

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-536933
(P2004-536933A)

(43) 公表日 平成16年12月9日(2004.12.9)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C08F 220/38	C O 8 F 220/38	4 J 0 0 2
C08F 220/26	C O 8 F 220/26	4 J 1 0 0
C08L 33/14	C O 8 L 33/14	

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 78 頁)

(21) 出願番号	特願2003-517112 (P2003-517112)	(71) 出願人	599087017
(86) (22) 出願日	平成13年7月25日 (2001.7.25)		ピーピージー インダストリーズ オハイオ、 インコーポレイテッド
(85) 翻訳文提出日	平成16年1月21日 (2004.1.21)		アメリカ合衆国 オハイオ 44111, クリーブランド, ウェスト 143ア ールディー ストリート 3800
(86) 国際出願番号	PCT/US2001/023396	(74) 代理人	100078282
(87) 国際公開番号	W02003/011925		弁理士 山本 秀策
(87) 国際公開日	平成15年2月13日 (2003.2.13)	(74) 代理人	100062409
(81) 指定国	AP (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), EA (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OA (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW	(74) 代理人	100113413
			弁理士 森下 夏樹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高屈折率光学樹脂組成物

(57) 【要約】

以下を含有する重合可能組成物が記述されている：(a) 以下を含有するチオ(メタ)アクリレート官能性モノマーの混合物：(a)(i) 第一チオ(メタ)アクリレート官能性モノマー(例えば、ビス(チオメタクリレート)-1,2-エチレン)；(a)(ii) 第二チオ(メタ)アクリレート官能性モノマー(これは、鎖伸長されている)；および(b) 少なくとも2個の(メタ)アクリロイル基を有するラジカル重合可能モノマーであって、該モノマーは、例えば、以下からなる群から選択される：(b)(i) エトキシ化ビスフェノールAジメタクリレート、(b)(ii) ポリ(エチレングリコール)ジメタクリレート、(b)(iii) トリメチロールプロントリメタクリレート、および(b)(iv) モノマー(b)(i)、(b)(ii) および(b)(iii) の混合物。

【特許請求の範囲】

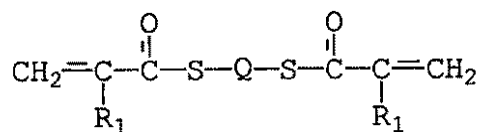
【請求項 1】

以下の (a) および (b) を含有する、重合可能組成物：

(a) チオ(メタ)アクリレート官能性モノマーの混合物であって、該混合物は、以下の (i) および (ii) を含有する：

(i) 以下の一般式

【化 1】



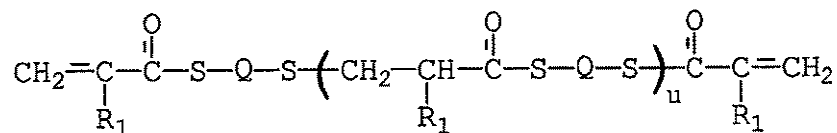
10

により表わされる第一チオ(メタ)アクリレート官能性モノマー：

ここで、 R_1 は、水素またはメチルであり、そして Q は、直鎖または分枝 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{12}$ アルキレン、 $\text{C}_4 \sim \text{C}_{12}$ 環状アルキレン、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{14}$ アリーレンおよび $\text{C}_7 \sim \text{C}_{26}$ アルカリーレンから選択される二価結合基であり、 Q の炭素鎖は、必要に応じて、エーテル、チオエーテルおよびそれらの組合せからなる群から選択される少なくとも 1 個の連鎖を含有し得る；および

(ii) 以下の一般式：

【化 2】



20

により表わされる第二チオ(メタ)アクリレート官能性モノマー、

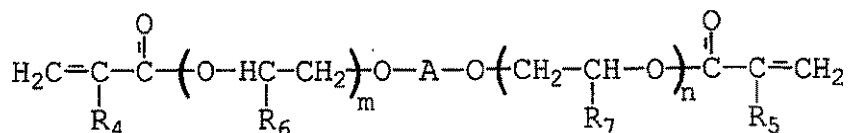
ここで、 R_1 および Q は、モノマー (a) (i) について記述した意味と同じ意味を有し、そして u は、1 ~ 10 の整数である；

(b) 少なくとも 2 個の(メタ)アクリロイル基を有するラジカル重合可能コモノマーであって、該コモノマーは、以下からなる群から選択される：

30

(i) 以下の一般式：

【化 3】

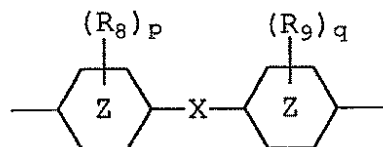


により表わされるモノマー、

ここで、 m および n は、それぞれ、正数であり、 m および n の合計は、0 ~ 70 であり、そして R_4 および R_5 は、それぞれ、水素またはメチルであり、 R_6 および R_7 は、それぞれ、水素または $\text{C}_1 \sim \text{C}_2$ アルキルであり、そして A は、直鎖または分枝 $\text{C}_3 \sim \text{C}_8$ アルキレン、環状アルキレン、フェニレン、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_9$ アルキル置換フェニレン、および以下の一般式：

40

【化 4】



により表わされる基からなる群から選択される二価結合基であり、

50

ここで、 R_8 および R_9 は、それぞれ、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、塩素または臭素であり、 p および q は、それぞれ、 $0 \sim 4$ の整数であり、

【化 5】



は、二価ベンゼン基または二価シクロヘキサン基を表わし、そして X は、

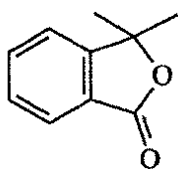
【化 6】



10

が二価ベンゼン基のとき、 O 、 S 、 $-S(O_2)-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CH_3)(C_6H_5)-$ または

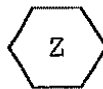
【化 7】



であり、そして X は、

20

【化 8】

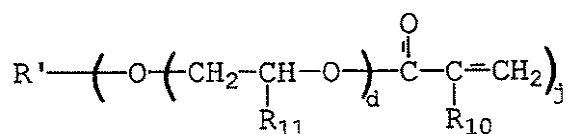


が二価シクロヘキサン基のとき、 O 、 S 、 $-CH_2-$ または $-C(CH_3)_2-$ である；
(ii) 200 ~ 2000 グラム / モルの数平均分子量を有するビス[(メタ)アクリロイル末端]ポリ(エチレングリコール)モノマー；

(iii) 以下の一般式：

【化 9】

30



で表わされるポリ(メタ)アクリロイル末端モノマー、

ここで、 R' は、ポリオールが多価ラジカルであり、 R_{10} は、水素またはメチルであり、 R_{11} は、水素または $C_1 \sim C_2$ アルキルであり、 d は、 $1 \sim 20$ の数であり、そして j は、 $3 \sim 6$ の整数である；および

(iv) 重合可能モノマー(i)、(ii) および (iii) の混合物；

ここで、各モノマーおよびモノマーの量は、該重合可能組成物の重合体が少なくとも 1.57 の屈折率および少なくとも 33 の $Abbe$ 数を有するように、選択される、組成物。

40

【請求項 2】

Q が、直鎖または分枝 $C_2 \sim C_{12}$ アルキレンから選択される、請求項 1 に記載の重合可能組成物。

【請求項 3】

Q が、1,2-エチレン、1,3-プロピレンおよびそれらの混合物から選択され、そして R_1 が、メチルである、請求項 2 に記載の重合可能組成物。

【請求項 4】

前記チオ(メタ)アクリレート官能性モノマーの混合物(a)が、主要量の前記第二チオ

50

(メタ)アクリレート官能性モノマー(a)(ii)を含有する、請求項1に記載の重合可能組成物。

【請求項5】

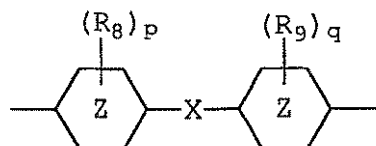
前記第一チオ(メタ)アクリレート官能性モノマー(a)(i)が、前記チオ(メタ)アクリレート官能性モノマーの混合物の全重量に基づいて、5重量%~49重量%の量で存在しており、そして前記第二チオ(メタ)アクリレート官能性モノマー(a)(ii)が、該チオ(メタ)アクリレート官能性モノマーの混合物の全重量に基づいて、51重量%~95重量%の量で存在している、請求項4に記載の重合可能組成物。

【請求項6】

Aが、以下の一般式により表わされる、請求項1に記載の重合可能組成物：

10

【化10】



Xは、 $-(CH_3)_2-$ である；

【化11】



20

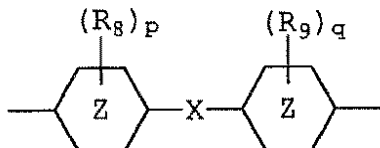
は、二価ベンゼン基を表わす；pおよびqは、それぞれ、0である； R_4 、 R_5 および R_{10} は、それぞれ、メチルである； R_6 、 R_7 および R_{11} は、それぞれ、水素である；mおよびnの合計は、10~30である； R' は、トリメチロールプロパンのラジカルである；jは、3である；そしてdは、0である、組成物。

【請求項7】

前記モノマー(b)が、モノマー(b)(i)から選択され、該モノマー(b)(i)が、第一モノマー(b)(i')および第二モノマー(b)(i'')の混合物を含有し、該モノマー(b)(i')およびモノマー(b)(i'')の各々に対して、Aが、以下の

30

【化12】



Xは、 $-(CH_3)_2-$ である；

【化13】



40

は、二価ベンゼン基を表わす；pおよびqは、それぞれ、0である； R_4 および R_5 は、それぞれ、メチルである； R_6 および R_7 は、それぞれ、水素である；該第一モノマー(b)(i')のmおよびnの合計は、2~6である；該第二モノマー(b)(i'')のmおよびnの合計は、10~30である、組成物。

【請求項8】

前記チオ(メタ)アクリレートモノマー混合物(a)が、前記組成物中にて、該組成物の全モノマー重量に基づいて、40重量%~95重量%の量で存在しており、そして前記コ

50

モノマー (b) が、該組成物中にて、該組成物の全モノマー重量に基づいて、5重量% ~ 60重量%の量で存在している、請求項1に記載の重合可能組成物。

【請求項9】

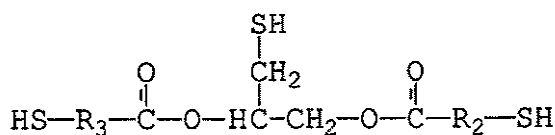
さらに、少なくとも2個のチオール基を有するポリチオールモノマーを含有する、請求項1に記載の重合可能組成物。

【請求項10】

前記ポリチオールモノマーが、2,2'-チオジエタンチオール、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(2-メルカプトアセテート)、テトラキス(7-メルカプト-2,5-ジチアヘプチル)メタン、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトプロピオネート)、トリメチロールプロパントリス(2-メルカプトアセテート)、4-メルカプトメチル-3,6-ジチア-1,8-オクタンジチオール、4-第三級ブチル-1,2-ベンゼンジチオール、4,4'-チオジベンゼンチオール、ベンゼンジチオール、エチレングリコールジ(2-メルカプトアセテート)、エチレングリコールジ(3-メルカプトプロピオネート)、ポリ(エチレングリコール)ジ(2-メルカプトアセテート)、ポリ(エチレングリコール)ジ(3-メルカプトプロピオネート)、以下の一般式：

10

【化14】



20

で表わされるポリチオールモノマー、およびこのようなポリチオールモノマーの混合物からなる群から選択される、請求項9に記載の重合可能組成物であって、

ここで、R₂ および R₃ は、それぞれ、直鎖または分枝鎖のアルキレン、環状アルキレン、フェニレンおよびC₁ ~ C₉アルキル置換フェニレンからなる群から選択される、組成物。

【請求項11】

さらに、少なくとも1個のエチレン性不飽和基を有する無水物モノマーを含有する、請求項1に記載の重合可能組成物。

30

【請求項12】

前記無水物モノマーが、無水メタクリル酸、無水アクリル酸、無水マレイン酸、1-シクロペンテン-1,2-ジカルボン酸無水物、無水イタコン酸およびそれらの混合物からなる群から選択される、請求項11に記載の重合可能組成物。

【請求項13】

さらに、単一のエチレン性不飽和ラジカル重合可能基を有するモノマーを含有する、請求項1に記載の重合可能組成物。

【請求項14】

前記単一のエチレン性不飽和ラジカル重合可能基を有するモノマーが、メタクリル酸メチル、メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸フェノキシエチル、メタクリル酸シクロヘキシル、スチレンおよびそれらの混合物からなる群から選択される、請求項13に記載の重合可能組成物。

40

【請求項15】

さらに、少なくとも2個のエチレン性不飽和ラジカル重合可能基を有するポリウレタンモノマーを含有する、請求項1に記載の重合可能組成物。

【請求項16】

前記ポリウレタンモノマーが、少なくとも2個のエチレン性不飽和ラジカル重合可能基を有する脂肪族ポリウレタンモノマーであり、該エチレン性不飽和ラジカル重合可能基が、アリル、置換アリルおよびそれらの組合せから選択される、請求項15に記載の重合可能組成物。

50

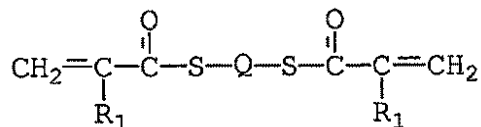
【請求項 17】

以下の (a)、(b)、(c) および (d) を含有する、重合可能組成物：

(a) チオ(メタ)アクリレート官能性モノマーの混合物であって、該混合物は、以下の (i) および (ii) を含有する：

(i) 以下の一般式：

【化 15】



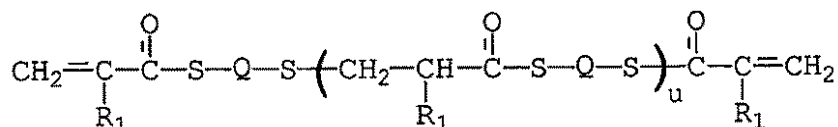
10

により表わされる第一チオ(メタ)アクリレート官能性モノマー、

ここで、 R_1 は、水素またはメチルであり、そして Q は、直鎖または分枝鎖の $\text{C}_2 \sim \text{C}_{12}$ アルキレン、 $\text{C}_4 \sim \text{C}_{12}$ 環状アルキレン、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{14}$ アリーレンおよび $\text{C}_7 \sim \text{C}_{26}$ アルカリーレンから選択される二価結合基であり、Q の炭素鎖は、必要に応じて、エーテル、チオエーテルおよびそれらの組合せからなる群から選択される少なくとも 1 個の連鎖を含有し得る；および

(ii) 以下の一般式：

【化 16】



20

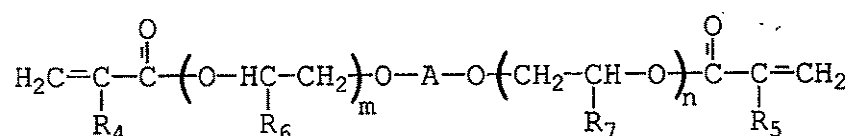
により表わされる第二チオ(メタ)アクリレート官能性モノマー、

ここで、 R_1 および Q は、モノマー (a) (i) について記述した意味と同じ意味を有し、そして u は、1 ~ 10 の整数である；

(b) 少なくとも 2 個の(メタ)アクリロイル基を有するラジカル重合可能コモノマーであって、該コモノマーは、以下からなる群から選択される：

(i) 以下の一般式：

【化 17】

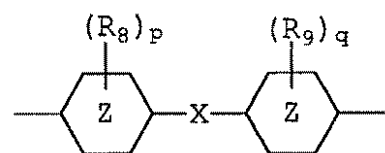


30

により表わされるモノマー、

ここで、m および n は、それぞれ、正数であり、m および n の合計は、0 ~ 70 であり、そして R_4 および R_5 は、それぞれ、水素またはメチルであり、 R_6 および R_7 は、それぞれ、水素または $\text{C}_1 \sim \text{C}_2$ アルキルであり、そして A は、直鎖または分枝鎖の $\text{C}_3 \sim \text{C}_8$ アルキレン、環状アルキレン、フェニレン、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_9$ アルキル置換フェニレン、および以下の一般式：

【化 18】

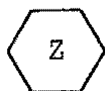


40

により表わされる基からなる群から選択される二価結合基であり、

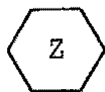
ここで、 R_8 および R_9 は、それぞれ、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル、塩素または臭素であり、p および q は、それぞれ、0 ~ 4 の整数であり、

【化 19】



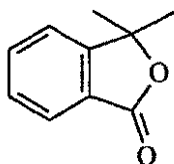
は、二価ベンゼン基または二価シクロヘキサン基を表わし、そして X は、

【化 20】



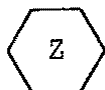
が二価ベンゼン基のとき、O、S、 $-S(O_2)-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CH_3)(C_6H_5)-$ または

【化 21】



であり、そして X は、

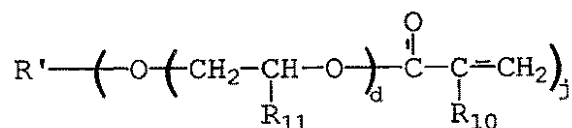
【化 22】



が二価シクロヘキサン基のとき、O、S、 $-CH_2-$ または $-C(CH_3)_2-$ である；
(ii) 200 ~ 2000 グラム / モルの数平均分子量を有するビス[(メタ)アクリロイル末端]ポリ(エチレングリコール)モノマー；

(iii) 以下の一般式：

【化 23】



で表わされるポリ(メタ)アクリロイル末端モノマーであって、

ここで、R' は、ポリオールが多価ラジカルであり、R₁₀ は、水素またはメチルであり、R₁₁ は、水素または C₁ ~ C₂ アルキルであり、d は、0 ~ 20 の数であり、そして j は、3 ~ 6 の整数である；および

(iv) 重合可能モノマー (i)、(ii) および (iii) の混合物；

(c) 少なくとも 2 個のチオール基を有するポリチオールモノマー；および

(d) 少なくとも 1 個のエチレン性不飽和基を有する無水物モノマー；

ここで、各モノマーおよびモノマーの量は、該重合可能組成物の重合体が少なくとも 1.57 の屈折率および少なくとも 33 の A b b e 数を有するように、選択される、組成物。

【請求項 18】

前記第一チオ(メタ)アクリレート官能性モノマー (a) (i) が、前記チオ(メタ)アクリレート官能性モノマーの混合物の全重量に基づいて、5 重量% ~ 49 重量% の量で存在しており、そして前記第二チオ(メタ)アクリレート官能性モノマー (a) (ii) が、該チオ(メタ)アクリレート官能性モノマーの混合物の全重量に基づいて、51 重量% ~ 95 重量% の量で存在している、請求項 17 に記載の重合可能組成物。

【請求項 19】

Q が、直鎖または分枝 C₂ ~ C₁₂ アルキレンから選択され、R₁ が、メチルであり、A が、以下の一般式：

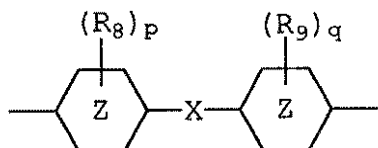
20

30

40

50

【化 2 4】



により表わされる、請求項 17 に記載の重合可能組成物であって、

X は、 $-(CH_3)_2-$ である；

【化 2 5】

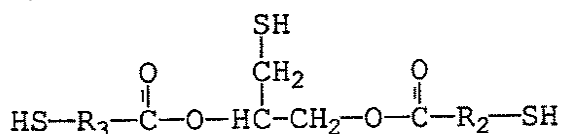


は、二価ベンゼン基を表わす；p および q は、それぞれ、0 である； R_4 、 R_5 および R_{10} は、それぞれ、メチルである； R_6 、 R_7 および R_{11} は、それぞれ、水素である；m および n の合計は、10 ~ 30 である； R' は、トリメチロールプロパンのラジカルである；j は、3 である；そして d は、0 である、
組成物。

【請求項 20】

前記ポリチオールモノマーが、2, 2'-チオジエタンチオール、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(2-メルカプトアセテート)、テトラキス(7-メルカプト-2, 5-ジチアヘプチル)メタン、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトプロピオネート)、トリメチロールプロパントリス(2-メルカプトアセテート)、4-メルカプトメチル-3, 6-ジチア-1, 8-オクタンジチオール、4-第三級ブチル-1, 2-ベンゼンジチオール、4, 4'-チオジベンゼンチオール、ベンゼンジチオール、エチレングリコールジ(2-メルカプトアセテート)、エチレングリコールジ(3-メルカプトプロピオネート)、ポリ(エチレングリコール)ジ(2-メルカプトアセテート)、ポリ(エチレングリコール)ジ(3-メルカプトプロピオネート)、以下の一般式：

【化 2 6】



で表わされるポリチオールモノマー、およびこのようなポリチオールモノマーの混合物からなる群から選択される、請求項 19 に記載の重合可能組成物であって、
ここで、 R_2 および R_3 は、それぞれ、直鎖または分枝鎖アルキレン、環状アルキレン、フェニレンおよび $C_1 \sim C_9$ アルキル置換フェニレンからなる群から選択される、
組成物。

