(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년09월19일
(11) 등록번호 10-1657380
(24) 등록일자 2016년09월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 220/38 (2006.01) *C08F 222/10* (2006.01)
C08G 75/00 (2006.01) *C08L 33/04* (2006.01)
G02B 1/10 (2015.01)
(21) 출원번호 10-2014-7009149
(22) 출원일자(국제) 2012년09월07일
심사청구일자 2014년04월07일
(85) 번역문제출일자 2014년04월07일
(65) 공개번호 10-2014-0058687
(43) 공개일자 2014년05월14일
(86) 국제출원번호 PCT/US2012/054175
(87) 국제공개번호 WO 2013/036774
국제공개일자 2013년03월14일
(30) 우선권주장
13/605,100 2012년09월06일 미국(US)
61/532,275 2011년09월08일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP11246626 A*
JP2000186120 A*
JP2007211021 A*
WO2004009659 A1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

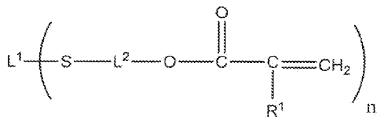
(73) 특허권자
피피지 인더스트리즈 오하이오 인코포레이티드
미국 오하이오주 44111클레블랜드 3800 웨스트 143 스트리이트
(72) 발명자
헤롤드 로버트 디
미국 펜실베니아주 15146 몬로빌 리사이드 드라이브 218
보즈코바 니나
미국 펜실베니아주 15146 몬로빌 옥스포드 드라이브 100 #805
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
제일특허법인

전체 청구항 수 : 총 36 항 심사관 : 박범용

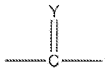
(54) 발명의 명칭 **설파이드 결합을 가진 (메트)아크릴레이트 단량체를 함유하는 중합가능한 조성물**

(57) 요 약

2개 이상의 설파이드(-S-) 결합을 가진 (메트)아크릴레이트 작용성 단량체를 포함하는 중합가능한 조성물이 제공된다. 상기 중합가능한 조성물은 하기 화학식 (I)로 표시되는 하나 이상의 제1 (메트)아크릴레이트 작용성 단량체를 포함한다:



(I)

상기 식에서, L^1은, 임의적으로 -C(O)-, -S-, -O- 및 이들의 조합 중 하나 이상이 개재된 다가의 임의적으로 치환된 하이드로카빌 기 및 하기 화학식 (A)로 표시되는 2가의 연결기  (A) (이때, Y는 O 또는 S이다)부터 선택되고, L^2는 각각의 n에 대해 독립적으로, -O- 및 -S- 중 하나 이상이 임의적으로 개재되는 2가의 임의적으로 치환된 하이드로카빌 기이고, R^1은 각각의 n에 대해 독립적으로, 수소 및 메틸 중에서 선택되고, n은 2 내지 6이다.

상기 중합가능한 조성물은 또한 중합 조절제를 포함할 수 있다. 또한, 상기 중합가능한 조성물로부터 제조된 중합물, 예를 들면 광변색성 제품 및 광학 요소가 제공된다.

(72) 발명자

그레이엄 마빈 제이

미국 펜실베니아주 15146 몬로빌 새디 릿지 드라이브 234

힉켄보쓰 챨스 알

미국 펜실베니아주 16066 크랜베리 타운쉽 루크 코트 512

맥콜럼 그레고리 제이

미국 펜실베니아주 15044 깁소니아 브론윈 코트 5130

레트쉬 윌리암 에이치

미국 펜실베니아주 15101 앨리슨 파크 윈체스터 드라이브 4369

홍잉 조우

미국 펜실베니아주 15101 앨리슨 파크 노쓰 모넷 코트 3953

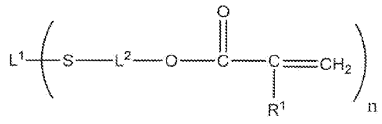
명 세 서

청구범위

청구항 1

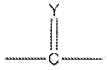
(a) 하기 화학식 (I)로 표시되는 하나 이상의 제1 (메트)아크릴레이트 작용성 단량체, 및

(b) 하기 화학식 (III)으로 표시되는 하나 이상의 제2 (메트)아크릴레이트 작용성 단량체를 포함하는 중합가능한 조성물:



(I)

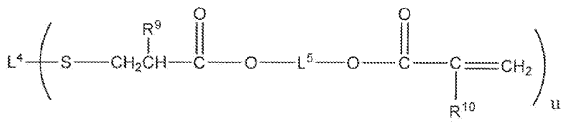
(상기 식에서,

L^1은 -C(O)-, -S-, -O- 및 이들의 조합 중 하나 이상이 개재되거나 개재되지 않은, 다가의 치환되거나 치환되지 않은 하이드로카빌 기, 및 하기 화학식 (A)로 표시되는 2가의 연결기  (A) (이때, Y는 O 또는 S이다)로부터 선택되고,

L^2는 각각의 n에 대해 독립적으로, -O- 및 -S- 중 하나 이상이 개재되거나 개재되지 않은, 2가의 치환되거나 치환되지 않은 하이드로카빌 기이고,

R^1은 각각의 n에 대해 독립적으로, 수소 및 메틸 중에서 선택되고,

n은 2 내지 6이다.)



(III)

(상기 식에서,

L^4는 -C(O)-, -S-, -O- 및 이들의 조합 중 하나 이상이 개재되거나 개재되지 않은, 다가의 치환되거나 치환되지 않은 하이드로카빌 기이고,

L^5는 각각의 u에 대해 독립적으로, 2가의 치환되거나 치환되지 않은 하이드로카빌 기이고,

R^9 및 R^{10}은 각각, 각각의 u에 대해 독립적으로, 수소 및 메틸 중에서 선택되고,

u는 2 내지 6이다.)

청구항 2

제 1 항에 있어서,

L^1은 -C(O)-, -S-, -O- 및 이들의 조합 중 하나 이상이 개재되거나 개재되지않은, 다가의 선형 또는 분지형의 치환되거나 치환되지 않은 C_1-C_{25} 알킬 기, 다가의 치환되거나 치환되지 않은 C_3-C_{12} 사이클로알킬 기, 다가의 치환되거나 치환되지 않은 아릴기, 및 이들의 조합 중에서 선택되고,

L^2는 각각의 n에 대해 독립적으로, -O- 및 -S- 중 하나 이상이 개재되거나 개재되지 않은, 2가의 선형 또는 분지형의 치환되거나 치환되지 않은 C_1-C_{25} 알킬 기, 2가의 치환되거나 치환되지 않은 C_3-C_{12} 사이클로알킬 기, 2가의 치환되거나 치환되지 않은 아릴기, 및 이들의 조합 중에서 선택되는, 중합가능한 조성물.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

L^1은, -C(O)-, -S-, -O- 및 이들의 조합 중 하나 이상이 개재되거나 개재되지 않은, 다가의 선형 또는 분지형의 C_1-C_{10} 알킬 기 중에서 선택되고,

