



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103814052 A

(43) 申请公布日 2014. 05. 21

(21) 申请号 201280043489. X

地址 美国俄亥俄州

(22) 申请日 2012. 09. 07

(72) 发明人 R·D·赫罗德 N·伯杰克瓦

(30) 优先权数据

61/532, 275 2011. 09. 08 US

13/605, 100 2012. 09. 06 US

M·J·格雷厄姆 C·R·希肯伯斯

G·J·麦克拉姆 W·H·雷特施

周宏英

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 03. 07

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/054175 2012. 09. 07

代理人 孙悦

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/036774 EN 2013. 03. 14

(51) Int. Cl.

C08F 220/38(2006. 01)

C08F 222/10(2006. 01)

G02B 1/10(2006. 01)

(71) 申请人 PPG 工业俄亥俄公司

权利要求书9页 说明书40页

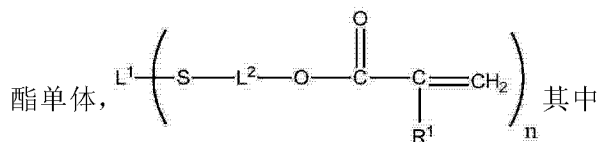
(54) 发明名称

元件。

含具有硫醚连接基的(甲基)丙烯酸酯单体的能聚合的组合物

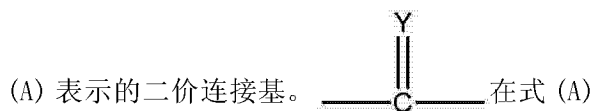
(57) 摘要

提供了能聚合的组合物,其包括(甲基)丙烯酸酯单体,该(甲基)丙烯酸酯单体在该单体中具有至少两个硫醚(-S-)连接基。该能聚合的组合物包括由下式(I)表示的第一(甲基)丙烯酸



(I)

L<sup>1</sup>选自任选被 -C(O)-、-S-、-O- 及它们的组合中至少之一间隔的任选取代的多价烃基,和由下式

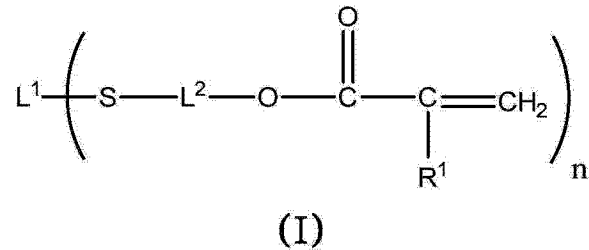


(A)

中, Y 是 O 或 S。仍然在式 (I) 中, L<sup>2</sup>对每种 n 来说独立地为任选被 -O- 和 -S- 中至少之一间隔的任选取代的二价烃基, R<sup>1</sup>对每种 n 来说独立地选自氢和甲基,和 n 为 2 到 6。该能聚合的组合物还可包括聚合减速剂。还提供了聚合产物,其包括光致变色制品和由所述能聚合的组合物制备的光学

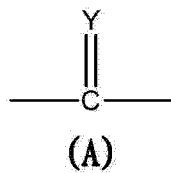
1. 能聚合的组合物, 包含:

(a) 至少一种由下式 (I) 表示的第一 (甲基) 丙烯酸酯官能单体,



其中,

$L^1$  选自任选被  $-C(O)-$ 、 $-S-$ 、 $-O-$ 、及它们的组合中至少之一间隔的任选取代的多价烷基, 和由下式 (A) 表示的二价连接基,



其中 Y 是 O 或 S,

$L^2$  对每种 n 来说独立地为任选被  $-O-$  和  $-S-$  至少之一间隔的任选取代的二价烷基,

$R^1$  对每种 n 来说独立地选自氢和甲基, 和

n 为 2 到 6;

(b) 任选的聚合减速剂; 和

(c) 任选的至少一种单烯属不饱和单体。

2. 权利要求 1 所述的能聚合的组合物, 其中,

$L^1$  选自任选取代的多价直链或支化  $C_1-C_{25}$  烷基, 任选取代的多价  $C_3-C_{12}$  环烷基, 任选取代的多价芳基, 及它们的组合, 前述基团任选被  $-C(O)-$ 、 $-S-$ 、 $-O-$  及它们的组合中至少之一间隔, 和

$L^2$  对每种 n 来说独立地选自任选取代的二价直链或支化  $C_1-C_{25}$  烷基, 任选取代的二价  $C_3-C_{12}$  环烷基, 任选取代的二价芳基, 及它们的组合, 前述基团任选被  $-O-$  和  $-S-$  中至少之一间隔。

3. 权利要求 2 的能聚合的组合物, 其中,

$L^1$  选自任选被  $-C(O)-$ 、 $-S-$ 、 $-O-$  及它们的组合中至少之一间隔的多价直链或支化  $C_1-C_{10}$  烷基, 和

$L^2$  对每种 n 来说独立地选自任选被至少一个  $-O-$  间隔的二价直链或支化  $C_1-C_{10}$  烷基。

4. 权利要求 3 的能聚合的组合物, 其中,

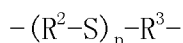
$L^1$  选自被至少一个  $-S-$  基团间隔的多价直链或支化  $C_1-C_{10}$  烷基, 和

n 是 2 或 3。

5. 权利要求 1 所述的能聚合的组合物其中,

n 是 2, 和

$L^1$  由下式 (B) 表示,



(B)

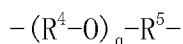
其中,

$R^2$  对于每种  $p$  来说独立地选自任选取代的直链或支化  $C_1-C_{10}$  烷基, 和任选取代的  $C_3-C_{12}$  环烷基,

$R^3$  选自任选取代的直链或支化  $C_1-C_{10}$  烷基, 和任选取代的  $C_3-C_{12}$  环烷基, 和  $p$  是 0 到 10。

6. 权利要求 5 的能聚合的组合物, 其中,

$L^2$  由下式 (C) 表示,



(C)

其中,

$R^4$  对于每种  $p$  来说独立地选自任选取代的直链或支化  $C_1-C_{10}$  烷基, 和任选取代的  $C_3-C_{12}$  环烷基,

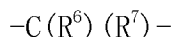
$R^5$  选自任选取代的直链或支化  $C_1-C_{10}$  烷基, 和任选取代的  $C_3-C_{12}$  环烷基, 和  $q$  是 0 到 10。

7. 权利要求 1 所述的能聚合的组合物, 其中,

$n$  是 2,

$L^1$  选自,

(i) 由下式 (D) 表示的二价连接基,



(D)

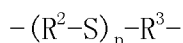
其中

$R^6$  和  $R^7$  各自独立地选自氢, 任选取代的直链或支化  $C_1-C_{10}$  烷基, 任选取代的  $C_3-C_{12}$  环烷基, 和任选取代的芳基, 或者  $R^6$  和  $R^7$  一起形成任选取代的  $C_4-C_{12}$  环烷基,

和

(ii) 式 (A) 表示的二价连接基, 和

$L^2$  由下式 (B) 表示,



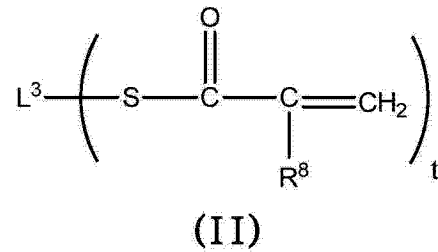
(B)

其中,

$R^2$  对于每种  $p$  来说独立地选自任选取代的直链或支化  $C_1-C_{10}$  烷基, 和任选取代的  $C_3-C_{12}$  环烷基,

$R^3$  选自任选取代的直链或支化  $C_1-C_{10}$  烷基, 和任选取代的  $C_3-C_{12}$  环烷基, 和  $p$  是 0 到 10。

8. 权利要求 1 所述的能聚合的组合物, 进一步包含至少一种下式 (II) 表示的硫代(甲基)丙烯酸酯官能单体,



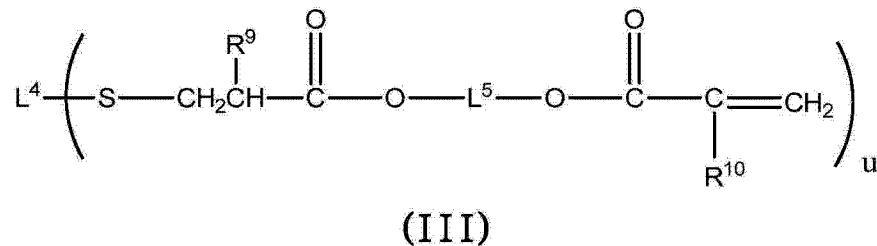
其中,

$\text{L}^3$  是任选被  $-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{O}-$  及它们的组合中至少之一间隔的任选取代的多价烃基,  
 $\text{R}^8$  对于每种  $t$  来说独立地选自氢和甲基, 和  
 $t$  为 2 到 6。

9. 权利要求 8 的能聚合的组合物, 其中,

$\text{L}^3$  选自任选取代的多价直链或支化  $\text{C}_1-\text{C}_{25}$  烷基, 任选取代的多价  $\text{C}_3-\text{C}_{12}$  环烷基, 任选取代的多价芳基, 及它们的组合, 前述基团任选被  $-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{O}-$  及它们的组合中至少之一间隔。

10. 权利要求 1 所述的能聚合的组合物, 进一步包含至少一种下式 (III) 表示的第二 (甲基) 丙烯酸酯官能单体,



其中,

$\text{L}^4$  是任选被  $-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{O}-$  及它们的组合中至少之一间隔的任选取代的多价烃基,  
 $\text{L}^5$  对于各种  $u$  来说独立地为任选取代的二价烃基,  
 $\text{R}^9$  和  $\text{R}^{10}$  对于各种  $u$  来说独立地选自氢和甲基, 和  
 $u$  为 2 到 6。

11. 权利要求 10 所述的能聚合的组合物, 其中,

$\text{L}^4$  选自任选取代的多价直链或支化  $\text{C}_1-\text{C}_{25}$  烷基, 任选取代的多价  $\text{C}_3-\text{C}_{12}$  环烷基, 任选取代的多价芳基, 及它们的组合, 前述基团任选被  $-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{O}-$  及它们的组合中至少之一间隔, 和

$\text{L}^5$  对于各种  $u$  来说独立地选自任选取代的二价直链或支化  $\text{C}_1-\text{C}_{25}$  烷基, 任选取代的二价  $\text{C}_3-\text{C}_{12}$  环烷基, 任选取代的二价芳基及它们的组合。

12. 权利要求 1 所述的能聚合的组合物, 其中所述聚合减速剂包括以下的至少一种: 1- 异丙基 -4- 甲基 -1, 4- 环己二烯; 1- 异丙基 -4- 甲基 -1, 3- 环己二烯; 1- 甲基 -4- (亚丙 -2- 基) 环己 -1- 烯; 2, 6- 二甲基 -2, 4, 6- 辛三烯, 和  $\alpha$ - 甲基苯乙烯二聚体。

13. 权利要求 1 所述的能聚合的组合物, 进一步包含被热活化的自由基引发剂。

14. 权利要求 13 所述的能聚合的组合物, 其中所述自由基引发剂选自有机过氧化合物, 偶氮二 (有机腈) 化合物,  $\text{N}$ - 酰氧基胺化合物,  $\text{O}$ - 亚氨基 - 异脲化合物, 及它们的组合。

15. 权利要求 14 所述的能聚合的组合物, 其中所述自由基引发剂选自至少一种有机过

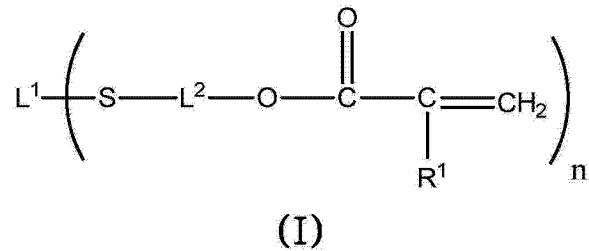
氧化合物。

16. 权利要求 15 所述的能聚合的组合物,其中所述自由基引发剂包括以下的至少一种:2,5-二甲基-2,5-二(2-乙基己酰基过氧基)己烷,和 1,1-双(叔丁基过氧基)-3,3,5-三甲基环己烷。

17. 权利要求 14 所述的能聚合的组合物,其中所述自由基引发剂选自以下的至少一种:1-乙酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶,和 1,3-二环己基-0-(N-环亚己基氨基)-异脲。

18. 能聚合的组合物,包含:

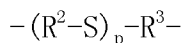
(a) 至少一种由下式 (I) 表示的第一(甲基)丙烯酸酯官能单体,



其中,

n 是 2,

L<sup>1</sup> 由下式 (B) 表示,



(B)

其中,

R<sup>2</sup> 对于每种 p 来说独立地选自任选取代的直链或支化 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 烷基,和任选取代的 C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> 环烷基,

R<sup>3</sup> 选自任选取代的直链或支化 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 烷基,和任选取代的 C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> 环烷基,和

p 是 0 到 10,

L<sup>2</sup> 对每种 n 来说独立地为任选被 -O- 和 -S- 中至少之一间隔的任选取代的二价烃基,和

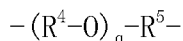
R<sup>1</sup> 对每种 n 来说独立地选自氢和甲基;

(b) 聚合减速剂,包括以下的至少一种:1-异丙基-4-甲基-1,4-环己二烯,1-异丙基-4-甲基-1,3-环己二烯,1-甲基-4-(亚丙-2-基)环己-1-烯,2,6-二甲基-2,4,6-辛三烯,和 α-甲基苯乙烯二聚体;和

(c) 任选的至少一种单烯属不饱和单体。

19. 权利要求 18 所述的能聚合的组合物,其中,

L<sup>2</sup> 由下式 (C) 表示,



(C)

其中,

R<sup>4</sup> 对于每种 p 来说独立地选自任选取代的直链或支化 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 烷基,和任选取代的 C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> 环烷基,

R<sup>5</sup> 选自任选取代的直链或支化 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 烷基,和任选取代的 C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> 环烷基,和

q 是 0 到 10。

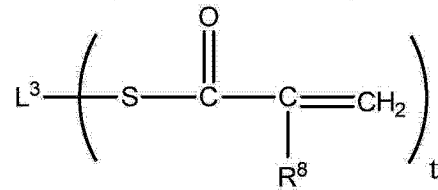
20. 权利要求 19 所述的能聚合的组合物,进一步包含被热活化的自由基引发剂。

21. 权利要求 20 的能聚合的组合物,其中所述自由基引发剂包括以下的至少一种: 2,5-二甲基-2,5-二(2-乙基己酰基过氧基)己烷,和 1,1-双(叔丁基过氧基)-3,3,5-三甲基环己烷。

22. 权利要求 20 的能聚合的组合物,其中所述自由基引发剂选自以下的至少一种: 1-乙酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶,和 1,3-二环己基-O-(N-环亚己基氨基)-异脲。

23. 能聚合的组合物,包含:

(a) 至少一种下式 (II) 表示的硫代(甲基)丙烯酸酯官能单体,



(II)

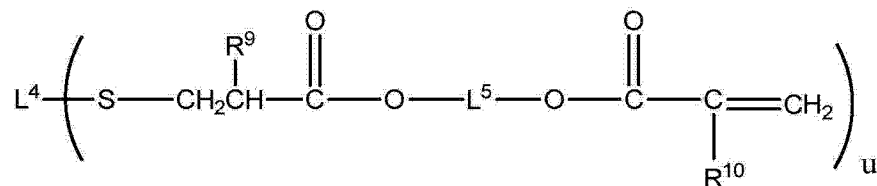
其中,

$\text{L}^3$  是任选被  $-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{O}-$  及它们的组合中至少之一间隔的任选取代的多价烃基,

$\text{R}^8$  对于每种  $t$  来说独立地选自氢和甲基,和

$t$  为 2 到 6;

(b) 至少一种下式 (III) 表示的(甲基)丙烯酸酯官能单体,



(III)

其中,

$\text{L}^4$  是任选被  $-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{O}-$  及它们的组合中至少之一间隔的任选取代的多价烃基,

$\text{L}^5$  对于各种  $u$  来说独立地为任选取代的二价烃基,

$\text{R}^9$  和  $\text{R}^{10}$  对于各种  $u$  来说独立地选自氢和甲基,和

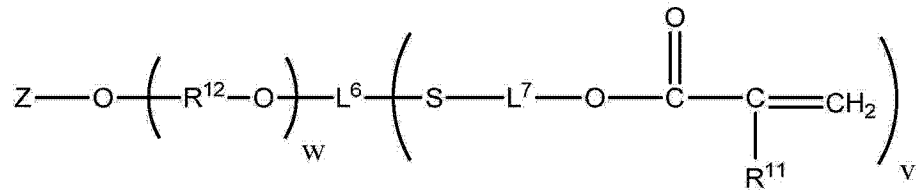
$u$  为 2 到 6;

(c) 任选的聚合减速剂;和

(d) 任选的至少一种单烯属不饱和单体。

24. 能聚合的组合物包含:

(a) 至少一种下式 (IV) 表示的(甲基)丙烯酸酯官能单体,



式 (IV)

其中,

$\text{L}^6$  选自任选取代的多价烃基,  $\text{L}^7$  对于各种  $v$  独立地为任选被  $-\text{O}-$  和  $-\text{S}-$  中至少之一间隔的任选取代的二价烃基,

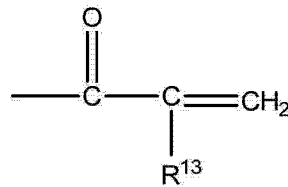
$\text{R}^{11}$  对于各种  $v$  独立地选自氢和甲基,

$v$  为 2 到 6,

$\text{R}^{12}$  对于各种  $w$  独立地为任选取代的二价烃基,

$w$  是 0 到 10,

$\text{Z}$  选自氢或下式 (V) 表示的基团,



式 (V)

其中  $\text{R}^{13}$  是氢或甲基;

(b) 任选的聚合减速剂;和

(c) 任选的至少一种单烯属不饱和单体。

25. 权利要求 24 的能聚合的组合物, 其中,

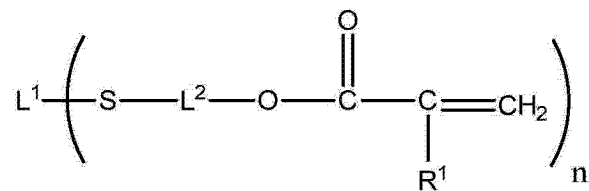
$\text{L}^6$  选自任选取代的多价直链或支化  $\text{C}_1-\text{C}_{25}$  烷基, 任选取代的多价  $\text{C}_3-\text{C}_{12}$  环烷基, 任选取代的多价芳基, 及它们的组合,

$\text{L}^7$  对每种  $n$  来说独立地选自任选取代的二价直链或支化  $\text{C}_1-\text{C}_{25}$  烷基, 任选取代的二价  $\text{C}_3-\text{C}_{12}$  环烷基, 任选取代的二价芳基, 及它们的组合, 前述基团任选被  $-\text{O}-$  和  $-\text{S}-$  中至少之一间隔, 和

$\text{R}^{12}$  对于各种  $w$  来说独立地选自任选取代的直链或支化  $\text{C}_1-\text{C}_{10}$  烷基, 和任选取代的  $\text{C}_3-\text{C}_{12}$  环烷基。

26. 权利要求 24 的能聚合的组合物, 进一步包含,

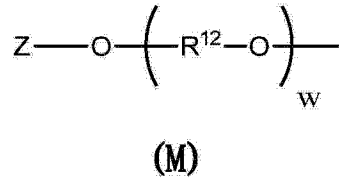
至少一种由下式 (I) 表示的另外的 (甲基) 丙烯酸酯官能单体,



(I)

其中,

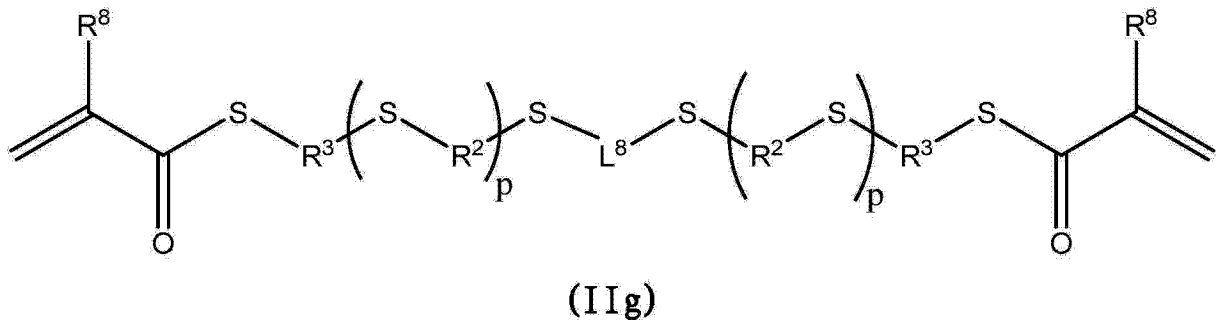
$L^1$  为任选被  $-C(O)-$ 、 $-S-$ 、 $-O-$  及它们的组合中至少之一间隔的任选取代的多价烃基， $L^2$  对每种  $n$  来说独立地为任选被  $-O-$  和  $-S-$  中至少之一间隔的任选取代的二价烃基， $R^1$  对每种  $n$  来说独立地选自氢和甲基，和  $n$  为 2 到 6，条件是  $L^1$  不含被下式 (M) 表示的基团的取代，