【請求項 21】

前記無水物モノマーが、無水メタクリル酸、無水アクリル酸、無水マレイン酸、1-シクロペンテン-1, 2-ジカルボン酸無水物、無水イタコン酸およびそれらの混合物からなる群から選択される、請求項 20 に記載の重合可能組成物。

【請求項 22】

さらに、単一のエチレン性不飽和ラジカル重合可能基を有するモノマーを含有し、該モノマーが、メタクリル酸メチル、メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸フェノキシエチル、メタクリル酸シクロヘキシル、スチレンおよびそれらの混合物からなる群から選択される、請求項 17 に記載の重合可能組成物。

【請求項 23】

さらに、少なくとも 2 個のエチレン性不飽和ラジカル重合可能基を有する脂肪族ポリウレタンモノマーを含有し、該エチレン性不飽和ラジカル重合可能基が、アリル、置換アリル

10

20

30

40

50

およびそれらの組合せから選択される、請求項 17 に記載の重合可能組成物。

【請求項 24】

請求項 1 に記載の重合体。

【請求項 25】

請求項 17 に記載の重合体。

【請求項 26】

以下の (a) および (b) を含む、フォトクロミック品：

(a) 請求項 1 に記載の重合体；および

(b) フォトクロミック量の有機フォトクロミック物質。

【請求項 27】

以下の (a) および (b) を含む、フォトクロミック品：

(a) 請求項 17 に記載の重合体；および

(b) フォトクロミック量の有機フォトクロミック物質。

【請求項 28】

前記有機フォトクロミック物質が、スピロ（インドリン）ナフトキサジン、スピロ（インドリン）ベンゾキサジン、ベンゾピラン、ナフトピラン、クロメン、有機金属ジチゾネート、フルジドおよびフルジミドならびにこのような有機フォトクロミック物質の混合物からなる群から選択される、請求項 27 に記載のフォトクロミック品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

(発明の記載)

本発明は、少なくとも 1.57 の屈折率および少なくとも 3.3 の A b b e 数を有する重合可能有機組成物および重合体（これらの重合体は、このような組成物から調製される）に関する。さらに特定すると、本発明は、特定の重合可能有機組成物に関し、これらの組成物は、チオ（メタ）アクリレート官能性モノマーと、少なくとも 2 個のアクリロイル基またはメタクリロイル基を有するコモノマーとの混合物を含有する。

【背景技術】

【0002】

高分子材料（例えば、プラスチック）は、光学レンズ、光ファイバー、窓、および自動車用、船舶用および航空機用の透明部分のような用途において、シリカベースの無機ガラスの代替品および交換品として、開発されている。これらの高分子材料は、ガラスと比べて、利点があり得、これらの利点としては、破碎耐性、所定用途のためのより軽い重量、成形し易さおよび着色し易さが挙げられる。このような高分子材料の代表的な例としては、ポリ（メタクリル酸メチル）、ポリカーボネートおよびポリ（ジエチレングリコールビス（アリルカーボネート））が挙げられる。

【0003】

多くの高分子材料の屈折率は、一般に、高屈折率ガラスの屈折率よりも低い。例えば、ポリ（ジエチレングリコールビス（アリルカーボネート））の屈折率は、高屈折率ガラスの屈折率（例えば、1.60 ~ 1.80 の範囲であり得る）と比較して、約 1.50 である。所定程度の視覚障害を矯正する（例えば、近視の矯正）レンズを製作するとき、屈折率がより低い高分子材料を使用するには、屈折率がより高い材料（例えば、高屈折率ガラス）と比べて、厚いレンズが必要である。もし、相当な程度の矯正が必要なら（例えば、重症の近視の場合）、低屈折率高分子材料から製作したレンズは、より高屈折率のレンズ（例えば、高屈折率ガラスレンズ）から得られる同程度の矯正と比べて、重量減少のあらゆる利点を打ち消す程に厚くなり得る。それに加えて、より厚い光学レンズは、美観上、望ましくない。

【0004】

芳香環を含むモノマーを重合することから調製した高分子材料は、典型的には、高い屈折率を有する。しかしながら、このような高屈折率高分子材料から調製した物品（例えば、

10

20

30

40

50

光学レンズ)は、一般的に、A b b e 数(これはまた、n u 値とも呼ばれる)がより低い。A b b e 数がより低いことは、色分散のレベルが上がることを示し、これは、典型的には、レンズの縁またはその近くでの光学歪みとして、顕在化される。

【0005】

さらに最近では、イオウ原子を含有するモノマーから、高屈折率(例えば、少なくとも1.57の屈折率)と低レベルの色分散(例えば、少なくとも33のA b b e 数を有する)とを組合せた高分子材料が調製されている。このようなイオウ原子含有高分子材料は、高屈折率とA b b e 数との所望の組合せを有するものの、しばしば、ある場合には、望ましくない物理的特性(例えば、耐熱性および耐衝撃性)を有する。例えば、光学レンズの耐衝撃性は、特に重要な安全性に関連した物理的特性であり、従って、耐衝撃性を改善することが望まれている。

10

【0006】

従って、高い屈折率および十分に高いA b b e 数(例えば、好ましくは、少なくとも33、さらに好ましくは、少なくとも35)の組合せを有する透明重合体(特に、光学レンズ)を開発することが引き続き必要とされている。さらに、これらの高分子材料はまた、改良された物理的特性(例えば、熱特性および耐衝撃性)を有することが望まれている。

【0007】

米国特許第5,384,379号は、イオウ含有ポリメタクリレートに記載しており、このポリメタクリレートは、チオ(メタ)アクリル酸エステルモノマーの合成から生じる未精製生成物をラジカル重合することにより生成される。第379号特許は、2個のチオ(メタ)アクリル酸エステル基を有するモノマー成分と2個のチオ(メタ)アクリル酸エステル基を有する鎖伸長モノマー成分とのラジカル重合を記述している。

20

【0008】

米国特許第5,422,422号は、高屈折率プラスチックを記述しており、このプラスチックは、少なくとも2個のチオール基を含有するアルキルチオールと、アルキルポリチオールエステル(これは、(メタ)アクリル酸でエステル化した少なくとも2個のチオール基を含有する)とを反応させることにより、生成される。米国特許第4,931,521号は、少なくとも1種の多官能性チオアクリレートまたは多官能性チオメタクリレートと、必要に応じて、少なくとも1種の他のラジカル重合可能モノマーとのラジカル重合から、高屈折率光学材料を生成する方法を記述している。

30

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明によれば、以下の(a)、(b)、(c)および(d)を含有する、重合可能組成物が提供される：

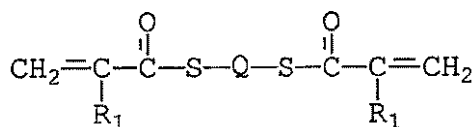
(a)チオ(メタ)アクリレート官能性モノマーの混合物であって、該混合物は、以下の(i)および(ii)を含有する：

(i)以下の一般式Iにより表される第一チオ(メタ)アクリレート官能性モノマー：

【0010】

【化27】

I



ここで、R₁は、水素またはメチルであり、そしてQは、直鎖または分枝鎖のC₂~C₁₂アルキレン、C₄~C₁₂環状アルキレン、C₆~C₁₄アリーレンおよびC₇~C₂₆アルアリーレンから選択される二価連結基であり、Qの炭素鎖は、必要に応じて、エーテル、チオエーテルおよびそれらの組合せからなる群から選択される少なくとも1個の結合を含有し得る；ならびに

40

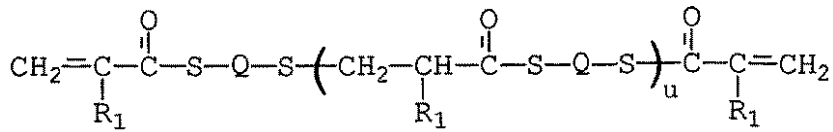
50

(i i) 以下の一般式 I I により表される第二チオ (メタ) アクリレート官能性モノマー :

【 0 0 1 1 】

【 化 2 8 】

II



10

ここで、 R_1 および Q は、モノマー (a) (i) について記述した意味と同じ意味を有し、そして u は、1 ~ 10 の整数である (例えば、 u は、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10 およびそれらの組合せから選択される整数であり得る) ; ならびに

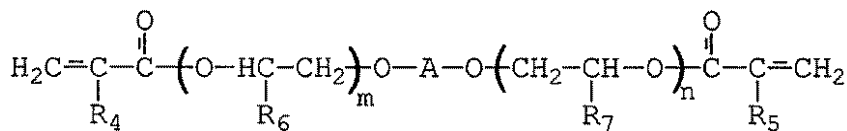
(b) 少なくとも 2 個の (メタ) アクリロイル基を有するラジカル重合可能コモノマーであって、該コモノマーは、以下からなる群から選択される :

(i) 以下の一般式 I I I により表されるモノマー :

【 0 0 1 2 】

【 化 2 9 】

III



20

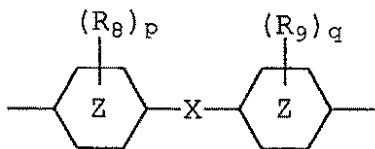
ここで、 m および n は、それぞれ、正数であり、 m および n の合計は、0 ~ 70 (例えば、2 ~ 70、4 ~ 70、2 ~ 6 および 10 ~ 30) であり、そして R_4 および R_5 は、それぞれ、水素またはメチルであり、 R_6 および R_7 は、それぞれ、水素または $\text{C}_1 \sim \text{C}_2$ アルキルであり、そして A は、直鎖または分枝 $\text{C}_3 \sim \text{C}_8$ アルキレン、環状アルキレン (通常、5 ~ 12 個の炭素原子を含む)、フェニレン、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_9$ アルキル置換フェニレン、および以下の一般式 I V により表される基からなる群から選択される二価連結基である

30

【 0 0 1 3 】

【 化 3 0 】

IV

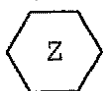


ここで、 R_8 および R_9 は、それぞれ、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル、塩素または臭素であり、 p および q は、それぞれ、0 ~ 4 の整数であり、

40

【 0 0 1 4 】

【 化 3 1 】



は、二価ベンゼン基または二価シクロヘキサン基を表し、そして X は、

【 0 0 1 5 】

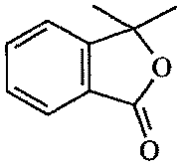
【 化 3 2 】



が二価ベンゼン基のとき、O、S、 $-S(O_2)-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CH_3)(C_6H_5)-$ または

【0016】

【化33】



10

であり、そしてXは、

【0017】

【化34】



が二価シクロヘキサン基のとき、O、S、 $-CH_2-$ または $-C(CH_3)_2-$ である；
(ii) 200～2000グラム/モルの数平均分子量を有するビス[(メタ)アクリロ

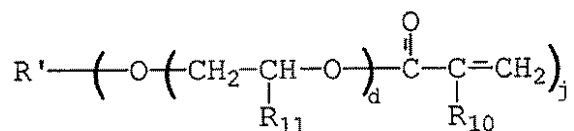
20

イル末端]ポリ(エチレングリコール)モノマー；

【0018】

【化35】

v



30

ここで、R'は、ポリオールが多価ラジカルであり、R₁₀は、水素またはメチルであり、R₁₁は、水素またはC₁～C₂アルキルであり、dは、0～20の数であり、そしてjは、3～6の整数である；ならびに

(iv) 重合可能モノマー(i)、(ii)および(iii)の混合物；

ここで、各モノマーおよびモノマーの量は、該重合可能組成物の重合体が少なくとも1.57の屈折率(これは、American Standard Test Method (ASTM) 番号D542-95に従って決定したとき)および少なくとも33のAbbe数(これは、適切な器具(例えば、Bausch & Lomb ABBE-3L Refractometer)を使用して決定したとき)を有するように、選択される。

40

【0019】

操作実施例以外、または特に明記しない限り、本明細書および特許請求の範囲で使用される成分の量、反応条件などを示す全ての数値または表現は、いずれの場合にも、「約」との用語により修飾されることが理解されるべきである。

【0020】

(発明の詳細な説明)

本発明の重合可能組成物は、上記チオ(メタ)アクリレート官能性モノマー(a)(i)および(a)(ii)の混合物を含有する。このチオ(メタ)アクリレート官能性モノマーの混合物は、好ましくは、少量の第一チオ(メタ)アクリレート官能性モノマー(a)(i)および主要量の第二チオ(メタ)アクリレート官能性モノマー(a)(ii)を含有する。第一チオ(メタ)アクリレート官能性モノマー(a)(i)は、典型的に、チオ

50

(メタ)アクリレート官能性モノマー(a)の混合物の総重量の5重量%~49重量%、好ましくは、10重量%~45重量%、さらに好ましくは、20重量%~40重量%の量で、存在している。第二チオ(メタ)アクリレート官能性モノマー(a)(ii)は、典型的に、チオ(メタ)アクリレート官能性モノマー(a)の混合物の総重量の51重量%~95重量%、好ましくは、55重量%~90重量%、さらに好ましくは、60重量%~80重量%の量で、存在している。

【0021】

本発明の重合可能組成物中での第一チオ(メタ)アクリレート官能性モノマー(a)(i)と第二チオ(メタ)アクリレート官能性モノマー(a)(ii)との重量比は、典型的には、0.1:1.0~0.6:1.0、好ましくは、0.2:1.0または0.3:1.0~0.5:1.0である。この組成物中で存在している第一チオ(メタ)アクリレート官能性モノマー(a)(i)および第二チオ(メタ)アクリレート官能性モノマー(a)(ii)の相対量は、記述のように変わり得、典型的には、その重合可能組成物から調製される重合体の物理的特性(例えば、屈折率、A b b e数、熱特性、特に、耐衝撃性)が最適化されるように、選択される。

10

【0022】

チオ(メタ)アクリレート官能性モノマー(a)の混合物中で存在しているチオ(メタ)アクリレート官能性モノマー(a)(i)とチオ(メタ)アクリレート官能性モノマー(a)(ii)との相対量は、当業者に公知の方法により、決定され得る。典型的には、この決定は、ポリスチレン標準を使用して、チオ(メタ)アクリレート官能性モノマーの混合物をゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)分析することにより得られるピーク面積を比較することにより、行われる。本明細書および特許請求の範囲で使用する「(メタ)アクリレート」との用語および類似の用語(例えば、「メタ」アクリロイル)は、メタクリレート、アクリレートおよびメタクリレートとアクリレートとの混合物を意味する。

20

【0023】

一般式IおよびIIを参照して、Qが選択され得る直鎖または分枝鎖のC₂~C₁₂アルキレンの例としては、1,2-エチレン、プロピレン(例えば、1,3-プロピレンおよび1,2-プロピレン)、ブチレン(例えば、1,4-ブチレンおよび1,2-ブチレン)、ペンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン、オクチレン、ノニレン、デシレン、ウンデシレンおよびドデシレンが挙げられるが、これらに限定されない。Qが選択され得る好ましいC₂~C₁₂アルキレンとしては、1,2-エチレン、1,3-プロピレンおよびそれらの混合物が挙げられる。Qが選択され得るC₄~C₁₂環状アルキレンの例としては、シクロブチレン(例えば、1,3-シクロブチレン)、シクロペンチレン(例えば、1,2-シクロペンチレン)、シクロヘキシレン(例えば、1,2-シクロヘキシレン)、シクロヘプチレン、シクロオクチレン、シクロノニレン、シクロデシレン、シクロウンデシレンおよびシクロドデシレン(例えば、1,1-シクロドデシレン)が挙げられるが、これらに限定されない。Qが選択され得るC₆~C₁₄アリーレンの例としては、フェニレン(例えば、1,2-フェニレンおよび1,3-フェニレン)、ナフタレニレン(例えば、1,4-、1,5-、2,6-および2,7-ナフタレニレン)およびアントラセニレン(例えば、1,3-および9,10-アントラセニレン)が挙げられるが、これらに限定されない。Qが選択され得るC₇~C₂₆アルカリーレンの例としては、トルエニレン(例えば、3,4-トルエニレン)、およびビス(フェニレン)アルカン(例えば、ビス(フェニレン)メタン、1,2-ビス(フェニレン)エタン、2,2-ビス(フェニレン)プロパンおよび1,3-ビス(フェニレン)プロパン)が挙げられるが、これらに限定されない。

30

40

【0024】

一般式IおよびIIをさらに参照して、二価連結基Qは、モノマー(a)(i)および(a)(ii)の混合物合成で使用されるポリチオールまたはポリチオール塩の残基である。本発明の組成物のチオ(メタ)アクリレートモノマーの混合物を合成するのに使用され

50

得るポリチオール（およびこのようなポリチオールから誘導された対応する塩）の例としては、以下が挙げられるが、これらに限定されない：1, 2 - エタンジチオール、2, 2' - チオジエタンチオール、1, 3 - プロパンジチオール、1, 4 - ブタンジチオール、2, 3 - ブタンジチオール、1, 5 - ペタンジチオール、1, 6 - ヘキサタンジチオール、1, 8 - オクタンジチオール、1, 9 - ノナンジチオール、1, 3 - シクロブタンジチオール、1, 1 - シクロブタンジチオール、1, 2 - シクロペンタンジチオール、1, 2 - シクロヘキサタンジチオール、1, 2 - ベンゼンジチオール、1, 3 - ベンゼンジチオール、1, 4 - ナフタレンジチオール、1, 5 - ナフタレンジチオール、2, 6 - ナフタレンジチオール、2, 7 - ナフタレンジチオール、1, 3 - アントラセンジチオール、9, 10 - アントラセンジチオール、3, 4 - トルエンジチオール、4, 5 - ジメチル - o - キシレン - , ' - ジチオール、ビス（フェニレンチオール）メタン、1, 3 - ビス（フェニレンチオ）プロパンおよび2, 2 - ビス（フェニルチオ）プロパン。好ましくは、このポリチオールは、直鎖または分枝鎖の $C_2 \sim C_{12}$ アルカンジチオール（例えば、1, 2 - エタンジチオールおよび1, 3 - プロパンジチオール）から選択される。

10

20

30

40

50

【0025】

チオ（メタ）アクリレート官能性モノマー（a）（i）および（a）（ii）は、別々に調製され得、次いで、一緒に混合され得るか、さらに好ましくは、それらは、同じ反応容器中にて、同時に調製される。このチオ（メタ）アクリレート官能性モノマーの混合物は、典型的には、以下（A）と（B）との反応から、当業者に知られているようにして、調製される：（A）ポリチオール（例えば、1, 2 - エタンジチオール）またはポリチオール塩（例えば、1, 2 - エタンジチオール二ナトリウム塩）；（B）（メタ）アクリロイルハライド（例えば、（メタ）アクリロイルクロリドまたは（メタ）アクリル酸無水物）。この反応から得られるモノマー（a）（i）および（a）（ii）の相対量は、反応物（B）と（A）とのモル比を選択することにより、制御できる。反応物（B）が（メタ）アクリル酸無水物である場合、反応物（B）と（A）とのモル比は、典型的には、1.3 : 1 ~ 2.5 : 1、例えば、1.5 : 1 ~ 2.0 : 1である。

【0026】

本発明の組成物で有用なチオ（メタ）アクリレートモノマー（ここで、（一般式 I および II を参照して）Q は、1, 2 - エチレンであり、そして R_1 は、メチルである）の混合物を調製するさらに詳細な一般方法は、以下のとおりである。メタクリル酸無水物（例えば、100重量部）および適切な溶媒（例えば、418.2重量部の塩化メチレン）を含有する適切な反応容器に、ゆっくりと、約18重量%の1, 2 - エチレンジオール二ナトリウム塩（例えば、336.2重量部）を含有する水溶液を加える。その塩添加中、この反応容器の内容物を、窒素掃引下で、15 ~ 30 の温度で、混合する。この1, 2 - エチレンジオール二ナトリウム塩の添加が完了した後、この反応容器の内容物を、典型的には、窒素掃引下にて、20 ~ 30 の温度で、さらに2時間混合する。この反応容器に、少量のメタクリル酸無水物（例えば、2.5重量部）を追加し、続いて、13重量%の塩化カルシウム六水和物を含有する水溶液（例えば、170重量部）を加える。この反応容器の内容物を、次いで、空気下にて、少なくとも15分間攪拌する。

【0027】

この反応容器の内容物の混合作製は、典型的には、その有機相を分離すること、そこに、ラジカル重合阻害剤（例えば、0.0075重量部のパラメトキシフェノール）を加えることを包含する。その有機相を水溶液（例えば、5重量%の塩化カルシウム六水和物を含有する水溶液400重量部）で洗浄し、続いて、減圧蒸留により、有機溶媒を除去する。上記一般合成方法から得られる生成物は、チオメタクリレートモノマーの混合物であり、これは、少量の第一チオメタクリレート官能性モノマー（a）（i）（例えば、モノマー（a）（i）および（a）（ii）の総重量の35重量%のモノマー（a）（i））および主要量の少なくとも1種の鎖伸長第二チオメタクリレート官能性モノマー（a）（ii）（ここで、u は、1 ~ 10の整数である；例えば、モノマー（a）（i）および（a）（ii）の総重量の65重量%のモノマー（a）（ii））を含有する。

