15)	P1 (0.03)	L1 (0.01)
실시예7	A-1 (10)	A-5(10)	PC1 (0.3)	-	EA (15)	P1 (0.03)	L1 (0.01)
실시예8	A-2 (10)	A-6(10)	PC1 (0.3)	-	EA (15)	P1 (0.03)	L1 (0.01)
실시예9	A-1 (10)	A-5(10)	PC1 (0.3)	-	THF (15)	퍼부틸 ND (0.15)	-
실시예10	A-2 (10)	A-6(10)	PC1 (0.3)	-	THF (15)	퍼부틸 ND (0.15)	-
비교예 1	-	-	PC1 (0.3)	4G(10)	-	P1 (0.03)	L1 (0.01)

표 2

No.	최대흡수파장 (λmax)	발색 농도	퇴색 속도 (초)
실시예 1	580	0.92	35
실시예 2	580	0.91	36
실시예 3	580	0.91	38
실시예 4	580	0.90	39
실시예 5	580	0.92	36
실시예 6	580	0.91	37
실시예 7	580	0.92	35
실시예 8	580	0.91	36
실시예 9	580	0.92	34
실시예 10	580	0.91	35
비교예 1	580	0.81	125

[1648]

[1649] <실시예 11>

[1650] 하기 처방에 의해, 각 성분을 혼합해서 균일액(포토크로믹 조성물)을 제조하였다. 각 배합량을 표 1에 나타내었다.

[1651] 처방;

[1652] 폴리로텍산 (A): (A-1) 1질량부

[1653] 중합성 단량체 (C): XDI 43질량부

[1654] PEMP 56질량부

[1655] 포토크로믹 화합물 (B): PC1 0.04질량부

[1656] 기타 배합제(첨가제):

[1657] 디부틸주석디라우레이트(촉매) 0.1중량%(혼합물의 전량에 대하여)

[1658] 상기의 포토크로믹 조성물을 사용하여, 혼입법으로 포토크로믹 경화체를 얻었다. 중합 방법은 이하에 나타내었다.

[1659] 즉, 상기 균일액을 충분히 탈포한 후, 이형 처리를 실시한 유리 몰드와 에틸렌-아세트산비닐 공중합체를 포함하는 가스킷으로 구성된 주형을 포함하는 몰드형에 주입하였다.

[1660] 계속해서, 30℃에서 95℃까지 서서히 승온하면서, 15시간에 걸쳐 경화시켰다. 중합 종료 후, 포토크로믹 경화체를 주형의 유리형으로부터 제거하였다. 얻어진 포토크로믹 경화체는, 최대 흡수 파장 595nm, 발색 농도 0.25, 퇴색 속도 100초이었다. 또한, 얻어진 포토크로믹 경화체의 성형성도 양호하였다. 또한, 얻어진 포토크로믹 경화체의 L 스케일 록웰 경도(HL)는 110이며, 백탁은 1로 외관 양호하였다.

[1661] 또한, 최대 흡수 파장, 발색 농도, 퇴색 속도는 실시예 1과 마찬가지로 평가를 행하고, 성형성, L 스케일 록웰 경도, 백탁의 평가에 대해서는 이하와 같이 해서 행하였다.

[1662] 성형성:

[1663] 성형한 포토크로믹 경화체의 광학 왜곡을 육안으로 관찰하였다. 이하의 기준으로 평가하였다.