其中  $R^{12}$ 、 $w$  和  $Z$  各自如权利要求 24 中定义。

27. 能聚合的组合物，包含：

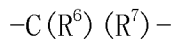
(a) 至少一种下式 (IIg) 表示的硫代(甲基)丙烯酸酯官能单体，



其中，

$L^8$  是选自以下的二价连接基：

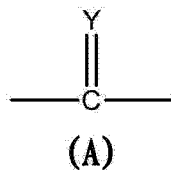
(i) 由下式 (D) 表示的二价连接基，



(D)

其中  $R^6$  和  $R^7$  各自独立地选自氢，任选取代的直链或支化  $C_1-C_{10}$  烷基，任选取代的  $C_3-C_{12}$  环烷基，和任选取代的芳基，或者  $R^6$  和  $R^7$  一起形成任选取代的  $C_4-C_{12}$  环烷基，和

(ii) 由下式 (A) 表示的二价连接基，



其中  $Y$  是  $O$  或  $S$ ，和

$R^2$  对于每种  $p$  来说独立地选自任选取代的二价直链或支化  $C_1-C_{10}$  烷基，和 / 或任选取代的二价  $C_3-C_{12}$  环烷基，

各个  $R^3$  独立地选自任选取代的二价直链或支化  $C_1-C_{10}$  烷基，和 / 或任选取代的二价  $C_3-C_{12}$  环烷基，各个  $p$  为 0 到 10，

各个  $R^8$  独立地选自氢和甲基；

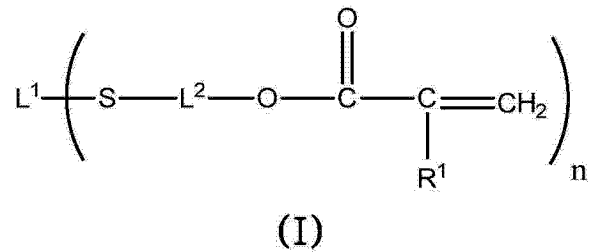
(b) 任选的聚合减速剂；和

(c) 任选的至少一种单烯属不饱和单体。



28. 能聚合的组合物, 包含:

(a) 至少一种由下式 (I) 表示的 (甲基) 丙烯酸酯官能单体,



其中,

n 是 2,

各个 R<sup>1</sup> 独立地选自氢和甲基,

L<sup>1</sup> 选自,

(i) 由下式 (D) 表示的二价连接基,

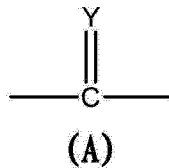
-C(R<sup>6</sup>)(R<sup>7</sup>)-

(D)

其中 R<sup>6</sup> 和 R<sup>7</sup> 各自独立地选自氢, 任选取代的直链或支化 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 烷基, 任选取代的 C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> 环烷基, 和任选取代的芳基, 或者 R<sup>6</sup> 和 R<sup>7</sup> 一起形成任选取代的 C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> 环烷基,

和

(ii) 由下式 (A) 表示的二价连接基,



其中 Y 是 O 或 S, 和

(iii) L<sup>2</sup> 由下式 (B) 表示,

-(R<sup>2</sup>-S)<sub>p</sub>-R<sup>3</sup>-

(B)

其中,

R<sup>2</sup> 对于每种 p 来说独立地选自任选取代的直链或支化 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 烷基, 和任选取代的 C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> 环烷基,

R<sup>3</sup> 选自任选取代的直链或支化 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 烷基, 和任选取代的 C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> 环烷基, 和

p 是 0 到 10;

(b) 任选的聚合减速剂; 和

(c) 任选的至少一种单烯属不饱和单体。

29. 权利要求 1 所述的能聚合的组合物的聚合产物。

30. 权利要求 4 的能聚合的组合物的聚合产物, 其中所述聚合产物的折射率为至少 1.57, ABBE 值为至少 30, 和费歇尔微硬度为至少 50。

31. 光致变色制品, 包含:

(a) 权利要求 1 所述的能聚合的组合物的聚合产物; 和

- (b) 光致变色量的有机光致变色材料。
32. 光学元件, 包含权利要求 28 所述的能聚合的组合物的聚合产物。
  33. 光学元件, 包含权利要求所述的能聚合的组合物的聚合产物。
  34. 权利要求 32 所述的光学元件, 进一步包含偏振器。
  35. 权利要求 33 所述的光学元件, 进一步包含偏振器。

## 含具有硫醚连接基的（甲基）丙烯酸酯单体的能聚合的组合物

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求 2011 年 9 月 8 日提交的美国临时申请 61/532,275 的优先权权益,该申请在此通过引用将其全部内容纳入。

### 发明领域

[0003] 本发明涉及能聚合的组合物,其包括（甲基）丙烯酸酯官能单体,该（甲基）丙烯酸酯官能单体在该单体中具有至少两个硫醚（-S-）连接基,和涉及由所述能聚合的组合物的制备聚合产物,例如光学透镜和光致变色制品。

[0004] 发明背景

[0005] 聚合物材料,例如塑料,已在例如光学透镜、光学纤维、窗户、汽车、航空航海透明体的应用中被开发作为基于二氧化硅的无机玻璃的替代品。这些聚合物材料向对于玻璃能够提供以下优点,包括抗碎裂性,对给定应用的较轻重量,易于摸制和易于干燥。此类聚合物材料的代表性实例包括聚（甲基丙烯酸甲酯）、聚碳酸酯和聚（二甘醇双（碳酸烯丙酯））。

[0006] 许多聚合物材料的折射率通常低于高折射率玻璃的。例如,聚（二甘醇双（碳酸烯丙酯））的折射率为约 1.50,相比之下,高折射率玻璃的折射率范围能够在例如 1.60-1.80。当制作用于矫正给定程度的视觉缺陷的透镜是,例如,用于近视的矫正,使用具有较低折射率的聚合物材料将需要较厚的透镜,相对于具有较高折射率的材料,例如高折射率玻璃来说。如果所需的矫正程度很高,例如在严重近视的情况下,由低折射率聚合物材料制作的透镜会变得太厚,以至于与由较高折射率透镜,例如高折射率玻璃透镜提供的相等程度的矫正相比,抵消了重量减轻带来的任何益处。此外,较厚的光学透镜在美观方面是不希望的。

[0007] 由含芳环单体的聚合制备的聚合物材料典型地具有高折射率。然而,由此类高折射率聚芳族材料制得的成型制品,例如光学透镜,通常具有较低 ABBE 值（也称为 nu- 值）。较低 ABBE 值表明色散程度提高,这典型地在透镜边缘处或附近产生光学畸变。因此,通常不希望具有较低 ABBE 值的光学材料。

[0008] 具有高折射率（例如至少 1.57）和低色散水平（例如 ABBE 值为至少 30）的组合物聚合物材料可以由含某些杂原子,例如硫原子的单体制备。然而,此类能聚合的组合物当利用热活化催化剂聚合时,可发生不稳定的和 / 或过度的聚合速率,这导致所得聚合产物中的缺陷,例如在聚合产物的主体内和 / 或其表面上可见线条,表面缺陷（例如,凹痕和 / 或小坑）,和 / 或裂纹或开裂。

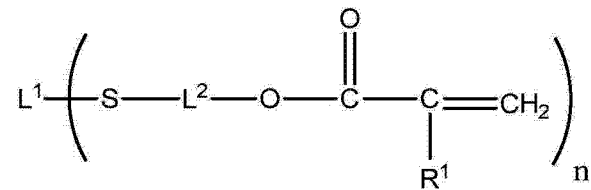
[0009] 期望开发出提供期望的光学性质,例如高折射率与降低的色散的组合物能聚合的组合物。进一步期望这种新开发的能聚合的组合物不会发生不稳定的和 / 或过度的聚合速率,并且由其制备的聚合产物不含由这种非受控聚合导致的缺陷。

[0010] 发明概述

[0011] 根据本发明,提供了能聚合的组合物,其包含 (a) 至少一种由下式 (I) 表示的第一

(甲基)丙烯酸酯官能单体,

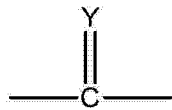
[0012]



式 (I)

[0013] 参考式 (I),  $L^1$  选自以下至少之一: (i) 任选被  $-C(O)-$ 、 $-S-$ 、 $-O-$  及它们的组合中至少之一间隔的任选取代的多价烃基, 和 (ii) 由下式 (A) 表示的二价连接基,

[0014]

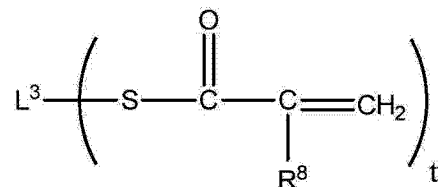


式 (A)

[0015] 参考式 (A), Y 是 O 或 S。进一步参考式 (I):  $L^2$  对于每一种下标 n 独立地为, 任选被  $-O-$  和  $-S-$  中至少之一间隔的任选取代的二价烃基;  $R^1$  对于每种下标 n 独立地选自氢和甲基; 和下标 n 为 2 到 6。除了包括式 (I) 表示的 (甲基) 丙烯酸酯官能单体, 根据本发明的所述能聚合的组合物还任选可包含 (b) 聚合减速剂。

[0016] 进一步根据本发明, 提供了能聚合的组合物, 其包含 (a) 至少一种下式 (II) 表示的硫代 (甲基) 丙烯酸酯官能单体。

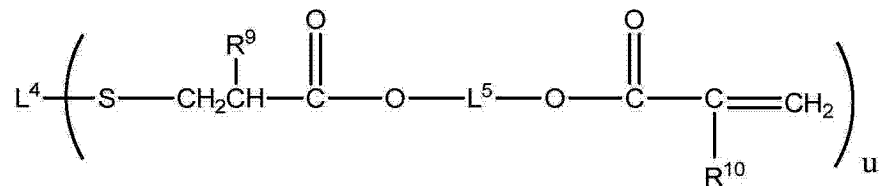
[0017]



(II)

[0018] 参考式 (II):  $L^3$  是任选被  $-C(O)-$ 、 $-S-$ 、 $-O-$  及它们的组合中至少之一间隔的任选取代的多价烃基;  $R^8$  对于每种 t 来说独立地选自氢和甲基; 和 t 为 2 到 6。除了包括至少一种式 (II) 表示的硫代 (甲基) 丙烯酸酯单体, 该能聚合的组合物还包括 (b) 至少一种下式 (III) 表示的 (甲基) 丙烯酸酯官能单体。

[0019]



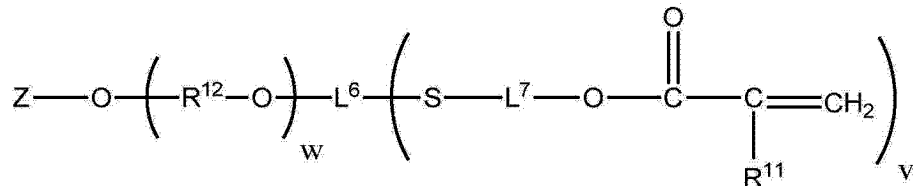
(III)

[0020] 参考式 (III):  $L^4$  是任选被  $-C(O)-$ 、 $-S-$ 、 $-O-$  及它们的组合中至少之一间隔的任选取代的多价烃基;  $L^5$  对于各种 u 来说独立地为任选取代的二价烃基;  $R^9$  和  $R^{10}$  对于各种 u 来

说独立地选自氢和甲基；和  $u$  为 2 到 6。对于一些实施方式来说，除了包括 (a) 式 (II) 表示的硫代（甲基）丙烯酸酯官能单体和 (b) 式 (III) 表示的（甲基）丙烯酸酯官能单体，根据本发明的所述能聚合的组合物还可任选地进一步包含 (c) 聚合减速剂。

[0021] 根据本发明进一步的实施方式，提供了能聚合的组合物，其包含：(a) 至少一种下式 (IV) 表示的（甲基）丙烯酸酯官能单体，

[0022]



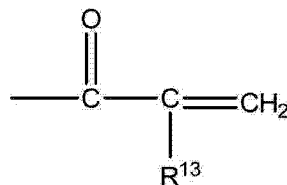
式 (IV)

[0023] 参考式 (IV)： $\text{L}^6$  选自任选取代的多价烃基； $\text{L}^7$  对于各种  $v$  独立地为任选被  $-\text{O}-$  和  $-\text{S}-$  中至少之一间隔的任选取代的二价烃基，

[0024]  $\text{R}^{11}$  对于各种  $v$  独立地选自氢和甲基，

[0025]  $v$  为 2 到 6；和  $\text{R}^{12}$  对于各种  $w$  独立地为任选取代的二价烃基。进一步参考式 (IV)， $w$  是 0 到 10，和  $Z$  选自氢或下式 (V) 表示的基团，

[0026]



式 (V)

[0027] 参考式 (V)， $\text{R}^{13}$  是氢或甲基。除了式 (IV) 表示的（甲基）丙烯酸酯官能单体，对于一些实施方式来说，根据本发明的所述能聚合的组合物可以任选地进一步包含 (b) 聚合减速剂。

[0028] 发明详述

[0029] 本文中使用的聚合物的分子量值，例如重均分子量 ( $M_w$ ) 和数均分子量 ( $M_n$ )，是通过使用适当标准物，例如聚苯乙烯标准物，通过凝胶渗透色谱法测定的。

[0030] 本文中使用的多分散指数 (PDI) 值表示聚合物的重均分子量 ( $M_w$ ) 与数均分子量 ( $M_n$ ) 之比（即  $M_w/M_n$ ）。

[0031] 本文中使用的术语“聚合物”是指均聚物（例如，由单一单体物质制备的），和共聚物（例如，由至少两种单体物质制备的）。

[0032] 本文中使用的术语“（甲基）丙烯酸酯”及类似术语，例如（甲基）丙烯酰基和（甲基）丙烯酸酯，是指甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯。

[0033] 本文中使用的术语“硫代（甲基）丙烯酸酯”及类似术语，例如硫代（甲基）丙烯酰基和硫代（甲基）丙烯酸酯，是指硫代甲基丙烯酸酯和硫代丙烯酸酯。

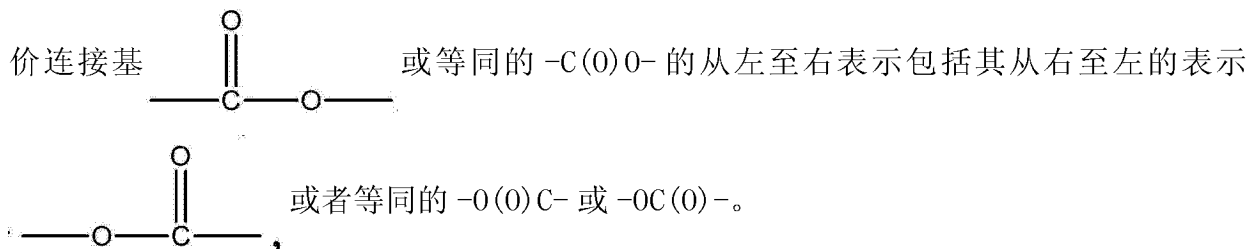
[0034] 本文中使用的对“直链或支化”基团的引用，例如直链或支化烷基，应理解为包括：亚甲基或甲基；是直链例如直链  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{25}$  烷基基团的基团；和适当支化的，例如支化的  $\text{C}_3$ - $\text{C}_{25}$

烷基基团的基团。

[0035] 本文中使用的术语“卤代”及类似术语,例如卤代基团,卤素,卤素基团,卤化物,和卤化物基团是指 F、Cl、Br 和 / 或 I,例如氟代、氯代、溴代和 / 或碘代。

[0036] 除非另有说明,本文披露的所有范围或比率都应理解为涵盖包含其中的任何子范围或子比率。例如,所声称的“1-10”的范围或比率应视为包括在最小值 1 和最大值 10 之间的任何和所有子范围(包括端点值);也就是说,以最小值 1 或更大的数开头并以最大值 10 或更小的数结尾的所有子范围或子比例,例如但不限于,1-6、1、3、5-7、8、和 5、5-10。

[0037] 除非另有说明,本文中使用的连接基团从左至右的表示,例如二价连接基,包括其他适当的取向,例如,但不限于,从右至左的取向。为了非限制性说明的目的,二



[0038] 本文中使用的冠词“一个”、“一种”和“该”,除非另有说明,包括复数指代对象,并且明确地限制为一个指代对象。

[0039] 除了的操作实例中,或者另有说明,在说明书和权利要求书中所有表达成分、反应条件等的数值在所有情况下都应理解为被术语“约”修饰。

[0040] 本发明的组合物的单体包括基团,例如,但不限于,多价和 / 或二价  $L^1, L^2, L^3, L^4, L^5, L^6, L^7$  和  $L^8$ , 它们在各种情况下可以独立地选自任选取代的烃基。本文使用的术语“烃基”及类似术语,例如“烃基取代基”,是指:直链或支化  $C_1-C_{25}$  烷基(例如,直链或支化  $C_1-C_{10}$  烷基);直链或支化  $C_2-C_{25}$  烯基(例如,直链或支化  $C_2-C_{10}$  烯基);直链或支化  $C_2-C_{25}$  炔基(例如,直链或支化  $C_2-C_{10}$  炔基); $C_3-C_{18}$  环烷基,包括多稠合环环烷基,和多环烷基(例如, $C_3-C_{10}$  环烷基); $C_5-C_{18}$  芳基,包括多环或多稠合环芳基(例如, $C_5-C_{10}$  芳基);和  $C_6-C_{24}$  芳烷基(例如, $C_6-C_{10}$  芳烷基)。

[0041] 本文使用的术语“烃基”包括“杂烃基”,其为其中至少一个碳,但少于所有碳,被杂原子,例如,但不限于,O、N、S、及它们的组合代替的烃基。来自烃基的杂烃基的实例可以选自包括,但不限于: $C_3-C_{18}$  杂环烷基(在环中具有至少一个杂原子),包括多稠合环杂环烷基,和多环杂烷基;和  $C_5-C_{18}$  杂芳基(在芳环中具有至少一个杂原子),包括多环或多稠合环杂芳基。

[0042] 代表性烷基基团包括但不限于甲基,乙基,丙基,异丙基,丁基,异丁基,仲丁基,叔丁基,戊基,新戊基,己基,庚基,辛基,壬基,癸基,和它们的结构异构体。代表性的烯基基团包括但不限于乙烯基,烯丙基,丙烯基,丁烯基,戊烯基,己烯基,庚烯基,和它们的结构异构体,它们的含两个或更多个烯属不饱和基团相关物质。代表性的炔基基团包括但不限于乙炔基,1-丙炔基,2-丙炔基,1-丁炔基,和 2-丁炔基。代表性环烷基基团包括但不限于环丙基,环丁基,环戊基,环己基,和环辛基取代基。代表性的多稠合环环烷基基团包括但不限于十氢化萘基,十四氢化蒎基,和十四氢化菲基。代表性的多环烷基基团包括但不限于,双环[2.2.1]庚基(降冰片基),和双环[2.2.2]辛基。代表性杂环烷基基团包括但不限于四氢

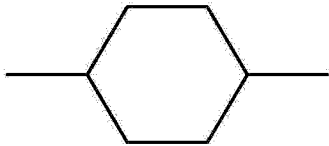
呋喃基,四氢吡喃基和哌啶基,包括但不限于哌啶-4-基。代表性的多环杂环烷基基团包括但不限于,7-硫杂双环[2.2.1]庚基,7-氧杂双环[2.2.1]庚基,和7-氮杂双环[2.2.1]庚基。代表性芳基基团包括但不限于苯基,联苯基,萘基,蒽基,菲基和三蝶烯基。代表性的杂芳基基团包括但不限于呋喃基,吡喃基和吡啶基。代表性的芳烷基基团包括但不限于苄基,和苯乙基。

[0043] 对于包括但不限于,烃基,烷基基团,环烷基基团,和芳基基团基团,本文中使用的术语“任选取代的”是指这样的基团,包括但不限于,烃基、烷基、环烷基、和/或芳基,其中它们的至少一个氢被除氢外的基团代替或取代,除氢外的基团例如,但不限于,卤代基团(例如, F, Cl, I, 和 Br),羟基基团,醚基团,硫醇基团,硫醚基团,羧酸基团,羧酸酯基团,磷酸基团,磷酸酯基团,磺酸基团,磺酸酯基团,硝基基团,氰基基团,烃基(包括,但不限于:烷基;烯基;炔基;环烷基,包括多稠合环环烷基和多环烷基;杂环烷基;芳基,包括羟基取代的芳基,例如苯酚,和包括多稠合环芳基;杂芳基,包括多稠合环杂芳基;和芳烷基基团),和胺基团,例如  $-N(R^{11'}) (R^{12'})$ , 其中  $R^{11'}$  和  $R^{12'}$  各自独立地选自氢、烃基和取代的烃基。

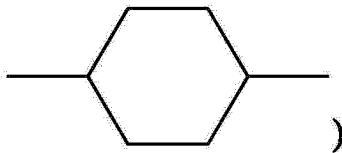
[0044] 为了非限制性说明的目的,取代的烃基中的烃基可以选自一种或多种本文之前描述的烃基,例如直链或支化  $C_1-C_{25}$  烷基,它们可以被一个或多个本文之前描述的取代基团取代,例如一个或多个  $C_3-C_{12}$  环烷基基团和/或一个或多个  $C_5-C_{18}$  芳基基团,例如,被环己基和/或苯基取代的乙基。