L^2는 각각의 n에 대해 독립적으로, 하나 이상의 -O-가 개재되거나 개재되지 않은, 2가의 선형 또는 분지형의 C_1-C_{10} 알킬 기인, 중합가능한 조성물.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

L^1은, 하나 이상의 -S- 기가 개재된 다가의 선형 또는 분지형의 C_1-C_{10} 알킬 기 중에서 선택되고,

n은 2 또는 3인, 중합가능한 조성물.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

n은 2이고, L^1 은 하기 화학식 (B)로 표시되는, 중합가능한 조성물:

$$-(R^2-S)_p-R^3- \quad (B)$$

상기 식에서,

R^2는 각 p에 대해 독립적으로, 선형 또는 분지형의 치환되거나 치환되지 않은 C_1-C_{10} 알킬, 및 치환되거나 치환되지 않은 C_3-C_{12} 사이클로알킬 중에서 선택되고,

R^3는 선형 또는 분지형의 치환되거나 치환되지 않은 C_1-C_{10} 알킬, 및 치환되거나 치환되지 않은 C_3-C_{12} 사이클로알킬 중에서 선택되고,

p는 0 내지 10이다.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

L^2는 하기 화학식 (C)로 표시되는, 중합가능한 조성물:

$$-(R^4-O)_q-R^5- \quad (C)$$

상기 식에서,

R^4는 각 q에 대해 독립적으로, 선형 또는 분지형의 치환되거나 치환되지 않은 C_1-C_{10} 알킬, 및 치환되거나 치환되지 않은 C_3-C_{12} 사이클로알킬 중에서 선택되고,

R^5는 선형 또는 분지형의 치환되거나 치환되지 않은 C_1-C_{10} 알킬, 및 치환되거나 치환되지 않은 C_3-C_{12} 사이클로알킬 중에서 선택되고,

q는 0 내지 10이다.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

n은 2이고,

L^1은 (i) 하기 화학식 (D)로 표시되는 2가의 연결기, 및 (ii) 화학식 (A)로 표시되는 2가의 연결기 중에서 선택되고,

L^2 는 하기 화학식 (B)로 표시되는, 중합가능한 조성물:

$-C(R^6)(R^7)-$ (D)

[상기 식에서, R^6 및 R^7은 각각 독립적으로, 수소, 선형 또는 분지형의 치환되거나 치환되지 않은 C_1-C_{10} 알킬, 치환되거나 치환되지 않은 C_3-C_{12} 사이클로알킬, 및 치환되거나 치환되지 않은 아릴 중에서 선택되거나, 또는 R^6 및 R^7은 함께 C_4-C_{12}의 치환되거나 치환되지 않은 사이클로알킬을 형성한다];

$-(R^2-S)_p-R^3-$ (B)

[상기 식에서,

R^2는 각 p에 대해 독립적으로, 선형 또는 분지형의 치환되거나 치환되지 않은 C_1-C_{10} 알킬 및 치환되거나 치환되지 않은 C_3-C_{12} 사이클로알킬 중에서 선택되고,

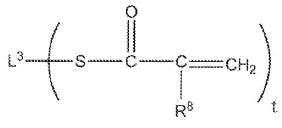
R^3는 선형 또는 분지형의 치환되거나 치환되지 않은 C_1-C_{10} 알킬 및 치환되거나 치환되지 않은 C_3-C_{12} 사이클로알킬 중에서 선택되고,

p는 0 내지 10이다].

청구항 8

제 1 항에 있어서,

하기 화학식 (II)로 표시되는 하나 이상의 티오(메트)아크릴레이트 작용성 단량체를 추가로 포함하는 중합가능한 조성물:



(II)

상기 식에서,

L^3은, -C(O)-, -S-, -O- 및 이들의 조합 중 하나 이상이 개재되거나 개재되지 않은 다가의 치환되거나 치환되지 않은 하이드로카빌 기이고,

R^8은 각각의 t에 대해 독립적으로, 수소 및 메틸 중에서 선택되고,

t는 2 내지 6이다.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

L^3은, -C(O)-, -S-, -O- 및 이들의 조합 중 하나 이상이 개재되거나 개재되지 않은, 다가의 선형 또는 분지형의 치환되거나 치환되지 않은 C_1-C_{25} 알킬 기, 다가의 치환되거나 치환되지 않은 C_3-C_{12} 사이클로알킬 기, 다가의 치환되거나 치환되지 않은 아릴기, 및 이들의 조합 중에서 선택되는, 중합가능한 조성물.

청구항 10

삭제

청구항 11

제 1 항에 있어서,

L^4는, -C(O)-, -S-, -O- 및 이들의 조합 중 하나 이상이 개재되거나 개재되지 않은, 다가의 선형 또는 분지형의 치환되거나 치환되지 않은 C_1-C_{25} 알킬 기, 다가의 치환되거나 치환되지 않은 C_3-C_{12} 사이클로알킬 기, 다가의 치환되거나 치환되지 않은 아릴기, 및 이들의 조합 중에서 선택되고,

L^5는 각각의 u에 대해 독립적으로, 2가의 선형 또는 분지형의 치환되거나 치환되지 않은 C_1-C_{25} 알킬 기, 2가의 치환되거나 치환되지 않은 C_3-C_{12} 사이클로알킬 기, 2가의 치환되거나 치환되지 않은 아릴기, 및 이들의 조합인, 중합가능한 조성물.

청구항 12

삭제

청구항 13

제 1 항에 있어서,

열 활성화되는 자유 라디칼 개시제를 추가로 포함하는 중합가능한 조성물.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 자유 라디칼 개시제가 유기 퍼옥시 화합물, 아조비스(오가노나이트릴) 화합물, N-아실옥시아민 화합물, O-이미노-이소우레아 화합물, 및 이들의 조합 중에서 선택되는, 중합가능한 조성물.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

상기 자유 라디칼 개시제가 하나 이상의 유기 퍼옥시 화합물 중에서 선택되는, 중합가능한 조성물.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

상기 자유 라디칼 개시제가 2,5-다이메틸-2,5-다이(2-에틸헥사노일퍼옥시)헥산 및 1,1-비스(3급-부틸퍼옥시)-3,3,5-트라이메틸사이클로헥산 중 하나 이상을 포함하는, 중합가능한 조성물.

청구항 17

제 14 항에 있어서,

상기 자유 라디칼 개시제가 1-아세톡시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 및 1,3-다이사이클로헥실-O-(N-사이클로헥실리덴아미노)-이소우레아 중 하나 이상 중에서 선택되는, 중합가능한 조성물.