[1664] 1: 광학 왜곡이 없는 것

[1665] 2: 광학 왜곡이 렌즈의 절반 이하의 일부분에 나타나는 것

- [1666] 3: 광학 왜곡이 렌즈 전체에 나타나는 것
- [1667] L 스케일 록웰 경도(HL):
- [1668] 상기 경화체를 25℃의 실내에서 1일 유지한 후, 아카시 록웰 경도계(형식: AR-10)를 사용하여, 포토크로믹 경화체의 L 스케일 록웰 경도를 측정하였다.
- [1669] 백탁:
- [1670] 성형한 포토크로믹 경화체를, 직행 니콜 하에서, 백탁의 평가를 육안으로 행하였다.
- [1671] 1: 제품으로서 문제없는 레벨로, 백탁이 없거나, 또는 거의 보이지 않음
- [1672] 2: 제품으로서 문제없는 레벨이지만 약간 백탁이 있는 것.
- [1673] 3: 제품으로서 문제없는 레벨이지만 2보다는 백탁이 강한 것.
- [1674] 4: 백탁이 있고, 제품으로서 사용할 수 없는 것.
- [1675] <실시에 12 내지 38, 비교예 2 내지 3>
- [1676] 표 3, 4에 나타난 조성의 포토크로믹 조성물을 사용한 것 이외는, 실시예 11과 마찬가지로의 방법으로 포토크로믹 경화체를 제작하여 평가를 행하였다. 결과를 표 5에 나타냈다. 비교예 2, 3의 퇴색 속도는, 발색 농도가 너무 낮아서 측정 불가능하였다.

**표 3**

No.	성형 방법	(A)성분 (질량부)	(B)성분 (질량부)	(C)성분 (질량부)	첨가제 (질량부)	개시제 (질량부)
실시예 11	혼입법	A-1(1)	PC1(0.04)	PEMP(56)/XDI(43)	-	DBTD (0.1)
실시예 12	혼입법	A-1(3)	PC1(0.04)	TMMP(57)/XDI(40)	-	DBTD (0.1)
실시예 13	혼입법	A-1(20)	PC1(0.04)	PEMP(35)/XDI(45)	-	DBTD (0.1)
실시예 14	혼입법	A-2(6)	PC1(0.04)	PEMP(53)/XDI(41)	HALS (0.1)	DBTD (0.1)
실시예 15	혼입법	A-3(6)	PC1(0.04)	PEMP(53)/XDI(41)	-	DBTD (0.1)
실시예 16	혼입법	A-4(6)	PC1(0.04)	PEMP(53)/XDI(41)	-	DBTD (0.1)
실시예 17	혼입법	A-9(3)	PC1(0.04)	SH-1(47)/XDI(50)	DBP (0.3)	DBTD (0.1)
실시예 18	혼입법	A-10(6)	PC1(0.04)	DPMP(55)/XDI(39)	-	DBTD (0.1)
실시예 19	혼입법	A-10(6)	PC1(0.04)	DPMP(37)/EGMP-4(20)/XDI(37)	DBP (0.3)	DBTD (0.1)
실시예 20	혼입법	A-11(6)	PC1(0.04)	PEMP(53)/XDI(41)	-	DBTD (0.1)
실시예 21	혼입법	A-12(6)	PC1(0.04)	PEMP(53)/XDI(41)	-	DBTD (0.1)
실시예 22	혼입법	A-1(6)	PC1(0.04)	DPMP(53)/IPDI(41)	HALS (0.1)	DBTD (0.1)
실시예 23	혼입법	A-14(6)	PC1(0.04)	PEMP(53)/XDI(41)	-	DBTD (0.1)
실시예 24	혼입법	A-1(6)	PC1(0.04)	PEMP(48)/NCO-1(46)	-	DBTD (0.1)
실시예 25	혼입법	A-10(9)	PC1(0.04)	PCD500(22)/TMP(18)/NBDI(51)	DBP (0.3)	-
실시예 26	혼입법	A-16(6)	PC1(0.04)	PEMP(53)/XDI(41)	-	DBTD (0.1)
실시예 27	혼입법	A-17(6)	PC1(0.04)	PEMP(53)/XDI(41)	-	DBTD (0.1)

[1677]