[0045] 任选取代的基团,包括但不限于,任选取代的烃基,任选取代的烷基基团,任选取代的环烷基基团,和任选取代的芳基基团,本文描述的各种基团可以各自独立地选自上述基团,例如,但不限于,多价和/或二价连接基  $L^1, L^2, L^3, L^4, L^5, L^6, L^7$  和  $L^8$  可以在各种情况下独立地和任选被  $-C(O)-, -S-, -O-$  及它们的组合中至少之一间隔,或者在可能的情况下被  $-O-$  和  $-S-$  中至少之一间隔。本文中使用的被  $-C(O)-, -S-,$  和  $-O-$  中至少之一间隔,或者被  $-O-$  和  $-S-$  中至少之一间隔,是指该任选取代的基团(例如任选取代的烃基基团,任选取代的烷基基团,任选取代的环烷基基团,和任选取代的芳基基团)的至少一个碳,但少于所有的碳,在各种情况下独立地被所述二价非碳连接基团之一替换。任选取代的基团(例如任选取代的烃基基团,任选取代的烷基基团,任选取代的环烷基基团,和任选取代的芳基基团)可以被两个或更多个上述连接基团间隔,所述连接基团可以彼此相邻或被一个或多个碳分开。为了非限制性说明的目的,相邻的  $-C(O)-$  和  $-O-$  的组合可以提供二价羧酸酯连接或间隔基团  $-C(O)-O-$ 。为了进一步非限制性说明的目的,相邻的  $-C(O)-$  和  $-S-$  的组合可以提供二价硫代羧酸酯连接或间隔基团  $-C(O)-S-$ 。为了再非限制性说明的目的,相邻的  $-O-, -C(O)-$  和  $-O-$  的组合可以提供二价碳酸酯连接或间隔基团  $-O-C(O)-O-$ 。

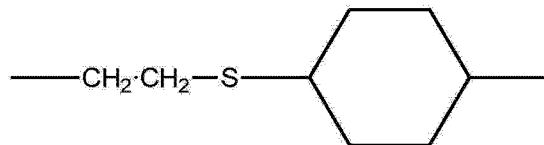
[0046] 此外或或者,本文中使用的被  $-C(O)-, -S-,$  和  $-O-$  中至少之一间隔,或者被  $-O-$  和  $-S-$  中至少之一间隔,是指各种基团可以被  $-C(O)-, -S-,$  和  $-O-$  中至少之一分开或间隔,或者在可能的情况下被  $-O-$  和  $-S-$  中至少之一分开或间隔,例如,多价和/或二价连接基  $L^1, L^2, L^3, L^4, L^5, L^6, L^7$  和  $L^8$  可以在各种情况下独立地选自所述各种基团。为了非限制性说明的目的,当  $L^1$  选自两个或更多个基团,例如任选取代的多价直链或支化  $C_1-C_{25}$  烷基和任选取代的多价  $C_3-C_{12}$  环烷基,或由所述两个或更多个基团组成时,所述多价基团可以被  $-C(O)-, -S-, -O-$  及它们的组合中至少之一间隔。为了进一步非限制性说明的目的,连接基团,例如  $L^1$ , 可以对于一些实施方式来说选自二价乙基(例如,乙-1,2-二

基,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ) 和二价环己基 (例如, 环己-1,4-二基, ) , 它们可以

被  $-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{O}-$  及它们的组合中至少一种间隔。为了再非限制性说明的目的, 被  $-\text{S}-$  间隔的二价乙基 (例如, 乙-1,2-二基,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ) 和二价环己基 (例如, 环己-1,4-二

基, ) 可以由下式 (E) 表示。

[0047]



式 (E)

[0048] 对于多价连接基团来说, 本文中使用的术语“多价”是指用于将连接基团连接到化合物或单体的两个或更多个取代基或部分的至少两个共价键的基团。对于二价连接基来说, 本文中使用的术语“二价”是指用于将连接基团连接到化合物或单体的两个取代基或部分的两个共价键的基团。

[0049] 本文描述的本发明的能聚合的组合物的单体包括由式 (I)、式 (II)、式 (III)、式 (IV) 表示的单体和相关单体, 在各种情况下任选的进一步包括一种或多种包括一个或多个能自由基聚合的烯属不饱和基团的副产物, 例如, 但不限于包括一个或多个能自由基聚合的烯属不饱和基团的低聚物, 其得自此类单体的合成。副产物, 例如低聚物副产物, 可以任选地也存在于本发明的能聚合的组合物中。

[0050] 本发明的能聚合的组合物, 包括其单体, 例如由式 (I) 表示的, 和其各种基团将在下文中更详细地描述。

[0051] 参考式 (I), 和对于一些实施方式来说,  $L^1$  可以选自任选取代的多价直链或支化  $\text{C}_1-\text{C}_{25}$  烷基, 任选取代的多价  $\text{C}_3-\text{C}_{12}$  环烷基, 任选取代的多价芳基, 及它们的组合, 上述基团任选被  $-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{O}-$  及它们的组合中至少之一间隔。可以选择为  $L^1$  的各个基团本身可以任选地被  $-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{O}-$  及它们的组合中至少之一间隔。此外或者, 和如本文之前讨论的, 当  $L^1$  选自两个或更多个基团, 例如任选取代的多价直链或支化  $\text{C}_1-\text{C}_{25}$  烷基和任选取代的多价  $\text{C}_3-\text{C}_{12}$  环烷基, 或由所述两个或更多个基团组成时, 多价基团可以被  $-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{O}-$  及它们的组合中至少之一间隔。

[0052] 对于一些实施方式来说, 式 (I) 的二价基团  $L^2$  可以选自任选取代的二价直链或支化  $\text{C}_1-\text{C}_{25}$  烷基, 任选取代的二价  $\text{C}_3-\text{C}_{12}$  环烷基, 任选取代的二价芳基, 及它们的组合, 前述基团任选被  $-\text{O}-$  和  $-\text{S}-$  中至少之一间隔。

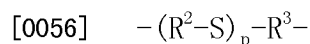
[0053] 根据一些实施方式, 式 (I) 的  $L^1$  选自任选被  $-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{S}-$  和  $-\text{O}-$  中至少之一间隔的多价直链或支化  $\text{C}_1-\text{C}_{10}$  烷基。根据一些另外的实施方式, 式 (I) 的  $L^2$  对每种  $n$  来说独立地选自任选被至少一个  $-\text{O}-$  间隔的二价直链或支化  $\text{C}_1-\text{C}_{10}$  烷基。  $L^1$  和  $L^2$  可以各自独立地选



自的多价和二价烷基基团的实例包括,但不限于,甲基,乙基,丙基,丁基,戊基,己基,庚基,辛基,壬基,和癸基,包括它们的结构异构体。

[0054] 对于一些实施方式来说,由式(I)表示的第一(甲基)丙烯酸酯官能单体的多价 $L^1$ 连接基团选自被至少一个-S-基团间隔的多价直链或支化 $C_1-C_{10}$ 烷基,和式(I)的 $n$ 是2或3。 $L^1$ 可以选自的多价直链或支化 $C_1-C_{10}$ 烷基基团包括,但不限于,本文之前所述的那些。

[0055] 对于一些实施方式来说,式(I)的多价 $L^1$ 连接基团是二价连接基,  $n$ 是2,和 $L^1$ 由下式(B)表示,



[0057] 式(B)

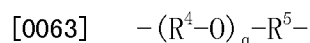
[0058] 参考式(B),  $R^2$ 对于每种 $p$ 来说独立地选自任选取代的二价直链或支化 $C_1-C_{10}$ 烷基,和/或任选取代的二价 $C_3-C_{12}$ 环烷基。进一步参考式(B),  $R^3$ 选自任选取代的二价直链或支化 $C_1-C_{10}$ 烷基,和/或任选取代的二价 $C_3-C_{12}$ 环烷基,和 $p$ 是0到10。 $R^2$ 和 $R^3$ 可以各自独立地选自的二价烷基基团包括,但不限于,本文之前对于 $L^1$ 描述的那些。

[0059] 对于各种 $p$ 的 $R^2$ 和 $R^3$ 可以各自独立地选自的任选取代的二价直链或支化烷基基团的非限制性实例包括,但不限于: $-\text{CH}_2-$ ;  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ;  $-\text{CH}(\text{Ph})\text{CH}_2-$ ,其中Ph表示任选取代的苯基( $-\text{C}_6\text{H}_5$ );  $-(\text{CH}_2)_3-$ ;  $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ ;  $-(\text{CH}_2)_4-$ ;  $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ;  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ ;  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ ;  $-(\text{CH}_2)_5-$ ;  $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ;  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ;  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ;和 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ 。

[0060] 对于各种 $p$ 的 $R^2$ 和 $R^3$ 可以各自独立地选自的任选取代的二价环烷基基团的非限制性实例包括,但不限于:环丙-1,1-二基;环丙-1,2-二基;环丁-1,1-二基;环丁-1,2-二基;环丁-1,3-二基;环戊-1,1-二基;环戊-1,2-二基;环戊-1,3-二基;环己-1,1-二基;环己-1,2-二基;环己-1,3-二基;和环己-1,4-二基。

[0061] 对于前述对于各种 $p$ 的 $R^2$ 和 $R^3$ 可以各自独立地选自的任选取代的二价直链或支化烷基基团和任选取代的二价环烷基基团的非限制性实例,其中的一个或多个氢可以各自任选地和独立地被除氢外的基团取代或替换,所述除氢外的基团包括,但不限于,本文之前对于术语“任选取代的”描述的那些基团。

[0062] 根据一些实施方式,式(I)的二价基团 $L^2$ 可以由下式(C)表示,



[0064] 式(C)

[0065] 参考式(C): $R^4$ 对于各种 $q$ 来说独立地选自任选取代的直链或支化 $C_1-C_{10}$ 烷基,和任选取代的 $C_3-C_{12}$ 环烷基;

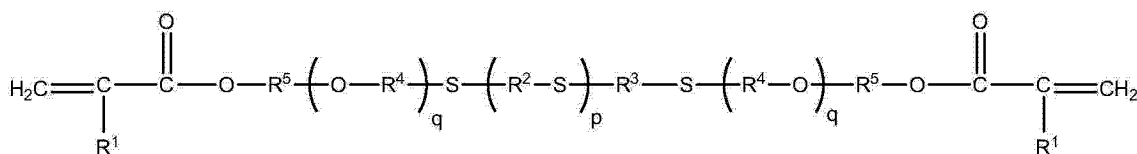
[0066]  $R^5$ 选自任选取代的直链或支化 $C_1-C_{10}$ 烷基,和任选取代的 $C_3-C_{12}$ 环烷基;和 $q$ 是0到10。

[0067] 对于各种 $q$ 来说 $R^4$ 和 $R^5$ 可以各自独立地选自的任选取代的二价直链或支化烷基基团的非限制性实例包括,但不限于,本文之前对于 $R^2$ 和 $R^3$ 描述的那些,其中的一个或多个氢可以各自任选地和独立地被除氢外的基团取代或替换,所述除氢外的基团包括,但不限于,本文之前对于术语“任选取代的”描述的那些基团。 $R^4$ 对于各种 $q$ 来说和 $R^5$ 可以各自独立地选自的任选取代的二价环烷基基团的非限制性实例包括,但不限于本文之前对于 $R^2$ 和 $R^3$ 描述的那些,其中的一个或多个氢可以各自任选地和独立地被除氢外的基团替换,所

述除氢外的基团包括,但不限于,本文之前对于术语“任选取代的”描述的那些基团。

[0068] 根据一些实施方式,式(I)的n是2, $L^1$ 由式(B)表示且 $L^2$ 由式(C)表示,在这种情况下第一(甲基)丙烯酸酯官能单体可以由下式(Ia)表示:

[0069]



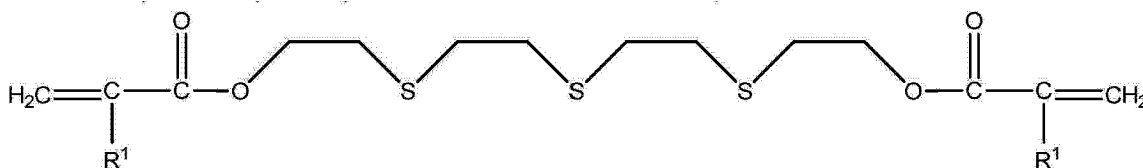
式(Ia)

[0070] 参考式(Ia), $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, p$ 和 $q$ 各自独立地如本文之前描述的。式(Ia)表示的第一(甲基)丙烯酸酯官能单体包括至少两个硫醚连接基(-S-)。

[0071] 进一步参考式(Ia),和对于本发明的一些实施方式来说: $p$ 是1;每个 $q$ 独立地为0到10,条件是至少一个 $q$ 是至少1; $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$ 和 $\text{R}^5$ 各自为二价乙基,例如乙-1,2-二基;和各个 $\text{R}^1$ 独立地为氢或甲基。

[0072] 另外参考式(Ia),和根据一些实施方式: $p$ 是1;每个 $q$ 是1;和 $\text{R}^2, \text{R}^3$ 和 $\text{R}^5$ 各自选自二价乙基,例如乙-1,2-二基,在这种情况下第一(甲基)丙烯酸酯官能单体可以由下式(Ib)表示:

[0073]

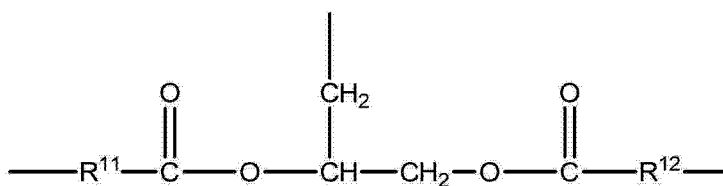


式(Ib)

[0074] 参考式(Ib),各个 $\text{R}^1$ 独立地选自氢和甲基,如本文之前描述的。

[0075] 对于一些实施方式来说,式(I)的 $L^1$ 选自下式 $L^1(a)$ 表示的三价基团,

[0076]

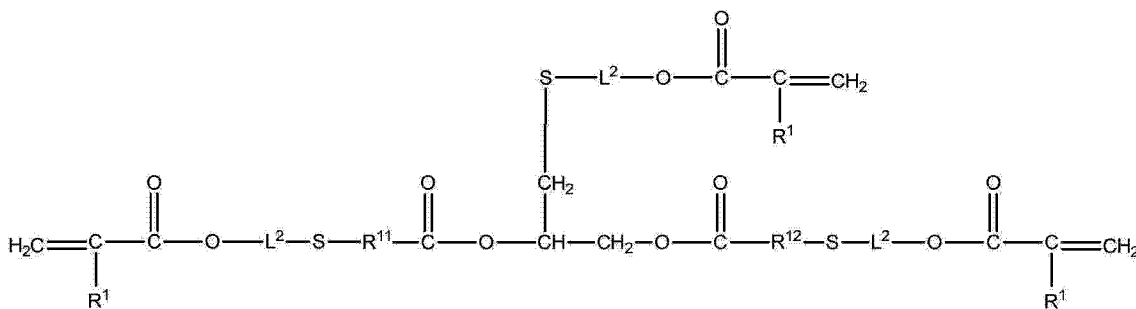


式 $L^1(a)$

[0077] 参考式 $L^1(a)$ ,和对于一些实施方式来说, $\text{R}^{11}$ 和 $\text{R}^{12}$ 各自独立地选自:二价直链或支化烷基,例如二价直链或支化 $\text{C}_1\text{-C}_{25}$ 烷基,或二价直链或支化 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷基,或二价直链或支化 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基,或二价 $\text{C}_1\text{-C}_2$ 烷基;二价环烷基,例如二价 $\text{C}_5\text{-C}_8$ 环烷基;二价苯基,包括直链或支化 $\text{C}_1\text{-C}_9$ 烷基取代的二价苯基。当 $L^1$ 选自式 $L^1(a)$ 表示的三价基团是,式(I)的n是3。

[0078] 当 $L^1$ 选自式 $L^1(a)$ 表示的三价基团时,第一(甲基)丙烯酸酯官能单体由式(I)表示的可以由下式(Ic)表示:

[0079]



式 (Ic)

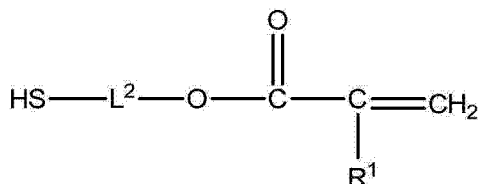
[0080] 参考式 (Ic), 各个  $R^1$  和各个  $L^2$  各自独立地如本文之前描述的。

[0081] 本发明的能聚合的组合物的第一 (甲基) 丙烯酸酯官能单体, 例如, 如式 (I) 表示的, 可以通过本领域熟知的方法制备。对于一些实施方式来说, 和为了非限制性说明的目的, 由式 (I) 表示的第一 (甲基) 丙烯酸酯官能单体可以通过一摩尔具有  $n$  个硫醇基团 ( $-SH$ ) 的多硫醇与至少  $n$  摩尔一种或多种环氧乙烷官能材料 (和 / 或一种或多种环醚) 反应, 从而形成具有  $n$  个羟基基团的羟基官能中间体来制备, 其中在各种情况下  $n$  如参考式 (I) 所述。环氧乙烷官能材料的实例包括, 但不限于, 氧化烷烃类, 例如环氧乙烷和环氧丙烷。或者, 根据本领域熟知的方法, 多硫醇可以与 2- 卤代 -1- 羟基 - 烷烃, 例如 2- 氯乙醇反应。再或者, 根据本领域熟知的方法, 多硫醇可以与碳酸 1, 2- 亚烷基酯, 例如碳酸亚乙酯反应。多硫醇与环氧乙烷官能材料、或者 2- 卤代 -1- 羟基 - 烷烃、或者碳酸 1, 2- 亚烷基酯的反应使得形成羟基官能中间体。

[0082] 然后该羟基官能中间体可以与 (甲基) 丙烯酸酯在同时除去醇的情况下反应, 从而形成由式 (I) 表示的第一 (甲基) 丙烯酸酯官能单体。或者, 该羟基官能中间体可以与 (甲基) 丙烯酰基卤化物, 例如 (甲基) 丙烯酰基氯反应, 并进行之后的加工步骤以除去得到的卤化氢和 / 或其盐。再或者, 根据本领域熟知的方法, 该羟基官能中间体可以与 (甲基) 丙烯酸酐反应。该羟基官能中间体还可以与 (甲基) 丙烯酸同时在除去水的情况下反应, 从而形成由式 (I) 表示的第一 (甲基) 丙烯酸酯官能单体。

[0083] 当  $L^1$  由式 (A) 表示时, 和为了非限制性说明的目的, 由式 (I) 表示的第一 (甲基) 丙烯酸酯官能单体可以通过碳酰二卤 (当式 A 的 Y 是 O) 或硫代碳酰二卤 (当式 A 的 Y 是 S) 与两摩尔下式 (F) 表示的硫醇官能材料的反应:

[0084]



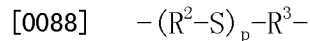
式 (F)

[0085] 参考式 (F),  $L^2$  和  $R^1$  各自如本文之前对于式 (I) 描述的。

[0086] 或者, 当  $L^1$  由式 (A) 表示时, 和为了进一步非限制性说明的目的, 由式 (I) 表示的第一 (甲基) 丙烯酸酯官能单体可以通过 N, N- 羰基二咪唑 (当式 A 的 Y 是 O) 或 N, N- 硫代羰基二咪唑 (当式 A 的 Y 是 S) 与两摩尔式 (F) 表示的硫醇官能材料的反应来制备。

[0087] 参考式 (I), 和根据一些实施方式,  $n$  是 2,  $L^1$  选自式 (A) 表示的二价连接基, 和  $L^2$

由下式 (B) 表示,

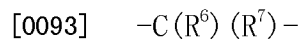


[0089] 式 (B)

[0090] 参考式 (B),  $R^2$  对于各种  $p$ , 和  $R^3$  各自独立地如本文之前描述的, 和  $p$  是 0 到 10。

[0091] 当  $n$  是 2,  $L^1$  由式 (A) 表示和  $L^2$  由式 (B) 表示时, 和为了非限制性说明的目的, 由式 (I) 表示的第一 (甲基) 丙烯酸酯官能单体可以通过的反应碳酰二卤 (当式 A 的 Y 是 O) 或硫代碳酰二卤 (当式 A 的 Y 是 S) 与二硫醇, 例如二巯基二乙基硫醚 (其也可被等同地称作双 (2- 巯乙基) 硫醚) 反应, 形成在其骨架中具有  $-C(O)-$  或  $-C(S)-$  连接基的中间体二硫醇来制备。然后该中间体二硫醇与两摩尔环氧乙烷官能材料, 例如环氧乙烷反应, 形成二羟基官能中间体。然后该二羟基官能中间体可以与两摩尔 (甲基) 丙烯酸酯在同时除去 2 摩尔醇的情况下反应, 形成第一 (甲基) 丙烯酸酯官能单体。在前述总体合成工序中, 碳酰二卤可以被 N, N- 羰基二咪唑 (当式 A 的 Y 是 O) 替换, 和 / 或硫代碳酰二卤可以被 N, N- 硫代羰基二咪唑 (当式 A 的 Y 是 S) 替换。进一步参考前述总体合成工序, (甲基) 丙烯酸酯反应物可以被 (甲基) 丙烯酰卤, 例如 (甲基) 丙烯酰基氯替换。