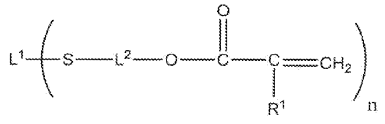
청구항 18

(a) 하기 화학식 (I)로 표시되는 하나 이상의 제1 (메트)아크릴레이트 작용성 단량체,

(b) 1-이소프로필-4-메틸-1,4-사이클로헥사다이엔, 1-이소프로필-4-메틸-1,3-사이클로헥사다이엔, 1-메틸-4-(프로판-2-일리덴)사이클로헥스-1-엔, 2,6-다이메틸-2,4,6-옥타트라이엔, 및 알파-메틸 스타이렌 이량체 중 하나 이상을 포함하는 중합 조절제, 및

(c) 하기 화학식 (III)으로 표시되는 하나 이상의 제2 (메트)아크릴레이트 작용성 단량체를 포함하는 중합가능

한 조성물:



(I)

(상기 식에서,

n은 2이고,

L^1은, 하기 화학식 (B)로 표시되고:

$-(R^2-S)_p-R^3-$ (B)

[상기 식에서,

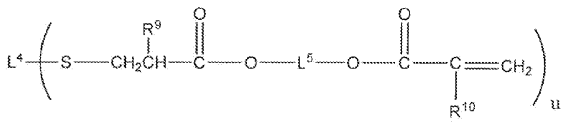
R^2는 각 p에 대해 독립적으로, 선형 또는 분지형의 치환되거나 치환되지 않은 C_1-C_{10} 알킬 및 치환되거나 치환되지 않은 C_3-C_{12} 사이클로알킬 중에서 선택되고,

R^3는 선형 또는 분지형의 치환되거나 치환되지 않은 C_1-C_{10} 알킬 및 치환되거나 치환되지 않은 C_3-C_{12} 사이클로알킬 중에서 선택되고,

p는 0 내지 10이다.]

L^2는 각각의 n에 대해 독립적으로, -O- 및 -S- 중 하나 이상이 개재되거나 개재되지 않은, 2가의 치환되거나 치환되지 않은 하이드로카빌 기이고,

R^1은 각각의 n에 대해 독립적으로, 수소 및 메틸 중에서 선택된다.)



(III)

(상기 식에서,

L^4는 -C(O)-, -S-, -O- 및 이들의 조합 중 하나 이상이 개재되거나 개재되지 않은, 다가의 치환되거나 치환되지 않은 하이드로카빌 기이고,

L^5는 각각의 u에 대해 독립적으로, 2가의 치환되거나 치환되지 않은 하이드로카빌 기이고,

R^9 및 R^{10}은 각각, 각각의 u에 대해 독립적으로, 수소 및 메틸 중에서 선택되고,

u는 2 내지 6이다.)

청구항 19

제 18 항에 있어서,

L^2는 하기 화학식 (C)로 표시되는, 중합가능한 조성물:

$-(R^4-O)_q-R^5-$ (C)

상기 식에서,

R^4는 각 q에 대해 독립적으로, 선형 또는 분지형의 치환되거나 치환되지 않은 C_1-C_{10} 알킬, 및 치환되거나 치환되지 않은 C_3-C_{12} 사이클로알킬 중에서 선택되고,

R^5는 선형 또는 분지형의 치환되거나 치환되지 않은 C_1-C_{10} 알킬, 및 치환되거나 치환되지 않은 C_3-C_{12} 사이클로알킬 중에서 선택되고,

q는 0 내지 10이다.

청구항 20

제 19 항에 있어서,

열 활성화되는 자유 라디칼 개시제를 추가로 포함하는 중합가능한 조성물.

청구항 21

제 20 항에 있어서,

상기 자유 라디칼 개시제가 2,5-다이메틸-2,5-다이(2-에틸헥사노일퍼옥시)헥산 및 1,1-비스(3급-부틸퍼옥시)-3,3,5-트라이메틸사이클로헥산 중 하나 이상을 포함하는, 중합가능한 조성물.

청구항 22

제 20 항에 있어서,

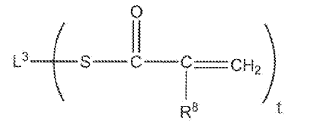
상기 자유 라디칼 개시제가 1-아세톡시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 및 1,3-다이사이클로헥실-O-(N-사이클로헥실리덴아미노)-이소우레아 중 하나 이상으로부터 선택되는, 중합가능한 조성물.

청구항 23

(a) 하기 화학식 (II)로 표시되는 하나 이상의 티오(메트)아크릴레이트 작용성 단량체, 및

(b) 하기 화학식 (III)으로 표시되는 하나 이상의 (메트)아크릴레이트 작용성 단량체

를 포함하는 중합가능한 조성물:



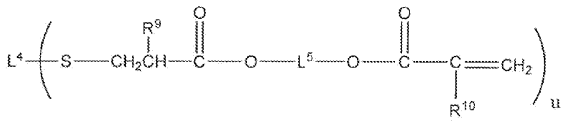
(II)

(상기 식에서,

L^3은 -C(O)-, -S-, -O- 및 이들의 조합 중 하나 이상이 개재되거나 개재되지 않은, 다가의 치환되거나 치환되지 않은 하이드로카빌 기이고,

R^8은 각각의 t에 대해 독립적으로, 수소 및 메틸 중에서 선택되고,

t는 2 내지 6이다)



(III)

(상기 식에서,

L^4는 -C(O)-, -S-, -O- 및 이들의 조합 중 하나 이상이 개재되거나 개재되지 않은, 다가의 치환되거나 치환되지 않은 하이드로카빌 기이고,

L^5는 각각의 u에 대해 독립적으로, 2가의 치환되거나 치환되지 않은 하이드로카빌 기이고,

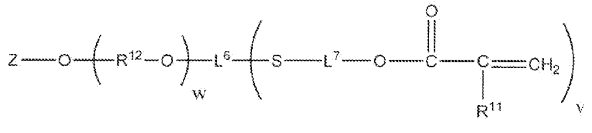
R^9 및 R^{10}은 각각, 각각의 u에 대해 독립적으로, 수소 및 메틸 중에서 선택되고,

u는 2 내지 6이다.)

청구항 24

(a) 하기 화학식 (IV)로 표시되는 하나 이상의 (메트)아크릴레이트 작용성 단량체

를 포함하는 중합가능한 조성물:



(IV)

상기 식에서,

L^6은, 다가의 치환되거나 치환되지 않은 하이드로카빌 기 중에서 선택되고,

L^7은 각각의 v에 대해 독립적으로, -O- 및-S- 중 하나 이상이 개재되거나 개재되지 않은, 2가의 치환되거나 치환되지 않은 하이드로카빌 기이고,

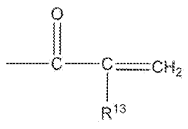
R^{11}은 각각의 v에 대해 독립적으로, 수소 및 메틸 중에서 선택되고,

v는 2 내지 6이고,

R^{12}는 각각의 w에 대해 독립적으로, 2가의 치환되거나 치환되지 않은 하이드로카빌 기이고,

w는 0 내지 10이고,

Z는 수소 또는 하기 화학식 (V)로 표시되는 기 중에서 선택된다.



(V)

(상기 식에서, R^{13}은 수소 또는 메틸이다.)