표 4

No.	성형 방법	(A) 성분 (질량부)	(B) 성분 (질량부)	(C) 성분 (질량부)	첨가제 (질량부)	개시제 (질량부)
실시예 28	혼입법	A-10(4)	PC1(0.04)	SH-2(35)/XDI(61)	DBP (0.3)	DBTD (0.1)
실시예 29	혼입법	A-2(6)	PC1(0.04)	SH-3(7)/PEME(47)/XDI(40)	-	DBTD (0.1)
실시예 30	혼입법	A-13(6)	PC1(0.04)	PEMP(53)/XDI(41)	-	DBTD (0.1)
실시예 31	혼입법	A-18(6)	PC1(0.04)	PEMP(53)/XDI(41)	-	DBTD (0.1)
실시예 32	혼입법	A-19(3)	PC1(0.04)	PEMP(57)/XDI(40)	-	DBTD (0.1)
실시예 33	혼입법	A-10(9)	PC1(0.04)	PL1(21)/TMP(17)/PELE(4)/NBDI(49)	DBP (0.3)	-
실시예 34	혼입법	A-10(9)	PC1(0.04)	PL1(21)/TMP(17)/PGOE1(4)/NBDI(49)	-	-
실시예 35	혼입법	A-10(11)	PC1(0.04)	Polycyl3165(6)/PL1(17)/TMP(17)/NBDI(49)	-	-
실시예 36	혼입법	A-10(9)	PC1(0.04)	Capa4101(12)/PL1(12)/TMP(17)/IPDI(50)	-	-
실시예 37	혼입법	A-10(9)	PC1(0.04)	PL1(21)/TMP(17)/PGOE2(4)/NBDI(49)	DBP (0.3)	-
실시예 38	혼입법	A-20(6)	PC1(0.04)	TMMP(55)/XDI(39)	-	DBTD (0.1)
비교예 2	혼입법		PC1(0.04)	PEMP(56)/XDI(44)	-	DBTD (0.1)
비교예 3	혼입법		PC1(0.04)	TMMP(59)/XDI(41)	HALS (0.1)	DBTD (0.1)

[1678]

표 5

No.	최대흡수파장 (λmax)	발색 농도	퇴색 속도 (초)	성형성	HL	백탁
실시예 11	595	0.25	100	1	110	1
실시예 12	594	0.58	84	1	100	1
실시예 13	594	0.65	70	2	90	2
실시예 14	594	0.59	72	1	105	1
실시예 15	594	0.62	65	1	88	2
실시예 16	594	0.46	72	1	106	1
실시예 17	595	0.60	55	2	70	3
실시예 18	594	0.68	47	1	107	1
실시예 19	594	0.73	45	1	85	1
실시예 20	594	0.72	50	2	85	2
실시예 21	594	0.45	72	2	80	3
실시예 22	594	0.66	66	1	110	1
실시예 23	594	0.48	80	1	100	1
실시예 24	594	0.62	69	1	95	1
실시예 25	588	0.68	60	1	95	1
실시예 26	594	0.50	75	1	100	1
실시예 27	594	0.49	77	1	101	1
실시예 28	594	0.65	52	2	100	1
실시예 29	594	0.58	71	1	108	1
실시예 30	595	0.52	81	1	95	1
실시예 31	595	0.51	85	1	99	1
실시예 32	594	0.43	89	1	101	1
실시예 33	588	0.80	48	1	90	1
실시예 34	590	0.77	52	1	88	1
실시예 35	591	0.66	60	2	83	2
실시예 36	588	0.68	58	2	80	2
실시예 37	588	0.70	58	1	75	1
실시예 38	594	0.48	81	1	97	1
비교예 2	588	0.01	측정불가	1	110	1
비교예 3	590	0.01	측정불가	1	105	1

[1679]

[1680] <실시예 39>

[1681] 하기 처방에 의해, 각 성분을 충분히 혼합하여, 포토크로믹 조성물을 제조하였다.

[1682] 처방;

[1683] 폴리로텍산 (A): (A-5) 6질량부

[1684] 중합성 단량체 (C): TMPT 10질량부

[1685] 3PG 47질량부

[1686] EB4858 25질량부

[1687] M-1 9질량부

[1688] GMA 1질량부

[1689] αMS 0.5질량부

[1690] MSD 1.5질량부

[1691] 포토크로믹 화합물 (B) 성분: PC1 0.04질량부

[1692] 기타 배합제(첨가제):