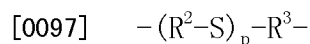
[0092] 参考式 (I), 和对于一些实施方式来说,  $n$  是 2, 和  $L^1$  选自由下式 (D) 表示的二价连接基,



[0094] 式 (D)

[0095] 参考式 (D),  $R^6$  和  $R^7$  各自独立地选自氢, 任选取代的直链或支化  $C_1-C_{10}$  烷基, 任选取代的  $C_3-C_{12}$  环烷基, 和任选取代的芳基。或者,  $R^6$  和  $R^7$  一起形成  $C_4-C_{12}$  任选取代的环烷基。

[0096] 进一步参考式 (I), 对于一些实施方式来说, 当  $n$  是 2 且  $L^1$  由式 (D) 表示时,  $L^2$  由下式 (B) 表示,

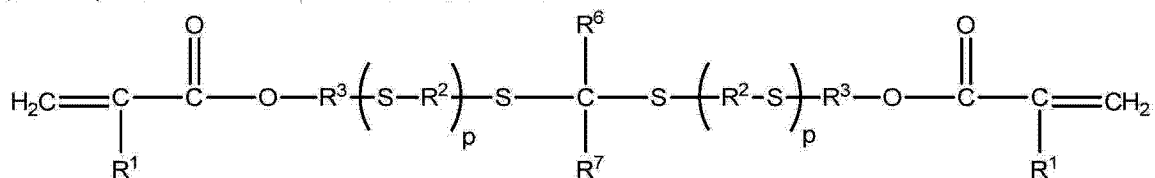


[0098] 式 (B)

[0099] 参考式 (B),  $R^2$  对于各种  $p$  和  $R^3$  各自独立地如本文之前描述的, 和  $p$  是 0 到 10。

[0100] 对于一些实施方式来说, 当  $L^1$  由式 (D) 表示,  $L^2$  对于一些实施方式来说由式 (B) 表示, 和  $n$  是 2 时, 由式 (I) 表示的第一 (甲基) 丙烯酸酯官能单体可以由表示下式 (Id),

[0101]



式 (Id)

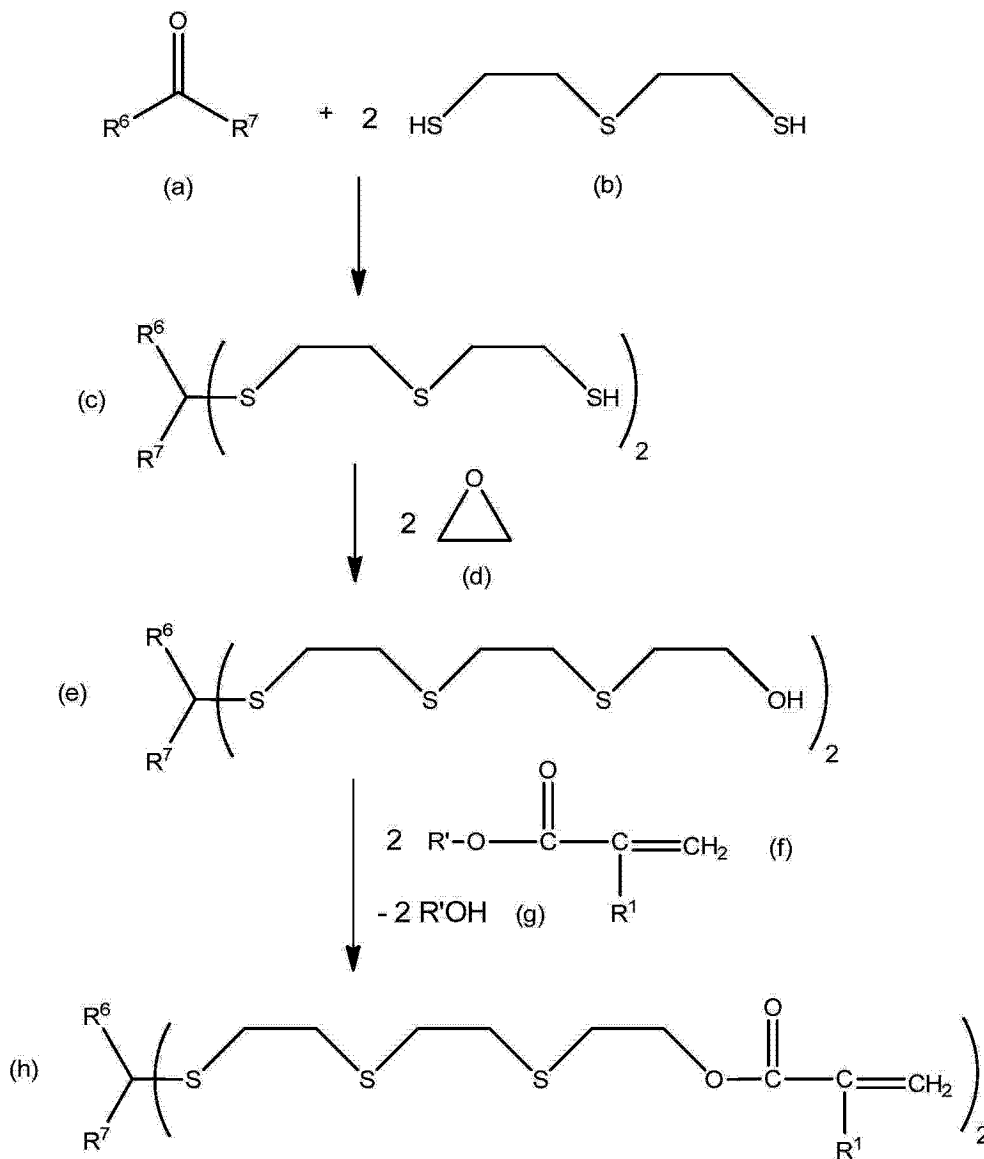
[0102] 参考式 (Id),  $R^1, R^2, R^3, R^6, R^7$ , 和各个  $p$  各自独立地如本文之前描述的。进一步参考式 (Id), 和对于本发明的一些实施方式来说, 各个  $R^1$  独立地选自氢和甲基,  $R^6$  和  $R^7$  各自独立地选自氢和甲基,  $R^2$  和  $R^3$  在各种情况下为乙 -1, 2- 二基, 和各个  $p$  独立地为 1 或 2。

[0103] 参考式 (I), 当  $L^1$  由式 (D) 表示,  $L^2$  由式 (B) 表示, 和  $n$  是 2 时, 本发明的能聚合的组物的第一 (甲基) 丙烯酸酯单体可以通过本领域熟知的方法制备。为了非限制性说明

的目的,式 (Id) 表示的第一(甲基)丙烯酸酯官能单体可以根据以下代表性方案-(A) 制备。

[0104] 方案-(A)

[0105]



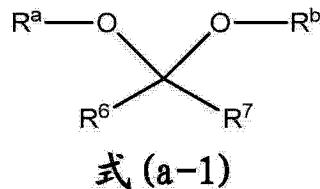
[0106] 参考方案-(A),  $R^1$ ,  $R^6$ , 和  $R^7$  各自如本文之前参考例如式 (Id) 描述的, 和  $R'$  是单价烃基, 例如直链或支化  $C_1$ - $C_{25}$  烷基, 或者  $C_3$ - $C_{12}$  环烷基。进一步参考方案-(A), 1 摩尔醛或酮 (a) 与 2 摩尔二硫醇, 例如二巯基二乙基硫醚 (b) (其也可以被等同地称作双(2-巯乙基)硫醚) 反应, 形成硫醇官能加合物 (c)。硫醇官能加合物 (c) 与 2 摩尔环氧乙烷官能材料, 例如环氧乙烷 (d) 反应, 形成羟基官能中间体 (e)。羟基官能中间体 (e) 与 2 摩尔(甲基)丙烯酸酯 (f) 在同时除去 2 摩尔醇 (g) 的情况下反应, 形成第一(甲基)丙烯酸酯官能单体 (h), 其可以用于本发明的能聚合的组合物。

[0107] 进一步参考方案-(A), 硫醇官能加合物 (c) 的形成可以伴随同时形成副产物, 例如低聚物副产物。低聚物副产物的形成可以通调节醛/酮 (a) 和二硫醇 (b) 的相对摩尔量来最小化。为了非限制性说明的目的, 至少 4:1 的二硫醇 (b) 与醛/酮 (a) 的摩尔比为典型地会最少地形成低聚物副产物。

[0108] 另外参考方案 - (A), (甲基)丙烯酸酯 (f) 可以被 (甲基)丙烯酰卤, 例如 (甲基)丙烯酰基氯替换, 在这种情况下, 会产生 2 摩尔卤化氢, 例如氯化氢, 而不是 2 摩尔醇 (g)。第一 (甲基)丙烯酸酯单体 (h) 会根据本领域已知的处理方法与卤化氢分离。

[0109] 进一步另外参考方案 - (A), 醛或酮 (a) 可以被下式 (a-1) 表示的乙缩醛或缩酮替换。

[0110]

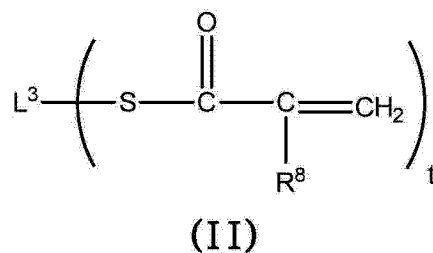


[0111] 参考式 (a-1),  $\text{R}^6$  和  $\text{R}^7$  各自如本文之前描述的, 和  $\text{R}^{\text{a}}$  和  $\text{R}^{\text{b}}$  各自独立地选自任选取代的直链或支化  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{25}$  烷基, 任选取代的  $\text{C}_3$ - $\text{C}_{12}$  环烷基, 和任选取代的芳基。对于一些实施方式来说, 方案 - (A) 的醛或酮 (a) 可以被式 (a-1) 表示的等摩尔量的乙缩醛 / 缩酮替换。为了非限制性说明的目的, 对于一些实施方式来说, 式 (a-1) 表示的乙缩醛 / 缩酮是丙酮二甲基缩酮。

[0112] 进一步参考式 (I) 和根据一些实施方式,  $n$  是 2, 和  $\text{L}^1$  是式 (G-1) 表示的二价连接基, 如以下进一步详细描述。对于一些实施方式来说, 式 (G-1) 的二价连接基  $\text{L}^8$  是具有两个非共轭碳-碳双键的烃基的残基。对于一些实施方式来说, 式 (G-1) 的  $\text{L}^8$  是乙烯基-环己烯的残基, 和  $\text{L}^8$  是由式表示 (G-2), 如以下进一步详细描述的, 和式 (I) 的  $\text{L}^1$  由式 (G-3) 表示, 如以下进一步详细描述的。

[0113] 本发明的能聚合的组合物可以除了由式 (I) 表示的第一 (甲基)丙烯酸酯官能单体外进一步包括至少一种下式 (II) 表示的硫代 (甲基)丙烯酸酯官能单体,

[0114]

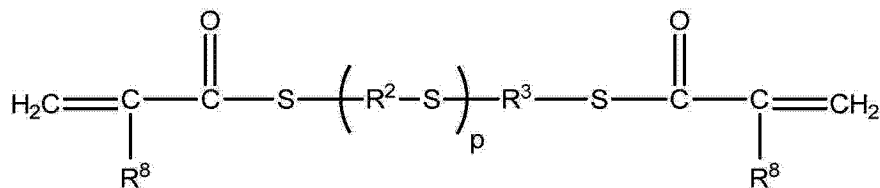


[0115] 参考式 (II), 和如本文之前讨论的,  $\text{L}^3$  是任选被  $-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{O}-$  及它们的组合中至少之一间隔的任选取代的多价烃基。式 (II) 的各个  $\text{R}^8$  基团对于每种  $t$  来说独立地选自氢和甲基, 和  $t$  为 2 到 6。

[0116] 式 (II) 表示的硫代 (甲基)丙烯酸酯官能单体的  $\text{L}^3$  可以选自的基团包括, 但不限于, 基团本文之前对于  $\text{L}^1$  式 (I) 的描述的那些。对于本发明的一些实施方式来说, 式 (II) 的多价  $\text{L}^3$  基团选自任选取代的多价直链或支化  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{25}$  烷基, 任选取代的多价  $\text{C}_3$ - $\text{C}_{12}$  环烷基, 任选取代的多价芳基, 及它们的组合, 前述基团任选被  $-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{O}-$  及它们的组合中至少之一间隔。

[0117] 对于一些实施方式来说,  $t$  是 2, 并且式 (II) 的  $\text{L}^3$  由式表示 (B), 如本文之前描述的, 和硫代 (甲基)丙烯酸酯单体可以由下式 (IIa) 表示。

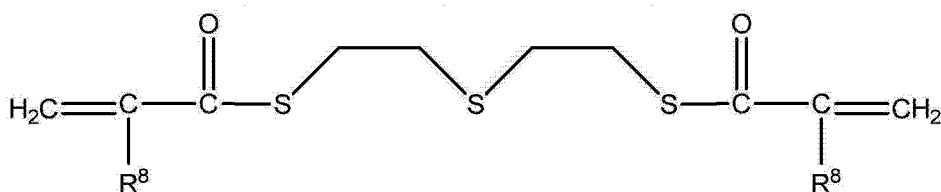
[0118]



式 (IIa)

[0119] 参考式 (IIa),  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^8$  和  $p$  各自独立地如本文之前描述的。[0120] 对于本发明的一些实施方式来说,和进一步参考式 (IIa),  $p$  是 1, 和  $\text{R}^2$  和  $\text{R}^3$  各自为二价乙基, 例如乙 -1, 2- 二基, 在这种情况下式 (IIa) 表示的硫代 (甲基) 丙烯酸酯官能单体可以由表示下式 (IIb)。

[0121]



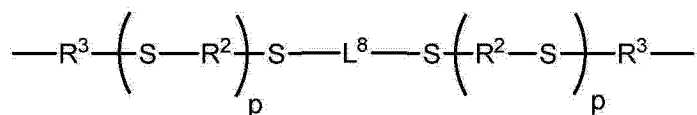
式 (IIb)

[0122] 参考式 (IIb), 各个  $\text{R}^8$  独立地选自氢和甲基, 如本文之前描述的。

[0123] 式 (II) 表示的硫代 (甲基) 丙烯酸酯单体可以通过本领域熟知的方法制备。为了非限制性说明的目的, 多硫醇, 例如二巯基二乙基硫醚, 或者多硫醇的盐, 例如二巯基二乙基硫醚二钠盐, 可以与 (甲基) 丙烯酰卤, 例如 (甲基) 丙烯酰基氯反应, 从而形成式 (II) 或例如式 (IIa) 表示的硫代 (甲基) 丙烯酸酯官能单体。

[0124] 进一步参考式 (II) 和对于一些实施方式来说,  $t$  是 2, 和  $\text{L}^8$  由下式 (G-1) 表示。

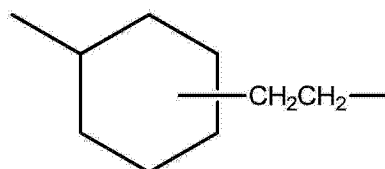
[0125]



式 (G-1)

[0126] 参考式 (G-1),  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  和  $p$  在各种情况下独立地如本文之前对于式 (B) 描述的。进一步参考式 (G-1),  $\text{L}^8$  是任选取代的二价烃基。对于一些实施方式来说,  $\text{L}^8$  选自任选取代的二价直链或支化  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{25}$  烷基, 任选取代的二价  $\text{C}_3$ - $\text{C}_{12}$  环烷基, 任选取代的二价芳基, 及它们的组合。[0127] 式 (G-1) 的二价基团  $\text{L}^8$  对于一些实施方式来说是以下的残基: 任选取代的具有两个非共轭碳-碳双键的烃基, 例如任选取代的具有两个非共轭双键的直链或支化  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{25}$  烷基, 和 / 或任选取代的具有两个非共轭双键的  $\text{C}_3$ - $\text{C}_{12}$  环烷基。对于一些实施方式来说, 式 (G-1) 的  $\text{L}^8$  是: 乙烯基-环己烯, 例如 4- 乙烯基-1- 环己烯或 3- 乙烯基-1- 环己烯的残基。根据一些非限制性实施方式, 式 (G-1) 的  $\text{L}^8$  是乙烯基-环己烯的残基, 和由以下 (G-2) 表示。

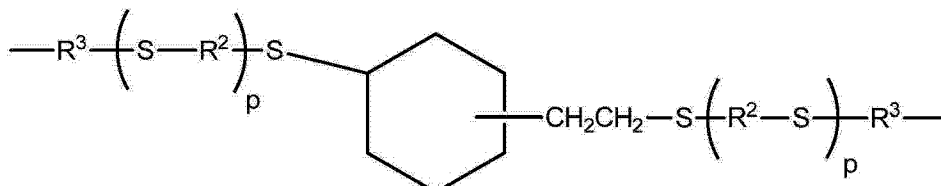
[0128]



式 (G-2)

[0129] 根据一些实施方式,和参考式 (II),  $t$  是 2, 和  $L^3$  由式表示 (G-1), 其中  $L^8$  是乙烯基-环己烯的残基并由式表示 (G-2), 在这种情况下  $L^3$  更具体来说由下式 (G-3) 表示。

[0130]

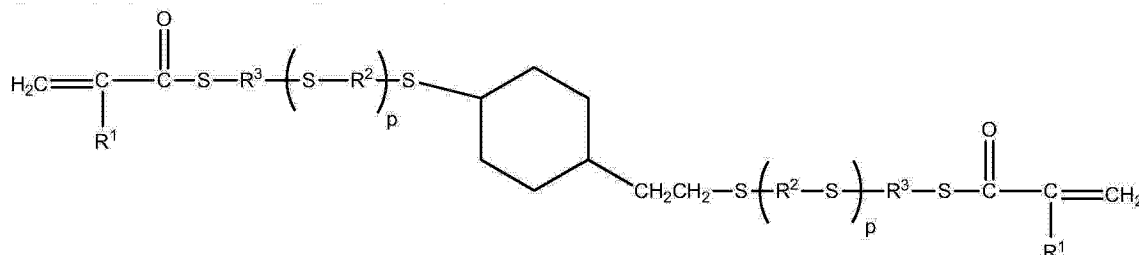


式 (G-3)

[0131] 参考式 (G-3), 和根据一些实施方式, 键接到环己烷环的两个基团相对于彼此是邻、间或对位, 和没有键接到环己烷环的相同碳上。进一步参考式 (G-3),  $R^2$ ,  $R^3$  和  $p$  独立地在各种情况下如本文之前对于式 (B) 描述的。

[0132] 进一步, 当  $t$  是 2 和  $L^3$  由式 (G-3) 表示且键接到环己烷环的两个基团相对于彼此是对位时, 式 (II) 表示的硫代(甲基)丙烯酸酯单体可以更具体来说由下式 (IIc) 表示。

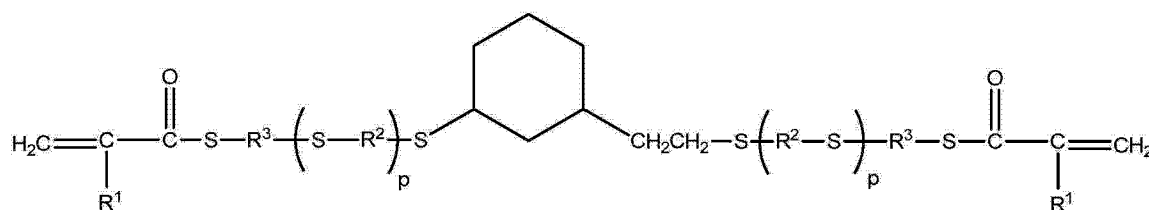
[0133]



式 (IIc)

[0134] 根据一些实施方式, 当  $t$  是 2 且  $L^3$  由式 (G-3) 表示且键接到环己烷环的两个基团相对于彼此是间位时, 式 (II) 表示的硫代(甲基)丙烯酸酯单体更具体来说由下式 (IIId) 表示。

[0135]



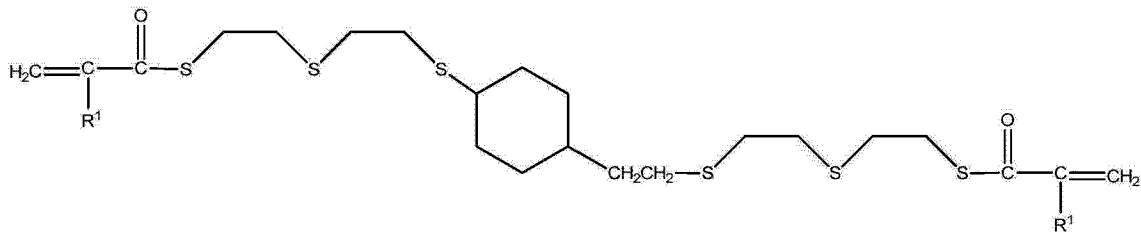
式 (IIId)

[0136] 参考式 (IIc) 和 (IIId), 各个  $R^1$  独立地选自氢和甲基, 和  $R^2$ ,  $R^3$  和  $p$  各自独立地如本文之前对于式 (B) 描述的。