청구항 25

제 24 항에 있어서,

L^6은, 다가의 선형 또는 분지형의 치환되거나 치환되지 않은 C_1-C_{25} 알킬 기, 다가의 치환되거나 치환되지 않은 C_3-C_{12} 사이클로알킬 기, 다가의 치환되거나 치환되지 않은 아릴기, 및 이들의 조합 중에서 선택되고,

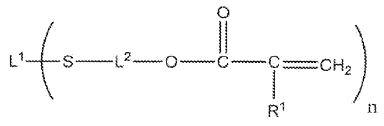
L^7은 각각의 n에 대해 독립적으로, -O- 및 -S-가 개재되거나 개재되지 않은, 2가의 선형 또는 분지형의 치환되거나 치환되지 않은 C_1-C_{25} 알킬 기, 2가의 치환되거나 치환되지 않은 C_3-C_{12} 사이클로알킬 기, 2가의 치환되거나 치환되지 않은 아릴기, 및 이들의 조합 중에서 선택되고,

R^{12}는 각각의 w에 대해 독립적으로, 선형 또는 분지형의 치환되거나 치환되지 않은 C_1-C_{10} 알킬 기, 및 치환되거나 치환되지 않은 C_3-C_{12} 사이클로알킬 기 중에서 선택되는, 중합가능한 조성물.

청구항 26

제 24 항에 있어서,

하기 화학식 (I)로 표시되는 하나 이상의 추가의 (메트)아크릴레이트 작용성 단량체를 추가로 포함하는 중합가능한 조성물:



(I)

상기 식에서,

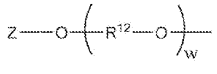
L^1은 -C(O)-, -S-, -O- 및 이들의 조합 중 하나 이상이 개재되거나 개재되지 않은, 다가의 치환되거나 치환되지 않은 하이드로카빌 기이고,

L^2는 각각의 n에 대해 독립적으로, -O- 및 -S- 중 하나 이상이 개재되거나 개재되지 않은, 2가의 치환되거나 치환되지 않은 하이드로카빌 기이고,

R^1은 각각의 n에 대해 독립적으로, 수소 및 메틸 중에서 선택되고,

n은 2 내지 6이며, 단

L^1은 하기 화학식 (M)으로 표시되는 기로의 치환이 없다:



(M)

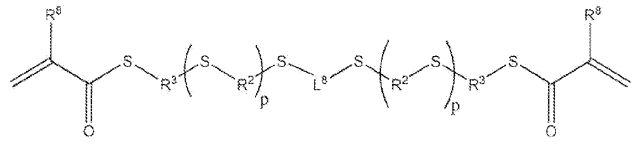
상기 식에서, R^{12}, w 및 Z는 제 24 항에서 정의된 바와 같다.

청구항 27

(a) 하기 화학식 (IIg)로 표시되는 하나 이상의 티오(메트)아크릴레이트 작용성 단량체, 및

(b) 하기 화학식 (III)으로 표시되는 하나 이상의 제2 (메트)아크릴레이트 작용성 단량체

를 포함하는 중합가능한 조성물:



(IIg)

(상기 식에서,

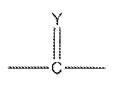
L^8은

(i) 하기 화학식 (D)로 표시되는 2가 연결 기:

$-C(R^6)(R^7)-$ (D)

[상기 식에서, R^6 및 R^7은 각각 독립적으로, 수소, 선형 또는 분지형의 치환되거나 치환되지 않은 C_1-C_{10} 알킬, 치환되거나 치환되지 않은 C_3-C_{12} 사이클로알킬, 및 치환되거나 치환되지 않은 아릴 중에서 선택되거나, 달리 R^6 및 R^7은 함께 C_4-C_{12}의 치환되거나 치환되지 않은 사이클로알킬을 형성한다], 및

(ii) 하기 화학식 (A)로 표시되는 2가 연결 기:



(A)

[Y는 O 또는 S이다]

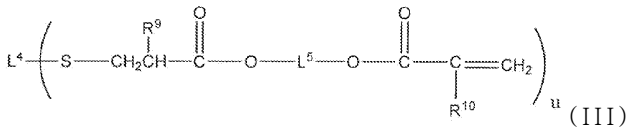
중에서 선택된 2가의 연결기이고,

R^2는, 각각의 p에 대해 독립적으로, 2가의 선형 또는 분지형의 치환되거나 치환되지 않은 C_1-C_{10} 알킬 기, 및 2가의 치환되거나 치환되지 않은 C_3-C_{12} 사이클로알킬 기 중에서 선택되고,

각각의 R^3는 독립적으로, 2가의 선형 또는 분지형의 치환되거나 치환되지 않은 C_1-C_{10} 알킬 기, 및 2가의 치환되거나 치환되지 않은 C_3-C_{12} 사이클로알킬 기 중에서 선택되고,

각각의 p는 0 내지 10이고,

각각의 R^8은 독립적으로 수소 및 메틸 중에서 선택된다.)



(III)

(상기 식에서,

L^4는 -C(O)-, -S-, -O- 및 이들의 조합 중 하나 이상이 개재되거나 개재되지 않은, 다가의 치환되거나 치환되지 않은 하이드로카빌 기이고,

L^5는 각각의 u에 대해 독립적으로, 2가의 치환되거나 치환되지 않은 하이드로카빌 기이고,

R^9 및 R^{10}은 각각, 각각의 u에 대해 독립적으로, 수소 및 메틸 중에서 선택되고,

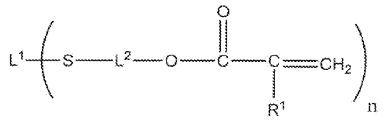
u는 2 내지 6이다.)

청구항 28

(a) 하기 화학식 (I)로 표시되는 하나 이상의 (메트)아크릴레이트 작용성 단량체, 및

(b) 하기 화학식 (III)으로 표시되는 하나 이상의 제2 (메트)아크릴레이트 작용성 단량체

를 포함하는 중합가능한 조성물:



(I)

(상기 식에서,

n은 2이고,

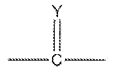
R^1은 각각의 n에 대해 독립적으로, 수소 및 메틸 중에서 선택되고,

L^1은 (i) 하기 화학식 (D)로 표시되는 2가의 연결기, 및 (ii) 화학식 (A)로 표시되는 2가의 연결기 중에서 선택되고,

L^2 는 하기 화학식 (B)로 표시된다:

$-C(R^6)(R^7)-$ (D)

[상기 식에서, R^6 및 R^7은 각각 독립적으로, 수소, 선형 또는 분지형의 치환되거나 치환되지 않은 C_1-C_{10} 알킬, 치환되거나 치환되지 않은 C_3-C_{12} 사이클로알킬, 및 치환되거나 치환되지 않은 아릴 중에서 선택되거나, 또는 R^6 및 R^7은 함께 C_4-C_{12}의 치환되거나 치환되지 않은 사이클로알킬을 형성한다.]