【0028】

チオ(メタ)アクリレート官能性モノマー(a)の混合物は、典型的には、本発明の組成物中にて、この重合可能組成物の総モノマー重量の、少なくとも40重量%、好ましくは、少なくとも50重量%、さらに好ましくは、少なくとも60重量%の量で、存在している。また、このチオ(メタ)アクリレート官能性モノマーの混合物は、典型的には、この組成物中にて、この重合可能組成物の総モノマー重量の、95重量%未満、好ましくは、87重量%未満、さらに好ましくは、80重量%未満の量で、存在している。このチオ(メタ)アクリレート官能性モノマー(a)の混合物は、この重合可能組成物中にて、これらの値の任意の組合せ間の範囲の量(列挙した値を含めて)で、存在し得る。

【0029】

一般式IIIおよびIVに関連して上で記述したコモノマー(b)(i)は、当該技術分野で周知の方法により、調製され得る。mおよびnの合計が0より大きいとき、1つのこのような一般的に使用される方法は、ジオール(4,4'-イソプロピリデンジフェノール)のアルコキシル化に続いて、アルコキシル化したジオールのC₁~C₆アルキル(メタ)アクリレートでのエステル化を包含する。コモノマー(b)(i)を調製するのに使用され得る種類のジオールとしては、以下が挙げられるが、これらに限定されない:直鎖または分枝鎖のC₃~C₈アルキレンジオール(例えば、1,2-プロピレンジオール、1,3-プロピレンジオールおよびオクチレンジオール);環状アルキレンジオール(例えば、1,4-シクロヘキサレンジオール);フェニレンジオール(例えば、オルトジヒドロキシベンゼン、メタジヒドロキシベンゼンおよびパラジヒドロキシベンゼン);C₁~C₉アルキル置換フェニレンジオール(例えば、2,6-ジヒドロキシトルエンおよび3-メチルカテコール);ジヒドロキシビフェニル(例えば、4,4'-ジヒドロキシビフェニル);ビスフェノール(例えば、4,4'-イソプロピリデンジフェノール);八口ゲン化ビスフェノール(例えば、4,4'-イソプロピリデンビス(2,6-ジブromoフェノール));およびビスシクロヘキサノール(これは、対応するビスフェノール(例えば、4,4'-イソプロピリデンビスシクロヘキサノール)を水素化することにより、調製できる)。好ましい種類のジオールは、ビスフェノールであり、その特に好ましい例は、4,4'-イソプロピリデンジフェノールである。一般式IIIで表されるコモノマー(b)(i)の調製は、米国特許第5,279,243号、4欄、24~63行目に、さらに詳細に記述されており、その開示内容は、本明細書中で参考として援用されている。

【0030】

本発明の好ましい実施態様では、一般式IIIおよびIVを参照して、Aは一般式IVで表され、Xは、-C(CH₃)₂-であり、

【0031】

【化36】



は、二価ベンゼン基を表し、pおよびqは、それぞれ、0であり、R₄およびR₅は、それぞれ、メチルであり、R₆およびR₇は、それぞれ水素であり、そしてmおよびnの合計は、10~30である。コモノマー(b)は、好ましくは、コモノマー(b)(i)から選択される。

【0032】

本発明の実施態様では、コモノマー(b)は、モノマー(b)(i)から選択され、該モノマー(b)(i)が、第一モノマー(b)(i')および第二モノマー(b)(i'')の混合物を含有し、各々は、異なる範囲の(m+n)値を有する。例えば、一般式IIIおよびIVをさらに参照すると、第一モノマー(b)(i')および第二モノマー(b)(i'')の各々に対して、Aは、一般式IVにより表され、Xは、-C(CH₃)₂-であり、

【0033】

10

20

30

40

50

【化 3 7】



は、二価ベンゼン基を表し、 p および q は、それぞれ、0 であり、 R_4 および R_5 は、それぞれ、メチルであり、そして R_6 および R_7 は、それぞれ、水素である。該第一モノマー (b) (i') の m および n の合計は、2 ~ 6 であり；該第二モノマー (b) (i'') の m および n の合計は、10 ~ 30 である。

【0034】

コモノマー (b) (i i) は、当該技術分野で知られているように、ポリ(エチレングリコール)と、 α -エチレン性不飽和酸またはエステル(例えば、メタクリル酸、 $C_1 \sim C_6$ アルキルメタクリレート、アクリル酸、 $C_1 \sim C_6$ アルキルアクリレートまたはそれらの組合せ)とのエステル化反応またはエステル交換反応から調製できる。このビス[(メタ)アクリロイル末端]ポリ(エチレングリコール)モノマーは、好ましくは、ポリスチレン標準を使用して、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで決定したとき、200 ~ 1200 グラム/モル、さらに好ましくは、500 ~ 700 グラム/モルの数平均分子量を有する。特に好ましいコモノマー (b) (i i) は、600 グラム/モルの数平均分子量を有するポリエチレングリコールのビスメタクリレートである。

【0035】

コモノマー (b) (i i i) は、一般式 V を参照して先に記述したように、当該技術分野で周知の方法により、調製され得る。例えば、 d が 0 より大きいとき、コモノマー (b) (i i i) は、典型的には、ポリオール(例えば、トリメチロールプロパン)をアルコキシ化することに基づいて、アルコキシ化したポリオールを $C_1 \sim C_6$ アルキル(メタ)アクリレートでエステル化することにより、調製される。一般式 V により表されるコモノマー (b) (i i i) の調製は、米国特許第 5,739,243 号、5 欄、7 ~ 26 行目で、さらに詳細に記述されており、その開示内容は、本明細書中で参考として援用されている。

【0036】

コモノマー (b) (i i i) を調製する際に使用するのに適切なポリオールの例としては、グリセロール、トリメチロールプロパン、1,3,5-トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、ジ-トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールおよびジペンタエリスリトールが挙げられるが、これらに限定されない。特に好ましいコモノマー (b) (i i i) は、一般式 V を参照して定義され得、ここで、 R' は、トリメチロールプロパンのラジカルであり、 R_{10} は、メチルであり、 d は、0 であり、そして j は、3 である。

【0037】

一般式 V を参照して本明細書中で使用する語句「 R' は、ポリオールの多価ラジカルである」とは、コモノマー (b) (i i i) を調製する際に使用されるポリオールの多価残基をいうことを意味する。例えば、トリメチロールプロパントリアクリレート (j は、3 であり、そして R_{10} は、水素である) の場合、 R' は、トリメチロールプロパンの三価ラジカル(すなわち、1,1,1-トリメチレンプロパン)である。

【0038】

コモノマー (b) は、典型的には、本発明の組成物中にて、この重合可能組成物の総モノマー重量の、少なくとも 5 重量%、好ましくは、少なくとも 12 重量%、さらに好ましくは、少なくとも 20 重量%の量で、存在している。コモノマー (b) はまた、典型的には、この重合可能組成物中にて、この重合可能組成物の総モノマー重量の、60 重量%未満、好ましくは、50 重量%未満、さらに好ましくは、40 重量%未満の量で、存在している。コモノマー (b) は、この重合可能組成物中にて、これらの値の任意の組合せ間の範囲の量(列挙した値を含めて)で、存在し得る。

【0039】

この重合可能組成物は、必要に応じて、さらに、少なくとも2個のチオール基を有するポリチオールモノマーを含有し得る。「チオール基」とは、エチレン性不飽和基（例えば、ビニル基）と共有結合を形成できる-SH基を意味する。本明細書および特許請求の範囲で使用する接頭語「チオ」（「チオ（メタ）アクリレート官能性モノマー」のように）は、水素原子に共有結合していない二価イオウ原子（すなわち、-S-）をいう。「チオール基」という用語および接頭語「チオ」は、従って、本明細書中にて、互いに区別可能である。いずれの理論によっても束縛されるつもりはないが、当業者に公知であるように、本発明のモノマーのチオール基とエチレン性不飽和基との間では、チオール-エン反応機構により、共有結合が形成されると考えられる。

【0040】

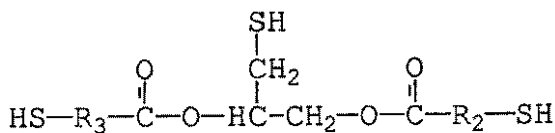
このポリチオールモノマーが選択され得るポリチオールの例としては、例えば、2,2'-チオジエタンチオール、ペンタエリスリトールテトラキス（3-メルカプトプロピオネート）、ペンタエリスリトールテトラキス（2-メルカプトアセテート）、テトラキス（7-メルカプト-2,5-ジチアヘプチル）メタン、トリメチロールプロパントリス（3-メルカプトプロピオネート）、トリメチロールプロパントリス（2-メルカプトアセテート）、4-メルカプトメチル-3,6-ジチア-1,8-オクタンジチオール、4-tert-ブチル-1,2-ベンゼンジチオール、4,4'-チオジベンゼンチオール、ベンゼンジチオール、エチレングリコールジ（2-メルカプトアセテート）、エチレングリコールジ（3-メルカプトプロピオネート）、ポリ（エチレングリコール）ジ（2-メルカプトアセテート）、ポリ（エチレングリコール）ジ（3-メルカプトプロピオネート）

、以下の一般式VI：

【0041】

【化38】

VI



で表されるポリチオールモノマー、およびこのようなポリチオールモノマーの混合物が挙げられるがこれらに限定されず、ここで、R₂ および R₃ は、それぞれ、直鎖または分枝鎖のアルキレン（これは、通常、1個～20個の炭素原子、例えば、1個～10個の炭素原子、好ましくは、1個～4個の炭素原子、さらに好ましくは、1個または2個の炭素原子を含有する）、環状アルキレン（これは、通常、その環内に、5個～8個の炭素原子を含有する）、フェニレンおよびC₁～C₉アルキル置換フェニレンからなる群から選択される。

【0042】

一般式VIを参照して、R₂ および R₃ がそれぞれ選択され得る直鎖または分枝鎖のアルキレンの例としては、メチレン、エチレン、1,3-プロピレン、1,2-プロピレン、1,4-ブチレン、1,2-ブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン、オクチレン、ノニレン、デシレン、ウンデシレン、オクタデシレンおよびイコシレンが挙げられるが、これらに限定されない。R₂ および R₃ がそれぞれ選択され得る環状アルキレンの例としては、シクロペンチレン、シクロヘキシレン、シクロヘプチレン、シクロオクチレン、およびそれらのアルキル置換誘導体が挙げられるが、これらに限定されない。二価連結基R₂ および R₃ はまた、フェニレンおよびC₁～C₉アルキル置換フェニレン（例えば、メチル置換フェニレン、エチル置換フェニレン、プロピル置換フェニレン、イソプロピル置換フェニレンおよびノニル置換フェニレン）から選択され得る。本発明の好ましい実施態様では、R₂ および R₃ は、それぞれ、メチレンまたはエチレンである。

【0043】

一般式VIにより表されるポリチオールモノマーは、強酸触媒（例えば、メタンスルホン

酸)の存在下にて、その反応混合物から水またはアルコールを同時に除去しつつ、3-メルカプト-1,2-プロパンジオール(Chemical Abstract Service(CAS)Registry No.96-27-5)と、チオール官能性カルボン酸またはカルボン酸エステルとの間のエステル化反応またはエステル交換反応から調製され得る。

【0044】

本明細書中で使用する場合、ポリチオールモノマー(これは、一般式VIを参照して、記述され命名されており、例えば、チオグリセロールビス(2-メルカプトアセテート))はまた、任意の関連した副産物であるオリゴマー種およびポリチオールモノマー組成物(これは、残留出発物質を含有する)を含むことを意味する。例えば、3-メルカプト-1,2-プロパンジオールとチオール官能性カルボン酸(例えば、2-メルカプト酢酸)とを過剰の塩基(例えば、アンモニア水)でエステル化することにより得られる反応混合物を洗浄するとき、チオール基の酸化性カップリングが起こり得る。このような酸化性カップリングの結果、ジスルフィド連鎖(すなわち、-S-S-連鎖)を有するオリゴマーポリチオール種が形成できる。このポリチオールモノマーは、使用するとき、典型的には、重合可能組成物中にて、この重合可能組成物の全モノマー重量に基づいて、1重量%~30重量%、好ましくは、この重合可能組成物の全モノマー重量に基づいて、1.5重量%~20重量%、さらに好ましくは、この重合可能組成物の全モノマー重量に基づいて、2重量%~15重量%の量で、存在している。

10

【0045】

本発明の組成物は、さらに、必要に応じて、少なくとも1個のエチレン性不飽和基を有する無水物モノマーを含有し得る。この無水物モノマーは、無水メタクリル酸、無水アクリル酸、無水マレイン酸、1-シクロペンテン-1,2-ジカルボン酸無水物、無水イタコン酸およびそれらの混合物から選択され得る。本発明の好ましい実施態様では、この無水物モノマーは、無水メタクリル酸である。この無水物モノマーは、使用するとき、典型的には、この重合可能組成物中にて、この重合可能組成物の全モノマー重量に基づいて、0.1重量%~35重量%、好ましくは、この重合可能組成物の全モノマー重量に基づいて、1.5重量%~25重量%、さらに好ましくは、この重合可能組成物の全モノマー重量に基づいて、3重量%~15重量%の量で、存在している。

20

【0046】

この重合可能組成物は、さらに、必要に応じて、単一のエチレン性不飽和ラジカル重合可能基を有するモノマー(これは、この無水物モノマーとは異なる)を含有し得る。この組成物中で必要に応じて存在し得る単一のエチレン性不飽和ラジカル重合可能基を有するモノマーの例には、以下が挙げられるが、これらに限定されない:アクリル酸;メタクリル酸;アクリル酸のエステル(例えば、アクリル酸メチルまたはアクリル酸エチルおよびアクリル酸2-ヒドロキシエチル);メタクリル酸のエステル(例えば、メタクリル酸メチルまたはメタクリル酸エチル、メタクリル酸フェノキシエチル、メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸シクロヘキシルおよびメタクリル酸2-ヒドロキシエチル);アリルエステル(例えば、安息香酸アリル);アリルカーボネート(例えば、フェニルアリルカーボネート);ビニルエステル(例えば、酢酸ビニル);スチレン;および塩化ビニル。好ましいモノエチレン性不飽和モノマーには、メタクリル酸メチル、メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸フェノキシエチル、メタクリル酸シクロヘキシル、スチレンおよびそれらの混合物が挙げられる。このモノエチレン性不飽和モノマーは、存在するとき、典型的には、この重合可能組成物の全モノマー重量に基づいて、1重量%~20重量%の量、好ましくは、この重合可能組成物の全モノマー重量に基づいて、2重量%~13重量%の量、さらに好ましくは、この重合可能組成物の全モノマー重量に基づいて、3重量%~7重量%の量で、存在している。

30

40

【0047】

必要に応じて、この重合可能組成物は、さらに、少なくとも2個のエチレン性不飽和ラジカル重合可能基(例えば、2個、3個、4個、5個または6個のエチレン性不飽和基)を

50

有するポリウレタンモノマーを含有し得る。このポリウレタンモノマーのエチレン性不飽和ラジカル重合可能基は、アリル、置換アリル、アクリリル、メタクリリルおよびそれらの組合せから選択され得る。好ましくは、このポリウレタンモノマーのエチレン性不飽和基は、アリル、置換アリルおよびそれらの組合せから選択される。このポリウレタンモノマーのアリル基および置換アリル基は、以下の一般式 V I I により表わされ得る：

V I I



ここで、 R_{1-4} は、水素、ハロゲンまたは $C_1 \sim C_4$ アルキル基である。最も一般的には、 R_{1-4} は、水素であり、結果的には、一般式 V I I は、非置換アリル基 $H_2C = CH - CH_2 -$ を示している。

【0048】

このポリウレタンモノマーは、当該技術分野で周知の方法により、調製され得る。このような公知方法は、典型的には、2段階合成手順を包含し、ここで、第一段階は、その反応生成物がイソシアネート末端であるようなモル比で、ポリオール（例えば、ポリ（エチレングリコール））とポリイソシアネート（例えば、イソホロンジイソシアネート（IPDI）またはトルエンジイソシアネート（TDI））との反応を包含する。第二段階では、このイソシアネート末端反応生成物は、次いで、ヒドロキシ官能性エチレン性不飽和物質（例えば、アリルアルコールまたはメタクリル酸 2 - ヒドロキシエチル）とさらに反応されて、それにより、このポリウレタンモノマーを形成する。あるいは、第一段階でのポリオールとポリイソシアネートとのモル比は、ヒドロキシ末端反応生成物が得られるように、選択され得る。このヒドロキシ末端反応生成物は、次いで、第二段階にて、イソシアネート官能性エチレン性不飽和物質（例えば、アリルイソシアネート）とさらに反応される。

【0049】

このポリウレタンモノマーはまた、当該技術分野で認められた 1 段階合成方法により、調製され得る。例えば、ポリオール（例えば、ペンタエリスリトール）は、イソシアネート官能性エチレン性不飽和物質（例えば、アリルイソシアネート）と反応されて、このポリウレタンモノマーを形成する。

【0050】

このポリウレタンモノマーを調製するのに使用され得る種類のポリイソシアネートには、以下が挙げられるが、これらに限定されない：アルキレンポリイソシアネート（例えば、エチレンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネートおよびヘキサメチレンジイソシアネート）；シクロアルキルジイソシアネート（例えば、1, 4 - シクロヘキサレンジイソシアネートおよびイソホロンジイソシアネート）；そのイソシアネート基が芳香環に直接結合されていない芳香族ポリイソシアネート（例えば、 C_6H_4 - テトラメチルキシレンジイソシアネート（TMXDI）および C_6H_4 - キレンジイソシアネート）；およびそのイソシアネート基が芳香環に直接結合された芳香族ジイソシアネート（例えば、トルエンジイソシアネート、ベンゼンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネートおよびベンゼントリイソシアネート）。他の有用なポリイソシアネートには、列挙した種類に属するポリイソシアネートのハロゲン化誘導体、アルキル化誘導体、アルコキシル化誘導体、硝酸塩誘導体、カルボジイミド変性誘導体、尿素変性誘導体およびビウレット変性誘導体；および列挙した種類に属するポリイソシアネートの二量化生成物および三量化生成物が挙げられる。このポリウレタンモノマーを調製するのに使用され得るポリイソシアネートの追加例には、米国特許第 5, 221, 721 号、5 欄、34 ~ 49 行目（その開示内容は、本明細書中で参考として援用されている）に載っているものが挙げられるが、これらに限定されない。

【0051】

このポリウレタンモノマーを調製するのに使用され得る種類のポリオールには、以下が挙げられるが、これらに限定されない： $C_2 \sim C_6$ アルキレンジオール（例えば、エチレングリコールおよびプロピレングリコール）；ポリ（アルキレングリコール）（例えば、ジ

10

20

30

40

50

エチレングリコールおよびポリ(エチレングリコール)；ポリカーボネートジオール；ポリエステルジオール；および脂肪族ポリオール(例えば、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、ジ-トリメチロールプロパン、ジ-トリメチロールエタンおよびジ-ペンタエリスリトール)。

【0052】

ポリカーボネートジオールは、当該技術分野で周知の方法(例えば、グリコールと環状カーボネートとの反応)により、調製され得る。このポリウレタンモノマーを調製する際に有用なポリカーボネートジオールは、米国特許第5,221,721号、6欄、42行目~7欄、19行目(その開示内容は、本明細書中で参考として援用されている)で、さらに詳細に記載されている。ポリエステルジオールは、当該技術分野で認められた方法(例えば、ラクトン(例えば、カプロラクトン)の開環)により、調製され得る。このポリウレタンモノマーを調製する際に有用なポリエステルジオールは、米国特許第5,221,721号、6欄、32~41行目(その開示内容は、本明細書中で参考として援用されている)で、さらに詳細に記載されている。

10

【0053】

このポリウレタンモノマーは、好ましくは、脂肪族ポリウレタンモノマーである。本明細書中および特許請求の範囲で使用する場合、「脂肪族ポリウレタンモノマー」とは、芳香族基に直接結合したカーバメート(またはウレタン)連鎖を実質的に含まないポリウレタンモノマーを意味する。典型的には、この脂肪族ポリウレタンモノマーを調製するのに使用されるポリオールおよびポリイソシアネートの全重量に基づいて、1重量%未満は、芳香族基に直接結合した水酸基およびイソシアネート基を有する。

20

【0054】

このポリウレタンモノマーは、典型的には、ポリスチレン標準を使用するゲル透過クロマトグラフィーで決定されるように、500~100,000、例えば、500~10,000の数平均分子量を有する。本発明の実施態様では、このポリウレタンモノマーは、1000未満(例えば、700)の数平均分子量を有する。このポリウレタンモノマーは、使用するとき、典型的には、本発明の重合可能組成物中にて、この重合可能組成物の全モノマー重量に基づいて、1重量%~30重量%、好ましくは、この重合可能組成物の全モノマー重量に基づいて、2重量%~20重量%、さらに好ましくは、この重合可能組成物の全モノマー重量に基づいて、3重量%~10重量%の量で、存在している。