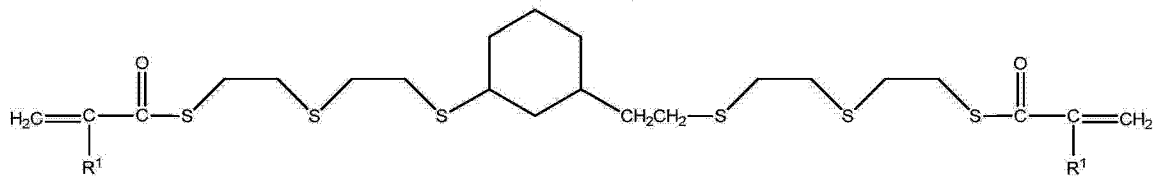


[0137] 另外参考式 (IIc) 和 (IId), 和对于一些实施方式来说,  $R^2$  和  $R^3$  各自为乙 -1, 2- 二基, 和各个 p 是 1, 在这种情况下式 (IIc) 和 (IId) 表示的硫代 (甲基) 丙烯酸酯单体可以分别由以下式 (IIe) 和 (IIf) 表示。

[0138]



式 (IIe)



式 (IIf)

[0139] 类似于式 (IIc) 和 (IId) 表示的那些的硫代 (甲基) 丙烯酸酯官能单体可以通过本领域熟知的方法制备。为了非限制性说明的目的, 2 摩尔二硫醇, 例如二巯基二乙基硫醚, 与一摩尔的乙烯基 - 环己烯, 例如 4- 乙烯基 -1- 环己烯, 在本领域熟知的硫醇 - 烯反应条件下反应, 得到硫醇官能的中间体。然后该硫醇官能的中间体与 2 摩尔 (甲基) 丙烯酰基氯反应, 从而形成式 (IIe) 或式 (IIf) 表示的硫代 (甲基) 丙烯酸酯官能单体, 或者它们的混合物。

[0140] 为了非限制性说明的目的, 硫醇 - 烯反应通常涉及具有一个或多个硫醇基团的材料, 例如二硫醇, 与材料具有一个或多个碳 - 碳双键, 例如乙烯基化合物、(甲基) 丙烯酸酯、和 / 或烯丙基化合物的反应。对于一些实施方式来说, 使用具有一个或两个碳 - 碳三键的材料, 如这里对于式 (IV) 表示的单体的合成所进一步详细描述。对于自由基引发的硫醇 - 烯反应, 具有一个或多个硫醇基团的材料与具有一个或多个碳 - 碳双键的材料反应典型地在自由基引发剂, 例如过氧化物型和 / 或偶氮型自由基引发剂的存在下进行。过氧化物自由基引发剂的实例包括, 但不限于: 过氧基单碳酸酯, 例如叔丁基过氧基 2- 乙基己基碳酸酯和叔丁基过氧基异丙基碳酸酯; 过氧基缩酮, 例如 1, 1- 二-(叔丁基过氧基)-3, 3, 5- 三甲基环己烷; 过氧基二碳酸酯, 例如二 (2- 乙基己基) 过氧基二碳酸酯, 二 (仲丁基) 过氧基二碳酸酯和二异丙基过氧基二碳酸酯; 二酰过氧化物, 例如 2, 4- 二氯苯甲酰过氧化物, 异丁酰过氧化物, 癸酰过氧化物, 月桂酰过氧化物, 丙酰过氧化物, 乙酰过氧化物, 苯甲酰过氧化物, 对氯苯甲酰过氧化物; 过氧基酯, 例如过氧基特戊酸叔丁酯, 过氧基辛酸叔丁酯, 和过氧基异丁酸叔丁酯; 甲基乙基酮过氧化物, 和乙酰基环己烷磺酰基过氧化物。合适的偶氮型自由基引发剂的实例包括, 但不限于, 偶氮二 (有机腈) 化合物, 例如偶氮二 (异丁腈) 和偶氮二 (2, 4- 二甲基戊腈)。偶氮型自由基引发剂的另外的非限制性实例在本文中对于式 (IV) 表示的单体的合成进一步详细描述。自由基引发剂典型地以至少足以引发硫醇化合物与含一个或多个碳 - 碳双键的化合物之间的反应的量存在。对于一些实施方式来说, 自由基引发剂的存在量为 0.01 重量 % - 5 重量 %, 基于反应物的重量。硫醇 - 烯

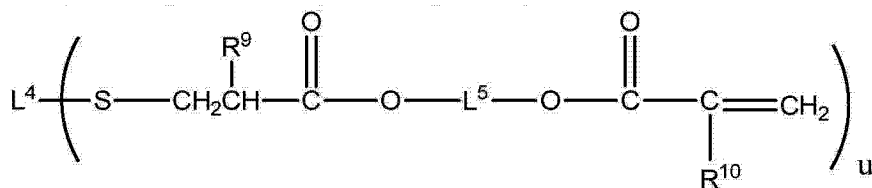
反应可以在任何合适的温度下进行,例如室温(例如,约 25°C)-100°C。反应温度典型地至少部分取决于自由基引发剂热活化的温度或温度范围。

[0141] 当反应物是多官能的,例如具有两个或更多个硫醇基团的多硫醇和具有两个或更多个碳-碳双键的材料时,硫醇-烯反应可以使得形成一些低聚物物质。对于一些实施方式来说,低聚物物质的形成可以通过调节反应物的摩尔比来最小化。为了非限制性说明的目的,对于二硫醇与具有两个碳-碳双键(与硫醇基团反应的)的材料之间的反应来说,二硫醇可以以相对于具有两个碳-碳双键材料过量的量存在,例如大于或等于 2:1,或者大于或等于 3:1,或者大于或等于 4:1 的摩尔比存在。

[0142] 应理解的是,为了本发明的目的,“碱催化的硫醇-烯反应”条件是硫醇化合物与具有(甲基)丙烯酸酯基团的材料的硫醇-烯反应的优选条件。可以用于这些目的的碱催化剂包括本领域技术人员熟知的碱催化剂;叔胺,包括但不限于三乙基胺,1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯,1,5-二氮杂双环[4.3.0]壬-5-烯,和1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷;和叔膦,包括但不限于三辛基膦,三丁基膦,三苯基膦,甲基二苯基膦,和二甲基苯基膦。

[0143] 根据本发明的一些实施方式的能聚合的组合物可以任选地包括,除了由式(I)表示的第一(甲基)丙烯酸酯官能单体外,至少一种下式(III)表示的第二(甲基)丙烯酸酯官能单体。

[0144]



式(III)

[0145] 参考式(III)和如本文之前描述的,  $L^4$  是任选被  $-C(O)-$ 、 $-S-$ 、 $-O-$  及它们的组合中至少之一间隔的任选取代的多价烃基。进一步参考式(III),  $L^5$  对于各种  $u$  来说独立地为任选取代的二价烃基。式(III)的  $R^9$  和  $R^{10}$  基团对于各种  $u$  来说独立地选自氢和甲基,和  $u$  为 2 到 6。

[0146] 式(III)的多价连接基团  $L^4$  可以选自本文之前参考  $L^1$  式(I)的描述的多价连接基团的那些类别和实例。式(III)的二价连接基  $L^5$  可以选自本文之前参考  $L^2$  式(I)的描述的二价连接基的那些类别和实例。

[0147] 对于一些实施方式来说,式(III)的多价连接基团  $L^4$  可以选自任选取代的多价直链或支化  $C_1-C_{25}$  烷基,任选取代的多价  $C_3-C_{12}$  环烷基,任选取代的多价芳基,及它们的组合,前述基团任选被  $-C(O)-$ 、 $-S-$ 、 $-O-$  及它们的组合中至少之一间隔。对于一些实施方式来说,式(III)的  $u$  是 2,和多价连接基团  $L^4$  是二价连接基,其可以由表示式(B),如本文之前对于式(I)描述的。

[0148] 对于一些实施方式来说,式(III)的二价连接基  $L^5$  可以各自独立地对于各种  $u$  来说选自:任选取代的二价直链或支化  $C_1-C_{25}$  烷基,或任选取代的二价直链或支化  $C_1-C_{10}$  烷基,或任选取代的二价直链或支化  $C_1-C_4$  烷基,或任选取代的二价  $C_1-C_2$  烷基;任选取代的二价  $C_3-C_{12}$  环烷基,例如任选取代的二价  $C_5-C_8$  环烷基;任选取代的二价芳基,例如二价苯基,包括直链或支化  $C_1-C_9$  烷基取代的二价苯基;及它们的组合。对于一些实施方式来说,式

(III) 的二价连接基  $L^5$  可以由式 (C) 表示的,如本文之前对于式 (I) 描述的。

[0149] 式 (III) 表示的第二 (甲基) 丙烯酸酯官能单体可以通过本领域熟知的方法制备。为了非限制性说明的目的,当  $u$  是 2 时,多硫醇,例如二巯基二乙基硫醚,与双 (甲基) 丙烯酸酯,例如亚烷基二醇双 (甲基) 丙烯酸酯或多亚烷基二醇双 (甲基) 丙烯酸酯在碱催化的硫醇-烯反应条件下反应,形成第二式 (III) 表示的 (甲基) 丙烯酸酯官能单体,亚烷基二醇双 (甲基) 丙烯酸酯包括,但不限于,乙二醇双 (甲基) 丙烯酸酯,多亚烷基二醇双 (甲基) 丙烯酸酯包括,但不限于,二乙二醇双 (甲基) 丙烯酸酯。第二式 (III) 表示的 (甲基) 丙烯酸酯官能单体的合成可以使得形成副产物,例如低聚物副产物,它可以任选地存在于本发明的能聚合的组合物中。

[0150] 根据一些实施方式,和参考式 (III),  $u$  是 2, 和  $L^4$  由式 (G-1) 表示,并且更具体来说由式 (G-3) 表示,如本文之前描述的。当  $u$  是 2 且  $L^4$  由式 (G-1) 表示或更具体来说由式 (G-3) 表示时,式 (III) 的  $L^5$  对于一些实施方式来说由式 (C) 表示,如本文之前对于式 (I) 描述的。这种式 (III) 型 (甲基) 丙烯酸酯单体可以通过本领域熟知的方法制备。为了非限制性说明的目的,2 摩尔二硫醇,例如二巯基二乙基硫醚,与一摩尔的乙烯基-环己烯,例如 4-乙烯基-1-环己烯或 3-乙烯基-1-环己烯,在自由基硫醇-烯反应条件下反应,得到硫醇官能的中间体。然后该硫醇官能的中间体与双 (甲基) 丙烯酸酯,例如亚烷基二醇双 (甲基) 丙烯酸酯,或多亚烷基二醇双 (甲基) 丙烯酸酯,在碱催化的硫醇-烯反应条件下反应,形成式 (III) 表示的第二 (甲基) 丙烯酸酯官能单体,其中  $L^4$  由式 (G-1) 表示或更具体来说由式 (G-3) 表示,和  $L^5$  由式 (C) 表示。

[0151] 对于一些实施方式来说,本发明的能聚合的组合物包括由式 (I) 表示的 (甲基) 丙烯酸酯单体,以及式 (II) 表示的硫代 (甲基) 丙烯酸酯单体和 / 或式 (III) 表示的 (甲基) 丙烯酸酯单体中的至少一种。当由式 (I) 表示的 (甲基) 丙烯酸酯单体和至少一种式 (II) 和 / 或 (III) 表示的另外的单体组成时,对于一些实施方式来说,式 (I) 表示的 (甲基) 丙烯酸酯单体的存在量为 1-99 重量%,或者 20-90 重量%,或者 40-80 重量%,并且该式 (II) 和 / 或式 (III) 表示的另外的单体的合计存在量为 1-99 重量%,或者 10-75 重量%,或者 20-60 重量%,所述重量百分比在各种情况下基于所引述单体的总重量。

[0152] 根据一些实施方式,和如本文之前描述的,该能聚合的组合物包括至少一种式 (II) 表示的硫代 (甲基) 丙烯酸酯官能单体和至少一种式 (III) 表示的甲基 (丙烯酸酯) 官能单体。式 (II) 和 (III) 表示的单体各自独立地如本文之前描述的。对于一些实施方式来说,包含式 (II) 和 (III) 表示的单体的能聚合的组合物不含由式 (I) 表示的 (甲基) 丙烯酸酯官能单体。式 (II) 和式 (III) 表示的单体的相对量可以变化。根据一些实施方式,式 (II) 表示的硫代 (甲基) 丙烯酸酯官能单体的存在量为 20-99 重量%,或者 35-90 重量%,或者 50-80 重量%,和式 (III) 表示的 (甲基) 丙烯酸酯官能单体的存在量为 1-80 重量%,或者 10-65 重量%,或者 20-50 重量%,所述重量百分比在各种情况下基于所引述单体的总重量。如前所述,以上描述的任意本发明的能聚合的组合物还可进一步包含如本文以下描述的聚合减速剂。

[0153] 对于一些实施方式来说,本发明的能聚合的组合物可以包括至少一种二烯属不饱和单体,其选自 1, 2-二乙烯基苯, 1, 3-二乙烯基苯, 1, 4-二乙烯基苯, 双酚 A 乙氧基化物二丙烯酸酯 (CAS#64401-02-1), 双酚 A 乙氧基化物二甲基丙烯酸酯 (CAS#41637-38-1), 双酚

A 丙氧基化物二丙烯酸酯 (CAS#67952-50-5), 双酚 A 丙氧基化物二甲基丙烯酸酯, 双酚 A 甘油酯二丙烯酸酯 (CAS#4687-94-9), 双酚 A 甘油酯二甲基丙烯酸酯 (CAS#1565-94-2), 双酚 F 乙氧基化物二丙烯酸酯 (CAS#120750-67-6), 双酚 F 乙氧基化物二甲基丙烯酸酯, 双酚 F 丙氧基化物二丙烯酸酯, 双酚 F 丙氧基化物二甲基丙烯酸酯, 双酚 S 乙氧基化物二丙烯酸酯, 双酚 S 乙氧基化物二甲基丙烯酸酯, 双酚 S 丙氧基化物二丙烯酸酯, 双酚 S 丙氧基化物二甲基丙烯酸酯, 聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯, 聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯, (甲基)丙烯酸酐, 或者它们的混合物。单独或组合的前述共聚单体的浓度范围在 0.5%-60%, 基于该能聚合的组合物的总单体重量。原料对最终聚合物的折射率和其它性质的影响考量所述单独或组合的使用量。

[0154] 进一步, 本发明的能聚合的组合物还可以包括至少一种多烯属不饱和单体, 其选自三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯, 三羟甲基乙烷三(甲基)丙烯酸酯, 双三羟甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯, 季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯, 季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯, 二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯, 二(季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯), 三(2-羟基乙基)三(甲基)丙烯酸酯, 2,4,6-三烯丙氧基-1,3,5-三嗪 (CAS#101-37-1), 1,3,5-三烯丙基-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮 (CAS#1025-15-6), 或者它们的混合物。单独或组合的前述共聚单体的浓度范围在 0.1%-20%, 基于该能聚合的组合物的总单体重量。原料对最终聚合物的折射率和其它性质的影响考量所述单独或组合的使用量。

[0155] 对于一些实施方式来说, 本发明的能聚合的组合物包括至少一种式 (IV) 表示的(甲基)丙烯酸酯官能单体, 如本文之前描述的。式 (IV) 的多价  $L^6$  和二价  $L^7$  基团可以选自如本文之前分别对于式 (I) 的  $L^1$  和  $L^2$  描述的那些基团。对于本发明的一些实施方式来说, 式 (IV) 的多价  $L^6$  基团选自任选取代的多价直链或支化  $C_1-C_{25}$  烷基, 任选取代的多价  $C_3-C_{12}$  环烷基, 任选取代的多价芳基, 及它们的组合, 前述基团任选被  $-C(O)-$ 、 $-S-$ 、 $-O-$  及它们的组合中至少之一间隔。根据另外的实施方式, 式 (IV) 的二价  $L^7$  基团对于各种  $v$  独立地选自任选取代的二价直链或支化  $C_1-C_{25}$  烷基, 任选取代的二价  $C_3-C_{12}$  环烷基, 任选取代的二价芳基, 及它们的组合, 前述基团任选被  $-O-$  和  $-S-$  中至少之一间隔。

[0156] 进一步参考式 (IV), 对于本发明的一些实施方式来说, 二价  $R^{12}$  基团可以对于各种  $w$  选自地选自如本文之前对于式 (C) 的  $R^4$  描述的那些基团。对于一些实施方式来说, 各个式 (IV) 的  $R^{12}$  对于每种  $w$  独立地选自任选取代的二价直链或支化  $C_1-C_{10}$  烷基, 和任选取代的二价  $C_3-C_{12}$  环烷基。

[0157] 进一步参考式 (IV), 根据一些实施方式,  $v$  是 2, 和  $L^6$  是具有单一碳-碳三键的羟基官能化化合物的三价残基。可以制备式 (IV) 表示的(甲基)丙烯酸酯官能单体的具有单一碳-碳三键的羟基官能化化合物的实例包括, 但不限于, 炔丙醇, 2-丁炔-1,4-二醇, 3-丁炔-2-醇, 3-己炔-2,5-二醇, 和它们中两种或更多种的混合物。具有单一碳-碳三键的羟基官能化合物上的一部分羟基官能基团可被酯化。例如, 具有单一碳-碳三键的羟基官能化合物的一部分可包括  $C_1-C_{12}$  羧酸的炔烃官能的酯, 例如乙酸炔丙酯, 丙酸炔丙酯, 苯甲酸炔丙酯等。

[0158] 当  $v$  是 2 且  $L^6$  是具有单一碳-碳三键的羟基官能化化合物的三价残基时, 式 (IV) 表示的(甲基)丙烯酸酯单体可以根据以下总体描述以炔丙醇作为具有单一碳-碳三键的羟基官能化合物来制备。典型地, 通过使 1 摩尔炔丙醇与约 2 摩尔二硫醇, 例如二巯基二乙基

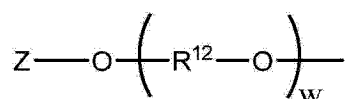
硫醚,在本领域熟知的自由基硫醇-烯反应条件下反应来首先形成硫醇官能中间体。二硫醇基团可以各自与 C-C 三键基团的一个碳形成共价键,或者与 C-C 三键基团的两个碳形成共价键。虽然不意图受任何理论限制,据信,一个二硫醇基团与 C-C 三键的每个单独的碳形成共价键。得到的硫醇官能中间体与至少 2 摩尔,例如 2-3 摩尔环氧乙烷官能材料,例如环氧乙烷,或者环醚反应,从而形成羟基官能中间体。或者,所述硫醇官能中间体可以与至少 2 摩尔,例如 2-3 摩尔 2- 卤代 -1- 羟基 - 烷烃,例如 2- 氯乙醇根据本领域熟知的方法反应,由此形成羟基官能中间体。类似地,硫醇官能中间体可以与至少 2 摩尔,例如 2-3 摩尔碳酸 1, 2- 亚烷基酯,例如碳酸亚乙酯根据本领域熟知的方法反应,由此形成羟基官能中间体。然后该羟基官能中间体与至少 2 摩尔,例如 2 到 6 摩尔 (甲基) 丙烯酸酯在同时除去醇的情况下反应,从而形成式 (IV) 表示的 (甲基) 丙烯酸酯官能单体。或者,该羟基官能中间体可以与至少 2 摩尔,例如 2-3 摩尔 (甲基) 丙烯酰卤,例如 (甲基) 丙烯酰基氯反应,使得形成式 (IV) 表示的 (甲基) 丙烯酸酯官能单体,在本领域熟知的处理工序后将期望的产物与得到的氯化氢分离。硫醇官能中间体的形成可以使得同时形成低聚物物质,其可以任选地与式 (IV) 表示的 (甲基) 丙烯酸酯官能单体结合存在。

[0159] 在一些式 (IV) 表示的 (甲基) 丙烯酸酯官能单体的形成期间,如本文之前描述的硫醇官能中间体的形成可以在自由基引发剂的存在下进行。自由基引发剂可以选自本领域熟知的化合物。自由基引发剂的非限制性实例包括,但不限于,偶氮或过氧化物型自由基引发剂,例如偶氮二烷烃腈。自由基引发剂可以选自偶氮二烷烃腈,它们可以购自 DuPont, 商品名 VAZO。可以使用的 VAZO 引发剂的实例包括,但不限于,VAZO-52, VAZO-64, VAZO-67, VAZO-88 引发剂,和它们的混合物。硫醇官能中间体的制备进一步详细描述于美国专利 No. 7, 888, 436B2 第 8 栏第 3-53 行,其公开内容在此通过引用纳入。

[0160] 对于本发明的一些实施方式来说,包括至少一种式 (IV) 表示的 (甲基) 丙烯酸酯官能单体的能聚合的组合物可以进一步包括至少一种选自式 (I)、式 (II)、式 (III) 表示的单体,和它们中两种或更多种的组合的单体。对于一些实施方式来说,当该能聚合的组合物由式 (IV) 表示的 (甲基) 丙烯酸酯单体和至少一种式 (I)、(II) 和 / 或 (III) 表示的另外的单体组成时,式 (IV) 表示的 (甲基) 丙烯酸酯单体的存在量为 1-99 重量%,或者 25-95 重量%,或者 50-90 重量%,和该式 (I)、(II) 和 / 或 (III) 表示的进一步单体的总计存在量为 1-99 重量%,或者 5-75 重量%,或者 10-50 重量%,所述重量百分比在各种情况下基于所引述单体的总重量。