(A)

[상기 식에서, Y는 O 또는 S이다]

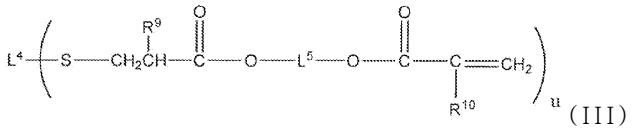
$-(R^2-S)_p-R^3-$ (B)

[상기 식에서,

R^2는 각 p에 대해 독립적으로, 선형 또는 분지형의 치환되거나 치환되지 않은 C_1-C_{10} 알킬 및 치환되거나 치환되지 않은 C_3-C_{12} 사이클로알킬 중에서 선택되고,

R^3는 선형 또는 분지형의 치환되거나 치환되지 않은 C_1-C_{10} 알킬 및 치환되거나 치환되지 않은 C_3-C_{12} 사이클로알킬 중에서 선택되고,

p는 0 내지 10이다].



(III)

(상기 식에서,

L^4는 -C(O)-, -S-, -O- 및 이들의 조합 중 하나 이상이 개재되거나 개재되지 않은, 다가의 치환되거나 치환되지 않은 하이드로카빌 기이고,

L^5는 각각의 u에 대해 독립적으로, 2가의 치환되거나 치환되지 않은 하이드로카빌 기이고,

R^9 및 R^{10}은 각각, 각각의 u에 대해 독립적으로, 수소 및 메틸 중에서 선택되고,

u는 2 내지 6이다.)

청구항 29

제 1 항의 중합가능한 조성물의 중합물(polymerizate).

청구항 30

제 4 항의 중합가능한 조성물의 중합물로서,

1.57 이상의 굴절 지수, 30 이상의 아베(ABBE) 수, 및 50 이상의 피셔 미소 경도(Fischer microhardness)를 갖는, 중합물.

청구항 31

(a) 제 1 항의 중합가능한 조성물의 중합물; 및

(b) 광변색량의 유기 광변색성 물질

를 포함하는 광변색성 제품.

청구항 32

제 28 항의 중합가능한 조성물의 중합물을 포함하는 광학 요소.

청구항 33

제 1 항의 중합가능한 조성물의 중합물을 포함하는 광학 요소.

청구항 34

제 32 항에 있어서,

편광기를 추가로 포함하는 광학 요소.

청구항 35

제 33 항에 있어서,

편광기를 추가로 포함하는 광학 요소.

청구항 36

제 1 항, 제 23 항, 제 24 항, 제 27 항 및 제 28 항 중 어느 한 항에 있어서,

중합 조절제를 추가로 포함하는 중합 가능한 조성물.

청구항 37

제 1 항, 제 23 항, 제 24 항, 제 27 항 및 제 28 항 중 어느 한 항에 있어서,

하나 이상의 모노에틸렌형 불포화 단량체를 추가로 포함하는 중합 가능한 조성물.

청구항 38

제 36 항에 있어서,

상기 중합 조절제가 1-이소프로필-4-메틸-1,4-사이클로헥사다이엔; 1-이소프로필-4-메틸-1,3-사이클로헥사다이엔; 1-메틸-4-(프로판-2-일리덴)사이클로헥스-1-엔; 2,6-다이메틸-2,4,6-옥타트라이엔; 및 알파-메틸 스타이렌 이량체 중 하나 이상을 포함하는, 중합가능한 조성물.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 2개 이상의 설파이드(-S-) 결합을 가진 (메트)아크릴레이트 작용성 단량체를 포함하는 중합가능한 조성물, 및 그러한 중합가능한 조성물로부터 제조된 중합물(polymerizate), 예를 들면 광학 렌즈 및 광변색성 제품에 관한 것이다.

[0002] 관련 출원에 대한 상호 참조

[0003] 본원은, 2011년 9월 8일 출원된 미국 임시 특허원 제 61/532,275 호를 우선권으로 주장하며, 이의 개시내용을 전체적으로 본원에 참고로 인용한다.

배 경 기 술

[0004] 플라스틱과 같은 중합체 물질은 광학 렌즈, 섬유 광학체, 창문 및 자동차, 해상 및 항공용 투명체와 같은 용도에서 실리카계 무기 유리에 대한 대체재로서 개발되어 왔다. 이들 중합체 물질은 유리에 비해, 파쇄 저항성, 주어진 용도에서의 더 가벼운 중량, 성형의 용이성 및 건조의 용이성을 비롯한 이점을 제공할 수 있다. 그러한 중합체 물질의 대표적인 예는 폴리(메틸 메타크릴레이트), 폴리카보네이트 및 폴리(다이에틸렌 글리콜 비스(알릴카보네이트))를 포함한다.

[0005] 많은 중합체 물질의 굴절 지수는 일반적으로 고지수 유리에 비해 더 낮다. 예를 들면, 폴리(다이에틸렌 글리콜 비스(알릴카보네이트))의 굴절 지수는, 예를 들면 1.60 내지 1.80 범위일 수 있는 고 지수 유리에 비해 약 1.50 이다. 가시적인 결함도를 보정하도록 렌즈를 제조하는 경우, 더 낮은 굴절 지수를 가진 중합체 물질의 사용은 더 높은 굴절 지수를 가진 물질, 예컨대 고 지수 유리에 비해 더 두꺼운 렌즈를 필요로 할 것이다. 필요한 보정의 정도가 크다면, 예를 들어 중증 근시인 경우, 저 지수 중합체 물질로부터 제조된 렌즈는 더 높은 굴절 지수의 렌즈, 예를 들면 고 굴절지수 유리 렌즈가 제공하는 동등 보정 정도에 비해, 중량 감소의 이점이 부정될

정도로 두껍게 될 수 있다. 또한, 더 두꺼운 광학 렌즈는 일반적으로 심미적으로 바람직하지 않다.

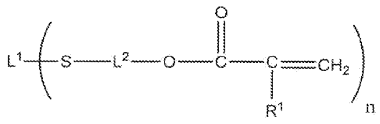
[0006] 방향족 고리를 함유하는 단량체의 중합으로부터 제조된 중합체 물질은 전형적으로 고 굴절 지수를 갖는다. 그러나, 그러한 고 지수 폴리방향족 물질로부터 제조된 광학 렌즈와 같은 성형된 제품은 일반적으로 더 낮은 아베(ABBE) 수(nu-값으로도 공지되어 있음)를 갖는다. 더 낮은 아베 수는 증가하는 색 분산도의 척도이며, 이는 전형적으로 렌즈의 림(rim) 또는 그 근처에서의 광학적 변형으로서 조정된다. 따라서, 더 낮은 아베 수를 가진 광학 물질은 일반적으로 덜 바람직하다.

[0007] 예를 들면 1.57 이상의 고 굴절 지수와 낮은 색분산도(예를 들면 30 이상의 아베 수)의 조합을 가진 중합체 물질은, 황 원자와 같은 특정의 헤테로원자를 함유하는 단량체로부터 제조될 수있다. 그러나, 열 활성화된 촉매로 중합될 때 상기 중합가능한 조성물은 불규칙 및/또는 과도한 중합 속도를 겪게 되며, 이는 생성 중합물에 결함, 예를 들면 중합물의 몸체 내부에 및/또는 표면에 걸쳐 가시적 선, 표면 결함(예를 들면 오목부 및/또는 분화구), 및/또는 크랙(crack) 또는 균열(fissure)를 야기한다.