- [1693] HALS(안정제) 0.1질량부
- [1694] 퍼부틸 ND(중합 개시제) 1.5질량부
- [1695] 퍼옥타 O(중합 개시제) 0.1질량부
- [1696] 상기의 처방(포토크로믹 조성물의 조성)은 표 6에 나타났다.
- [1697] 얻어진 혼합액(포토크로믹 조성물)을 유리판과 에틸렌-아세트산비닐 공중합체를 포함하는 가스킷으로 구성된 주형 내에 주입하여, 주형 중합에 의해 중합성 단량체의 실질적 전량을 중합하였다.
- [1698] 중합은 공기로를 사용하고, 30℃ 내지 90℃까지 18시간에 걸쳐 서서히 승온하면서 가열 경화하였다. 중합 종료 후, 포토크로믹 경화체를 주형의 유리형으로부터 제거하였다. 얻어진 포토크로믹 경화체는 실시예 1과 마찬가지로, 포토크로믹 특성, 나아가 실시예 11과 마찬가지로, 성형성의 평가를 실시하였다. 그 결과를 표 7에 나타냈다.
- [1699] <실시예 40 내지 43, 비교예 4 내지 5>
- [1700] 표 6에 나타난 조성의 포토크로믹 조성물을 사용한 것 이외에, 실시예 39와 마찬가지로의 방법으로 포토크로믹 경화체를 제작하고, 평가를 행하였다. 결과를 표 7에 나타냈다.

표 6

No.	성형 방법	(A) 성분 (질량부)	(B) 성분 (질량부)	(C) 성분 (질량부)	첨가제 (질량부)	계시제 (질량부)
실시예 39	혼입법	A-5(6)	PC1(0.04)	TMPT(10)/3PG(47)/EB4858(25)/M-1(9)/GMA(1)/dMS(0.5)/MSD(1.5)	HALS (0.1)	피부텔 ND(1.5) 피옥타 O(0.1)
실시예 40	혼입법	A-6(6)	PC1(0.04)	TMPT(10)/3PG(46)/EB4858(25)/M-1(9)/GMA(1)/dMS(0.5)/MSD(1.5)/MPEAE(1)	HALS (0.1)	피부텔 ND(1.5) 피옥타 O(0.1)
실시예 41	혼입법	A-5(3)	PC1(0.04)	TMPT(10)/3PG(47)/EB4858(25)/A400(6)/M-1(6)/GMA(1)/dMS(0.5)/MSD(1.5)	HALS (0.1)	피부텔 ND(1.5) 피옥타 O(0.1)
실시예 42	혼입법	A-5(6)	PC1(0.04)	TMPT(10)/BPE100(33)/14G(33)/BPE500(5)/M90G(12)/GMA(1)	HALS (0.1)	피부텔 ND(1.5) 피옥타 O(0.1)
실시예 43	혼입법	A-15(6)	PC1(0.04)	TMPT(10)/BPE100(33)/14G(33)/BPE500(5)/M90G(12)/GMA(1)	HALS (0.1)	피부텔 ND(1.5) 피옥타 O(0.1)
비교예 4	혼입법	—	PC1(0.04)	TMPT(10)/3PG(47)/EB4858(31)/M-1(9)/GMA(1)/dMS(0.5)/MSD(1.5)	HALS (0.1)	피부텔 ND(1.5) 피옥타 O(0.1)
비교예 5	혼입법	—	PC1(0.04)	TMPT(10)/BPE100(39)/14G(33)/BPE500(5)/M90G(12)/GMA(1)	HALS (0.1)	피부텔 ND(1.5) 피옥타 O(0.1)

표 7

No.	최대흡수 파장 ( $\lambda_{max}$ )	발색 농도	퇴색 속도 (초)	성형성	HL	백탁
실시예 39	588	0.94	51	1	73	1
실시예 40	588	0.92	50	1	71	1
실시예 41	590	0.84	53	1	75	1
실시예 42	591	0.90	59	1	76	1
실시예 43	588	0.85	65	1	65	1
비교예 4	588	0.65	92	1	76	1
비교예 5	590	0.62	84	1	79	1

[1702]

[1703]

<실시예 44>

[1704]

하기 처방에 의해, 각 성분을 충분히 혼합하여, 포토크로믹 조성물을 제조하였다.