[0161] 根据一些非限制性实施方式,本发明的能聚合的组合物包括式 (IV) 表示的 (甲基) 丙烯酸酯单体和式 (I) 表示的 (甲基) 丙烯酸酯单体,其中式 (I) 表示的 (甲基) 丙烯酸酯单体的 L<sup>1</sup> 不含被下式 (M) 表示的基团的取代:

[0162]

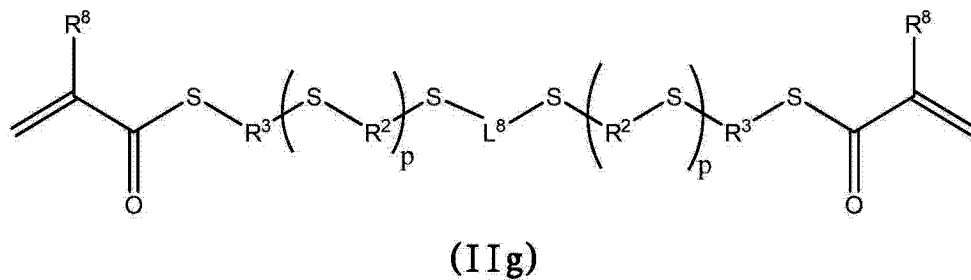


式 (M)

[0163] 参考式 (M), Z、R<sup>12</sup> 和 w 各自如本文之前描述的对于式 (IV)。

[0164] 在特定实施方式中,本发明涉及能聚合的组合物,其包含:

[0165] (a) 至少一种下式 (IIg) 表示的硫代(甲基)丙烯酸酯官能单体,  
[0166]



[0167] 其中,

[0168]  $L^8$  是二价连接基选自,

[0169] (i) 由下式 (D) 表示的二价连接基,

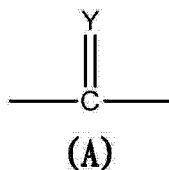
[0170]  $-C(R^6)(R^7)-$

[0171] (D)

[0172] 其中  $R^6$  和  $R^7$  各自独立地选自氢,任选取代的直链或支化  $C_1-C_{10}$  烷基,任选取代的  $C_3-C_{12}$  环烷基,和任选取代的芳基,或者  $R^6$  和  $R^7$  一起形成  $C_4-C_{12}$  任选取代的环烷基,和

[0173] (ii) 由下式 (A) 表示的二价连接基,

[0174]



[0175] 其中 Y 是 O 或 S, 和

[0176]  $R^2$  对于每种 p 来说独立地选自任选取代的二价直链或支化  $C_1-C_{10}$  烷基, 和 / 或任选取代的二价  $C_3-C_{12}$  环烷基,

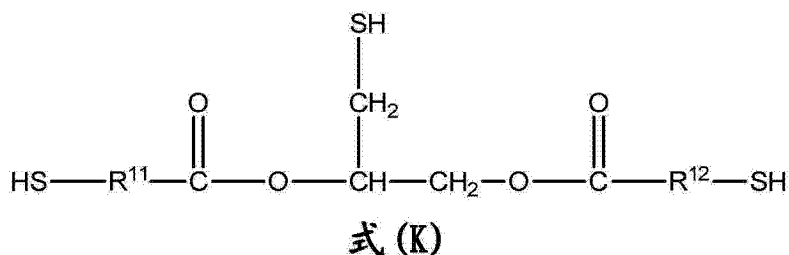
[0177] 各个  $R^3$  独立地选自任选取代的二价直链或支化  $C_1-C_{10}$  烷基, 和 / 或任选取代的二价  $C_3-C_{12}$  环烷基, 各个 p 为 0 到 10,

[0178] 各个  $R^8$  独立地选自氢和甲基; 和

[0179] (b) 任选的聚合减速剂。

[0180] 本发明的组合物的单体, 例如由式 (I)、(II)、(III) 和 (IV) 表示的单体可以如本文之前描述的由具有两个或更多个硫醇基团的多硫醇制备。可以用于制备本发明的能聚合的组合物的多硫醇的实例, 例如, 但不限于, 由式 (I)、式 (II)、式 (III)、式 (IV) 表示的单体和相关单体, 包括, 但不限于, 1, 2- 乙烷二硫醇, 2, 2'- 硫代二乙烷硫醇, 2, 5- 二巯甲基-1, 4- 二噻烷, 1, 2- 双(2- 巯乙基硫代)-3- 巯丙烷, 季戊四醇四(3- 巯丙酸酯), 季戊四醇四(2- 巯乙酸酯), 四(7- 巯-2, 5- 二噻庚基) 甲烷, 三羟甲基丙烷三(3- 巯丙酸酯), 三羟甲基丙烷三(2- 巯乙酸酯), 4- 巯甲基-3, 6- 二噻-1, 8- 辛烷二硫醇, 4- 叔丁基-1, 2- 苯二硫醇, 4, 4'- 硫代二苯硫醇, 苯二硫醇, 乙二醇二(2- 巯乙酸酯), 乙二醇二(3- 巯丙酸酯), 聚(乙二醇)二(2- 巯乙酸酯), 聚(乙二醇)二(3- 巯丙酸酯), 下式 (K) 表示的多硫醇单体,

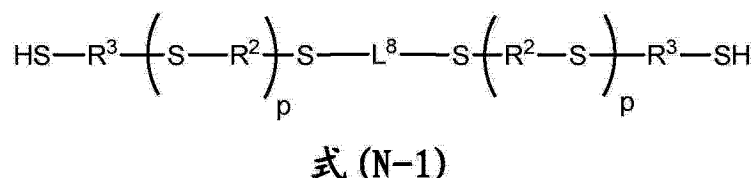
[0181]



[0182] 参考式 (K),  $\text{R}^{11}$  和  $\text{R}^{12}$  各自独立地如本文之前参考式  $\text{L}^1$  (a) 描述的。式 (K) 表示的多硫醇可疑通过本领域熟知的酯化或酯交换反应, 例如, 3-巯-1, 2-丙烷二醇 (化学摘要服务 (CAS) 注册号 96-27-5) 与硫醇官能羧酸或硫醇官能羧酸酯在强酸催化剂, 例如甲烷磺酸之间的, 在同时从反应混合物除去水或醇的情况下制备。式 (K) 表示的多硫醇任选进一步包括副产物, 例如可以任选包括二硫醚 (-S-S-) 连接基的低聚物, 其得自多硫醇的合成。

[0183] 可以用于制备本发明的组合物的单体的另一种二硫醇的非限制性实例由下式 (N-1) 表示。

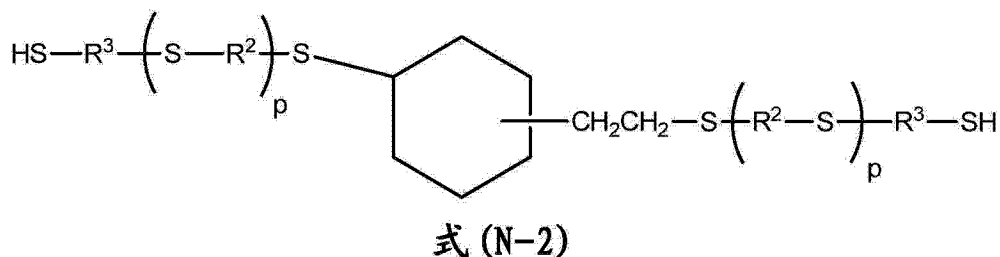
[0184]



[0185] 参考式 (N-1),  $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  和  $p$  各自独立地如本文之前对于式 (B) 描述的。进一步参考式 (N-1),  $\text{L}^8$  如本文之前对于式 (G-1)、(G-2) 和 (G-3) 描述的。

[0186] 对于一些实施方式来说, 和如本文之前对于式 (G-1)、(G-2) 和 (G-3) 描述的,  $\text{L}^8$  是具有两个非共轭碳-碳双键的任选取代的烃基, 例如乙烯基-环己烯的残基。对于一些实施方式来说, 本发明的能聚合的组合物的单体可以使用表示下式 (N-2) 的二硫醇制备。

[0187]



[0188] 参考式 (N-1),  $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  和  $p$  各自独立地如本文之前参考式 (B) 描述的。对于一些实施方式来说, 式 (N-2) 的键接到环己烷环的两个基团相对于彼此是邻、间或对位, 并且没有键接到环己烷环的相同碳上。

[0189] 在本发明的一些特定实施方式中, 式 (I) 的  $\text{L}^2$ 、式 (IV) 的  $\text{L}^7$ 、式 (Id) 的  $\text{R}^3$ 、式 (1a) 的  $\text{R}^4/\text{R}^5$ 、和式 (Ic) 的  $\text{L}^2$  各自为含一个碳原子的二价烃基, 例如  $\text{CH}_2$ -、 $-\text{CH}(\text{R})-$ 、或者  $\text{C}(\text{R}^1)(\text{R}^2)-$ , 其中每一个  $\text{R}$ 、 $\text{R}^1$  和  $\text{R}^2$  独立地表示任选取代的烃基。例如, 其中式 (I) 的  $\text{L}^2$  是

$\text{CH}_2$ - 的单体可以通过使 1 摩尔当量的硫醇与 1 摩尔当量的甲醛 (例如低聚甲醛) 反应, 得到含端位硫代半缩醛基团的中间体。该 OH- 封端的分子然后可以被 (甲基) 丙烯酸酯化, 这通过与 (甲基) 丙烯酰基氯或 (甲基) 丙烯酸酐反应; 用 (甲基) 丙烯酸直接酯化;

或通过与(甲基)丙烯酸烷基酯(例如(甲基)丙烯酸甲酯)酯交换。或者,硫醇可以用代替甲醛的取代的醛( $\text{HC}(=\text{O})\text{R}$ )处理。例如,当硫醇与苯甲醛反应时, $\text{L}^2$ 将表示 $\text{CH}(\text{R})-$ ,其中R是苯基。

[0190] 在本发明进一步的实施方式中,式(I)的 $\text{L}^2$ 、式(IV)的 $\text{L}^7$ 和式(Id)的 $\text{R}^3$ 中的每一个可以为任选取代的二价烃基,其中任选取代是芳基,例如苯基基团。例如,式(I)的 $\text{L}^2$ 可以是 $\text{CH}_2\text{CH}(\text{R})-$ 或 $\text{CH}(\text{R})-\text{CH}_2-$ ,其中R表示苯基基团。该反应产物可以得自1摩尔当量硫醇与1摩尔当量苯乙烯氧化物(通过环氧化物环的开环)的反应,形成具有芳环的多羟基封端的含硫材料,然后通过端位OH基团与(甲基)丙烯酰基氯或(甲基)丙烯酸酐的反应,利用(甲基)丙烯酸直接酯化,或者通过与烷基(甲基)丙烯酸酯的酯交换,从而形成(甲基)丙烯酸酯末端基团。

[0191] 任何本发明的能聚合的组合物任选可以包括一种或多种具有单一烯属不饱和和能自由基聚合的基团的单体。可以任选存在于本发明的能聚合的组合物中的具有单一烯属不饱和和能自由基聚合的基团的单体的实例包括,但不限于:丙烯酸;甲基丙烯酸;丙烯酸的酯例如丙烯酸的甲酯或乙酯,和丙烯酸2-羟基乙酯;甲基丙烯酸的酯,例如甲基丙烯酸的甲酯或乙酯,甲基丙烯酸苯氧基乙基酯,甲基丙烯酸降冰片酯,甲基丙烯酸环己基酯和甲基丙烯酸2-羟基乙酯;烯丙基酯,例如,苯甲酸烯丙基酯;碳酸烯丙基酯,例如,碳酸苯基烯丙基酯;乙烯基酯例如乙酸乙烯基酯;苯乙烯;和氯乙烯;烯属不饱和羧酸酐,例如,马来酸酐、柠康酸酐、和衣康酸酐。更具体来说,例如,单烯属不饱和单体可以包括甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸、马来酸酐、甲基丙烯酸苯氧基乙基酯、苯乙烯和它们的混合物。单烯属不饱和单体当使用时典型的存在量为0.1重量%-60重量%,基于该能聚合的组合物的总单体重量,例如1重量%-55重量%,或者3-45重量%,基于该能聚合的组合物的总单体重量。原料对最终聚合物的折射率和其它性质的影响考量所述单独或组合的使用量。

[0192] 对于一些实施方式来说,本发明的能聚合的组合物进一步可以包括聚合减速剂。聚合减速剂的存在可以在可由本发明的能聚合的组合物获得的聚合产物中最小化任何畸变或缺陷,例如,条纹和/或裂纹/开裂的形成。可以包含于本发明的能聚合的组合物中的聚合减速剂的实例包括但不限于,硫代二丙酸二月桂基酯,1-异丙基-4-甲基-1,4-环己二烯( $\gamma$ -松油烯);1-异丙基-4-甲基-1,3-环己二烯( $\alpha$ -松油烯);1-甲基-4-(亚丙-2-基)环己-1-烯(异松油烯);和 $\alpha$ -甲基苯乙烯二聚体,1,1-二苯基乙烯,顺式-1,2-二苯基乙烯,3,7,7-三甲基双环[4.1.0]庚-3-烯(3-萜烯),4-异丙烯基-1-甲基环己烯(二戊烯),(S)-(-)-4-异丙烯基-1-甲基环己烯((S)-柠檬烯),2,6-二甲基-2,4,6-辛三烯,4-叔丁基儿茶酚,三苯基甲烷,和它们的两种或更多种的混合物。

[0193] 对于一些实施方式来说,聚合减速剂选自1-异丙基-4-甲基-1,4-环己二烯;1-异丙基-4-甲基-1,3-环己二烯;1-甲基-4-(亚丙-2-基)环己-1-烯;2,6-二甲基-2,4,6-辛三烯,和 $\alpha$ -甲基苯乙烯二聚体。

[0194] 本文中使用的术语“ $\alpha$ -甲基苯乙烯二聚体”是指包括2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯,和任选的2,4-二苯基-4-甲基-2-戊烯和/或2-苯基-1-丙烯(也被称为 $\alpha$ -甲基苯乙烯)中至少一种的聚合减速剂。对于一些实施方式来说, $\alpha$ -甲基苯乙烯二聚体聚合减速剂包括90-93重量%的2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯,6-8重量%的2,4-二苯基-4-甲基-2-戊烯,和0.25-0.75重量%的2-苯基-1-丙烯,所述重量百分比在各种情况下基于



$\alpha$ -甲基苯乙烯二聚体的总重量。

[0195] 聚合减速剂可以以宽范围的量存在于本发明的能聚合的组合物中。在一些实施方式中,聚合减速剂存在于本发明的能聚合的组合物中的量为 0.01 重量%-15 重量%,或者 0.1 重量%-8 重量%,或者 0.3 重量%-5 重量%,基于单体和聚合减速剂的总重量。

[0196] 对于一些实施方式来说,本发明的能聚合的组合物可以进一步包括是能够引发其中的单体的烯属不饱和基团自由基聚合并在其中的引发剂。对于一些实施方式来说,本发明的能聚合的组合物包括被热活化的自由基引发剂。“被热活化的”是指自由基引发剂在升高的温度下,例如在高于环境室温,例如高于 25°C 下被活化,这将在本文中进一步详细说明。

[0197] 对于一些实施方式来说,热活化自由基引发剂可以选自有机过氧化合物,偶氮二(有机腈)化合物,N-酰氧基胺化合物,0-亚氨基-异脲化合物,和它们中两种或更多种的组合。

[0198] 对于一些实施方式来说,热活化自由基引发剂选自一种或多种有机过氧化合物。可以用作热聚合引发剂的有机过氧化合物的实例包括,但不限于:过氧基单碳酸酯,例如过氧基 2-乙基己基碳酸叔丁酯和过氧基异丙基碳酸叔丁酯;过氧基缩酮,例如 1,1-二-(叔丁基过氧基)-3,3,5-三甲基环己烷;过氧基二碳酸酯,例如过氧基二碳酸二(2-乙基己基)酯,过氧基二碳酸二(仲丁基)酯和过氧基二碳酸二异丙基酯;二酰基过氧化物,例如 2,4-二氯苯甲酰过氧化物,异丁酰过氧化物,癸酰过氧化物,月桂基过氧化物,丙酰过氧化物,乙酰过氧化物,苯甲酰过氧化物,对氯苯甲酰过氧化物;过氧基酯,例如过氧基特戊酸叔丁酯,过氧基辛酸叔丁酯,和过氧基异丁酸叔丁酯;甲基乙基酮过氧化物,和乙酰基环己烷磺酰基过氧化物。

[0199] 对于一些实施方式来说,自由基引发剂可以选自的过氧化合物的进一步实例包括,但不限于,2,5-二甲基-2,5-二(2-乙基己酰基过氧基)己烷,和/或 1,1-双(叔丁基过氧基)-3,3,5-三甲基环己烷。

[0200] 可以在本发明的能聚合的组合物中用作热聚合引发剂的偶氮二(有机腈)化合物的实例包括,但不限于,偶氮二(异丁腈),2,2'-偶氮二(2-甲基-丁腈),和/或偶氮二(2,4-二甲基戊腈)。

[0201] 对于本发明一些进一步的实施方式来说,热活化自由基引发剂选自 1-乙酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶,和/或 1,3-二环己基-0-(N-环亚己基氨基)-异脲。

[0202] 用于引发和聚合本发明的能聚合的组合物热聚合引发剂的量可以变化,和并且可以至少部分地取决于所使用的特定一种或多种引发剂。对于一些实施方式来说,只需要引发和保持聚合反应的量,也可以称作引发量。对于一些实施方式来说,热活化自由基引发剂的存在量为 0.01-7 份引发剂,或者 0.1-3.5 份引发剂,或者 0.5-2.5 份引发剂,在各种情况下引发剂的份数以能聚合的组合物中存在的每 100 份单体(phm)计。

[0203] 对于一些实施方式来说,用于固化本发明的能聚合的组合物热固化周期包括在引发剂的存在下从室温到至多 50°C-150°C 加热该能聚合的组合物 2 小时-48 小时,或者在 30°C 到至多 90°C 或 100°C 加热 12-24 小时,或者在 65°C 到至多 115°C 或 125°C 加热 12-24 小时。

[0204] 本发明的能聚合的组合物聚合使得形成聚合产物,其可以为成型制品的形式。

由本发明的能聚合的组合物的聚合获得的聚合产物是固体,和对于一些实施方式来说,是透明的。由本发明的能聚合的组合物制备的透明的聚合产物可以用于光学或眼科应用。

[0205] 对于一些实施方式来说,由本发明的能聚合的组合物制备的聚合产物的折射率为至少 1.57,或者至少 1.58,或者至少 1.59;ABBE 值为至少 30,或者至少 33,或者至少 35;和费歇尔微硬度值为至少  $50\text{N/mm}^2$ ,或者至少  $70\text{N/mm}^2$ ,或者至少  $90\text{N/mm}^2$ 。对于一些实施方式来说,由本发明的能聚合的组合物制备的聚合产物的初始(零秒)Barcol 硬度为至少 1,或者至少 10,或者至少 20。该折射率、ABBE 值、和费歇尔硬度值可以根据本领域熟知的方法测定。对于一些实施方式来说:折射率值( $n_e^{20}$ )和 ABBE 值采用 Metricon2010 型棱镜耦合器、薄膜厚度/折射率测量系统根据制造商的使用维修指南来测定;费歇尔硬度值根据 ISO14577 使用 Fischer Technologies H100C 微型硬度测量系统来测定。

[0206] 由本发明的能聚合的组合物制备的聚合产物可以用于形成固体制品,例如光学元件或器件。本文使用的术语“光学”是指涉及光和/或视觉或与其相关。例如,光学元件或器件可以包括眼科元件和器件,显示元件和器件,窗,镜子,和/或有元和无源液晶晶元元件和器件。本文使用的术语“眼科”表示涉及眼睛和视觉或与眼睛和视觉有关。眼科元件的非限制性实例包括矫正透镜和非矫正透镜,包括单视觉或多视觉透镜,其可以是分段或非分段的多视觉透镜(例如但不限于,双焦点透镜、三焦点透镜和渐进式透镜)以及用于矫正、保护或增强(美容方式或其它方式)视力的其它元件,包括但不限于接触透镜、眼内透镜、放大透镜和保护透镜或护目镜。本文使用的术语“显示”表示以单词、数字、符号、设计或视图的信息的视觉或机器可读的再现。显示元件和装置的非限制性实例包括屏幕、监视器和安全元件,例如安全标记。本文使用的术语“窗”表示适于允许辐射在其间透过的开口。窗的非限制性实例包括汽车和飞机透明物、滤光片、格栅和光学开关。本文使用的术语“镜子”表示镜面反射大部分入射光的表面。

[0207] 前述光学元件或器件可以进一步包含偏振器,例如,线性偏振器,圆形偏振器或椭圆形偏振器。合适的偏振器是本领域已知的。例如,偏振器可以线性偏振,并且可以是涂层、膜、或者圆片的形式。偏振涂层可以包括如本文以下描述的二色性材料(包括光致变色-二色性材料),并且可以如以下所述在一个或多个方向上取向。此外,偏振器可以是膜的形式,该膜包括聚合物组分和二色性材料,该二色性材料在该膜取向的方向上取向。偏振圆片典型地具有被两个透明的光学聚合物材料层夹心的偏振器(聚合物膜或涂层的形式)。