[0008] 원하는 광학 특성, 예를 들면 고 굴절 지수와 감소된 색 분산의 조합을 제공하는 중합가능한 조성물을 개발하는 것이 바람직하다. 또한, 그러한 새로 개발된 중합가능한 조성물은 불규칙 및/또는 과도한 중합 속도를 겪지 않고, 그로부터 제조된 중합물은 그러한 비제어 중합으로 인해 야기된 결함이 없는 것이 바람직하다.

발명의 내용

[0009] 본 발명에 따르면, (a) 하기 화학식 (I)로 표시되는 하나 이상의 제1 (메트)아크릴레이트 작용성 단량체를 포함하는 중합가능한 조성물을 제공한다:

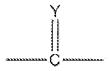
[0010]  (I)

[0011] 상기 식에서,

[0012] L^1은

[0013] (i) 임의적으로 -C(O)-, -S-, -O- 및 이들의 조합 중 하나 이상이 개재된 다가의 임의적으로 치환된 하이드로카빌 기, 및

[0014] (ii) 하기 화학식 (A)로 표시되는 2가의 연결기

[0015]  (A) (이때, Y는 O 또는 S이다)

[0016] 중 하나 이상으로부터 선택되고,

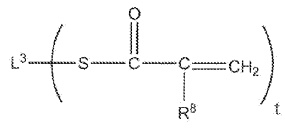
[0017] L^2는 각각의 하첨자 n에 대해 독립적이며, -O- 및 -S- 중 하나 이상이 임의적으로 개재되는 2가의 임의적으로 치환된 하이드로카빌 기이고,

[0018] R^1은 각각의 하첨자 n에 대해 독립적으로, 수소 및 메틸 중에서 선택되고,

[0019] 하첨자 n은 2 내지 6이다.

[0020] 상기 화학식 (I)로 표시되는 아크릴레이트 작용성 단량체를 포함하는 것 이외에도, 본 발명에 따른 중합가능한 조성물은 또한 임의적으로 (b) 중합 조절제를 포함할 수 있다.

[0021] 추가로 본 발명에 따르면, (a) 하기 화학식 (II)로 표시되는 하나 이상의 티오(메트)아크릴레이트 작용성 단량체를 포함하는 중합가능한 조성물을 제공한다:

[0022]  (II)

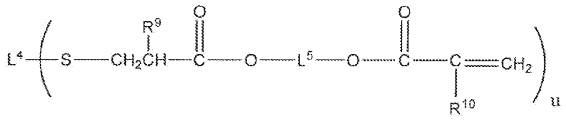
[0023] 상기 식에서,

[0024] L^3은, 임의적으로 -C(O)-, -S-, -O- 및 이들의 조합 중 하나 이상이 개재된 다가의 임의적으로 치환된 하이드로카빌 기이고,

[0025] R^8은 각각의 t에 대해 독립적으로, 수소 및 메틸 중에서 선택되고,

[0026] t는 2 내지 6이다.

[0027] 상기 화학식 (II)로 표시되는 하나 이상의 티오(메트)아크릴레이트 단량체를 포함하는 것 이외에도, 본 발명에 따른 중합가능한 조성물은 또한 (b) 하기 화학식 (III)으로 표시되는 하나 이상의 (메트)아크릴레이트 작용성 단량체를 포함한다:

[0028]  (III)

[0029] 상기 식에서,

[0030] L^4는, 임의적으로 -C(O)-, -S-, -O- 및 이들의 조합 중 하나 이상이 개재된 다가의 임의적으로 치환된 하이드로카빌 기이고,

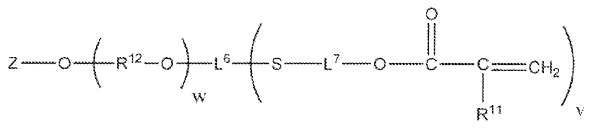
[0031] L^5는 각각의 u에 대해 독립적으로, 2가의 임의적으로 치환된 하이드로카빌 기이고,

[0032] R^9 및 R^{10}은 각각 독립적으로, 각각의 u에 대해, 수소 및 메틸 중에서 선택되고,

[0033] u는 2 내지 6이다.

[0034] 일부 실시양태에서, (a) 화학식 (II)로 표시되는 티오(메트)아크릴레이트 작용성 단량체 및 (b) 화학식 (III)으로 표시되는 (메트)아크릴레이트 작용성 단량체를 포함하는 것 이외에도, 본 발명에 따른 중합가능한 조성물은 또한, 임의적으로, (c) 중합 조절제를 포함할 수 있다.

[0035] 본 발명에 따르면, (a) 하기 화학식 (IV)로 표시되는 하나 이상의 (메트)아크릴레이트 작용성 단량체를 포함하는 중합가능한 조성물을 제공한다:

[0036]  (IV)

[0037] 상기 식에서,

[0038] L^6은, 다가의 임의적으로 치환된 하이드로카빌 기 중에서 선택되고,

[0039] L^7은 각각의 v에 대해 독립적으로, -O- 및-S- 중 하나 이상이 임의적으로 개재된 2가의 임의적으로 치환된 하이드로카빌 기이고,

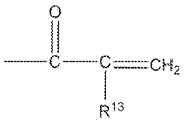
[0040] R^{11}은 각각의 v에 대해 독립적으로, 수소 및 메틸 중에서 선택되고,

[0041] v는 2 내지 6이고,

[0042] R^{12}는, 각각의 w에 대해 독립적으로, 2가의 임의적으로 치환된 하이드로카빌 기이고,

[0043] w는 0 내지 10이고,

[0044] Z는 수소 또는 하기 화학식 (V)로 표시되는 기 중에서 선택된다:

[0045]  (V)

[0046] 상기 식에서, R^{13}은 수소 또는 메틸이다.

[0047] 상기 화학식(IV)로 표시되는 (메트)아크릴레이트 작용성 단량체를 포함하는 것 이외에도, 본 발명에 따른 중합 가능한 조성물은 일부 실시양태에서 임의적으로 또한 (b) 중합 조절제를 포함한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0048] 본원에 사용된 중합체의 분자량 값, 예를 들면 중량평균 분자량(Mw) 및수평균 분자량(Mn)은 적절한 표준품, 예를 들면 폴리스타이렌 표준품을 사용하여 겔 투과 크로마토 그래피에 의해 결정된다.

[0049] 본원에 사용된 다분산도 지수(PDI) 값은 중합체의 수평균 분자량(Mn)에 대한 중량평균 분자량(Mw)의 비율(즉, Mw/Mn)을 나타낸다.

[0050] 본원에 사용된 "중합체"라는 용어는 단독 중합체(예를 들면 단일 단량체 종으로부터 제조됨) 및 공중합체(예를 들면, 둘 이상의 단량체 종으로부터 제조됨)를 의미한다.