[1705]

처방;

[1706]

폴리로텍산 (A): (A-5) 1질량부

[1707]

중합성 단량체 (C): A-BPE 9질량부

[1708]

M-1 8질량부

[1709]

A400 10질량부

[1710]

TMPT 15질량부

[1711]

D-TMPT 15질량부

[1712]

BPE500 35질량부

[1713]

14G 6질량부

[1714]

GMA 1질량부

[1715]

포토크로믹 화합물 (B): PC1 0.3질량부

[1716]

기타 배합제(첨가제):

[1717]

HALS(안정제) 0.2질량부

[1718]

HP(안정제) 0.2질량부

[1719]

PI(중합 개시제) 0.4질량부

[1720]

L1(레벨링제) 0.1질량부

[1721]

상기의 처방(포토크로믹 조성물의 조성)은 표 8에 나타냈다.

[1722]

계속해서, 상기의 포토크로믹 조성물을 사용하여, 적층법에 의해 포토크로믹 적층체를 얻었다. 중합 방법을 이하에 나타내었다.

[1723]

먼저, 광학 기재로서 중심 두께가 2mm이고 굴절률이 1.60인 티오우레탄계 플라스틱 렌즈를 준비하였다. 또한, 이 티오우레탄계 플라스틱 렌즈는, 사전에 10% 수산화나트륨 수용액을 사용하여, 50℃에서 5분간 알칼리 에칭을 행하고, 그 후 충분히 증류수로 세정을 실시하였다.

[1724]

스핀 코터(1H-DX2, 미카사 제조)를 사용하여, 상기의 플라스틱 렌즈의 표면에, 습기 경화형 프라이머(제품명: TR-SC-P, (주)토쿠야마 제조)를 회전수 70rpm으로 15초, 계속해서 1000rpm으로 10초 코팅하였다. 그 후, 상기에서 얻어진 포토크로믹 조성물 약 2g을, 회전수 60rpm으로 40초, 계속해서 600rpm으로 10 내지 20초 동안, 포

토크로믹 코팅층의 막 두께가 40 $\mu$ m가 되도록 스핀 코팅하였다.

- [1725] 이렇게 코팅제가 표면에 도포되어 있는 렌즈를, 질소 가스 분위기 중에서 출력 200mW/cm<sup>2</sup>의 메탈 할라이드 램프를 사용하여, 90초간 광을 조사하고, 도막을 경화시켰다. 그 후 110℃에서 1시간 더 가열하여, 포토크로믹층을 갖는 포토크로믹 적층체를 제작하였다.
- [1726] 얻어진 포토크로믹 적층체는, 실시예 1과 마찬가지로 포토크로믹 특성, 나아가 실시예 11과 마찬가지로 성형성의 평가를 실시하였다. 그 결과를 표 9에 나타냈다.
- [1727] <실시예 45 내지 46, 비교예 6 내지 7>
- [1728] 표 8에 나타낸 조성의 포토크로믹 조성물을 사용한 것 이외에, 실시예 44와 마찬가지로의 방법으로 포토크로믹 경화체를 제작하고, 평가를 행하였다. 결과를 표 9에 나타냈다.

표 8

No.	성형 방법	(A) 성분 (질량부)	(B) 성분 (질량부)	(C) 성분 (질량부)	첨가제 (질량부)	계시제 (질량부)
실시예 44	표면법	A-5(1)	PC1(0.3)	A-BPE(9)/M-1(8)/A400(10)/TMPT(15)/D-TMPT(15)/BPE500(35)/14G(6)/GMA(1)	HALS(0.2)/HP(0.2)/L1(0.1)	PI(0.4)
실시예 45	표면법	A-5(6)	PC1(0.3)	A-BPE(4)/PMSI(10)/TMPT(30)/GMA(1)/BPE500(35)/14G(6)/M-1(8)	HALS(0.2)/HP(0.2)/L1(0.1)	PI(0.4)
실시예 46	표면법	A-6(6)	PC1(0.3)	BPE500(35)/PMSI(10)/14G(9)/GMA(5)/TMPT(30)/A400(5)	HALS(0.2)/HP(0.2)/L1(0.1)	PI(0.4)
비교예 6	표면법	-	PC1(0.3)	A-BPE(10)/M-1(8)/A400(10)/TMPT(15)/D-TMPT(15)/BPE500(35)/14G(6)/GMA(1)	HALS(0.2)/HP(0.2)/L1(0.1)	PI(0.4)
비교예 7	표면법	-	PC1(0.3)	A-BPE(5)/PMSI(10)/TMPT(30)/GMA(1)/BPE500(43)/14G(6)/M-1(5)	HALS(0.2)/HP(0.2)/L1(0.1)	PI(0.4)