30

【0055】

本発明の重合可能組成物中で存在している全てのモノマーおよびコモノマーの全量は、合計すると、100重量%となる。本発明の実施態様では、例えば、この重合可能組成物は、以下を含有する：40重量%~95重量%のチオ(メタ)アクリレートモノマー混合物(a)；および5重量%~60重量%の少なくとも2個の(メタ)アクリロイル基を有するコモノマー(b)。本発明の別の実施態様では、この重合可能組成物は、以下を含有する：40重量%~95重量%のチオ(メタ)アクリレートモノマー混合物(a)；5重量%~60重量%の少なくとも2個の(メタ)アクリロイル基を有するコモノマー(b)；1重量%~30重量%の少なくとも2個のチオール基を有するポリチオールモノマー(c)；および0.1重量%~35重量%の少なくとも1個のエチレン性不飽和基を有する無水物モノマー(d)。全てのモノマー(a)および(b)、ならびに(a)~(d)の量は、この重合可能組成物の全モノマー重量に基づいている。

40

【0056】

本発明の重合可能組成物の重合は、その組成物に、遊離ラジカルを発生できる物質(例えば、有機ペルオキシ化合物またはアゾビス(オルガニトリル)化合物、すなわち、開始剤)の開始量を加えることにより、達成され得る。ラジカル重合可能基を含有するモノマーをその中に有する組成物を重合する方法は、当業者に周知であり、これらの周知技術のいずれかは、上記重合可能組成物を重合するのに使用され得る。このような重合方法には、熱重合、光重合またはそれらの組合せが挙げられる。

【0057】

50

熱重合開始剤として使用され得る適切な有機ペルオキシ化合物の例には、以下が挙げられる：ペルオキシモノカーボネートエステル（例えば、第三級ブチルペルオキシ2-エチルヘキシルカーボネートおよび第三級ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート）；ペルオキシケタール（例えば、1,1-ジ-(t-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン）；ペルオキシジカーボネートエステル（例えば、ジ(2-エチルヘキシル)ペルオキシジカーボネート、ジ(第二級ブチル)ペルオキシジカーボネートおよびジイソプロピルペルオキシジカーボネート）；過酸化ジアシル（例えば、過酸化2,4-ジクロロベンゾイル、過酸化イソブチリル、過酸化デカノイル、過酸化ラウロイル、過酸化プロピニル、過酸化アセチル、過酸化ベンゾイル、過酸化p-クロロベンゾイル）；ペルオキシエステル（例えば、t-ブチルペルオキシピバレート、t-ブチルペルオキシオクチレートおよびt-ブチルペルオキシイソブチレート）；過酸化メチルエチルケトン、および過酸化アセチルシクロヘキサンスルホニル。好ましい熱開始剤には、得られる重合体を変色しないものがある。特に好ましい熱開始剤は、1,1-ジ-(t-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンであり、これは、LUPER SOL（登録商標）231の商品名で、Elf Atochemから市販されている。

10

【0058】

熱重合開始剤として使用され得る適切なアゾビス（オルガノニトリル）化合物の例には、アゾビス（イソブチロニトリル）およびアゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）が挙げられる。

【0059】

本発明の重合可能組成物を開始し重合するのに使用される熱重合開始剤の量は、変わり得、使用する特定の開始剤に依存する。その重合反応を開始し持続させるのに必要な量（すなわち、開始量）だけが、必要である。好ましいペルオキシ化合物である1,1-ジ-(t-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンに関して、典型的には、この重合可能組成物中に存在しているモノマー100部あたり、0.01~3.0部（phm）の開始剤が使用され得る。より通常は、この重合を開始するのに、0.05~1.0phmが使用される。典型的には、その熱硬化サイクルは、この重合可能組成物を、その開始剤の存在下にて、2時間~48時間にわたって、室温から85~130の温度まで加熱する工程を包含する。

20

【0060】

この重合可能組成物の光重合は、紫外光、可視光またはそれらの組合せを使用して、光重合開始剤の存在下で、実行され得る。適当な光重合開始剤の例には、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾフェノン、アセトフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノン、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-イソプロピルチキサンテンおよび2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシドが挙げられる。本発明の重合可能有機組成物を開始し重合するのに使用される光重合開始剤の量は、変わり、使用する特定の開始剤に依存している。その重合反応を開始し持続させるのに必要な量（すなわち、開始量）だけが、必要である。好ましい光重合開始剤は、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェンである。この光重合開始剤は、典型的には、それらのモノマー成分の全重量に基づいて、0.01重量%~2重量%の量で、使用される。

30

40

【0061】

この光重合に使用する光源は、好ましくは、紫外光を放射するものから選択される。この光源は、好ましくは、水銀灯、殺菌灯またはキセノン灯である。可視光（例えば、日光）もまた、使用され得る。その暴露時間は、例えば、その光源の波長および強度および金型の形状に依存して異なり得、典型的には、実験的に決定される。

【0062】

熱重合開始剤または光重合開始剤の量および/または結果としての硬化サイクルは、本発明に従って重合体を生成するのに十分であるべきであり、これは、少なくとも1、好まし

50

くは、少なくとも4、例えば、4～35の開始（ゼロ秒）Barcol硬度を有する。

【0063】

本発明の重合可能組成物は、重合開始剤の非存在下で重合され得ることが理解できるはずである。特に、この重合可能組成物の光重合は、外部から光り重合開始剤または熱重合開始剤を加えることなく、達成され得る。

【0064】

本発明の重合可能組成物には、種々の通常の添加剤が取り込まれ得る。このような添加剤には、光安定化剤、熱安定化剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、離型剤、スタティック（非フォトリソミック）染料、フォトリソミック染料または物質、顔料、および可塑化添加剤が挙げられ得、これらは、ラジカル重合可能ではない（例えば、アルコキシ化フェノールベンゾエート、ポリ（アルキレングリコール）ジベンゾエートおよびポリ（アルコキシ化）ビスフェノール）。本発明の重合可能組成物には、黄化に対する耐性を高めるために、黄化防止添加剤（例えば、3-メチル-2-ブテノール、オルガノピロカーボネートおよびトリフェニルホスファイト（CAS registry no. 101-02-0））もまた加え得る。このような添加剤は、典型的には、本発明の組成物中にて、この重合可能組成物の全重量に基づいて、全体で、10重量%未満、好ましくは、5重量%未満、さらに好ましくは、3重量%未満の量で、存在している。

10

【0065】

本発明の重合可能組成物には、そこから得られる重合体中での歪み（例えば、条線）の形成を最小にするために、重合減速剤または重合減速剤混合物が加えられ得ることもまた、考慮される。適当な重合減速剤には、例えば、ジラウリルチオジプロピオネート、テルピレン、1-イソプロピル-4-メチル-1,4-シクロヘキサジエン、1-イソプロピル-4-メチル-1,3-シクロヘキサジオン、-メチルスチレン、2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン、1,1-ジフェニルエチレン、シス-1,2-ジフェニルエチレン、2,6-ジメチル-2,4,6-オクタリエン、4-tert-ブチルピロカテコール、およびそれらの混合物が挙げられる。この重合減速剤は、この重合可能組成物に、その重合可能組成物の全重量に基づいて、0.01重量%～10重量%、好ましくは、0.1重量%～8重量%、さらに好ましくは、0.3重量%～5重量%の量で、加えられ得る。

20

【0066】

本発明の重合可能組成物の重合から得られる重合体は、固形物であり、好ましくは、透明であり、これは、例えば、光学用途または眼科用途に相当である。本発明の重合体はまた、少なくとも1.57の屈折率、好ましくは、少なくとも1.58の屈折率、さらに好ましくは、少なくとも1.59の屈折率を有し、十分に高いAbbe数、例えば、少なくとも33、好ましくは、少なくとも35のAbbe数を有し、そして、少なくとも1の初期（ゼロ秒）Barcol硬度を有する。本発明の重合可能組成物から調製され得る固形品には、光学用レンズ（例えば、プラノレンズおよび眼科用レンズ）、日光レンズ、窓、自動車用の透明部分（例えば、フロントガラス、サイドライトおよびバックライト）、および航空機の透明部分などが挙げられるが、これらに限定されない。

30

【0067】

フォトリソミック品（例えば、レンズ）を作製するのに使用される場合、この重合体は、そのマトリックスに取り込まれたフォトリソミック物質を活性化する電磁スペクトル部分、すなわち、着色形状またはオープン形状のフォトリソミック物質を生じる紫外（UV）光の波長に対して、および、その活性化形状（すなわち、オープン形状）でフォトリソミック物質の最大吸収波長を含む可視スペクトル部分に対して、透明であるべきである。本発明の重合体と併用され得るフォトリソミック物質は、有機フォトリソミック化合物またはそれを含有する物質であり、これは、（a）このような重合体に取り込まれ得る（例えば、溶解、分散または拡散され得る）か、または（b）重合前に、その重合可能組成物に加えられ得る。

40

【0068】

50

本発明のフォトクロミック品を形成するのに使用が考慮される有機フォトクロミック物質の第一群には、590ナノメートルより大きい可視範囲、例えば、590～790ナノメートルの間の可視範囲内で活性化吸収最大を有するものがある。これらの物質は、典型的には、適当な溶媒またはマトリックス中で、紫外光に暴露される場合、青色、青緑色または青紫色を示す。本発明で有用なこのような種類の物質の例には、スピロ（インドリン）ナフトキサジンおよびスピロ（インドリン）ベンゾキサジンが挙げられるが、これらに限定されない。これらの種類および他の種類のこのようなフォトクロミック物質は、公開文献で記述されている。例えば、米国特許第3,562,172号；同第3,578,602号；同第4,215,010号；同第4,342,668号；同第5,405,958号；同第4,637,698号；同第4,931,219号；同第4,816,584号；同第4,880,667号；同第4,818,096号を参照を参照のこと。また、例えば、日本特許公開62/195383；および教本 *Techniques in Chemistry, Volume III, 「Photochromism」, Chapter 3, Glenn H. Brown, Editor, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1971* も参照のこと。

10

【0069】

本発明のフォトクロミック品を形成するのに使用が考慮される有機フォトクロミック物質の第二群には、400ナノメートルと500ナノメートル未満との間の可視範囲内で、少なくとも1つの吸収最大、好ましくは、2つの吸収最大を有するものがある。これらの物質は、典型的には、適当な溶媒またはマトリックス中で、紫外光に暴露される場合、黄橙色を示す。このような化合物には、ある種のクロメン（すなわち、ベンゾピランおよびナフトピラン）が挙げられる。このようなクロメンの多くは、公開文献、例えば、米国特許3,567,605号；同第4,826,977号；同第5,066,818号；同第4,826,977号；同第5,066,818号；同第5,466,398号；同第5,384,077号；同第5,238,931号；および同第5,274,132号で記述されている。

20

【0070】

本発明のフォトクロミック品を形成するのに使用が考慮される有機フォトクロミック物質の第三群には、400～500ナノメートルの間の可視範囲内で吸収最大および500～700ナノメートルの間の可視範囲内で別の吸収最大を有するものがある。これらの物質は、典型的には、適当な溶媒またはマトリックス中で、紫外光に暴露される場合、黄色/褐色から紫色/灰色までの範囲の色を示す。これらの物質の例には、ある種のベンゾピラン化合物が挙げられ、これらは、そのピラン環の2位置で置換基を有し、そして、置換または非置換複素環（例えば、そのベンゾピランのベンゼン部分に縮合したベンゾチエノ環またはベンゾフラノ環）を有する。このような物質は、米国特許第5,429,774号の主題である。

30

【0071】

考慮される他のフォトクロミック物質には、フォトクロミックオルガノ金属ジチゾネート、すなわち、（アリアルアゾ）-チオホルミックアリアルヒドラジデート（例えば、水銀ジチゾネート）があり、これらは、例えば、米国特許第3,361,706号で記述されている。フルジドおよびフルジミド（例えば、3-フリルおよび3-チエニルフルジドおよびフルジミド）は、米国特許第4,931,220号、20欄、5行目～21欄、38行目で記述されている。

40

【0072】

上記特許におけるこのようなフォトクロミック物質に関連した開示内容は、全体として、本明細書中で参考として援用されている。本発明のフォトクロミック品は、1種のフォトクロミック物質、または所望である場合、フォトクロミック物質の混合物を含有し得る。フォトクロミック物質の混合物は、特定の活性化した色（例えば、中間灰色または褐色に近い色）に到達するために、使用され得る。

【0073】

50

本明細書中で記述したフォトクロミック物質の各々は、その化合物の混合物が塗布される重合体またはそれらを取り込む重合体が、フィルタ処理しない日光で活性化したとき、活性化したフォトクロミック物質の色で可能な限り中間色に近く、所望の色（例えば、実質的に中間の色（例えば、灰色または褐色の陰影））を示す量および割合（混合物を使用するとき）で、使用され得る。使用される上記フォトクロミック物質の相対量は、変わり、一部には、このような化合物の活性種の色の相対強度および望ましい最終色に依存している。

【0074】

本明細書中で記述したフォトクロミック化合物または物質は、当該技術分野で記述された種々の方法により、この重合体に塗布または取り込まれ得る。このような方法には、その物質をこの重合体に溶解または分散する工程（例えば、このフォトクロミック物質の熱溶液に重合体を浸漬するか熱移動により、フォトクロミック物質を重合体に吸収する工程）；重合体の隣接層間の分離層として（例えば、重合体フィルムまたは重合体層の一部として）、フォトクロミック物質を提供する工程；およびフォトクロミック物質を重合体の表面に配置した被覆または重合体層の一部として塗布する工程が包含される。「吸収」または「吸収する」との用語は、その重合体へのフォトクロミック物質だけの浸透、多孔性重合体内へのフォトクロミック物質の溶媒で補助した移動吸収、気相移動、および他のこのような移動機構を意味し含むように解釈される。

10

【0075】

この重合体に塗布または取り込まれるフォトクロミック物質またはフォトクロミック含有組成物の量は、活性化すると肉眼で識別できるフォトクロミック効果を生じるのに十分な量が使用されるという条件で、重要ではない。一般に、このような量は、フォトクロミック量として記述され得る。使用される特定の量は、しばしば、その照射時の望ましい色強度、およびフォトクロミック物質を取り込むか塗布するのに使用される方法に依存している。典型的には、より多くのフォトクロミック物質を塗布または取り込む程、その色強度が高くなる。一般に、フォトクロミック光学重合体に取り込むか塗布される全フォトクロミック物質の量は、そのフォトクロミック物質を取り込むか塗布する表面1平方センチメートルあたり、0.15~0.35ミリグラムの範囲であり得る。

20

【0076】

本発明の重合可能組成物には、硬化前に、フォトクロミック物質を加え得ることもまた、考慮される。しかしながら、これを行うとき、このフォトクロミック物質は、存在し得る開始剤および/またはポリチオールモノマーおよび重合体内で形成されるスルフィド連鎖との潜在的に有害な相互作用に耐えることが好ましい。これらの有害な相互作用により、このフォトクロミック物質は、例えば、それらを開放形態または閉鎖形態のいずれかで捕捉することにより、不活性化し得る。フォトクロミック物質はまた、金属酸化物にカプセル化されたフォトクロミック顔料および有機フォトクロミック物質を含有し得、後者は、米国特許第4,166,043号および同第4,367,170号で記述されている。有機重合体のマトリックス内に十分にカプセル化された有機フォトクロミック物質は、米国特許第4,931,220号で記述されているように、硬化前に、本発明の重合可能組成物に取り込まれ得る。

30

40

【0077】

本発明は、さらに特定すると、以下の実施例で記述されているが、これらの実施例は、多くの改良および変更が当業者に明らかであるので、例示にすぎないと解釈される。特に明記しない限り、全ての部およびパーセントは、重量基準である。

【0078】

（重合可能鑄造組成物）

表1で列挙した成分から、鑄造組成物を調製した。実施例1および2は、比較例であり、また、実施例3および4は、本発明の代表的な実施態様である。実施例1および3の鑄造組成物は、熱的に硬化し、また、実施例2および4の鑄造組成物は、紫外光で硬化した。

【0079】

50

【表 1】

表 1 鑄造組成物				
1	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
チオメタクリレート 官能性モノマーの混 合物 (a)	100.0	0	95.0	0
チオメタクリレート 官能性モノマーの混 合物 (b)	0	100.0	0	71.8
BPA(10EO)DMA モノマー (c)	0	0	5.0	15.0
BPA(2EO)DMA モノマー (d)	0	0	0	3.4
TMP-TMA モノマー (e)	0	0	0	4.8
メタクリル酸 2- フェノキシエチル モノマー (f)	0	0	0	5.0
LUPERSOL 231 開始剤 (g)	0.2	0	0.2	0
DAROCURE 1173 開始剤 (h)	0	0.3	0	0.3

10

20

(a) チオメタクリレート官能性モノマーの混合物は、本明細書中で先に記述した一般方法に従って調製したが、一般式 I および II を参照して、Q は、1, 2 - エチレンであり、そして R₁ は、メチルである。チオメタクリレート官能性モノマーの混合物は、GPC により分析し、そして（ピーク面積と比較することによって）、チオメタクリレート官能性モノマーの混合物の全重量に基づいて、約 35 重量%の第一チオメタクリレート官能性モノマー (a) (i) および約 65 重量%の第二チオメタクリレート官能性モノマー (a) (ii) の混合物から構成されていることが判明した。このチオメタクリレート官能性モノマーの混合物は、120 センチポアズ (cPs) のスピンドル粘度を有していた。

30

【0080】

(b) チオメタクリレート官能性モノマーの混合物は、本明細書中で先に記述した一般方法に従って調製したが、一般式 I および II を参照して、Q は、1, 2 - エチレンであり、そして R₁ は、メチルである。チオメタクリレート官能性モノマーの混合物は、GPC により分析し、そして（ピーク面積と比較することによって）、チオメタクリレート官能性モノマーの混合物の全重量に基づいて、約 33 重量%の第一チオメタクリレート官能性モノマー (a) (i) および約 67 重量%の第二チオメタクリレート官能性モノマー (a) (ii) の混合物から構成されていることが判明した。このチオメタクリレート官能性モノマーの混合物は、230 センチポアズ (cPs) のスピンドル粘度を有していた。

40

【0081】

(c) 10 モルのエチレンオキシドでエトキシ化したビスフェノール A ジメタクリレートであって、これは、SR-480 モノマーの名称で、Sartomer から得た。

【0082】

(d) 2 モルのエチレンオキシドでエトキシ化したビスフェノール A ジメタクリレートで

50

あって、これは、D I A C R Y L 1 1 0モノマーの名称で、A k z oから得た。

【0083】

(e)トリメチロールプロパントリス(メタクリレート)モノマーであって、これは、S R - 3 5 0モノマーの名称で、S a r t o m e rから得た。

【0084】

(f)メタクリル酸2-フェノキシエチルモノマーは、S R - 3 4 0モノマーの名称で、S a r t o m e rから得た。

【0085】

(g) L U P E R S O L 2 3 1 - 1, 1 - ジ(第三級ブチルペルオキシ) - 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサン(C A S R e g i s t r y N o . 6 7 3 1 - 3 6 - 8)の報告された化学式を有する開始剤(これは、E l f A t o c h e mから市販されている)。

【0086】

(h) D A R A C U R E 1 1 7 3 - 2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロピオフェノンの報告された化学式を有する開始剤(これは、C i b a - G e i g y C o r p . から市販されている)。

【0087】

表1の実施例1および3で表わした重合可能鑄造組成物の熱重合したキャストシートは、以下の様式で製造した。記載した成分を、まず、適当な容器に充填し、続いて、L U P E R S O L 2 3 1開始剤を加えた。得られた開始重合可能鑄造組成物を、室温で、磁気攪拌プレートおよび磁気攪拌棒を使用して混合し、5ミクロンのフィルターに通し、そして真空チャンバ内で、約100mmHgで、脱気した。混合した鑄造組成物を、次いで、ガラス製金型(これは、(a)15.24×15.24×0.32cmおよび(b)15.24×15.24×0.16cmの内部寸法を有する)に注いだ。充填した成形物を、以下の連続熱硬化サイクルに従って硬化した:(1)15時間にわたって、一定速度で、40 から125 まで加熱する;(2)125 で1時間にわたって等温保持する;および(3)2.5時間にわたって、一定速度で、125 から95 まで冷却する;サイクルの終了。

【0088】

これらのキャストシートの物理的特性を測定し、それらの結果を表2で要約する。衝撃試験評価には、0.16cm厚のキャストシートだけを使用したのに対して、他の全ての物理的特性試験には、0.32cm厚のキャストシートを使用した。