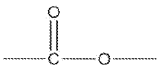
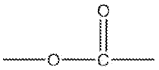
[0051] 본원에 사용된 "(메트)아크릴레이트"라는 용어 및 유사 용어, 예를 들면 (메트)아크릴로일 및 (메트)아크릴산 에스터는 메타크릴레이트 및 아크릴레이트를 의미한다.

[0052] 본원에 사용된 "티오(메트)아크릴레이트"라는 용어 및 유사 용어, 예를 들면 티오(메트)아크릴로일 및 티오(메트)아크릴산 에스터는 티오메타크릴레이트 및 티오아크릴레이트를 의미한다.

[0053] 본원에 사용된 "선형 또는 분지형" 기, 예를 들면 선형 또는 분지형 알킬의 기재는, 메틸렌 기 또는 메틸기; 선형 기, 예를 들면 선형 C_2-C_{25} 알킬 기; 및 적절히 분지된 기, 예를 들면 분지된 C_3-C_{25} 알킬 기를 포함하는 것으로 이해된다.

[0054] 본원에 사용된 "할로"라는 용어 및 유사 용어, 예를 들면 할로 기, 할로겐, 할로겐 기, 할라이드, 및 할라이드 기는 F, Cl, Br 및/또는 I, 예를 들면 플루오로, 클로로, 브로모 및/또는 요오도를 의미한다.

[0055] 달리 언급되지 않으면, 본원에 사용된 모든 범위 및 비율은 여기에 포함되는 임의의 및 모든 하위범위 또는 하위비율을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 예를 들면 "1 내지 10"으로 언급된 범위 또는 비율은 최소값 1과 최대값 10 범위에 드는 임의의 및 모든 하위 범위, 즉 최소값 1 또는 그 이상으로 시작해서 최대값 10 또는 그 이하로 끝나는 모든 하위 범위 또는 하위 비율, 예를 들면 1 내지 6.1, 3.5 내지 7.8 및 5.5 내지 10 (이들에 국한되지 않음)을 포함하는 것으로 간주되어야 한다.

[0056] 본원에 사용시, 달리 언급되지 않으면 연결기, 예를 들면 2가 연결기의 좌-우 표시는 다른 적절한 배향, 예를 들면 우-좌 배향(이에 국한되지 않음)을 포괄한다. 비제한적인 예시를 위해, 2가 연결기  또는 상응하는 -C(O)O-의 좌-우 표시는 그의 우-좌 표시,  또는 상응하게 -O(O)C- 또는 -OC(O)-를 포괄한다.

[0057] 본원에 사용된 단수 표현은 달리 명시적으로 표시되지 않으면 하나에 명백히 국한되지 않고 복수를 포함한다.

[0058] 실시예 또는 달리 기재한 곳 이외에서, 명세서 및 청구범위에 사용된 성분의 양, 반응 조건 등을 나타내는 모든 수치는 모든 경우 용어 "약"으로 조정된 것으로 이해되어야 한다.

[0059] 본 발명의 조성물의 단량체는 기, 예를 들면 다가 및/또는 2가 L^1, L^2, L^3, L^4, L^5, L^6, L^7 및 L^8 (이에 국한되지 않음)을 포함하며, 이들은 각 경우 독립적으로 임의적으로 치환된 하이드로카빌 중에서 선택된다. 본원에 사용된 "하이드로카빌" 및 유사 용어, 예를 들면 "하이드로카빌 치환체"는 선형 또는 분지형 C_1-C_{25} 알킬(예를 들면, 선형 또는 분지형 C_1-C_{10} 알킬); 선형 또는 분지형 C_2-C_{25} 알케닐(예를 들면, 선형 또는 분지형 C_2-C_{10} 알케닐);

선형 또는 분지형 C_2-C_{25} 알키닐(예를 들면, 선형 또는 분지형 C_2-C_{10} 알키닐); C_3-C_{18} 사이클로알킬, 예를 들면 다중융합 고리형 사이클로알킬, 및 폴리사이클로알킬(예를 들면, C_3-C_{10} 사이클로알킬); C_5-C_{18} 아릴, 예를 들면 다환형 또는 다중융합 고리형 아릴(예를 들면, C_5-C_{10} 아릴); 및 C_6-C_{24} 아르알킬(예를 들면, C_6-C_{10} 아르알킬)을 의미한다.

[0060] 본원에 사용된 "하이드로카빌"이라는 용어는, 그의 하나 이상 그러나 모두보다는 적은 탄소가 헤테로원자, 예를 들면 O, N, S 및 이들의 조합(이에 국한되지 않음)으로 대체된 하이드로카빌인 "헤테로하이드로카빌"을 포괄한다. 하이드로카빌이 선택될 수 있는 헤테로카빌의 예는 비제한적으로 C_3-C_{18} 헤테로사이클로알킬(환형 고리에 하나 이상의 헤테로원자를 가짐), 예를 들면 다중융합된 고리형 헤테로사이클로알킬, 및 다환형 헤테로알킬; 및 C_5-C_{18} 헤테로아릴(방향족 고리에 하나 이상의 헤테로원자를 가짐), 예를 들면 다환형 또는 다중융합된 고리형 헤테로아릴을 포함한다.

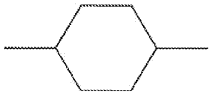
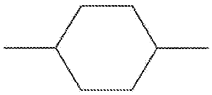
[0061] 대표적인 알킬 기는 비제한적으로, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, 2급 부틸, 3급-부틸, 펜틸, 네오펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실, 및 이들의 구조 이성체를 포함한다. 대표적인 알케닐 기는 비제한적으로, 비닐, 알릴, 프로페닐, 부테닐, 펜테닐, 헥세닐, 헵테닐, 이의 구조 이성질체, 둘 이상의 에틸렌형 불포화 기를 함유하는 이의 관련 종을 포함한다. 대표적인 알키닐 기는 비제한적으로, 에티닐, 1-프로피닐, 2-프로피닐, 1-부티닐 및 2-부티닐을 포함한다. 대표적인 사이클로알킬 기는 비제한적으로, 사이클로프로필, 사이클로부틸, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 및 사이클로옥틸 치환체를 포함한다. 대표적인 다중융합된 고리형 사이클로알킬 기는 비제한적으로 데카하이드로나프탈레닐, 테트라데카하이드로안트라세닐, 및 테트라데카하이드로페난트레닐을 포함한다. 대표적인 다환형 알킬 기는 비제한적으로 바이사이클로[2.2.1]헵타닐(노보닐) 및 바이사이클로[2.2.1]옥타닐을 포함한다. 대표적인 헤테로사이클로알킬 기는 비제한적으로 테트라하이드로푸라닐, 테트라하이드로피라닐 및 피페리디닐, 예를 들면 비제한적으로 피페리딘-4-일을 포함한다. 대표적인 다환형 헤테로사이클로알킬 기는 비제한적으로, 7-티아바이사이클로[2.2.1]헵타닐, 7-옥사바이사이클로[2.2.1]헵타닐, 및 7-아자바이사이클로[2.2.1]헵타닐을 포함한다. 대표적인 아릴 기는 비제한적으로, 페닐, 바이페닐, 나프틸, 안트라세닐, 페난트레닐, 및 트립티세닐을 포함한다. 대표적인 헤테로아릴 기는 비제한적으로 푸라닐, 피라닐 및 피리디닐을 포함한다. 대표적인 아르알킬 기는 비제한적으로 벤질 및 페네틸을 포함한다.