[1729]

표 9

No.	최대흡수파장 (λmax)	발색 농도	퇴색 속도 (초)	성형성
실시에 44	590	0.95	57	1
실시에 45	591	1.04	47	1
실시에 46	591	0.99	49	1
비교예 6	590	0.80	80	1
비교예 7	590	0.85	63	1

[1730]

[1731] <실시에 47>

[1732] 하기 처방에 의해, 각 성분을 반응기에 투입하고, 질소 분위기 하에서, 120도에서 5시간 반응시켰다.

[1733] 처방;

[1734] 폴리로텍산 (A): (A-1) 2질량부

[1735] 중합성 단량체 (C): PL1 36질량부

[1736] IPDI 51질량부

[1737] 기타 배합제(첨가제): DMF(용매) 300질량%(혼합물의 전량에 대하여)

[1738] 그 후, 25℃까지 냉각하고, 쇠 연장제인 (C)성분: IPDA 11질량부를 적하하여, 25℃에서 1시간 반응시키고, 용매를 감압 증류 제거하여, 폴리우레탄-우레아 수지(U1)를 얻었다.

[1739] 얻어진 폴리우레탄-우레아 수지의 분자량은 폴리스티렌 환산으로 15만, 폴리옥시에틸렌 환산으로 1만(이론값; 1만)이며, 내열성은 140℃이었다.

[1740] 얻어진 폴리우레탄-우레아 수지(U1)에

[1741] 포토크로믹 화합물 (B): PC1 0.3질량부

[1742] 기타 배합제(첨가제):

[1743] 이소프로필알코올(유기 용제) 400질량%(혼합물 전량에 대하여)

[1744] HALS(안정제) 0.5질량부

[1745] 를 첨가하여, 80℃에서 교반하면서, 초음파에 의해 용해하여, 포토크로믹 조성물을 얻었다. 이 포토크로믹 조성물의 조성을 표 10에 나타냈다.

[1746] 얻어진 포토크로믹 조성물을 사용해서 바인더법에 의해 포토크로믹 적층 시트를 제조하였다.

[1747] 즉, 표면이 평활한 불소 수지제의 시트 상에, 상기의 포토크로믹 조성물을 도포하고, 80℃에서 1시간 건조시켜, 얻어진 두께 30μm의 포토크로믹 시트를 두께 400μm의 폴리카르보네이트 시트 2매 사이에 끼워서, 포토크로믹 적층 시트를 얻었다. 얻어진 포토크로믹 적층 시트는, 실시에 1과 마찬가지로 포토크로믹 특성, 나아가 실시에 11과 마찬가지로 성형성의 평가를 실시하였다. 그 결과를 표 11에 나타냈다.

[1748] <실시에 48 내지 49, 비교예 8>

[1749] 표 10에 나타낸 조성의 포토크로믹 조성물을 사용한 것 이외에, 실시에 47과 마찬가지로 방법으로 포토크로믹 적층 시트를 제작하고, 평가를 행하였다. 결과를 표 11에 나타냈다.

[1750] <실시에 50>

[1751] 폴리로텍산 (A)를 첨가하지 않고 폴리우레탄-우레아 수지(U1)를 제조하고, 이 폴리우레탄-우레아 수지(U1)에 폴리로텍산 (A)를 첨가한 것 이외는, 실시에 47과 마찬가지로 방법으로 포토크로믹 적층 시트를 제작하고, 평가를

행하였다. 결과를 표 11에 나타냈다.