[0208] 例如,偏振器可以包含聚合物组分,包含聚(乙烯基醇),聚(乙烯基缩丁醛),聚对苯二甲酸乙二酯,纤维素乙酸酯丁酸酯,纤维素二乙酸酯,纤维素三乙酸酯,聚氨酯,聚醚,聚酯,聚酰胺,聚(甲基)丙烯酸烷基酯,它们的混合物和/或它们的共聚物。

[0209] 此外,偏振器可以包含线性偏振膜,包括光学膜,其包含置于连续的双折射基体内的聚合物颗粒分散相,该膜可以在一个或多个方向上取向。选择分散相颗粒的大小和形状、分散相的体积分数、膜厚度以及取向的量以在该膜中获得期望程度的漫反射和期望波长辐射的总透过率。这样的膜及其制备描述于 U. S. 5,867,316 第 6 栏第 47 行-第 20 栏第 51 行,其引用部分在此通过引用纳入。偏振器在线性偏振时还可以包含双折射多层光学膜,其描述于 U. S. 5,882,774 第 2 栏第 63 行-第 18 栏第 31 行,其引用部分在此通过引用纳入。此外,偏振器还可以包含双组分偏振器(即,二色性和反射性偏振组分),例如描述于 U. S. 6,096,375 第 3 栏第 7 行-第 19 栏第 46 行,其引用部分在此通过引用纳入。

[0210] 此外,偏振器可以是线性偏振的,并且可以包含以下的取向膜:聚乙烯基醇、乙烯基缩丁醛、聚对苯二甲酸乙二酯、聚烷基(甲基)丙烯酸酯、聚酰胺、聚(酰胺-醚)嵌段共聚物、聚(酯-醚)嵌段共聚物、聚(醚-氨基甲酸酯)嵌段共聚物、聚(酯-氨基甲酸酯)嵌段共聚物、和/或聚(醚-脲)嵌段共聚物。与线性偏振器一起使用的术语“取向的膜”是指,该膜具有至少第一总体方向(定向的),使得包含该片材的一个或多个其它结构或组件沿着该相同的总体方向定位或适当布置。例如,二色性化合物沿二色性化合物的长轴的定向或有序化至少平行于至少该膜或层的第一总体方向。本文使用的关于材料或结构的顺序或定向,术语“总体方向”是指材料、化合物或结构的主要布置或取向。此外,本领域技术人员会了解,即使在材料、化合物或结构的布置中会有一些变化,材料、化合物或结构也可以具有总体方向,条件是材料、化合物或结构具有至少一种主要布置。

[0211] 合适的偏振器还可以包含“K-型”偏振器,其中二色性材料通过例如聚(乙烯基醇)的脱水来制备。这样的偏振器通常被称为天生偏振器,因为吸光发色团是由于聚合物骨架中的共轭得到的,而不是由加入聚合物组分的二色性材料(例如,二色性染料)得到的。这样的K-型偏振器可以包含取向的具有光偏振(二色性)分子的聚(乙烯基醇)的膜,该聚(乙烯基醇)包含共轭嵌段,例如聚(亚乙烯基)嵌段(即, $-\text{[CH=CH-]}_n$ ),其通过在脱水催化剂,例如盐酸水溶液的蒸气的存在下加热取向的聚(乙烯基醇)膜而形成。K-型偏振器还可以通过以下方式形成:将包含光酸产生剂的酸给体层附着到取向的聚(乙烯基醇)膜,和在足以发生乙烯基醇聚合物到乙烯基醇/聚(亚乙烯基)共聚物的部分脱水的温度下暴露于辐射能量。参见,例如,U. S. 6, 808, 657。

[0212] 如前所述,偏振器可以包含二色性材料。合适的二色性材料的非限制性实例可以包括,但不限于以下化合物,例如偶氮甲碱,靛类,硫靛类,部花青,茛满,喹诺酞酮染料,花,酞吡啶,三吩二噁嗪,吡啶并喹啉,咪唑并-三嗪,四嗪,偶氮和(多)偶氮染料,苯醌,萘醌,葱并醌和(聚)葱并醌,葱并嘧啶酮,碘和碘酸盐。本文使用的术语“化合物”是指这样的物质,其通过联合两个或更多个元素、组分、成分、或者部分形成,元素、组分、成分、或者部分包括但不限于通过联合两个或更多个元素、组分、成分、或者部分形成的分子和大分子(例如聚合物和低聚物)。

[0213] 二色性材料还可以包括能聚合的二色性化合物。也就是说,该二色性材料可以包括至少一个能聚合的基团(即,“可聚合基团”)。例如虽然这里没有限定,但是在一种非限定性实施方案中,该二色性化合物可以具有至少一个烷氧基、聚烷氧基、烷基或者多烷基取代基,其端接有至少一个可聚合基团。

[0214] 二色性材料还可以包含光致变色-二色性化合物。术语“光致变色-二色性”是指在某些条件下显示光致变色和二色性(即,线性偏振)性质,该性质至少能通过仪器检测到。因此,“光致变色-二色性化合物”是在某些条件下显示光致变色和二色性(即,线性偏振)性质的化合物,该性质至少能通过仪器检测到。因此,光致变色-二色性化合物具有对于至少可见辐射的吸收光谱,该光谱响应于至少光化学辐射而变化,并且该光致变色-二色性化合物能够对至少透射辐射的两个正交平面偏振组分之一吸收强于另一个(即,能够表现出二色性)。此外,对于本文以下讨论的常规光致变色化合物,本文披露的光致变色-二色性化合物可以是热可逆的。也就是说,该光致变色-二色性化合物可以响应于光化学辐射从第一状态切换到第二状态,并响应于热能转化回第一状态。

[0215] 例如,根据本文披露的各种非限制性实施方式,该光致变色-二色性化合物可以具有第一状态(其具有第一吸收光谱),第二状态(其具有不同于第一吸收光谱的第二吸收光谱),并且会适于响应至少光化学辐射而从第一状态切换到第二状态和响应热能而恢复回第一状态。此外,该光致变色-二色性化合物可以在第一状态和第二状态之一或之二中是二色性(即,线性偏振)的。例如,虽然不需要,但是该光致变色-二色性化合物可以在活化状态是线性偏振的和在漂白或褪色(即,未活化)状态是非偏振的。作为此处使用的,术语“活化状态”指的是该光致变色-二色性化合物当暴露于足够的光化学辐射时导致至少一部分的光致变色-二色性化合物从第一状态切换到第二状态。此外,虽然不需要,但是该光致变色-二色性化合物可以在第一和第二状态二者中是二色性的。虽然不限于此,但是例如该光致变色-二色性化合物可以在活化状态和漂白状态二者中线性偏振可见光。此外,该光致变色-二色性化合物可以在活化状态线性偏振可见光,和可以在漂白状态线性偏振 UV 辐射。

[0216] 适用于本发明的光致变色-二色性化合物的实例可以包括,但不限于,美国专利申请公布 No. 2005/0012998A1 在 [0089]-[0339] 段详细描述的那些,其公开内容在此通过引用纳入。

[0217] 如前所述,偏振器可以包含取向的聚合物膜。用于制备该聚合物膜的聚合物组分和二色性材料(包括上述二色性-光致变色材料),以及可以包括的任何其它组分,可以共混在一起,然后进行本领域已知的任意多种加工技术以形成膜。所述技术可以包括,例如,挤出、溶剂浇铸、压延、吹塑、模制,或者这些技术的组合。或者,用于制备该聚合物组分的组合物可以共混在一起,然后进行本领域已知的任意多种加工技术以形成膜。一旦膜形成,可以将包含二色性材料的溶液加入该膜,例如通过本领域熟知的吸吮法,然后可以使经吸吮的膜取向以定向该二色性材料。

[0218] 膜可以以多种本领域已知的固定方式中的任意种固定在取向的配置。例如,通过拉伸取向的膜可以通过机械固定方式(例如通过使用夹具)固定在取向的配置以防止片材恢复到拉伸前的配置。其他方式可以包括热固定或热回火,即通过加热固定取向的膜。当膜由反应性(例如,可交联的)聚合物组分制备时,该膜可以例如通过挤出或溶剂浇铸形成,使得各组分不反应。一旦形成,可以使该膜取向,然后通过使聚合物组分反应(例如交联,包括自交联)来固定在取向的配置。例如,这样的交联可以通过使取向的膜处于促进任何聚合物组分的官能基团反应的条件下来进行,例如,使取向的片材处于热或辐射,包括光化学(紫外光)和/或离子化(电子束)辐射。

[0219] 此外或或者,由本发明的能聚合的组合物制备的聚合产物可以用于制备光致变色制品,包括但不限于,光致变色透镜。当用于制备光致变色制品,例如光致变色透镜时,聚合产物应该对活化加入基体中的光致变色物质的那部分电磁波谱来说是透明的。更具体来说,该聚合产物应该对产生光致变色物质的有色或开放形式的紫外(UV)光的波长以及对包括光致变色物质在其 UV 活化形式(或开放形式)下的最大吸收波长的那部分可见光谱是透明的。可以用于本发明聚合产物的光致变色物质包括,但不限于,有机光致变色化合物或物质含可以:(a) 掺入(例如,溶解、分散或扩散)到该聚合产物;或(b) 在聚合前加入该能聚合的组合物。

[0220] 本发明还涉及光致变色制品,其包括:(a) 一种或多种本发明的能聚合的组合物

的聚合产物；和 (b) 光致变色量的有机光致变色材料。

[0221] 可以包含于本发明的光致变色制品的有机光致变色材料类别的实例包括，但不限于，螺（二氢吡啶）萘并噁嗪、螺（二氢吡啶）苯并噁嗪、苯并吡喃、萘并吡喃、色原烯、有机金属双硫踪盐（dithizonates），俘精酸酐和俘精酰亚胺以及它们中两种或更多种的混合物或组合。

[0222] 想到的用于形成本发明的光致变色制品的第一类有机光致变色物质是在大于 590 纳米，例如大于 590 至 700 纳米的可见光范围内具有最大活化吸收率的那些。这些材料当在适当的溶剂或基体中暴露于紫外光时典型地表现出蓝色、蓝绿色或者蓝紫色。可用于本发明的此类物质的实例包括，但不限于，螺（二氢吡啶）萘并噁嗪和螺（二氢吡啶）苯并噁嗪。这些和其他类别的这种光致变色物质描述于公开文献中。参见例如美国专利：3,562,172；3,578,602；4,215,010；4,342,668；5,405,958；4,637,698；4,931,219；4,816,584；4,880,667；4,818,096。还参见例如：日本专利公布 62/195383；和教科书 *Techniques in Chemistry, Volume III, "Photochromism," Chapter 3, Glenn H. Brown, Editor, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1971.*

[0223] 想到的用于形成本发明的光致变色制品的第二类有机光致变色物质是在 400 到小于 500 纳米的可见光范围内具有至少一个最大吸收率且优选两个最大吸收率的那些。这些材料当在适当的溶剂或基体中暴露于紫外光时典型地表现出橙黄色。此类化合物包括某些色原烯，例如苯并吡喃和萘并吡喃。此类色原烯的实例描述于以下非限制性美国专利列表中：3,567,605；4,826,977；5,066,818；4,826,977；5,066,818；5,466,398；5,384,077；5,238,931；和 5,274,132。

[0224] 想到的用于形成本发明的光致变色制品的第三类有机光致变色物质是在 400–500 纳米可见光范围内具有最大吸收率并在 500–700 纳米可见光范围内具有另一最大吸收率的那些。这些材料当在适当的溶剂或基体中暴露于紫外光时典型地表现出黄 / 棕色到紫 / 灰色的颜色。这些物质的实例包括，但不限于，某些苯并吡喃化合物，其在吡喃环的 2- 位具有取代基，以及取代的或未取代的杂环，例如稠合到苯并吡喃的苯部分的苯并噻吩或苯并呋喃环。这样的材料描述于美国专利 No. 5,429,774。

[0225] 能想到的其他光致变色物质是光致变色有机金属双硫踪盐，例如（芳基偶氮）- 硫代甲酸芳基酰肼盐，包括，例如，双硫踪汞，其描述于例如美国专利 No. 3,361,706 中。俘精酸酐和俘精酰亚胺，例如 3- 呋喃基和 3- 噻吩基俘精酸酐和俘精酰亚胺，它们描述于美国专利 No. 4,931,220 第 20 栏，第 5 行至第 21 栏第 38 行。

[0226] 在上述专利中与此类光致变色物质相关的公开内容在此在各种情况下以它们的全部内容通过引用纳入。本发明的光致变色制品可以根据需要含有一种光致变色物质或两种或更多种光致变色物质的混合物。光致变色物质的混合物可以用于获得某些活化的颜色，例如，但不限于，接近中性灰或棕色。

[0227] 本文描述的各种光致变色物质可以以这样的量和比例（当使用混合物时）来使用，使得施加有或掺入化合物混合物的聚合产物当用未过滤的阳光来活化时表现出期望的所得颜色，例如基本上中性的颜色，例如灰或棕的阴暗色。对于一些实施方式来说，可以用活化的光致变色物质的颜色来获得接近中性色或中性色。所使用的前述光致变色物质的相对量可以变化，并且部分地取决于所述化合物的活化物质的相对颜色强度和期望的最终颜

色。

[0228] 本文描述的光致变色化合物或物质可以通过描述于现有技术各种方法施用于或掺入聚合产物。所述方法包括,但不限于,溶解或分散该物质在聚合产物内,例如:通过将聚合产物浸泡在光致变色物质的热溶液或通过热传递使光致变色物质吸吮聚合产物中;提供光致变色物质作为聚合产物(例如聚合物膜或聚合物层的一部分)的相邻层之间的单独层;和施加光致变色物质作为置于聚合产物表面上的涂层或聚合物层。术语“吸吮法”或“吸吮”是指只将光致变色物质或物质渗透到聚合产物中,溶剂辅助的光致变色物质到多孔聚合物的转移吸收,气相转移,和其他此类转移机制。

[0229] 施用于或加入聚合产物的光致变色物质或含光致变色物质的组合的量不是关键的,条件是足够的量用于产生在活化后肉眼能识别的光致变色效果。通常,这样的量可以描述为光致变色量。所使用的特定量通常取决于对其照射后以及用于加入或施加光致变色物质的方法后期望的颜色强度。典型地,施用或加入的光致变色物质越多,颜色强度越高。对于一些实施方式来说,加入或施用于光致变色光学聚合产物的光致变色物质总量可以范围在 0.15-0.35 毫克/平方厘米光加入或施用致变色物质的表面。

[0230] 还能相当的是,光致变色物质可以在固化前加入本发明的能聚合的组合物。然而,当这样进行时,优选的是,光致变色物质耐受与可能存在的引发剂和/或形成聚合产物的单体内的硫醚连接基的潜在不利相互作用具有耐受性。这样的不利相互作用可以导致光致变色物质失活,例如通过使它们陷入开放或闭合形式。如美国专利 No. 4,931,220 中所述的充分地包囊在有机聚合产物的基体内有机光致变色物质也可以在固化前掺入本发明的能聚合的组合物中。

## 实施例

[0231] 本发明更具体在以下实施例中说明,所述实施例仅意图说明的目的,因为其中的各种变型和改变对于本领域技术人员来说是明显的。除非另有说明,所有的份和百分比都以重量计

[0232] 实施例 1- 式 (Ib) 的合成

[0233] 步骤 1

[0234] 将以下列出的原料装入配有回流冷凝器、磁力搅拌器和加热油浴的 500mL 圆底烧瓶中,并将混合物在 100°C 搅拌 1 小时。

[0235]

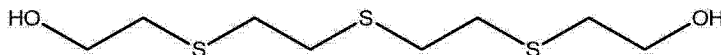
<u>原料</u>	<u>重量, 克</u>	<u>摩尔数</u>
DMDS <sup>(1)</sup>	50.00 g	0.32
碳酸亚乙酯	62.00 g	0.70
碳酸钾	2.34	0.017
二甲基甲酰胺	50.0	--

[0236] (1) 二巯基二乙基硫醚

[0237] \_\_\_\_\_

[0238] 由于反应期间形成的二氧化碳气体放出而发生反应混合物起泡沫。将得到的产物混合物冷却到室温并在搅拌下倒入 100mL 水中。将得到的沉淀产物通过抽滤分离,用乙醇和乙酸乙酯洗涤,和在真空室中在环境室温下干燥。核磁共振 (“NMR”) 谱显示,产物具有与以下化学式一致的结构:

[0239]



[0240] 步骤 2

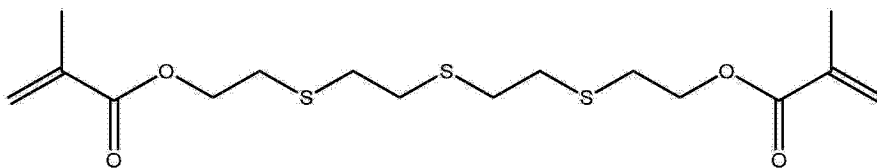
[0241] 将以下列出的原料装入配有温度计、回流冷凝器、机械搅拌器、空气入口 / 发泡管、和加热油浴的 500mL4- 颈圆底烧瓶,和将混合物加热回流同时用空气吹扫。

[0242]

原料	重量, 克	摩尔数
步骤 1 的产物	45.00 g	0.186
甲基丙烯酸甲酯	106.00 g	1.06
碳酸铈	0.88	0.0027
4-甲氧基苯酚 (MEHQ)	0.88	0.0071
庚烷	120	--

[0243] 将蒸馏产物的级分定期收集,并通过气相色谱法分子以监控反应产生的甲醇。将另外的庚烷溶剂定期加入以将反应混合物保持在大致恒定的体积。在 85-97°C 大约 4 小时的反应时间后,不再产生甲醇,和将反应混合物冷却到室温,用 50mL10 重量%的氢氧化钠水溶液洗涤三次以除去过量 MEHQ。加入活性炭 (2 克),然后在室温搅拌 1 小时,过滤,和用旋转蒸发器在真空下浓缩。NMR 谱显示产物具有与以下化学式一致的结构:

[0244]



[0245] 实施例 2. 式 (Ib)+ 式 (Id) 的混合物的合成, 其中  $p=1$ ,  $R^1=CH_3$ ,  $R^2=-CH_2-CH_2-S-CH_2-CH_2-$ ,  $R^3=-CH_2-CH_2-$ ,  $R^6=CH_3$ , 和  $R^7=CH_3$

[0246] 步骤 1

[0247] 将以下列出的原料装入配有水冷冷凝器和磁力搅拌器的 200mL 圆底烧瓶中,并在环境室温混合大约 120 小时。

[0248]

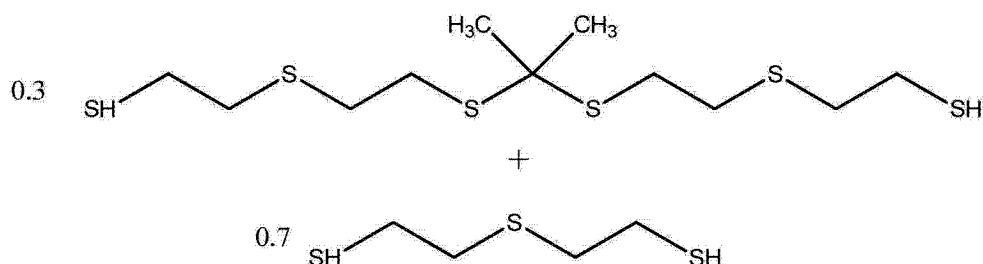
原料	重量, 克	摩尔数
DMS <sup>(1)</sup>	61.6 g	0.40
2,2-二甲氧基丙烷	10.4 g	0.10
p-TSA <sup>(2)</sup>	0.05	0.00026

[0249] (2) 对甲苯磺酸

[0250] \_\_\_\_\_

[0251] 通过用旋转蒸发器进行真空汽提将残余挥发物从得到的产物混合物除去。NMR 谱显示产物具有与以下按比例表示的化学式一致的结构：

[0252]



[0253] 步骤 2

[0254] 将以下列出的原料装入配有回流冷凝器、磁力搅拌器和加热油浴的 500mL 圆底烧瓶中, 并将混合物在 100°C 搅拌 1 小时。

[0255]

原料	重量, 克	摩尔数
步骤 1 的产物混合物	50.00 g	0.23 <sup>(3)</sup>
碳酸亚乙酯	44.27 g	0.50
碳酸钾	1.72	0.012
二甲基甲酰胺	50.0	—

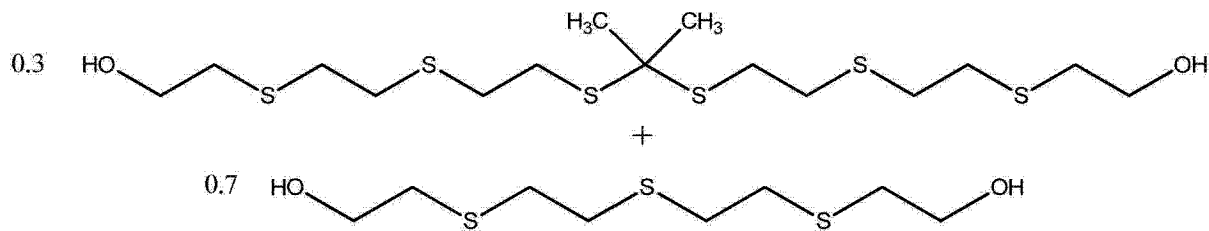
[0256] (3) 基于平均分子量 218。

[0257] \_\_\_\_\_

[0258] 由于反应期间形成的二氧化碳气体放出而发生反应混合物起泡沫。将得到的产物混合物冷却到室温, 并在搅拌下倒入 100mL 水中。得到的沉淀通过抽滤分离, 用乙醇和乙酸乙酯洗涤, 和在真空室中在环境室温下干燥。NMR 谱显示产物与以下按比例表示的化学式一致的结构：