【0089】

表1の実施例2および4で表わした光重合可能鑄造組成物を、実施例1および3で記述した様式と類似の様式で、混合し、濾過し、そして脱気した。実施例2および4の混合し脱気したモノマー組成物を、紫外(UV)光透過性ガラス金型(a)(これは、15.24×15.24×0.32cmの内部寸法を有する)および(b)6-ベースプラノレンズ金型(これは、0.15cmの内部厚さを有する)に注いだ。充填した金型の内容物を、以下の様式で、光重合した。(1)充填した金型を、UV光源の下に5回通し、そのたびに、その金型のうちUV光源に向けた側を交互にした。(2)次いで、この金型を、1200 電気オープンに1時間入れ、そして30分間にわたって、線形速度で、95 まで冷却した。(3)この金型を、このオープンから取り出し、その鑄造物を離型した。(4)離型した鑄造物を110 電気オープンに30分間入れ、続いて、そのオープンから取り出し、室温まで冷却した。使用したUV光源は、F U S I O N S Y S T E M S D - B u l bであり、これは、これらのガラス製金型の15cm(6インチ)上に配置した。これらのガラス製金型を、L E S C O I n c . から市販されているモデル番号C 6 3 6 Rコンベアベルトシステムを使用して、91cm(3フィート)/分の線形速度で、このUV光源の下に通した。上記UV光源の下に1回通すと、使用したガラス製金型の内部に、4.9ジュール/cm²のUVエネルギーを与えることが分かった。

【0090】

光硬化したキャストシートおよびプラノレンズの物理的特性を測定し、それらの結果を、表 2 で要約する。実施例 2 および 4 の鑄造組成物から調製したプラノレンズは、衝撃強度試験のみに使用したのに対して、これらのキャストシート（これは、15.24 × 15.24 × 0.32 cm の内部寸法の金型で作製した）は、他の全ての物理的特性試験に使用した。

【0091】

【表 2】

表 2
実施例 1 - 4 に関連した物理的データ

物理的試験	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
熱歪み温度 (i) (°C @ 10 ミル)	57	50	54	51
全変形 (j) (ミル) @ 130°C	34	32	41	31
屈折率 (k) (n_D^{20})	1.6128	1.6155	1.6087	1.5933
Abbe 数 (l)	36.5	36.0	36.0	38.0
% 透過率 (m)	89.84	N.D. ¹	90.15	90.40
衝撃試験 0.20ジュールでの破断 % (n)	100	100	33	25
衝撃強度を試験したプラノ レンズの平均中心厚 (mm) (o)	N.A. ²	1.5	N.A. ²	1.4

¹ N . D . - 測定せず。

【0092】

² N . A . - 適用せず。

【0093】

(i) 熱歪み温度は、試験片が 10 ミル (254 ミクロン) の変形を有することが観察された温度であり、これは、Custom Scientific Instruments Model HDV3 DTUL/Vicat Softening Point Apparatus を使用して、ASTM D 648 - 95 に従って測定した。

【0094】

(j) 130 °C での全変形は、この温度で観察された試験片の全変形 (ミル単位) であり、これは、Custom Scientific Instruments Model HDV3 DTUL/Vicat Softening Point Apparatus を使用して、ASTM D 648 - 95 に従って測定した。

【0095】

(k) 屈折率 n_D^{20} は、Bausch & Lomb Abbe - 3 L Refractometer を使用して、ASTM D 542 - 95 に従って測定した。

【0096】

(l) Abbe 数は、Bausch & Lomb ABBE - 3 L Refractometer を使用して、測定した。

【0097】

(m) 透過率 (%) は、Hunter Lab モデル Color Quest II 分光光度

10

20

30

40

50

計を使用して、ASTM D 1003 - 95に従って測定した。

【0098】

(n) この衝撃強度試験は、試験試料（これは、2.9 cmの直径を有するリングで支持した）の中心上に、127 cmの高さから、16.3グラムで直径15.9 mmのステンレス鋼ボールを落下することにより、実行した。実施例1および3については、それらの試験試料は、3.8 cm x 3.8 cm x 0.16 cmのシートであった。実施例2および4では、それらの試験試料は、1.4または1.5 mmの平均中心厚を有する6 - ベースプラノレンズであった（この鋼鉄ボールは、それらのレンズの凸面上に落下した）。実施例1および3の各々については、9つの平らなシートを試験した。実施例2および4の各々については、4つの6 - ベースプラノレンズを試験した。提示したデータは、0.2 10
0ジュール（0.15フィート - ポンド）の衝撃強度で合格しなかった試験試料の割合である。16.3グラムのステンレス鋼ボールを観察して、その試験試料を通して穴が開いたか、この試験試料が断片に分かれたとき、その試験試料は、この衝撃試験に合格しなかったと判定した。

【0099】

(o) 耐衝撃性について試験したプラノレンズの平均中心厚は、マイクロメーターを使用して測定した。

【0100】

表2で要約した結果から、本発明の組成物（すなわち、実施例3）の熱重合から調製した重合体は、比較組成物（すなわち、実施例1）と比べて、改良された衝撃強度に加えて、 20
高い屈折率およびAbbe値の組合せを有することが明らかである。表2で要約した結果から、本発明の組成物（すなわち、実施例4）の光重合から調製した重合体は、比較組成物（すなわち、実施例2）と比べて、改良された衝撃強度に加えて、高い屈折率およびAbbe値の組合せを有することも明らかである。

【0101】

本発明は、その特定の実施態様の具体的な詳細に関連して、記述されている。このような詳細は、添付の請求の範囲に含まれる範囲を除いて、本発明の範囲の限定と見なすとは解釈されない。

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
13 February 2003 (13.02.2003)

PCT

(10) International Publication Number
WO 03/011925 A1

- (51) International Patent Classification: C08F 220/38, C08I 33/14, G02B 1/04
- (21) International Application Number: PCT/US01/23396
- (22) International Filing Date: 25 July 2001 (25.07.2001)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (71) Applicant: PPG INDUSTRIES OHIO, INC. [US/US]; 3800 West 143rd Street, Cleveland, OH 44111 (US).
- (72) Inventors: HEROLD, Robert, D.; 218 Leaside Drive, Monroeville, PA 15146 (US). OKOROAFOR, Michael, O.; 274 Jefferson Street, Export, PA 15632 (US). SMITH, Robert, A.; 3517 McElroy Drive, Murrysville, PA 15668 (US). GRAHAM, Marvin, J.; 1400 Belmont Boulevard, Apt. 204, Monroeville, PA 15146 (US).
- (74) Agents: MARMO, Carol, A. et al.; PPG Industries, Inc., One PPG Place, Pittsburgh, PA 15272 (US).
- (81) Designated States (national): AI, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NZ, NI, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SI, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, MI, MR, NI, SN, TD, TG).
- Published:
with international search report
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 03/011925 A1

(54) Title: HIGH REFRACTIVE INDEX OPTICAL RESIN COMPOSITION

(57) Abstract: Polymerizable compositions are described comprising: (a) a mixture of thio(meth)acrylate functional monomers comprising, (a) (i) a first thio(meth)acrylate functional monomer, e.g., bis(thiomethacrylate)-1,2-ethylene, and (a) (ii) a second thio(meth)acrylate functional monomer, which is chain extended; and (b) a radically polymerizable comonomer having at least two (meth)acryloyl groups selected from, for example, (b) (i) ethoxylated bisphenol A dimethacrylate, (b) (ii) poly(ethylene glycol) dimethacrylate, (b) (iii) trimethylolpropane trimethacrylate, and (b) (iv) mixtures of monomers (b) (i), (b) (ii) and (b) (iii). Polymerizates of the polymerizable composition have a refractive index of at least 1.57 and an Abbe number of at least 33.

WO 03/011925

PCT/US01/23396

HIGH REFRACTIVE INDEX OPTICAL RESIN COMPOSITION**DESCRIPTION OF THE INVENTION**

The present invention relates to polymerizable organic compositions and polymerizates having a refractive index of at least 1.57 and an Abbe number of at least 33, which are prepared from such compositions. More particularly, the present invention relates to certain polymerizable organic compositions comprising a mixture of thio(meth)acrylate functional monomers, and a comonomer having at least two acryloyl or methacryloyl groups.

Polymeric materials, such as plastics, have been developed as alternatives and replacements for silica based inorganic glass in applications such as, optical lenses, fiber optics, windows and automotive, nautical and aviation transparencies. These polymeric materials can provide advantages relative to glass, including, shatter resistance, lighter weight for a given application, ease of molding and ease of dyeing. Representative examples of such polymeric materials include, poly(methyl methacrylate), polycarbonate and poly(diethylene glycol bis(allylcarbonate)).

The refractive indices of many polymeric materials are generally lower than that of high index glass. For example, the refractive index of poly(diethylene glycol bis(allylcarbonate)) is about 1.50, compared to that of high index glass, which can range, for example, from 1.60 to 1.80. When fabricating lenses to correct a given degree of visual defect, e.g., a correction for myopia, the use of a polymeric material having a lower refractive index will require a thicker lens relative to a material having a higher refractive index, e.g., high index glass. If the degree of correction required is substantial, e.g., in the case of severe myopia, a lens fabricated from a low index polymeric material can become so thick as to negate any benefit of reduction in weight relative to an equivalent degree of correction obtained from a higher refractive index lens, e.g., a high index glass lens.

WO 03/011925

PCT/US01/23396

- 2 -

In addition, thicker optical lenses are not aesthetically desirable.

Polymeric materials prepared from the polymerization of monomers containing aromatic rings typically have high refractive indices. However, articles, such as optical lenses, prepared from such high index polymeric materials generally have lower Abbe numbers (also known as nu-values). Lower Abbe numbers are indicative of an increasing level of chromatic dispersion, which is typically manifested as an optical distortion at or near the rim of the lens.

More recently, polymeric materials having a combination of high refractive indices, e.g., of at least 1.57, and low levels of chromatic dispersion, e.g., having Abbe numbers of at least 33, have been prepared from monomers containing sulfur atoms. While possessing a desirable combination of high refractive indices and Abbe numbers, such sulfur atom containing polymeric materials often have physical properties, e.g., heat and impact resistance, that are in some instances less than desirable. For example, the impact resistance of an optical lens is a particularly important safety related physical property, and improvements in impact resistance are accordingly desirable.

There is, therefore, a need for the continued development of transparent polymerizates, in particular optical lenses, that possess a combination of high refractive index and adequately high Abbe numbers, e.g., preferably at least 33 and more preferably at least 35. It is further desirable that these polymeric materials also possess improved physical properties, such as thermal properties and impact resistance.

United States Patent No. 5,384,379 describes sulfur-containing polymethacrylates produced by the radical polymerization of the unrefined products resulting from the synthesis of a thio(meth)acrylic acid ester monomer. The '379 patent describes the radical polymerization of a monomer component having two thio(meth)acrylic acid ester groups and a

WO 03/011925

PCT/US01/23396

- 3 -

chain extended monomer component having two thio(meth)acrylic acid ester groups.

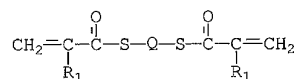
United States Patent No. 5,422,422 describes a high refractive index plastic produced by the reaction of an alkylthiol containing at least two thiol groups, and an alkylpolythiol ester, which contains at least two thiol groups esterified with (meth)acrylic acid. United States Patent No. 4,931,521 describes a process for producing a high refractive index optical material from the radical polymerization of at least one polyfunctional thioacrylate or polyfunctional thiomethacrylate and optionally at least one other radically polymerizable monomer.

In accordance with the present invention, there is provided a polymerizable composition comprising:

(a) a mixture of thio(meth)acrylate functional monomers comprising,

(i) a first thio(meth)acrylate functional monomer represented by the following general formula I,

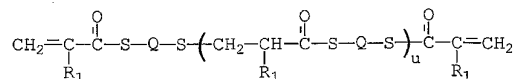
I



in which R₁ is hydrogen or methyl, and Q is a divalent linking group selected from linear or branched C₂-C₁₂ alkylene, C₄-C₁₂ cyclic alkylene, C₆-C₁₄ arylene and C₇-C₂₆ alkarylene, the carbon chains of Q may optionally contain at least one linkage selected from the group consisting of ether, thioether and combinations thereof; and

(ii) a second thio(meth)acrylate functional monomer represented by the following general formula II,

II



30

WO 03/011925

PCT/US01/23396

- 4 -

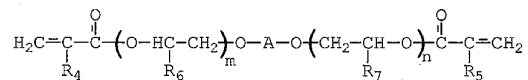
in which R_1 and Q have the same meanings as described for monomer (a)(i), and u is an integer from 1 to 10, e.g., u may be an integer selected from 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 and combinations thereof; and

- 5 (b) a radically polymerizable comonomer having at least two (meth)acryloyl groups selected from the group consisting of:

(i) a monomer represented by the following general formula III,

10

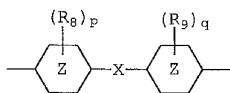
III




wherein m and n are each a positive number, the sum of m and n being from 0 to 70 (e.g., 2 to 70, 4 to 70, 2 to 6 and 10 to 30), R_4 and R_5 are each hydrogen or methyl, R_6 and R_7 are each hydrogen or C_1 to C_2 alkyl, and A is a divalent linking group selected from the group consisting of linear or branched C_3 - C_8 alkylene, cyclic alkylene (usually containing from 5 to 12 carbon atoms), phenylene, C_1 - C_9 alkyl substituted phenylene, and a group represented by the following general formula IV,

20

IV



wherein, R_8 and R_9 are each C_1 - C_4 alkyl, chlorine or bromine,

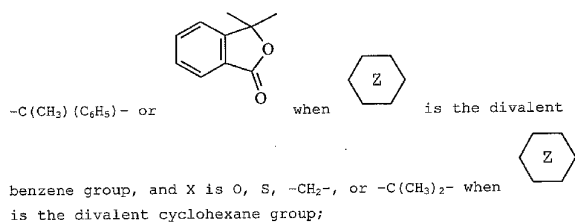
p and q are each an integer from 0 to 4,  represents a divalent benzene group or a divalent cyclohexane group and X is O, S, $-\text{S}(\text{O}_2)-$, $-\text{C}(\text{O})-$, $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$,

25

WO 03/011925

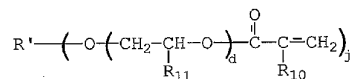
PCT/US01/23396

- 5 -



(ii) a bis[(meth)acryloyl-terminated]poly(ethylene glycol) monomer having a number average molecular weight from 200 to 2000 grams / mole;

(iii) a poly(meth)acryloyl terminated monomer represented by the following general formula V,



10 wherein R' is a polyvalent radical of a polyol, R₁₀ is hydrogen or methyl, R₁₁ is hydrogen or C₁ to C₂ alkyl, d is a number from 0 to 20, and j is a whole number from 3 to 6; and

(iv) mixtures of polymerizable comonomers (i), (ii) 15 and (iii),

wherein the amount of each monomer and comonomer are selected such that a polymerizate of said polymerizable composition has a refractive index of at least 1.57, as determined in accordance with American Standard Test Method (ASTM) number 20 D542-95, and an Abbe number of at least 33, as determined using an appropriate instrument, e.g., a Bausch & Lomb ABBE-3L Refractometer.

Other than in the operating examples, or where otherwise indicated, all numbers or expressions referring to quantities 25 of ingredients, reaction conditions, etc. used in the specification and claims are to be understood as modified in all instances by the term "about."

WO 03/011925

PCT/US01/23396

- 6 -

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

Polymerizable compositions according to the present invention comprise a mixture of thio(meth)acrylate functional monomers (a)(i) and (a)(ii) as described above. The mixture of thio(meth)acrylate functional monomers preferably contains a minor amount of the first thio(meth)acrylate functional monomer (a)(i) and a major amount of the second thio(meth)acrylate functional monomer (a)(ii). The first thio(meth)acrylate functional monomer (a)(i) is typically present in an amount of from 5 percent by weight to 49 percent by weight, preferably from 10 percent by weight to 45 percent by weight, and more preferably from 20 percent by weight to 40 percent by weight, based on the total weight of the mixture of thio(meth)acrylate functional monomers (a). The second thio(meth)acrylate functional monomer (a)(ii) is typically present in an amount of from 51 percent by weight to 95 percent by weight, preferably from 55 percent by weight to 90 percent by weight, and more preferably from 60 percent by weight to 80 percent by weight, based on the total weight of the mixture of thio(meth)acrylate functional monomers (a).

The weight ratio of the first thio(meth)acrylate functional monomer (a)(i) to the second thio(meth)acrylate functional monomer (a)(ii) in the polymerizable composition of the present invention is typically from 0.1 : 1.0 to 0.6 : 1.0, and preferably from 0.2 : 1.0 or 0.3 : 1.0 to 0.5 : 1.0. The relative amounts of the first and second thio(meth)acrylate functional monomers (a)(i) and (a)(ii) present in the composition may vary as described, and are typically selected such that the physical properties (e.g., refractive index, Abbe number, thermal properties, and in particular impact resistance) of a polymerizate prepared from the polymerizable composition are optimized.

The relative amounts of thio(meth)acrylate functional monomers (a)(i) and (a)(ii) present in the mixture of thio(meth)acrylate functional monomers (a) may be determined

WO 03/011925

PCT/US01/23396

- 7 -

by methods known to the skilled artisan. Typically, this determination is accomplished by a comparison of the peak areas resulting from gel permeation chromatography (GPC) analysis of the mixture of thio(meth)acrylate functional monomers using polystyrene standards. As used herein and in the claims, the term "(meth)acrylate" and similar terms, e.g., "(meth)acryloyl," refers to methacrylates, acrylates and mixtures of methacrylates and acrylates.

With reference to general formulas I and II, examples of linear or branched C₂-C₁₂ alkylenes from which Q may be selected, include, but are not limited to, 1,2-ethylene, propylene (e.g., 1,3-propylene and 1,2-propylene), butylene (e.g., 1,4-butylene and 1,2-butylene), pentylene, hexylene, heptylene, octylene, nonylene, decylene, undecylene and dodecylene. Preferred C₂-C₁₂ alkylenes from which Q may be selected include 1,2-ethylene, 1,3-propylene and mixtures thereof. Examples of C₄-C₁₂ cyclic alkylenes from which Q may be selected, include, but are not limited to, cyclobutylene (e.g., 1,3-cyclobutylene), cyclopentylene (e.g., 1,2-cyclopentylene), cyclohexylene (e.g., 1,2-cyclohexylene), cycloheptylene, cyclooctylene, cyclononylene, cyclodecylene, cycloundecylene and cyclododecylene (e.g., 1,1-cyclododecylene). Examples of C₆-C₁₄ arylenes from which Q may be selected, include, but are not limited to, phenylene (e.g., 1,2-phenylene and 1,3-phenylene), naphthalenylene (e.g., 1,4-, 1,5-, 2,6- and 2,7- naphthalenylene), and anthracenylene (e.g., 1,3- and 9,10- anthracenylene). Examples of C₇-C₂₆ alkarylenes from which Q may be selected, include, but are not limited to, toluenylene (e.g., 3,4-toluenylene), and bis(phenylene)alkane (e.g., bis(phenylene)methane, 1,2-bis(phenylene)ethane, 2,2-bis(phenylene)propane and 1,3-bis(phenylene)propane).

With further reference to general formulas I and II, the divalent linking group Q is a residue of the polythiol or salt of the polythiol used in the synthesis of the mixture of monomers (a)(i) and (a)(ii). Examples of polythiols (and the

WO 03/011925

PCT/US01/23396

- 8 -

corresponding salts derived from such polythiols) that may be used to synthesize the mixture of thio(meth)acrylate monomers of the composition of the present invention, include, but are not limited to, 1,2-ethanedithiol, 2,2'-thiodiethanethiol, 5 1,3-propanedithiol, 1,4-butanedithiol, 2,3-butanedithiol, 1,5-pentanedithiol, 1,6-hexanedithiol, 1,8-octanedithiol, 1,9-nonanedithiol, 1,3-cyclobutanedithiol, 1,1-cyclobutanedithiol, 1,2-cyclopentanedithiol, 1,2-cyclohexanedithiol, 1,2-benzenedithiol, 1,3-benzenedithiol, 1,4-naphthalenedithiol, 10 1,5-naphthalenedithiol, 2,6-naphthalenedithiol, 2,7-naphthalenedithiol, 1,3-antracenedithiol, 9,10-antracenedithiol, 3,4-toluenedithiol, 4,5-dimethyl-o-xylene- α,α' -dithiol, bis(phenylthio)methane, 1,3-bis(phenylthio)propane and 2,2-bis(phenylthio)propane.

15 Preferably, the polythiol(s) is selected from linear or branched C₂-C₁₂ alkanedithiols, e.g., 1,2-ethanedithiol and 1,3-propanedithiol.

The thio(meth)acrylate functional monomers (a)(i) and (a)(ii) may be prepared separately and then mixed together, or 20 more preferably they are prepared concurrently within the same reaction vessel. The mixture of thio(meth)acrylate functional monomers is typically prepared, as is known to the skilled artisan, from the reaction of: (A) a polythiol, e.g., 1,2-ethanedithiol, or a salt of a polythiol, e.g., 1,2- 25 ethanedithiol disodium salt; with (B) a (meth)acryloyl halide, e.g., (meth)acryloyl chloride, or (meth)acrylic anhydride. The relative amounts of monomers (a)(i) and (a)(ii) resulting from this reaction can be controlled by selecting the molar ratio of reactants (B) to (A). In the case when reactant (B) 30 is (meth)acrylic anhydride, the molar ratio of reactants (B) to (A) is typically from 1.3 : 1 to 2.5 : 1, e.g., from 1.5 : 1 to 2.0 : 1.