표 10

No.	성형 방법	(A) 성분 (질량부)	(B) 성분 (질량부)	(C) 성분 (질량부)	첨가제 (질량부)	계시제 (질량부)
실시예 47	파인더법	A-1(2)	PCI(0.3)	PL1(36)/IPDI(51)/IPDA(11)	DMF(300) HALS(0.5)/ IPA(400)	-
실시예 48	파인더법	A-1(4)	PCI(0.3)	PL1(34)/IPDI(51)/IPDA(11)	DMF(300) HALS(0.5)/ IPA(400)	-
실시예 49	파인더법	A-4(2)	PCI(0.3)	PL1(36)/IPDI(51)/IPDA(11)	DMF(300) HALS(0.5)/ IPA(400)	-
실시예 50	파인더법	A-10(2)	PCI(0.3)	PL1(36)/IPDI(51)/IPDA(11)	DMF(300) HALS(0.5)/ IPA(400)	-
비교예 8	파인더법	-	PCI(0.3)	PL1(38)/IPDI(51)/IPDA(11)	DMF(300) HALS(0.5)/ IPA(400)	-

[1752]

표 11

No.	최대흡수파장 (λmax)	발색 농도	퇴색 속도 (초)	성형성
실시예 47	590	0.95	54	1
실시예 48	591	1.03	48	1
실시예 49	591	0.98	52	1
실시예 50	590	0.98	49	1
비교예 8	590	0.85	62	1

[1753]

[1754] <실시예 51>

- [1755] 하기 처방에 의해, 각 성분을 혼합해서 혼합액을 제조하였다.
- [1756] 처방;
- [1757] 폴리로텍산 (A): (A-5) 5질량부
- [1758] 중합성 단량체 (C): BPE500 45질량부
- [1759] A-BPE 4질량부
- [1760] 14G 4질량부
- [1761] A400 8질량부
- [1762] TMPT 29질량부
- [1763] GMA 1질량부
- [1764] αMS 1질량부
- [1765] 기타 배합제(첨가제):
- [1766] HALS(안정제) 0.1질량부
- [1767] 얻어진 혼합액에, 포토크로믹 화합물 (B)로서 0.16질량부의 PC1을 첨가하고, 충분히 교반하여, 용해시켰다.
- [1768] 그 후, 하기 성분;
- [1769] 중합성 단량체 (C): MOI 3질량부
- [1770] 기타 배합제(첨가제):
- [1771] 퍼부틸 ND(열중합 개시제) 1.5질량부
- [1772] 퍼옥타 O(열중합 개시제) 0.1질량부
- [1773] 를 충분히 혼합하여, 포토크로믹 조성물을 얻었다. 각 성분의 배합량(포토크로믹 조성물의 조성)을 표 12에 나타냈다.
- [1774] 얻어진 포토크로믹 조성물을 사용해서 적층법의 주형 중합법에 의해 포토크로믹 경화체를 제조하였다.
- [1775] 즉, 얻어진 포토크로믹 조성물을, 유리 몰드와 플라스틱 렌즈 기재(CR39 렌즈)의 측면에 점착 테이프를 둘러 감은 렌즈 성형용 몰드의 캐비티 내부에 주입하여, 중합을 행하였다.
- [1776] 플라스틱 렌즈 기재(CR39)에 대해서는, 아세톤으로 충분히 탈지한 후에, 60℃의 20% 수산화나트륨 수용액으로 10분간 초음파에 의한 알칼리 처리를 실시한 것을 사용하여, 주형을 제작하였다.
- [1777] 중합은, 공기로 사용하여, 30℃부터 95℃까지 18시간 동안 서서히 온도를 올리면서 가열 경화하였다. 중합 종료 후에 유리 몰드를 제거함으로써, 0.5mm 두께의 포토크로믹 경화체와 2mm 두께의 플라스틱 렌즈 기재가 밀착된 포토크로믹 적층체를 얻었다.
- [1778] 얻어진 포토크로믹 적층체는, 실시예 1과 마찬가지로 포토크로믹 특성, 나아가 실시예 11과 마찬가지로 성형성의 평가를 실시하였다. 그 결과를 표 13에 나타냈다.
- [1779] <실시예 52, 비교예 9>
- [1780] 표 12에 나타낸 조성의 포토크로믹 조성물을 사용한 것 이외에, 실시예 51과 마찬가지로의 방법으로 포토크로믹 적층체를 제작하여, 평가를 행하였다. 결과를 표 13에 나타냈다.