[0259]





[0260] 步骤 3

[0261] 将以下列出的原料装入配有温度计、回流冷凝器、机械搅拌器、空气入口 / 发泡管、和加热油浴的 500mL 4-颈圆底烧瓶, 和将混合物加热回流同时用空气吹扫。

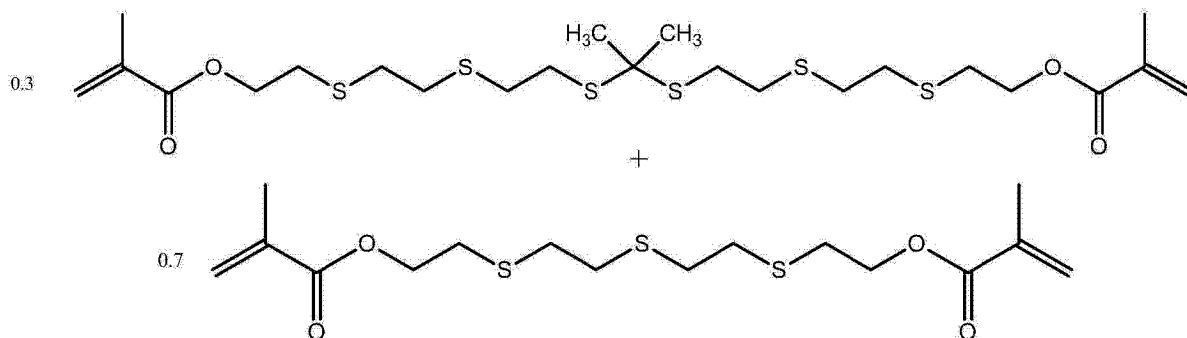
[0262]

原料	重量, 克	摩尔数
步骤 2 的产物	42.53 g	0.14 <sup>(4)</sup>
甲基丙烯酸甲酯	83.93 g	0.84
碳酸铈	0.72	0.0022
4-甲氧基苯酚 (MEHQ)	0.72	0.0058
庚烷	120	--

[0263] (4) 基于平均分子量 306。

[0264] 收集蒸馏产物的级分并通过气体色谱法分析以监控反应产生的甲醇。定期加入另外的庚烷溶剂以将反应混合物保持在大致恒定的体积。在 85-97°C 大约 4 小时的反应时间后, 不再产生甲醇, 和将反应混合物冷却到室温, 并用 50mL 10 重量% 的氢氧化钠水溶液洗涤三次以除去过量 MEHQ。加入活性炭 (2 克), 然后在室温搅拌 1 小时, 过滤, 和用旋转蒸发器在真空下浓缩。NMR 谱显示产物与以下按比例表示的化学式一致的结构:

[0265]



[0266] 实施例 1 和 2 的聚合物浇铸工序

[0267] 将以下列出的原料用磁力搅拌棒在 30-35°C 混合 1 小时, 然后注入空腔厚度为 1mm 的两件式平板玻璃模具, 和在强力烘箱中采用下表 1 中所示的固化周期 #1 固化。透明聚合物片材的聚合物性质列于下表 2 中。

[0268]

原料	实施例 1A	实施例 2A
	重量, 克	重量, 克
实施例 1 的产物	7.39	--
实施例 2 的产物	--	7.39
$\Gamma$ -松油烯	0.11	0.11
Luperox 256 <sup>®</sup> 过氧化物 <sup>(5)</sup>	0.165	0.165

[0269] (5) 报告为 2,5-二甲基-2,5-二(2-乙基己酰基过氧基)己烷, 来自 Arkema Inc。

[0270] \_\_\_\_\_

[0271] 表 1- 固化周期 #1

[0272]

步骤 #	步骤时长 (小时)	累计时间 (小时)	最终温度 (°C)
1 (初始温度)	0	0	71
2	8	8	77
3	2	10	79
4	2	12	82
5	3	15	95
6	1	16	95
7	2	18	85

[0273] 表 2- 聚合物性质

[0274]

性质	实施例 1A	实施例 2A
费歇尔微硬度, N/mm <sup>2(6)</sup>	94	89
折射率, n <sub>e</sub> <sup>20(7)</sup>	1.586	1.5919
Abbe 值 <sup>(7)</sup>	44	43
黄度指数 (1mm 厚度) <sup>(8)</sup>	0.7	0.5

[0275] (6) 费歇尔微硬度根据 ISO14577-07 测试并使用 Fischer Technology, Inc 的 **FISCHERSCOPE**<sup>®</sup> H-100SMC 测量。聚合产物的费歇尔微硬度 (FMH),  $\pm 3$  牛顿/mm<sup>2</sup>, 在 300 毫牛顿 (mN) 的载荷下, 然后在 15 秒内施加 0-300mN 的载荷来测量。结果是 5 次测量的

算术平均。

[0276] (7) 折射率和 Abbe 值在 546nm(汞 e-line) 和 23°C 下利用 METRICON® 2010M 型棱镜耦合器根据 ASTM C1648-06 测量。

[0277] (8) 黄度指数使用 HunterLab ULTRASCAN® PRO 根据 ASTM E313-10 测量。样品的路径长度等于样品厚度。

[0278] \_\_\_\_\_

[0279] 在不同聚合减速剂下实施例 1 的聚合物浇铸

[0280] 将下表 3 和 4 中列出的原料用磁力搅拌棒在大约 25°C 混合 1 小时,并注入腔体厚度 3mm 的两件式平板玻璃模具。表 3 和 4 中的实施例 1B 至 1M 在强力烘箱中采用下表 5 中所示的固化周期 #2 固化;表 6 中实施例 1N-1R 以相同方式固化,不同之处在于采用表 7 中的固化周期 3。实施例 1B-1L 和比较例 1(CE-1) 的透明聚合物片材的聚合物性质列于下表 3 和 4 中,实施例 1N-1R 的透明聚合物片材的聚合物性质列于表 6。

[0281] 表 3 实施例 1B 至 1G

[0282]

	CE-1	1B	1C	1D	1E	1F	1G	1H
实施例 1 的产物, 克	18.75	18.47	18.47	18.47	18.65	18.56	18.47	18.47
苯乙烯, 克	6.25	6.155	6.155	6.155	6.22	6.19	6.155	6.155
γ-松油烯, 克	--	0.375	--	--	--	--	--	--
α-松油烯, 克	--	--	0.375	--	--	--	--	--
异松油烯, 克	--	--	--	0.375	--	--	--	--
2,6-二甲基-2,4,6-辛三烯, 克	--	--	--	--	0.125	0.25	0.375	--
α-甲基-苯乙烯二聚体, 克	--	--	--	--	--	--	--	0.375
Luperox 256® 过氧化物 <sup>(5)</sup> , 克	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55
聚合物费歇尔微硬度 N/mm <sup>2</sup> <sup>(6)</sup>	117	114	109	110	112	114	116	116
折射率, n <sub>d</sub> <sup>20</sup> <sup>(7)</sup>	1.590	1.589	1.588	1.589	1.589	1.590	1.589	1.590
黄度指数 <sup>(8)</sup>	2.3	1.2	1.0	1.5	1.3	2.4	2.6	1.8
非受控聚合 <sup>(9)</sup>	是	否	否	否	否	否	否	否
开裂 <sup>(10)</sup>	是	否	否	否	否	否	否	否
预先释放 <sup>(11)</sup>	是	否	否	否	否	轻微	是	否

[0283] (9) 发生不稳定的和 / 或过度的聚合速率的过程,导致严重条纹,和 / 或显著表面不规则性,和 / 或严重开裂或断裂的样品。

[0284] (10) 是指具有开裂和 / 或断裂的聚合物样品(片材或透镜)。

[0285] (11) 是指过在固化周期期间由玻璃模具按以下测试的聚合物片材或透镜的早分离,导致表面缺陷。

[0286] \_\_\_\_\_

[0287] 表 4 实施例 1I 至 1M

[0288]

	1I	1J	1K	1L	1M
实施例 1 的产物, 克	18.47	18.47	18.47	13.544	13.544
苯乙烯, 克	6.155	6.155	6.155	11.081	11.081
$\gamma$ -松油烯, 克	--	--	--	0.375	--
$\alpha$ -甲基-苯乙烯二聚体, 克	--	--	--	--	0.375
二戊烯, 克	0.375	--	--	--	--
三苯基甲烷, 克	--	0.375	--	--	--
3-萘烯, 克	--	--	0.375	--	--
Luperox 256 <sup>®</sup> 过氧化物 <sup>(5)</sup> , 克	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55
聚合物费歇尔微硬度, N/mm <sup>2</sup> <sup>(6)</sup>	--	--	--	121	126
折射率, n <sub>d</sub> <sup>20</sup> <sup>(7)</sup>	--	--	--	1.593	1.593
黄度指数 <sup>(8)</sup>	--	--	--	NA	1.3
非受控聚合 <sup>(9)</sup>	否	否	否	否	否
开裂 <sup>(10)</sup>	是	是	是	否	否
预先释放 <sup>(11)</sup>	是	是	是	否	否

[0289] 表 5- 固化周期 #2

[0290]

步骤 #	步骤时长 (小时)	累计时间 (小时)	最终温度 (°C)
1	3	3	55
2	3	6	71
3	8	14	77
4	2	16	79
5	2	18	82
6	3	21	95
7	1	22	95
8	2	24	85

[0291] 表 6 实施例 1N 到 1R

[0292]

	1N	10	1P	1Q	1R
实施例 1 的产物, 克	18.47	18.56	18.655	18.47	13.544
苯乙烯, 克	6.155	6.19	6.22	6.155	11.081
$\gamma$ -松油烯, 克	0.375	0.25	0.125	--	--
$\alpha$ -甲基-苯乙烯二聚体, 克	--	--	--	0.375	0.375
Luperox 231 <sup>®</sup> 过氧化物 <sup>(12)</sup> , 克	0.125	0.125	0.125	0.125	0.125
聚合物费歇尔微硬度, N/mm <sup>2</sup> <sup>(6)</sup>	118	120	120	120	129
折射率, n <sub>d</sub> <sup>20</sup> <sup>(7)</sup>	1.591	1.591	1.591	1.593	1.594
黄度指数 <sup>(8)</sup>	1.4	1.3	1.5	NA	1.4
非受控聚合 <sup>(9)</sup>	否	否	否	否	否
开裂 <sup>(10)</sup>	否	否	否	否	否
预先释放 <sup>(11)</sup>	否	否	否	否	否

[0293] (12) 报告为 1, 1-二(叔丁基过氧基)-3, 3, 5-三甲基环己烷, Arkema Inc。

[0294] \_\_\_\_\_

[0295] 表 7- 固化周期 #3

[0296]

步骤 #	步骤时长 (小时)	累计时间 (小时)	最终温度 (°C)
1	3	3	65
2	9	12	88
3	3	15	122
4	1	16	122
5	2.5	18.5	85

[0297] 实施例 1 的聚合物透镜浇铸

[0298] 将下表 8 和 10 中所列的原料用磁力搅拌棒在 20-25°C 混合 1 小时, 并注入 (-7) 屈光度的单视 (FSV) 83mm 直径透镜模具, 该模具由 (1.5) 屈光度曲率的前端圆形玻璃模具和 (-9) 屈光度曲率的后端圆形玻璃模具, 乙烯/丙烯/二烯单体橡胶制成的间隔体垫圈, 和金属弹簧夹具构成。最终浇铸透镜的中心厚度为 2.0mm, 边缘厚度为 14mm, 和直径为 75mm。

[0299] 表 8 实施例 1S 至 1U 在强力烘箱中采用下表 9 中所示的固化周期 #4 固化; 表 10 中的实施例 1V 和 1W 以相同方式固化, 不同之处在于采用表 11 中的固化周期 #5。(-7) 屈

光度透镜浇铸的数量以及预先释放的数量包括在这些表中。

[0300] 表 8 实施例 1S 至 1U

	实施例 1S	实施例 1T	实施例 1U
实施例 1 的产物, 克	877.5	855	840
苯乙烯	600	600	600
马来酸酐	0	22.5	37.5
$\gamma$ -松油烯, 克	22.5	22.5	22.5
Luperox 256 <sup>®</sup> 过氧化物 <sup>(5)</sup> , 克	11.25	11.25	11.25
-7 FSV 透镜浇铸的数量	21	21	21
百分比透镜预先释放 <sup>(11)</sup>	62%	19%	5%

[0302] 表 9- 固化周期 #4

[0303]

步骤 #	步骤时长 (小时)	累计时间 (小时)	最终温度 (°C)
1	0	0	40
2	6	6	42
3	5	11	46
4	4	15	50
5	4	19	55
6	1	20	57
7	2	22	63
8	3	25	75
9	3	28	75

[0304] 表 10 实施例 1V 和 1W

	实施例 1V	实施例 1W
实施例 1 的产物, 克	292.5	282.5
苯乙烯	200	200
马来酸酐	0	10
[0305] $\Gamma$ -松油烯, 克	7.5	7.5
Luperox 256 <sup>®</sup> 过氧化物 <sup>(5)</sup> , 克	3.75	3.75
-7 FSV 透镜浇铸的数量	7	7
透镜预先释放的百分比 <sup>(11)</sup>	57%	0%

[0306] 表 11- 固化周期 #5

[0307]

步骤 #	步骤时长 (小时)	累计时间 (小时)	最终温度 (°C)
1	6	6	40
2	12	18	55
3	3	21	75
4	3	24	75

[0308] 实施例 3 合成式 IV

[0309] 步骤 1

[0310] 将碳酸钾 (8.06g, 0.06 摩尔当量) 加入配有磁力搅拌棒并配有温度探针、回流冷凝器和氮气入口 1000-mL 圆底烧瓶中的根据美国专利 7,553,925B2 (该专利公开内容在此通过引用纳入) 实施例 1 的工序制备的二巯基二乙基硫醚 (DMDS) 和炔丙醇 (PA) 的 2/1 (mol/mol) 加合物 (396.91g, 以硫醇计 2.12 摩尔当量) 和二甲基甲酰胺 (250mL) 的溶液。然后将碳酸亚乙酯 (207.17g, 2.35 摩尔当量) 加入该混合物。反应烧瓶放入油浴中以在加热板上加热。反应混合物在数小时内逐渐加热到 90°C。由于生产二氧化碳气体而产生气泡, 证实了反应发生。一旦气泡停止, 使反应混合物冷却。将该混合物在搅拌下逐渐加入冰-水混合物, 形成沉淀。将该沉淀过滤并用水洗涤多次。在最终过滤和干燥后, 获得 493g 淡褐色固体。得到的三醇表征为具有羟值 344mg/g (理论 364mg/g)。

[0311] 步骤 2

[0312] 将步骤 1 的产物 (362.02g, 2.13 摩尔当量)、三乙基胺 (258.74g, 2.56 摩尔当量)、和四氢呋喃 (550mL) 加入配有搅拌器、滴液漏斗、和氮气入口的 2000mL 圆底烧瓶。将得到的溶液冷却到 6°C, 将甲基丙烯酰基氯 (245g, 2.34 摩尔当量) 通过滴液漏斗滴加。滴加速率保持为使反应温度不超过 10°C。滴加完成后, 使反应混合物达到环境温度。过滤反应混合物以提供液体, 之后将该液体溶于二氯甲烷。将得到的溶液用 5 重量 %HCl、10 重量 %NaHCO<sub>3</sub>、

和水洗涤,直到达到中性 pH。将溶液用  $MgSO_4$  干燥,并在减压下除去溶剂,从而提供 403g 液体产物。通过分析没有检测到残余羟基基团。

[0313] 实施例 3 的聚合物浇铸工序

[0314] 实施例 3 制备的聚合物基于以下组成浇铸:98.5 重量% 单体;1.5 重量%  $\gamma$ -松油烯;和 2.2 份每百份 (phr) Luperox 256<sup>®</sup> 过氧化物<sup>(5)</sup>。单体组成列于下表 12 中。将各组分加入容器并混合,直到获得均匀的混合物。将混合物短暂减压保存,然后注入腔体厚度 3.2mm 的两件式平板玻璃模具。对填充的模具在强力烘箱中采用表 14 和 15 中列出的预定固化周期 #6 或 #7 固化。固化周期完成后,使模具冷却并将聚合物从模具取出。得到的聚合物性质总结于表 13 中。

[0315] 表 12- 单体组成, 重量 %

[0316]

实施例	实施例 3	苯乙烯	SR-368D <sup>(13)</sup>
3A	100		
3B	70	30	
3C	60	40	
3D	66	29	5

[0317] (13) 报告为三(2-羟基乙基)异氰脲酸酯三丙烯酸酯, Sartomer Company, Inc。

[0318]

[0319] 表 13- 浇铸总结

[0320]

实施例	固化周期 #	FMH(N/mm <sup>2</sup> ) <sup>(6)</sup>	RI(e-line) <sup>(7)</sup>	Abbe 值 <sup>(7)</sup>
3A	6	37	1.604	40
3B	7	75	1.597	37
3C	7	83	1.594	36
3D	7	112	1.595	38

[0321] 表 14- 固化周期 #6

[0322]

步骤 #	步骤时长 (小时)	累计时间 (小时)	最终温度 (°C)
1	0	0	71
2	8	8	77



3	2	10	79
4	2	12	82
5	3	15	95
6	1	16	95
7	2	18	85

[0323] 表 15- 固化周期 #7

[0324]

步骤 #	步骤时长 (小时)	累计时间 (小时)	最终温度 (°C)
1	3	3	55
2	3	6	71
3	8	14	77
4	2	16	79
5	2	18	82
6	3	21	95
7	1	22	95
8	2	24	85

[0325] 合成式 (IIb) 的共聚单体 A

[0326] 根据以下文献中的工序由 DMDS 和甲基丙烯酰基氯来合成双 [(2- 甲基丙烯酰基硫代) 乙基] 硫醚 (即, 式 (IIb), 其中  $R^8=CH_3$ ): Tatsuhiro Matsuda, Yasuaki Funae, Masahiro Yoshida, 和 Tetsuya Yamamoto, "Novel Bifunctional Thiolcarboxylic Acid Esters Useful as Crosslinking Agents for Optical Materials," Synthetic Communications, 30 (16), pp. 3041-3045 (2000), 其公开内容在此通过引用纳入。

[0327] 合成式 III 的共聚单体 B, 其中  $L^4=-CH_2-CH_2-S-CH_2-CH_2-$ ,  $L^5=-CH_2-CH_2-$ ,  $R^9=CH_3$ ,  $R^{10}=CH_3$ , 和  $u=2$

[0328] 在玻璃瓶中用表磁力搅拌器在 20-25°C 将下表中所列量的乙二醇二甲基丙烯酸酯和 DMDS 一起混合大约 30 分钟。然后加入 TOP 催化剂 (三辛基膦), 这时由于放热反应混合物变热。用磁力搅拌器将得到的混合物搅拌大约 2 小时。碘滴定表明, DMDS 的全部 SH 基团都已被反应。

[0329]

成分	量,克
乙二醇二甲基丙烯酸酯	72.00
DMDS <sup>(1)</sup>	28.00
TOP	0.05

[0330] 浇铸实施例 1 以及共聚单体 A 和 B 的各种混合物以制造实施例 4-9 和 CE-2

[0331] 将下表 16 中列出的原料用磁力搅拌棒在 30-35°C 混合 1 小时,并注入腔体厚度 3.2mm 的两件式平板玻璃模具中,在强力烘箱中采用下表 17 中所示的固化周期 #8 固化。透明聚合物片材的聚合物性质列于表 16。

[0332] 表 16 实施例 4 至 9 和 CE-2

[0333]

	CB-2	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9
实施例 1 的产物, 克	--	17.24	17.73	--	--	--	9.85
共聚单体 A, 克	19.7	7.39	--	17.73	15.7	17.24	5.91
共聚单体 B, 克	--	--	1.97	1.97	4.00	7.39	3.94
$\gamma$ -松油烯, 克	0.30	0.40	0.298	0.298	0.30	0.40	0.298
Luperox 256 <sup>(6)</sup> 过氧化物 <sup>(5)</sup> , 克	0.44	0.55	0.44	0.44	0.44	0.55	0.44
费歇尔微硬度, N/mm <sup>2(6)</sup>	150	96	92	119	105	79	75
折射率, $n_d^{20(7)}$	1.6269	1.5980	1.5819	1.6199	1.6125	1.6029	1.5916
ABBE 值 <sup>(7)</sup>	36	40	45	36	37	38	40
黄度指数 <sup>(8)</sup>	1.6	2.0	1.5	2.1	1.1	1.2	1.4

[0334] 表 17- 固化周期 #8

[0335]

步骤 #	步骤时长 (小时)	累计时间 (小时)	最终温度 (°C)
1	6	6	40
2	6	12	68
3	3	15	95
4	1	16	95
8	2	18	85

[0336] 本发明已参考其特定实施方式的具体细节进行了说明。不意图使这些细节视为对本发明范围的限制,本发明的范围目前包括所附权利要求中。