A more detailed general method of preparing mixtures of thio(meth)acrylate monomers useful in the compositions of the 35 present invention, in which Q is 1,2-ethylene and R₁ is methyl (with reference to general formulas I and II) is as follows.

WO 03/011925

PCT/US01/23396

- 9 -

An aqueous solution containing approximately 18 percent by weight of 1,2-ethylenedithiol disodium salt (e.g., 336.2 parts by weight) is added slowly to a suitable reaction vessel containing methacrylic anhydride (e.g., 100 parts by weight) and a suitable solvent (e.g., 418.2 parts by weight of methylene chloride). The contents of the reaction vessel are mixed under a nitrogen sweep and at a temperature of from 15°C to 30°C during the salt addition. After completion of the 1,2-ethylenedithiol disodium salt addition, the contents of the reaction vessel are typically mixed for an additional 2 hours at a temperature of from 20°C to 30°C under nitrogen sweep. A post-addition of a small amount of methacrylic anhydride (e.g., 2.5 parts by weight) is made to the reaction vessel, followed by the addition of an aqueous solution containing 13 percent by weight of calcium chloride hexahydrate (e.g., 170 parts by weight). The contents of the reaction vessel are then stirred for at least 15 minutes under air.

Work-up of the contents of the reaction vessel typically involves separating out the organic phase, and adding to it a radical polymerization inhibitor (e.g., 0.0075 parts by weight of para-methoxy phenol). The organic phase is washed with an aqueous solution (e.g., 400 parts by weight of an aqueous solution containing 5 percent by weight calcium chloride hexahydrate), followed by removal of organic solvent by vacuum distillation. The product resulting from the described general synthetic method is a mixture of thiomethacrylate monomers comprising a minor amount of the first thiomethacrylate functional monomer (a)(i) (e.g., 35 percent by weight of monomer (a)(i), based on the total weight of monomers (a)(i) and (a)(ii)), and a major amount of at least one chain extended second thiomethacrylate functional monomer (a)(ii) for which u is an integer from 1 to 10 (e.g., 65 percent by weight of monomer (a)(ii), based on the total weight of monomers (a)(i) and (a)(ii)).

WO 03/011925

PCT/US01/23396

- 10 -

The mixture of thio(meth)acrylate functional monomers (a) are typically present in the composition of the present invention in an amount of at least 40 percent by weight, preferably at least 50 percent by weight, and more preferably at least 60 percent by weight, based on the total monomer weight of the polymerizable composition. Also, the mixture of thio(meth)acrylate functional monomers is typically present in the composition in an amount of less than 95 percent by weight, preferably less than 87 percent by weight, and more preferably less than 80 percent by weight, based on the total monomer weight of the polymerizable composition. The mixture of thio(meth)acrylate functional monomers (a) may be present in the polymerizable composition in an amount ranging between any combination of these values, inclusive of the recited values.

Comonomer (b)(i) as described above with reference to general formulas III and IV, may be prepared by methods that are well known in the art. When the sum of m and n is greater than 0, one such commonly used method involves the alkoxylation of a diol, e.g., 4,4'-isopropylidenediphenol, followed by esterification of the alkoxyated diol with a C₁ to C₆ alkyl (meth)acrylate. Classes of diols that may be used to prepare comonomer (b)(i) include, but are not limited to: linear or branched C₃-C₈ alkylenediols, e.g., 1,2-propylenediol, 1,3-propylenediol and octylenediol; cyclic alkylenediols, e.g., 1,4-cyclohexanediol; phenylene diols, such as ortho, meta and para dihydroxy benzene; C₁-C₃ alkyl substituted phenylene diols, e.g., 2,6-dihydroxytoluene and 3-methylcatechol; dihydroxybiphenyls, such as 4,4'-dihydroxybiphenyl; bisphenols such as 4,4'-isopropylidenediphenol; halogenated bisphenols, such as 4,4'-isopropylidenebis(2,6-dibromophenol); and bicyclohexanols, which can be prepared by hydrogenating the corresponding bisphenols, such as 4,4'-isopropylidenebiscyclohexanol. A preferred class of diols are the bisphenols, a particularly preferred example of which is 4,4'-isopropylidenediphenol.

WO 03/011925

PCT/US01/23396

- 11 -

Preparation of the comonomer (b)(i) represented by general formula III is described in further detail in United States Patent No. 5,279,243 at column 4, lines 24-63, which disclosure is incorporated herein by reference.

5 In a preferred embodiment of the present invention, with reference to general formulas III and IV, A is represented by



general formula IV, X is $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, represents a divalent benzene group, p and q are each 0, R_4 and R_5 are each methyl, R_6 and R_7 are each hydrogen, and the sum of m and n is 10 to 30. Comonomer (b) is preferably selected from monomer (b)(i).

In an embodiment of the present invention, comonomer (b) is selected from monomer (b)(i), which comprises a mixture of a first monomer (b)(i') and a second monomer (b)(i''), each 15 having a different range of (m + n) values. For example, with further reference to general formulas III and IV, A is



represented by general formula IV, X is $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, represents a divalent benzene group, p and q are each 0, R_4 and R_5 are each methyl, and R_6 and R_7 are each hydrogen, for each 20 of the first and second monomers (b)(i') and (b)(i''). The sum of m and n for the first monomer (b)(i') is from 2 to 6, and the sum of m and n for the second monomer (b)(i'') is from 10 to 30.

Comonomer (b)(ii) can be prepared as is known in the art 25 from an esterification or transesterification reaction between poly(ethylene glycol) and an alpha - beta ethylenically unsaturated acid or ester such as methacrylic acid, a C_1 to C_8 alkyl methacrylate, acrylic acid, a C_1 to C_8 alkyl acrylate, or a combination thereof. The bis(meth)acryloyl- 30 terminated]poly(ethylene glycol) monomer, preferably has a number average molecular weight from 200 to 1200, more preferably from 500 to 700, grams / mole, as determined by gel

WO 03/011925

PCT/US01/23396

- 12 -

permeation chromatography using polystyrene standards. A particularly preferred comonomer (b)(ii) is a bismethacrylate of polyethylene glycol, having a number average molecular weight of 600 grams / mole.

5 Comonomer (b)(iii), as previously described with reference to general formula V, may be prepared by methods that are well known in the art. For example, when d is greater than zero, comonomer (b)(iii) is typically prepared by alkoxyating a polyol, e.g., trimethylolpropane, followed by
10 esterification of the alkoxyated polyol with a C₁ to C₆ alkyl (meth)acrylate. Preparation of the comonomer (b)(iii) represented by general formula V, is described in further detail in United States Patent No. 5,739,243 at column 5, lines 7-26, which disclosure is incorporated herein by
15 reference.

Examples of polyols suitable for use in preparing comonomer (b)(iii) include, but are not limited to, glycerol, trimethylolpropane, 1,3,5-tris(2-hydroxyethyl)isocyanurate, di-trimethylolpropane, pentaerythritol and dipentaerythritol.
20 A particularly preferred comonomer (b)(iii) may be defined with reference to general formula V wherein R' is a radical of trimethylolpropane, R₁₀ is methyl, d is 0, and j is 3.

As used herein, and with reference to general formula V, the phrase "R' is a polyvalent radical of a polyol" is meant
25 to refer to the polyvalent residue of the polyol used in preparing comonomer (b)(iii). For example, in the case of trimethylolpropane triacrylate (for which j is 3 and R₁₀ is hydrogen), R' is the trivalent radical of trimethylolpropane, i.e., 1,1,1-trimethylenepropane.

30 Comonomer (b) is typically present in the composition of the present invention in an amount of at least 5 percent by weight, preferably at least 12 percent by weight, and more preferably at least 20 percent by weight, based on the total monomer weight of the polymerizable composition. Comonomer
35 (b) is also typically present in the polymerizable composition in an amount of less than 60 percent by weight, preferably

WO 03/011925

PCT/US01/23396

- 13 -

less than 50 percent by weight, and more preferably less than 40 percent by weight, based on the total monomer weight of the polymerizable composition. Comonomer (b) may be present in the polymerizable composition in an amount ranging between any combination of these values, inclusive of the recited values.

The polymerizable composition may optionally further comprise a polythiol monomer having at least two thiol groups. By "thiol group" is meant an -SH group which is capable of forming a covalent bond with an ethylenically unsaturated group, e.g., a vinyl group. As used herein and in the claims, the prefix "thio" (as in "thio(meth)acrylate functional monomer"), refers to a divalent sulfur atom (i.e., -S-) that is not covalently bonded to a hydrogen atom. The term "thiol group" and the prefix "thio" are accordingly distinguishable from each other in the present specification. Not intending to be bound by any theory, it is believed that covalent bonds are formed between the thiol groups and ethylenically unsaturated groups of the monomers of the present invention by means of a thiol-ene reaction mechanism, as it is known to those of ordinary skill in the art.

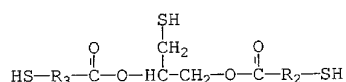
Examples of polythiols from which the polythiol monomer may be selected include, but are not limited to, 2,2'-thiodiethanethiol, pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionate), pentaerythritol tetrakis(2-mercuptoacetate), tetrakis(7-mercapto-2,5-dithiaheptyl)methane, trimethylolpropane tris(3-mercaptopropionate), trimethylolpropane tris(2-mercuptoacetate), 4-mercaptomethyl-3,6-dithia-1,8-octanedithiol, 4-tert-butyl-1,2-benzenedithiol, 4,4'-thiodibenzethiol, benzenedithiol, ethylene glycol di(2-mercuptoacetate), ethylene glycol di(3-mercaptopropionate), poly(ethylene glycol) di(2-mercuptoacetate), poly(ethylene glycol) di(3-mercaptopropionate), a polythiol monomer represented by the following general formula VI,

WO 03/011925

PCT/US01/23396

- 14 -

VI



wherein R₂ and R₃ are each selected from the group consisting of straight or branched chain alkylene (usually containing
 5 from 1 to 20 carbon atoms, e.g., 1 to 10 carbon atoms, preferably 1 to 4 carbon atoms and more preferably 1 or 2 carbon atoms), cyclic alkylene (usually containing from 5 to 8 carbon atoms in the ring), phenylene and C₁-C₃ alkyl substituted phenylene, and mixtures of such polythiol
 10 monomers.

With reference to general formula VI, examples of straight or branched chain alkylene from which R₂ and R₃ may each be selected include, but are not limited to, methylene, ethylene, 1,3-propylene, 1,2-propylene, 1,4-butylene, 1,2-
 15 butylene, pentylene, hexylene, heptylene, octylene, nonylene, decylene, undecylene, octadecylene and icosylene. Examples of cyclic alkylenes from which R₂ and R₃ may each be selected include, but are not limited to, cyclopentylene, cyclohexylene, cycloheptylene, cyclooctylene, and alkyl
 20 substituted derivatives thereof. The divalent linking groups R₂ and R₃ may also be selected from phenylene and C₁-C₃ alkyl substituted phenylene, e.g., methyl, ethyl, propyl, isopropyl and nonyl substituted phenylene. In a preferred embodiment of the present invention, R₂ and R₃ are each methylene or
 25 ethylene.

The polythiol monomer represented by general formula VI may be prepared from an esterification or transesterification reaction between 3-mercapto-1,2-propanediol (Chemical Abstract Service (CAS) Registry No. 96-27-5) and a thiol functional
 30 carboxylic acid or carboxylic acid ester in the presence of a strong acid catalyst, e.g., methane sulfonic acid, with the concurrent removal of water or alcohol from the reaction mixture.

WO 03/011925

PCT/US01/23396

- 15 -

As used herein, the polythiol monomer described and named with reference to general formula VI, e.g., thioglycerol bis(2-mercaptoacetate), is meant to include also any related co-product oligomeric species and polythiol monomer compositions containing residual starting materials. For example, when washing the reaction mixture resulting from the esterification of 3-mercapto-1,2-propanediol and a thiol functional carboxylic acid, e.g., 2-mercaptoacetic acid, with excess base, e.g., aqueous ammonia, oxidative coupling of thiol groups may occur. Such an oxidative coupling can result in the formation of oligomeric polythiol species having disulfide linkages, i.e., -S-S- linkages. When used, the polythiol monomer is typically present in the polymerizable composition in an amount of from 1 percent by weight, to 30 percent by weight, based on the total monomer weight of the polymerizable composition, preferably from 1.5 percent by weight to 20 percent by weight, based on the total monomer weight of the polymerizable composition, and more preferably from 2 percent by weight to 15 percent by weight, based on the total monomer weight of the polymerizable composition.

The composition of the present invention may further optionally comprise an anhydride monomer having at least one ethylenically unsaturated group. The anhydride monomer may be selected from methacrylic anhydride, acrylic anhydride, maleic anhydride, 1-cyclopentene-1,2-dicarboxylic anhydride, itaconic anhydride and mixtures thereof. In a preferred embodiment of the present invention, the anhydride monomer is methacrylic anhydride. When used, the anhydride monomer is typically present in the polymerizable composition in an amount of from 0.1 percent by weight, to 35 percent by weight, based on the total monomer weight of the polymerizable composition, preferably from 1.5 percent by weight to 25 percent by weight, based on the total monomer weight of the polymerizable composition, and more preferably from 3 percent by weight to 15 percent by weight, based on the total monomer weight of the polymerizable composition.

WO 03/011925

PCT/US01/23396

- 16 -

The polymerizable composition may further optionally comprise a monomer having a single ethylenically unsaturated radically polymerizable group that is different than the anhydride monomer. Examples of monomers having a single ethylenically unsaturated radically polymerizable group that may optionally be present in the composition include, but are not limited to, acrylic acid; methacrylic acid; esters of acrylic acid such as methyl or ethyl acrylate and 2-hydroxyethyl acrylate; esters of methacrylic acid, such as methyl or ethyl methacrylate, phenoxyethyl methacrylate, isobornyl methacrylate, cyclohexyl methacrylate and 2-hydroxyethyl methacrylate; allyl esters, e.g., allyl benzoate; allyl carbonates, e.g., phenyl allyl carbonate; vinyl esters such as vinyl acetate; styrene; and vinyl chloride. Preferred monoethylenically unsaturated monomers include, methyl methacrylate, isobornyl methacrylate, phenoxyethyl methacrylate, cyclohexyl methacrylate, styrene and mixtures thereof. The monoethylenically unsaturated monomer, when present, is typically present in an amount of from 1 percent by weight, to 20 percent by weight, based on the total monomer weight of the polymerizable composition, preferably from 2 percent by weight to 13 percent by weight, based on the total monomer weight of the polymerizable composition, and more preferably from 3 percent by weight to 7 percent by weight, based on the total monomer weight of the polymerizable composition.

Optionally, the polymerizable composition may further comprise a polyurethane monomer having at least two ethylenically unsaturated radically polymerizable groups, e.g., 2, 3, 4, 5 or 6 ethylenically unsaturated groups. The ethylenically unsaturated radically polymerizable groups of the polyurethane monomer may be selected from allyl, substituted allyl, acrylyl, methacrylyl and combinations thereof. Preferably, the ethylenically unsaturated groups of the polyurethane monomer are selected from allyl, substituted allyl and combinations thereof. The allyl and substituted

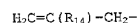
WO 03/011925

PCT/US01/23396

- 17 -

allyl groups of the polyurethane monomer may be represented by the following general formula VII:

VII



- 5 wherein R_{14} is hydrogen, halogen or a C_1 to C_4 alkyl group. Most commonly, R_{14} is hydrogen and consequently general formula VII represents the unsubstituted allyl group, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-$.
- The polyurethane monomer may be prepared by methods that are well known in the art. Such known methods typically
- 10 comprise a two-step synthetic procedure, in which the first step involves the reaction of a polyol, e.g., poly(ethylene glycol), and a polyisocyanate, e.g., isophorone diisocyanate (IPDI) or toluene diisocyanate (TDI), in a molar ratio such that the reaction product is isocyanate terminated. In the
- 15 second step, the isocyanate terminated reaction product is then further reacted with a hydroxy functional ethylenically unsaturated material, e.g., allyl alcohol or 2-hydroxyethyl methacrylate, thus forming the polyurethane monomer.
- Alternatively, the molar ratio of polyol to polyisocyanate in
- 20 the first step may be selected such that a hydroxy terminated reaction product is obtained. The hydroxy terminated reaction product is then further reacted in the second step with an isocyanate functional ethylenically unsaturated material, e.g., allyl isocyanate.
- 25 The polyurethane monomer may also be prepared by means of an art recognized one step synthetic method. For example, a polyol, e.g., pentaerythritol, is reacted with an isocyanate functional ethylenically unsaturated material, e.g., allyl isocyanate, to form the polyurethane monomer.
- 30 Classes of polyisocyanates that may be used to prepare the polyurethane monomer include, but are not limited to: alkylene polyisocyanates, e.g., ethylene diisocyanate, trimethylene diisocyanate, tetramethylene diisocyanate and hexamethylene diisocyanate; cycloalkyl diisocyanates, e.g.,
- 35 1,4-cyclohexane diisocyanate and isophorone diisocyanate; aromatic polyisocyanates wherein the isocyanate groups are not

WO 03/011925

PCT/US01/23396

- 18 -

bonded directly to the aromatic ring, e.g., α, α', α' -tetramethylxylene diisocyanate (TMXDI) and α, α' -xylene diisocyanate; and aromatic diisocyanates wherein the isocyanate groups are bonded directly to the aromatic ring, e.g., toluene diisocyanate, benzene diisocyanate, naphthalene diisocyanate and benzene triisocyanate. Other useful polyisocyanates include halogenated, alkylated, alkoxyated, nitrated, carbodiimide modified, urea modified and biuret modified derivatives of polyisocyanates belonging to these recited classes; and dimerized and trimerized products of polyisocyanates belonging to these recited classes. Additional examples of polyisocyanates that may be used to prepare the polyurethane monomer include, but are not limited to, those listed in United States Patent 5,221,721 at column 5, lines 34 through 49, which disclosure is incorporated herein by reference.

Classes of polyols that may be used to prepare the polyurethane monomer include, but are not limited to: C_2-C_6 alkylene diols, e.g., ethylene glycol and propylene glycol; poly(alkylene glycols), e.g., diethylene glycol and poly(ethylene glycol); polycarbonate diols; polyester diols; and aliphatic polyols, e.g., trimethylol propane, trimethylol ethane, pentaerythritol, di-trimethylol propane, di-trimethylol ethane and di-pentaerythritol.

Polycarbonate diols may be prepared by methods well known in the art, e.g., from the reaction of glycols with cyclic carbonates. Polycarbonate diols useful in preparing the polyurethane monomer are described in further detail in United States Patent 5,221,721 at column 6, line 42 through column 7, line 19, the disclosure of which is incorporated herein by reference. Polyester diols may be prepared by art-recognized methods, e.g., from the ring opening of lactones, such as epsilon caprolactone. Polyester diols useful in preparing the polyurethane monomer are described in further detail in United States Patent 5,221,721 at column 6, lines 32 through 41, which disclosure is incorporated herein by reference.

WO 03/011925

PCT/US01/23396

- 19 -

The polyurethane monomer is preferably an aliphatic polyurethane monomer. As used herein and in the claims, by "aliphatic polyurethane monomer" is meant a polyurethane monomer which is substantially free of carbamate (or urethane) linkages that are attached directly to aromatic groups. Typically, less than 1 percent by weight, based on the total weight of polyols and polyisocyanates used to prepare the aliphatic polyurethane monomer have hydroxyl and isocyanate groups bonded directly to an aromatic group.

The polyurethane monomer typically has a number average molecular weight of from 500 to 100,000, e.g., from 500 to 10,000, as determined by gel permeation chromatography using polystyrene standards. In an embodiment of the present invention, the polyurethane monomer has a number average molecular weight of less than 1000, e.g., 700. When used, the polyurethane monomer is typically present in the polymerizable composition of the present invention in an amount of from 1 percent by weight to 30 percent by weight, based on the total monomer weight of the polymerizable composition, preferably from 2 percent by weight to 20 percent by weight, based on the total monomer weight of the polymerizable composition, and more preferably from 3 percent by weight to 10 percent by weight, based on the total monomer weight of the polymerizable composition.

The total amount of all monomers and comonomers present in the polymerizable composition of the present invention add up to 100 percent by weight. In an embodiment of the present invention, for example, the polymerizable composition comprises: from 40 percent by weight to 95 percent by weight of the thio(meth)acrylate monomer mixture (a); and from 5 percent by weight to 60 percent by weight of the comonomer (b) having at least two (meth)acryloyl groups. In another embodiment of the present invention, the polymerizable composition comprises: from 40 percent by weight to 95 percent by weight of the thio(meth)acrylate monomer mixture (a); from 5 percent by weight to 60 percent by weight of the comonomer

WO 03/011925

PCT/US01/23396

- 20 -

(b) having at least two (meth)acryloyl groups; from 1 percent by weight to 30 percent by weight of the polythiol monomer (c) having at least two thiol groups; and from 0.1 percent by weight to 35 percent by weight of the anhydride monomer (d) having at least one ethylenically unsaturated group. The amounts of all monomers (a) and (b), and (a) through (d) being based on the total monomer weight of the polymerizable composition.