표 12

No.	성형 방법	(A) 성분 (질량부)	(B) 성분 (질량부)	(C) 성분 (질량부)	첨가제 (질량부)	계시계 (질량부)
실시에 51	2단 중합	A-5(5)	PCI(0.16)	BPE500(45)/A-BPE(4)/14G(4)/ A400(8)/TMPT(29)/GMA(1)/ DMS(1)/MOI(3)	HALS(0.1)	퍼부틸 ND (1.5) 퍼옥타 O (0.1)
실시에 52	2단 중합	A-6(2)	PCI(0.16)	BPE500(38)/14G(6)/A400(15)/ TMPT(33)/GMA(1)/MOI(5)	HALS(0.1)	퍼부틸 ND (1.5) 퍼옥타 O (0.1)
비교예 9	2단 중합	-	PCI(0.16)	BPE500(50)/A-BPE(4)/14G(4)/ A400(8)/TMPT(29)/GMA(1)/ DMS(1)/MOI(3)	HALS(0.1)	퍼부틸 ND (1.5) 퍼옥타 O (0.1)

[1781]

표 13

No.	최대흡수파장 (λmax)	발색 농도	퇴색 속도 (초)	성형성
실시에 51	590	0.99	49	1
실시에 52	591	0.92	54	1
비교예 9	591	0.76	60	1

[1782]

[1783] 이상의 실시예, 비교예로부터 명백해진 바와 같이, 본 발명의 포토크로믹 조성물을 중합해서 얻어지는 경화체는, 포토크로믹 특성 등이 매우 우수하다.

[1784] 실시예 1 내지 10은 우수한 포토크로믹 특성을 갖고 있으며, 비교예 1과 비교해도, 발색 농도, 퇴색 속도의 점에서 우수하다.

- [1785] 실시예 11 내지 38은 우수한 포토크로믹 특성을 갖고 있으며, 추가로, 경도, 백탁의 평가를 포함해도 밸런스가 좋은 물성을 갖고 있다. 한편, 비교예 2, 3은 경도, 백탁의 관점에서는 우수한 렌즈 물성을 갖고 있지만, 포토크로믹 특성이 거의 발현하지 않았다.
- [1786] 이러한 점에서, 실시예 11 내지 38은 포토크로믹 특성, 렌즈 물성의 관점에서 매우 우수하다.
- [1787] 실시예 39 내지 43도, 우수한 포토크로믹 특성을 갖고 있으며, 추가로, 경도, 백탁의 평가를 포함해도 밸런스가 좋은 물성을 갖고 있다. 한편, 비교예 4, 5도 경도, 백탁의 점에서는 실시예 39 내지 43과 동등하지만, 발색 농도, 퇴색 속도의 점에서 명백히 열등하였다.
- [1788] 이러한 점에서, 실시예 39 내지 43은 포토크로믹 특성, 렌즈 물성의 관점에서 매우 우수하다.
- [1789] 실시예 44 내지 46은 우수한 포토크로믹 특성을 갖고 있으며, 비교예 6, 7과 비교해도, 발색 농도, 퇴색 속도의 점에서 우수하다.
- [1790] 실시예 47 내지 50은 우수한 포토크로믹 특성을 갖고 있으며, 비교예 8과 비교해도, 발색 농도, 퇴색 속도의 점에서 우수하다.
- [1791] 실시예 51 내지 52는 우수한 포토크로믹 특성을 갖고 있으며, 비교예 9와 비교해도, 발색 농도, 퇴색 속도의 점에서 우수하다.

**부호의 설명**

- [1792] 1 : 폴리로텍산
- 2 : 축 분자
- 3 : 환상 분자
- 4 : 부피가 큰 말단기
- 5 : 측쇄

도면

도면1