Polymerization of the polymerizable composition of the present invention may be accomplished by adding to the composition an initiating amount of material capable of generating free radicals, such as organic peroxy compounds or azobis(organonitrile) compounds, i.e., an initiator. Methods for polymerizing compositions having therein monomers containing radically polymerizable groups are well known to the skilled artisan and any of those well known techniques may be used to polymerize the aforescribed polymerizable compositions. Such polymerization methods include thermal polymerization, photopolymerization or a combination thereof.

Examples of suitable organic peroxy compounds, that may be used as thermal polymerization initiators include: peroxydicarbonate esters, such as tertiarybutylperoxy 2-ethylhexyl carbonate and tertiarybutylperoxy isopropyl carbonate; peroxyketals, such as 1,1-di-(t-butyl peroxy)-3,3,5-trimethylcyclohexane; peroxydicarbonate esters, such as di(2-ethylhexyl) peroxydicarbonate, di(secondary butyl) peroxydicarbonate and diisopropylperoxydicarbonate; diacyperoxides, such as 2,4-dichlorobenzoyl peroxide, isobutyryl peroxide, decanoyl peroxide, lauroyl peroxide, propionyl peroxide, acetyl peroxide, benzoyl peroxide, p-chlorobenzoyl peroxide; peroxyesters such as t-butylperoxy pivalate, t-butylperoxy octylate, and t-butylperoxyisobutyrate; methylethylketone peroxide, and acetylcyclohexane sulfonyl peroxide. Preferred thermal initiators are those that do not discolor the resulting polymerize. A particularly preferred thermal initiator is

WO 03/011925

PCT/US01/23396

- 21 -

1,1-di-(t-butyl peroxy)-3,3,5-trimethylcyclohexane, which is commercially available from Elf Atochem under the tradename LUPERSOL® 231.

Examples of suitable azobis(organonitrile) compounds, 5 that may be used as thermal polymerization initiators include azobis(isobutyronitrile) and azobis(2,4-dimethylvaleronitrile).

The amount of thermal polymerization initiator used to initiate and polymerize the polymerizable composition of the present invention may vary and will depend on the particular 10 initiator used. Only that amount that is required to initiate and sustain the polymerization reaction is required, i.e., an initiating amount. With respect to the preferred peroxy compound, 1,1-di-(t-butyl peroxy)-3,3,5-trimethylcyclohexane, 15 typically between 0.01 and 3.0 parts of that initiator per 100 parts of monomers (phm) present in the polymerizable composition may be used. More usually, between 0.05 and 1.0 phm is used to initiate the polymerization. Typically, the thermal cure cycle involves heating the polymerizable 20 composition in the presence of the initiator from room temperature to 85°C to 130°C over a period of from 2 hours to 48 hours.

Photopolymerization of the polymerizable composition may be carried out in the presence of a photopolymerization 25 initiator using ultraviolet light, visible light, or a combination thereof. Examples of suitable photopolymerization initiators include benzoin, benzoin methyl ether, benzoin isobutyl ether, benzophenone, acetophenone, 4,4'-dichlorobenzophenone, diethoxyacetophenone, 2-hydroxy-2-methylpropiophenone, 1-hydroxycyclohexyl phenyl ketone, 2- 30 isopropylthioxanthone and 2,4,6-trimethylbenzoyldiphenylphosphine oxide. The amount of photopolymerization initiator used to initiate and polymerize the polymerizable organic compositions of the present 35 invention vary and will depend on the particular initiator used. Only that amount that is required to initiate and

WO 03/011925

PCT/US01/23396

- 22 -

sustain the polymerization reaction is required, i.e., an initiating amount. A preferred photopolymerization initiator is 2-hydroxy-2-methylpropiophenone. The photopolymerization initiator is typically used in an amount from 0.01 percent to 5 2 percent by weight, based on the total weight of monomer components.

The light source used for the photopolymerization is preferably selected from those which emit ultraviolet light. The light source is preferably a mercury lamp, a germicidal 10 lamp or a xenon lamp. Visible light, e.g., sunlight, may also be used. The exposure time may differ depending upon, e.g., the wavelength and intensity of the light source and the shape of the mold, and is typically determined empirically.

The amount of thermal polymerization initiator or 15 photopolymerization initiator and/or the consequent cure cycle should be adequate to produce a polymerizate according to the present invention which has an initial (zero second) Barcol hardness of at least 1, preferably at least 4, e.g., from 4 to 35.

20 It should be understood that the polymerizable composition of the present invention may be polymerized in the absence of a polymerization initiator. In particular, photopolymerization of the polymerizable composition may be achieved in the absence of any externally added 25 photopolymerization or thermal initiators.

Various conventional additives may be incorporated with the polymerizable composition of the present invention. Such additives may include light stabilizers, heat stabilizers, 30 antioxidants, ultraviolet light absorbers, mold release agents, static (non-photochromic) dyes, photochromic dyes or substances, pigments, and flexibilizing additives that are not radically polymerizable (e.g., alkoxyated phenol benzoates, poly(alkylene glycol) dibenzoates, and poly(alkoxyated) 35 bisphenols). Antiyellowing additives, e.g., 3-methyl-2-butenol, organo pyrocarbonates and triphenyl phosphite (CAS registry no. 101-02-0), may also be added to polymerizable

WO 03/011925

PCT/US01/23396

- 23 -

compositions of the present invention to enhance resistance to yellowing. Such additives are typically present in the compositions of the present invention in amounts totaling less than 10 % by weight, preferably less than 5 % by weight, and more preferably less than 3 % by weight, based on the total weight of the polymerizable composition.

It is also contemplated that a polymerization moderator, or mixtures of polymerization moderators, may be added to the polymerizable composition of the present invention to minimize the formation of distortions, such as striations, in polymerizates obtained therefrom. Suitable polymerization moderators include for example, dilauryl thiodipropionate, terpinolene, 1-isopropyl-4-methyl-1,4-cyclohexadiene, 1-isopropyl-4-methyl-1,3-cyclohexadiene, alpha-methyl styrene, 2,4-diphenyl-4-methyl-1-pentene, 1,1-diphenylethylene, cis-1,2-diphenylethylene, 2,6-dimethyl-2,4,6-octatriene, 4-tert-butylpyrocatechol, and mixtures thereof. The polymerization moderator may be added to the polymerizable composition in an amount from 0.01 percent to 10 percent by weight, preferably from 0.1 percent to 8 percent by weight and more preferably from 0.3 percent to 5 percent by weight, based on the total weight of the polymerizable composition.

Polymerizates obtained from polymerization of polymerizable compositions of the present invention will be solid, and preferably transparent, e.g., suitable for optical or ophthalmic applications. The polymerizates of the present invention will also have a refractive index of at least 1.57, preferably at least 1.58 and more preferably at least 1.59, adequately high Abbe numbers, e.g., an Abbe number of at least 33 and preferably at least 35, and an initial (zero second) Barcol hardness of at least 1. Solid articles that may be prepared from polymerizable compositions of the present invention include, but are not limited to, optical lenses, such as plano and ophthalmic lenses, sun lenses, windows, automotive transparencies, e.g., windshields, sidelights and backlights, and aircraft transparencies, etc.

WO 03/011925

PCT/US01/23396

- 24 -

When used to prepare photochromic articles, e.g., lenses, the polymerizate should be transparent to that portion of the electromagnetic spectrum which activates the photochromic substance(s) incorporated in the matrix, i.e., that wavelength of ultraviolet (UV) light that produces the colored or open form of the photochromic substance and that portion of the visible spectrum that includes the absorption maximum wavelength of the photochromic substance in its UV activated form, i.e., the open form. Photochromic substances that may be utilized with the polymerizates of the present invention are organic photochromic compounds or substances containing same that may be either (a) incorporated (e.g., dissolved, dispersed or diffused) into such polymerizates; or (b) added to the polymerizable composition prior to polymerization.

A first group of organic photochromic substances contemplated for use to form the photochromic articles of the present invention are those having an activated absorption maximum within the visible range of greater than 590 nanometers, e.g., between greater than 590 to 700 nanometers. These materials typically exhibit a blue, bluish-green, or bluish-purple color when exposed to ultraviolet light in an appropriate solvent or matrix. Examples of classes of such substances that are useful in the present invention include, but are not limited to, spiro(indoline)naphthoxazines and spiro(indoline)benzoxazines. These and other classes of such photochromic substances are described in the open literature. See for example, U.S. Patents: 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. Also see for example: Japanese Patent Publication 62/195383; and the text, Techniques in Chemistry, Volume III, "Photochromism," Chapter 3, Glenn H. Brown, Editor, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1971.

A second group of organic photochromic substances contemplated for use to form the photochromic articles of the present invention are those having at least one absorption

WO 03/011925

PCT/US01/23396

- 25 -

maximum and preferably two absorption maxima, within the visible range of between 400 and less than 500 nanometers. These materials typically exhibit a yellow-orange color when exposed to ultraviolet light in an appropriate solvent or matrix. Such compounds include certain chromenes, i.e., benzopyrans and naphthopyrans. Many of such chromenes are described in the open literature, e.g., U.S. Patents 3,567,605; 4,826,977; 5,066,818; 4,826,977; 5,066,818; 5,466,398; 5,384,077; 5,238,931; and 5,274,132.

10 A third group of organic photochromic substances contemplated for use to form the photochromic articles of the present invention are those having an absorption maximum within the visible range of between 400 to 500 nanometers and another absorption maximum within the visible range of between 15 500 to 700 nanometers. These materials typically exhibit color(s) ranging from yellow/brown to purple/gray when exposed to ultraviolet light in an appropriate solvent or matrix. Examples of these substances include certain benzopyran compounds, having substituents at the 2-position of the pyran 20 ring and a substituted or unsubstituted heterocyclic ring, such as a benzothieno or benzofurano ring fused to the benzene portion of the benzopyran. Such materials are the subject of U.S. Patent No. 5,429,774.

Other photochromic substances contemplated are 25 photochromic organo-metal dithizonates, i.e., (aryloxy)-thioformic arylhydrazidates, e.g., mercury dithizonates, which are described in, for example, U.S. Patent 3,361,706. Fulgides and fulgimides, e.g. the 3-furyl and 3-thienyl fulgides and fulgimides, are described in U.S. Patent 30 4,931,220 at column 20, line 5 through column 21, line 38.

The disclosures relating to such photochromic substances in the aforedescribed patents are incorporated herein, *in toto*, by reference. The photochromic articles of the present invention may contain one photochromic substance or a mixture 35 of photochromic substances, as desired. Mixtures of

WO 03/011925

PCT/US01/23396

- 26 -

photochromic substances may be used to attain certain activated colors such as a near neutral gray or brown.

Each of the photochromic substances described herein may be used in amounts and in ratios (when mixtures are used) such that a polymerizate to which the mixture of compounds is applied or in which they are incorporated exhibits a desired resultant color, e.g., a substantially neutral color such as shades of gray or brown when activated with unfiltered sunlight, i.e., as near a neutral color as possible given the colors of the activated photochromic substances. The relative amounts of the aforesaid photochromic substances used will vary and depend in part upon the relative intensities of the color of the activated species of such compounds, and the ultimate color desired.

The photochromic compounds or substances described herein may be applied to or incorporated into the polymerizate by various methods described in the art. Such methods include dissolving or dispersing the substance within the polymerizate, e.g., imbibition of the photochromic substance into the polymerizate by immersion of the polymerizate in a hot solution of the photochromic substance or by thermal transfer; providing the photochromic substance as a separate layer between adjacent layers of the polymerizate, e.g., as a part of a polymer film or polymer layer; and applying the photochromic substance as part of a coating or polymer layer placed on the surface of the polymerizate. The term "imbibition" or "imbibe" is intended to mean and include permeation of the photochromic substance alone into the polymerizate, solvent assisted transfer absorption of the photochromic substance into a porous polymer, vapor phase transfer, and other such transfer mechanisms.

The amount of photochromic substance(s) or composition containing photochromic substance(s) applied to or incorporated into the polymerizate is not critical provided that a sufficient amount is used to produce a photochromic effect discernible to the naked eye upon activation.

WO 03/011925

PCT/US01/23396

- 27 -

Generally such amount can be described as a photochromic amount. The particular amount used depends often upon the intensity of color desired upon irradiation thereof and upon the method used to incorporate or apply the photochromic substances. Typically, the more photochromic substance applied or incorporated, the greater is the color intensity. Generally, the amount of total photochromic substance incorporated into or applied to a photochromic optical polymerizate may range from 0.15 to 0.35 milligrams per square centimeter of surface to which the photochromic substance(s) is incorporated or applied.

It is also contemplated that photochromic substances may be added to the polymerizable compositions of the present invention prior to curing. However, when this is done it is preferred that the photochromic substance(s) be resistant to potentially adverse interactions with initiator(s) that may be present and / or the polythiol monomer and the sulfide linkages that form within the polymerizate. These adverse interactions can result in deactivation of the photochromic substance(s), e.g., by trapping them in either an open or closed form. Photochromic substances can also include photochromic pigments and organic photochromic substances encapsulated in metal oxides, the latter of which are described in U.S. Patents 4,166,043 and 4,367,170. Organic photochromic substances sufficiently encapsulated within a matrix of an organic polymerizate, as described in U.S. Patent 4,931,220, may also be incorporated into the polymerizable compositions of the present invention prior to curing.

The present invention is more particularly described in the following examples, which are intended to be illustrative only, since numerous modifications and variations therein will be apparent to those skilled in the art. Unless otherwise specified, all parts and percentages are by weight.

WO 03/011925

PCT/US01/23396

- 28 -

Polymerizable Casting Compositions

Casting compositions were prepared from the ingredients enumerated in Table 1. Examples 1 and 2 are comparative examples and Examples 3 and 4 are representative of 5 embodiments of the present invention. The casting compositions of Examples 1 and 3 were thermally cured, and the casting compositions of Examples 2 and 4 were cured with ultraviolet light.

10

Table 1
Casting Compositions

	Example 1	Example 2	Example 3	Example 4
Mixture of thiomethacrylate functional monomers (a)	100.0	0	95.0	0
Mixture of thiomethacrylate functional monomers (b)	0	100.0	0	71.8
BPA(10EO)DMA monomer (c)	0	0	5.0	15.0
BPA(2EO)DMA monomer (d)	0	0	0	3.4
TMP-TMA monomer (e)	0	0	0	4.8
2-phenoxyethyl methacrylate monomer (f)	0	0	0	5.0
LUPERSOL 231 initiator (g)	0.2	0	0.2	0
DAROCURE 1173 initiator (h)	0	0.3	0	0.3

(a) The mixture of thiomethacrylate functional monomers was 15 prepared according to the general method as described previously in the specification, and with reference to general formulas I and II, Q is 1,2-ethylene and R₁ is methyl. The

WO 03/011925

PCT/US01/23396

- 29 -

5 mixture of thiomethacrylate functional monomers was analyzed by GPC and determined (by means of a comparison of peak areas) to be composed of about 35 percent by weight of the first thiomethacrylate functional monomer (a)(i), and about 65 percent by weight of a mixture of second thiomethacrylate functional monomers (a)(ii), based on the total weight of the mixture of thiomethacrylate functional monomers. The mixture of thiomethacrylate functional monomers had a spindle viscosity of 120 centiPoise (cPs).

10

(b) The mixture of thiomethacrylate functional monomers was prepared according to the general method as described previously in the specification, and with reference to general formulas I and II, Q is 1,2-ethylene and R₁ is methyl. The mixture of thiomethacrylate functional monomers was analyzed by GPC and determined (by means of a comparison of peak areas) to be composed of about 33 percent by weight of the first thiomethacrylate functional monomer (a)(i), and about 67 percent by weight of a mixture of second thiomethacrylate functional monomers (a)(ii), based on the total weight of the mixture of thiomethacrylate functional monomers. The mixture of thiomethacrylate functional monomers had a spindle viscosity of 230 centiPoise (cPs).

25

(c) Bisphenol A dimethacrylate ethoxylated with 10 moles of ethylene oxide, obtained from Sartomer, under the designation SR-480 monomer.

30

(d) Bisphenol A dimethacrylate ethoxylated with 2 moles of ethylene oxide, obtained from Akzo, under the designation DIACRYL 101 monomer.

35

(e) trimethylolpropane tris(methacrylate) monomer, obtained from Sartomer, under the designation SR-350 monomer.

WO 03/011925

PCT/US01/23396

- 30 -

(f) 2-phenoxyethyl methacrylate monomer was obtained from Sartomer, under the designation SR-340 monomer.

(g) LUPERSOL 231 - an initiator having the reported chemical formula of 1,1-di(tert-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexane, CAS Registry No. 6731-36-8, which is available commercially from Elf Atochem.

(h) DARACURE 1173 - an initiator having the reported chemical formula of 2-hydroxy-2-methylpropiophenone, which is available commercially from Ciba-Geigy Corp.

Thermally polymerized cast sheets of the polymerizable casting compositions represented by Examples 1 and 3 of Table 1 were made in the following manner. The ingredients as listed were first charged to a suitable vessel followed by the addition of the LUPERSOL 231 initiator. The resulting initiated polymerizable casting composition was mixed using a magnetic stir plate and magnetic stir bar at ambient room temperature, passed through a 5 micron filter, and degassed in a vacuum chamber at about 100 mm of Hg. The mixed casting compositions were then poured into glass molds having interior dimensions of (a) 15.24 x 15.24 x 0.32 cm, and (b) 15.24 x 15.24 x 0.16 cm. The filled molds were cured according to the following sequential thermal cure cycle: (1) heating from 40°C to 125°C at a constant rate over a period of 15 hours; (2) isothermal hold at 125°C for 1 hour; and (3) cooled from 125°C to 95°C at a constant rate over a period of 2.5 hours; end of cycle.

Physical properties of the thermally cast sheets were measured and the results are summarized in Table 2. The 0.16 cm thick cast sheets were only used for impact test evaluations, while the 0.32 cm thick cast sheets were used for all other physical property testing.

The photopolymerizable casting compositions represented by Examples 2 and 4 of Table 1 were mixed, filtered and

WO 03/011925

PCT/US01/23396

- 31 -

degassed in a manner similar to that described with regard to Examples 1 and 3. The mixed and degassed monomer compositions of Examples 2 and 4 were poured into ultraviolet (UV) light transmissive glass molds (a) having interior dimensions of 15.24 x 15.24 x 0.32 cm, and (b) 6-base plano lens molds having an interior thickness of 0.15 cm. The contents of the filled molds were photopolymerized in the following manner.

(1) A filled mold was passed five times beneath a UV light source, each time alternating the side of the mold facing the UV light source. (2) The mold was then placed in a 120°C electric oven for one hour, and cooled at a linear rate to 95°C over 30 minutes. (3) The mold was removed from the oven, and the castings were demolded. (4) The demolded casting was placed in a 110°C electric oven for 30 minutes, followed by removal from the oven and cooling to room temperature. The UV light source used was a FUSION SYSTEMS D-Bulb, which was positioned at a distance of 15 cm (6 inches) above the glass molds. The glass molds were passed beneath the UV light source at a linear rate of 91 cm (3 ft) / minute using a model no. C636R conveyor belt system available commercially from LESCO Inc. A single pass beneath the UV light source as described was found to impart 4.9 Joules / cm² of UV energy to the interior of the glass molds used.

Physical properties of the photocured cast sheets and plano lenses were measured and the results are summarized in Table 2. The plano lenses prepared from the casting compositions of Examples 2 and 4 were used for impact strength testing only, while the cast sheets (prepared in the 15.24 x 15.24 x 0.32 cm interior dimensioned molds) were used for all other physical property testing.

WO 03/011925

PCT/US01/23396

- 32 -

Table 2
Physical Data Relating to Examples 1 - 4

Physical Test	Example 1	Example 2	Example 3	Example 4
Heat Distortion Temperature (i) (°C @ 10 mils)	57	50	54	51
Total Deflection (j) (mils) @ 130°C	34	32	41	31
Refractive Index (k) (n_D^{20})	1.6128	1.6155	1.6087	1.5933
Abbe Number (l)	36.5	36.0	36.0	38.0
% Transmittance (m)	89.84	N.D. ¹	90.15	90.40
Impact Strength % Breaks at 0.20 Joules (n)	100	100	33	25
Average center thickness (mm) of the plano lenses tested for impact strength (o)	N.A. ²	1.5	N.A. ²	1.4

5 ¹N.D. - Not Determined.

²N.A. - Not Applicative

10 (i) Heat Distortion Temperature is the temperature at which the test specimen was observed to have a deflection of 10 mils (254 microns), and was determined in accordance with ASTM D 648-95 using a Custom Scientific Instruments Model HDV3 DTUL/Vicat Softening Point Apparatus.

15 (j) Total Deflection at 130°C is the total deflection (in units of mils) of the test specimen that was observed at this temperature, and was determined in accordance with ASTM D 648-95 using a Custom Scientific Instruments Model HDV3 DTUL/Vicat Softening Point Apparatus.

20

WO 03/011925

PCT/US01/23396

- 33 -

(k) Refractive Index n_D^{20} was determined in accordance with ASTM D542-95, using a Bausch & Lomb Abbe-3L Refractometer.

(l) Abbe Number was determined using a Bausch & Lomb ABBE-3L Refractometer.

(m) Percent (%) Transmittance was determined in accordance with ASTM D 1003-95, using a HunterLab model ColorQuest II spectrophotometer.

(n) The impact strength test was performed by dropping a 16.3 gram, 15.9 mm diameter stainless steel ball from a height of 127 cm onto the center of a test sample supported on an O-ring having a diameter of 2.9 cm. For Examples 1 and 3, the test samples were 3.8 cm x 3.8 cm x 0.16 cm sheets. With Examples 2 and 4, the test samples were 6-base plano lenses having an average center thickness of 1.4 or 1.5 mm (the steel ball being dropped onto the convex side of the lenses). For each of Examples 1 and 3, 9 flat sheets were tested. For each of Examples 2 and 4, 4 6-base plano lenses were tested. The data shown is the percent of samples tested that failed at an impact strength of 0.20 Joules (0.15 foot-pounds). When the 16.3 gram steel ball was observed to have driven a hole through the test sample or caused the test sample to fall into pieces, that test sample was determined to have failed the impact test.

(o) The average center thickness of the plano lenses tested for impact resistance were determined using a micrometer.

The results summarized in Table 2 show that polymerizates prepared from the thermal polymerization of compositions according to the present invention, i.e., Example 3, have a combination of high refractive index and Abbe values, coupled with improved impact strength relative to comparative compositions, i.e., Example 1. The results summarized in

WO 03/011925

PCT/US01/23396

- 34 -

Table 2 also show that polymerizates prepared from the photo-polymerization of compositions according to the present invention, i.e., Example 4, have a combination of high refractive index and Abbe values, coupled with improved impact strength relative to comparative compositions, i.e., Example 2.

The present invention has been described with reference to specific details of particular embodiments thereof. It is not intended that such details be regarded as limitations upon the scope of the invention except insofar as and to the extent that they are included in the accompanying claims.

WO 03/011925

PCT/US01/23396

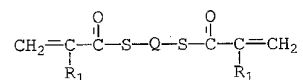
- 35 -

We claim:

1. A polymerizable composition comprising:

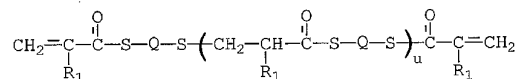
(a) a mixture of thio(meth)acrylate functional monomers comprising,

5 (i) a first thio(meth)acrylate functional monomer represented by the following general formula,



in which R₁ is hydrogen or methyl, and Q is a divalent linking group selected from linear or branched C₂-C₁₂ alkylene, C₄-C₁₂ cyclic alkylene, C₆-C₁₄ arylene and C₇-C₂₆ alkarylene, the carbon chains of Q may optionally contain at least one linkage selected from the group consisting of ether, thioether and combinations thereof; and

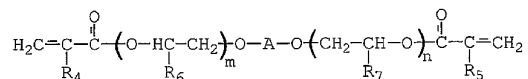
15 (ii) a second thio(meth)acrylate functional monomer represented by the following general formula,



in which R₁ and Q have the same meanings as described for monomer (a) (i), and u is an integer from 1 to 10; and

20 (b) a radically polymerizable comonomer having at least two (meth)acryloyl groups selected from the group consisting of:

(i) a monomer represented by the following general formula,



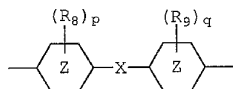
25 wherein m and n are each a positive number, the sum of m and n being from 0 to 70, R₄ and R₅ are each hydrogen or methyl, R₆ and R₇ are each hydrogen or C₁ to C₂ alkyl, and A is a divalent

WO 03/011925


PCT/US01/23396

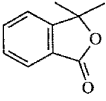


- 36 -


linking group selected from the group consisting of linear or branched C₃-C₈ alkylene, cyclic alkylene, phenylene, C₁-C₄ alkyl substituted phenylene, and a group represented by the following general formula,



5 wherein, R₈ and R₉ are each C₁-C₄ alkyl, chlorine or bromine,

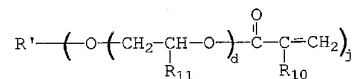
p and q are each an integer from 0 to 4,  represents a divalent benzene group or a divalent cyclohexane group and X is O, S, -S(O₂)-, -C(O)-, -CH₂-, -CH=CH-, -C(CH₃)₂-,

10  -C(CH₃)(C₆H₅)- or  when  is the divalent

benzene group, and X is O, S, -CH₂-, or -C(CH₃)₂- when  is the divalent cyclohexane group;

(ii) a bis[(meth)acryloyl-terminated]poly(ethylene glycol) monomer having a number average molecular weight from 15 200 to 2000 grams / mole;

(iii) a poly(meth)acryloyl terminated monomer represented by the following general formula,



20 wherein R' is a polyvalent radical of a polyol, R₁₀ is hydrogen or methyl, R₁₁ is hydrogen or C₁ to C₂ alkyl, d is a number from 0 to 20, and j is a whole number from 3 to 6; and

WO 03/011925

PCT/US01/23396

- 37 -

(iv) mixtures of polymerizable comonomers (i), (ii) and (iii), wherein the amount of each monomer and comonomer are selected such that a polymerizate of said polymerizable composition has a refractive index of at least 1.57 and an Abbe number of at least 33.

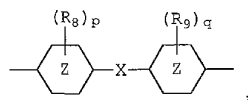
2. The polymerizable composition of claim 1 wherein Q is selected from linear or branched C₂-C₁₂ alkylene.

3. The polymerizable composition of claim 2 wherein Q is selected from 1,2-ethylene, 1,3-propylene and mixtures thereof, and R₁ is methyl.

4. The polymerizable composition of claim 1 wherein said mixture of thio(meth)acrylate functional monomers (a) comprises a major amount of said second thio(meth)acrylate monomer (a)(ii).

5. The polymerizable composition of claim 4 wherein said first thio(meth)acrylate functional monomer (a)(i) is present in an amount of from 5 percent by weight to 49 percent by weight, based on the total weight of said mixture of thio(meth)acrylate functional monomers, and said second thio(meth)acrylate functional monomer (a)(ii) is present in an amount of from 51 percent to 95 percent by weight, based on the total weight of said mixture of thio(meth)acrylate functional monomers.


6. The polymerizable composition of claim 1 wherein A is represented by the following general formula,



WO 03/011925

PCT/US01/23396

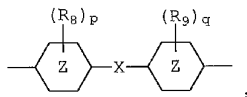
- 38 -


X is $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$;  represents a divalent benzene group; p and q are each 0; R₄, R₅ and R₁₀ are each methyl; R₆, R₇ and R₁₁ are each hydrogen; the sum of m and n is from 10 to 30; R' is a radical of trimethylolpropane; j is 3; and d is 0.

5

7. The polymerizable composition of claim 1 wherein comonomer (b) is selected from monomer (b)(i), monomer (b)(i) comprising a mixture of a first monomer (b)(i') and a second monomer (b)(i''), for each of monomers (b)(i') and (b)(i''): A

10 is represented by the following general formula,



X is $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$;  represents a divalent benzene group; p and q are each 0; R₄ and R₅ are each methyl; and R₆ and R₇ are each hydrogen; the sum of m and n of said first monomer

15 (b)(i') is from 2 to 6, and the sum of m and n of said second monomer (b)(i'') is from 10 to 30.

8. The polymerizable composition of claim 1 wherein said thio(meth)acrylate monomer mixture (a) is present in said

20 composition in an amount of from 40 percent by weight to 95 percent by weight, based on the total monomer weight of said composition; and comonomer (b) is present in said composition in an amount of from 5 percent by weight to 60 percent by weight, based on the total monomer weight of said composition.

25

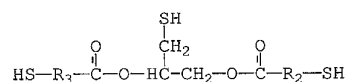
9. The polymerizable composition of claim 1 further comprising a polythiol monomer having at least two thiol groups.

WO 03/011925

PCT/US01/23396

- 39 -

10. The polymerizable composition of claim 9 wherein said polythiol monomer is selected from the group consisting of 2,2'-thiodiethanethiol, pentaerythritol tetrakis(3-mercaptoacetate), pentaerythritol tetrakis(2-mercaptoacetate), tetrakis(7-mercapto-2,5-dithiaheptyl)methane, trimethylolpropane tris(3-mercaptoacetate), trimethylolpropane tris(2-mercaptoacetate), 4-mercaptomethyl-3,6-dithia-1,8-octanedithiol, 4-tert-butyl-1,2-benzenedithiol, 4,4'-thiodibenzenethiol, benzenedithiol, ethylene glycol di(2-mercaptoacetate), ethylene glycol di(3-mercaptoacetate), poly(ethylene glycol) di(2-mercaptoacetate), poly(ethylene glycol) di(3-mercaptoacetate), a polythiol monomer represented by the following general formula,



wherein R₂ and R₃ are each selected from the group consisting of straight or branched chain alkylene, cyclic alkylene, phenylene and C₁ - C₉ alkyl substituted phenylene, and mixtures of such polythiol monomers.

11. The polymerizable composition of claim 1 further comprising an anhydride monomer having at least one ethylenically unsaturated group.

12. The polymerizable composition of claim 11 wherein said anhydride monomer is selected from the group consisting of methacrylic anhydride, acrylic anhydride, maleic anhydride, 1-cyclopentene-1,2-dicarboxylic anhydride, itaconic anhydride and mixtures thereof.

WO 03/011925

PCT/US01/23396

- 40 -

13. The polymerizable composition of claim 1 further comprising a monomer having a single ethylenically unsaturated radically polymerizable group.

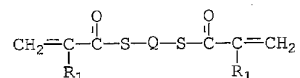
5 14. The polymerizable composition of claim 13 wherein said monomer having a single ethylenically unsaturated radically polymerizable group is selected from the group consisting of methyl methacrylate, isobornyl methacrylate, phenoxyethyl methacrylate, cyclohexyl methacrylate, styrene
10 and mixtures thereof.

15 15. The polymerizable composition of claim 1 further comprising a polyurethane monomer having at least two ethylenically unsaturated radically polymerizable groups.

16. The polymerizable composition of claim 15 wherein said polyurethane monomer is an aliphatic polyurethane monomer having at least two ethylenically unsaturated radically polymerizable groups selected from allyl, substituted allyl
20 and combinations thereof.

17. A polymerizable composition comprising
(a) a mixture of thio(meth)acrylate functional monomers comprising,

25 (i) a first thio(meth)acrylate functional monomer represented by the following general formula,



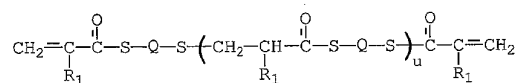
in which R₁ is hydrogen or methyl, and Q is a divalent linking group selected from linear or branched C₂-C₁₂ alkylene, C₄-C₁₂
30 cyclic alkylene, C₆-C₁₄ arylene and C₇-C₂₆ alkarylene, the carbon chains of Q may optionally contain at least one linkage selected from the group consisting of ether, thioether and combinations thereof; and

WO 03/011925

PCT/US01/23396

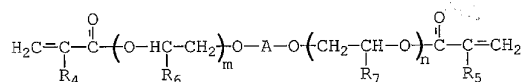
- 41 -

(ii) a second thio(meth)acrylate functional monomer represented by the following general formula,

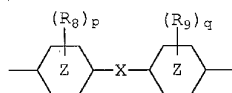


in which R₁ and Q have the same meanings as described for monomer (a) (i), and u is an integer from 1 to 10;
(b) a radically polymerizable comonomer having at least two (meth)acryloyl groups selected from the group consisting of:

(i) a monomer represented by the following general formula,



wherein m and n are each a positive number, the sum of m and n being from 0 to 70, R₄ and R₅ are each hydrogen or methyl, R₆ and R₇ are each hydrogen or C₁ to C₂ alkyl, and A is a divalent linking group selected from the group consisting of linear or branched C₃-C₉ alkylene, cyclic alkylene, phenylene, C₁-C₂ alkyl substituted phenylene, and a group represented by the following general formula,



wherein, R₈ and R₉ are each C₁-C₄ alkyl, chlorine or bromine,

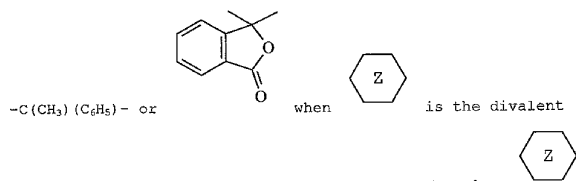


p and q are each an integer from 0 to 4, represents a divalent benzene group or a divalent cyclohexane group and X is O, S, -S(O₂)-, -C(O)-, -CH₂-, -CH=CH-, -C(CH₃)₂-,

WO 03/011925

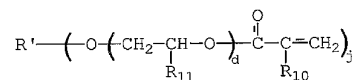
PCT/US01/23396

- 42 -



benzene group, and X is O, S, -CH₂-, or -C(CH₃)₂- when is the divalent cyclohexane group:

- (ii) a bis[(meth)acryloyl-terminated]poly(ethylene glycol) monomer having a number average molecular weight from 200 to 2000 grams / mole;
- (iii) a poly(meth)acryloyl terminated monomer represented by the following general formula,



- 10 wherein R' is a polyvalent radical of a polyol, R₁₀ is hydrogen or methyl, R₁₁ is hydrogen or C₁ to C₂ alkyl, d is a number from 0 to 20, and j is a whole number from 3 to 6; and

- (iv) mixtures of polymerizable comonomers (i), (ii) and (iii);
- 15 (c) a polythiol monomer having at least two thiol groups; and
- (d) an anhydride monomer having at least one ethylenically unsaturated group,
- 20 wherein the amount of each monomer and comonomer are selected such that a polymerizate of said polymerizable composition has a refractive index of at least 1.57 and an Abbe number of at least 33.

18. The polymerizable composition of claim 17 wherein
- 25 said first thio(meth)acrylate functional monomer (a)(i) is present in an amount of from 5 percent by weight to 49 percent by weight, based on the total weight of said mixture of

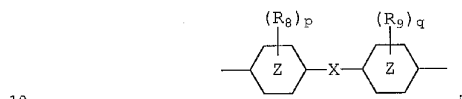
WO 03/011925


PCT/US01/23396

- 43 -

thio(meth)acrylate functional monomers, and said second thio(meth)acrylate functional monomer (a) (ii) is present in an amount of from 51 percent to 95 percent by weight, based on the total weight of said mixture of thio(meth)acrylate functional monomers.

19. The polymerizable composition of claim 17 wherein Q is selected from linear or branched C₂-C₁₂ alkylene, R₁ is methyl, A is represented by the following general formula,



X is $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$;  represents a divalent benzene group; p and q are each 0; R₁, R₃ and R₁₀ are each methyl; R₆, R₇ and R₁₁ are each hydrogen; the sum of m and n is from 10 to 30; R' is a radical of trimethylolpropane; j is 3; and d is 0.

15

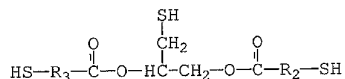
20. The polymerizable composition of claim 19 wherein said polythiol monomer is selected from the group consisting of 2,2'-thiodiethanethiol, pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionate), pentaerythritol tetrakis(2-mercaptoacetate), tetrakis(7-mercapto-2,5-dithiaheptyl)methane, trimethylolpropane tris(3-mercaptopropionate), trimethylolpropane tris(2-mercaptoacetate), 4-mercaptomethyl-3,6-dithia-1,8-octanedithiol, 4-tert-butyl-1,2-benzenedithiol, 4,4'-thiodibenzeneethiol, benzenedithiol, ethylene glycol di(2-mercaptoacetate), ethylene glycol di(3-mercaptopropionate), poly(ethylene glycol) di(2-mercaptoacetate), poly(ethylene glycol) di(3-mercaptopropionate), a polythiol monomer represented by the following general formula,

25

WO 03/011925

PCT/US01/23396

- 44 -



wherein R₂ and R₃ are each selected from the group consisting of straight or branched chain alkylene, cyclic alkylene, phenylene and C₁ - C₉ alkyl substituted phenylene, and mixtures of such polythiol monomers.

21. The polymerizable composition of claim 20 wherein said anhydride monomer is selected from the group consisting of methacrylic anhydride, acrylic anhydride, maleic anhydride, 1-cyclopentene-1,2-dicarboxylic anhydride, itaconic anhydride and mixtures thereof.

22. The polymerizable composition of claim 17 further comprising a monomer having a single ethylenically unsaturated radically polymerizable group selected from the group consisting of methyl methacrylate, isobornyl methacrylate, phenoxyethyl methacrylate, cyclohexyl methacrylate, styrene and mixtures thereof.

23. The polymerizable composition of claim 17 further comprising an aliphatic polyurethane monomer having at least two ethylenically unsaturated radically polymerizable groups selected from allyl, substituted allyl and combinations thereof.

24. The polymerizate of claim 1.

25. The polymerizate of claim 17.

26. A photochromic article comprising:
 (a) the polymerizate of claim 1; and
 (b) a photochromic amount of organic photochromic substance.

WO 03/011925

PCT/US01/23396

- 45 -

27. A photochromic article comprising:
(a) the polymerizate of claim 17; and
(b) a photochromic amount of organic photochromic
5 substance.

28. The photochromic article of claim 27 wherein the
organic photochromic substance is selected from the group
consisting of spiro(indoline)naphthoxazines,
10 spiro(indoline)benzoxazines, benzopyrans, naphthopyrans,
chromenes, organo-metal dithizonates, fulgides and fulgimides
and mixtures of such organic photochromic substances.

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Intern Application No PCT/US 01/23396
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08F220/38 C08L33/14 G02B1/04		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08F C08L G02B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5 384 379 A (BADER MARTINA ET AL) 24 January 1995 (1995-01-24) cited in the application claim 1 ---	1-28
Y	FR 2 765 583 A (ESSILOR INT) 8 January 1999 (1999-01-08) page 1 -page 3; claim 1 ---	1-28
A	FR 2 777 008 A (ESSILOR INT) 8 October 1999 (1999-10-08) page 1 -page 2; claim 1 ---	1-28
A	WO 01 09206 A (ESSILOR INT ;PRIMEL ODILE (FR); RICHARD GILLES (FR); YEAN LEANIRIT) 8 February 2001 (2001-02-08) page 1 -page 2; claim 1 ---	1-28
	-/-	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claims or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
19 March 2002	27/03/2002	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Krahl, G	

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1999)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Interns Application No PCT/US 01/23396
C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5 422 422 A (BADER MARTINA ET AL) 6 June 1995 (1995-06-06) cited in the application column 1 -column 2 -----	1-28

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
 Information on patent family members

Intern: Application No
 PCT/US 01/23396

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5384379	A	24-01-1995	DE 4234251 A1 14-04-1994
			EP 0592935 A2 20-04-1994
			JP 6199963 A 19-07-1994
FR 2765583	A	08-01-1999	FR 2765583 A1 08-01-1999
			AU 731071 B2 22-03-2001
			AU 8446098 A 08-02-1999
			EP 0925315 A1 30-06-1999
			FR 2765584 A1 08-01-1999
			WO 9902574 A1 21-01-1999
			JP 2001500566 T 16-01-2001
FR 2777008	A	08-10-1999	FR 2777008 A1 08-10-1999
			AU 2940199 A 25-10-1999
			EP 0986590 A1 22-03-2000
			WO 9951652 A1 14-10-1999
			JP 2002500700 T 08-01-2002
WO 0109206	A	08-02-2001	FR 2797265 A1 09-02-2001
			WO 0109206 A1 08-02-2001
US 5422422	A	06-06-1995	DE 4234256 A1 14-04-1994
			EP 0592934 A2 20-04-1994
			JP 6199964 A 19-07-1994

フロントページの続き

- (72)発明者 ヘロルド, ロバート ディー.
アメリカ合衆国 ペンシルバニア 15146, モンローヴィル, リーサイド ドライブ 2
18
- (72)発明者 オコロアフォー, マイケル オー.
アメリカ合衆国 ペンシルバニア 15632, エクスポート, ジェファーソン ストリート
274
- (72)発明者 スミス, ロバート エー.
アメリカ合衆国 ペンシルバニア 15668, マリースヴィル, マクエルロイ ドライブ
3517
- (72)発明者 グラハム, マーヴィン ジェイ.
アメリカ合衆国 ペンシルバニア 15146, モンローヴィル, ベルモント ブールヴァー
ド 1400, アpartment 204
- Fターム(参考) 4J002 BG071 EL086 EU236 GP01
4J100 AB02R AL03R AL08R AL63R AL66P AL66Q BA08Q BA53P BC04R BC08R
BC43R CA01 CA03 CA04 DA22 DA52 DA63 JA32 JA33