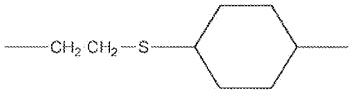
[0062] 본원에서 기, 예를 들면 하이드로카빌 기, 알킬 기, 사이클로알킬 기 및 아릴 기(이들에 국한되지 않음)와 관련하여 사용된 "임의적으로 치환된"이라는 용어는, 예를 들면 하이드로카빌 기, 알킬기, 사이클로알킬 기 및/또는 아릴 기(이들에 국한되지 않음)에서 그의 하나 이상의 수소가 수소 이외의 기, 예를 들면 비제한적으로 할로 기(예를 들면 F, Cl, I 및 Br), 하이드록실 기, 에터 기, 티올 기, 티오에터 기, 카복실산 기, 카복실산 에스터 기, 인산 기, 인산 에스터 기, 설폰산 기, 설폰산 에스터 기, 니트로 기, 시아노 기, 하이드로카빌 기(예를 들면, 비제한적으로, 알킬; 알케닐; 알키닐; 사이클로알킬, 예를 들면 다중융합된 고리형 사이클로알킬 및 폴리사이클로알킬; 헤테로사이클로알킬; 아릴, 예를 들면 하이드록실 치환된 아릴, 예를 들면 페놀, 및 다중융합된 고리형 아릴; 헤테로아릴, 예를 들면 다중융합된 고리형 헤테로아릴; 및 아르알킬 기), 및 아민 기, 예를 들면 $-N(R^{11'})(R^{12'})$ (여기서, $R^{11'}$ 및 $R^{12'}$는 각각 독립적으로 수소, 하이드로카빌 및 치환된 하이드로카빌 중에서 선택된다)로 치환되거나 대체된 것들을 포함하는 기를 의미한다.

[0063] 비제한적 예시를 위해, 치환된 하이드로카빌에서의 하이드로카빌은, 본원에서 전술된 하이드로카빌 기, 예를 들면 선형 또는 분지형 C_1-C_{25} 알킬 기 중 하나 이상으로부터 선택될 수 있으며, 이는 전술된 치환 기, 예를 들면 하나 이상의 C_3-C_{12} 사이클로알킬 기 및/또는 하나 이상의 C_5-C_{18} 아릴 기 중 하나 이상으로 치환될 수 있고, 예를 들면 사이클로헥실 기 및/또는 페닐 기로 치환된 에틸 기이다.

[0064] 본원에 기술된 다양한 기, 예를 들면 비제한적으로 다가 및/또는 2가 연결기 L^1, L^2, L^3, L^4, L^5, L^6, L^7 및 L^8이 각각 독립적으로 선택될 수 있는, 임의적으로 치환된 기, 예를 들면 비제한적으로 임의적으로 치환된 하이드로카빌 기, 임의적으로 치환된 알킬 기, 임의적으로 치환된 사이클로알킬기, 및 임의적으로 치환된 아릴 기에는 각 경우에 독립적으로 및 임의적으로 -C(O)-, -S-, -O-, 및 이들의 조합 중 하나 이상 또는 -O- 및 -S- 중 하나 이상이 개재될 수 있다. 본원에 사용된 "-C(O)-, -S-, -O-, 및 이들의 조합 중 하나 이상 또는 -O- 및 -S- 중 하나 이상이 개재된"이라는 표현은, 상기 임의적으로 치환된 기(예를 들면 임의적으로 치환된 하이드로카빌 기, 임의적으로 치환된 알킬 기, 임의적으로 치환된 사이클로알킬기, 및 임의적으로 치환된 아릴 기)의 하나 이상이지만 모두보다는 적은 탄소가 각 경우 독립적으로 상기 언급된 2가의 비-탄소 연결 기 중 하나로 대체됨을 의미

한다. 임의적으로 치환된 기(예를 들면 임의적으로 치환된 하이드로카빌 기, 임의적으로 치환된 알킬 기, 임의적으로 치환된 사이클로알킬기, 및 임의적으로 치환된 아릴 기)에는 상기 언급된 연결기 2개 이상이 개재될 수 있으며, 이들은 서로 인접할 수도 있고, 또는 하나 이상의 탄소에 의해 분리될 수도 있다. 비제한적 예시를 위해, 인접한 -C(O)- 및 -O-의 조합은 2가의 카복실산 에스터 연결 또는 개재 기 -C(O)-O-를 제공할 수 있다. 추가의 비제한적 예시를 위해, 인접한 -C(O)- 및 -S-의 조합은 2가의 티오카복실산 에스터 연결 또는 개재 기 -C(O)-S-를 제공할 수 있다. 추가적인 비제한적 예시를 위해, 인접한 -O-, -C(O)- 및 -O-의 조합은 2가의 카보네이트 연결 또는 개재 기 -O-C(O)-O-를 제공할 수 있다.

[0065] 추가로 또는 달리, 본원에 사용된 "-C(O)-, -S-, 및 -O- 중 하나 이상 또는 -O- 및 -S- 중 하나 이상이 개재된"이라는 표현은, 예를 들면 다가 및/또는 2가 연결기 L^1, L^2, L^3, L^4, L^5, L^6, L^7 및 L^8이 각 경우에 독립적으로 선택될 수 있는 다양한 기가, -C(O)-, -S-, 및 -O- 중 하나 이상 또는 -O- 및 -S- 중 하나 이상에 의해 분리되거나 중단될 수 있음을 의미한다. 비제한적 예시를 위해, L^1이 둘 이상의 기, 예를 들면 다가의 선형 또는 분지형의 임의적으로 치환된 C_1-C_{25} 알킬 기 및 다가의 임의적으로 치환된 C_3-C_{12} 사이클로알킬 기 중에서 선택되거나 이들로 구성되는 경우, 상기 다가의 기에는 -C(O)-, -S-, -O- 및 이들의 조합 중 하나 이상이 개재될 수 있다. 추가의 비제한적 예시를 위해, 연결기, 예컨대 L^1은, 일부 실시양태에서, 2가의 에틸 기(예를 들면 에탄-1,2-다이일, $-CH_2-CH_2-$) 및 2가의 사이클로헥실 기(예를 들면, 사이클로헥산-1,4-다이일, ) 둘다 중에서 선택될 수 있으며, 여기에 -C(O)-, -S-, -O- 및 이들의 조합 중 하나 이상이 개재될 수 있다. 추가적인 비제한적 예시를 위해, -S-가 개재된 2가의 에틸 기(예를 들면 에탄-1,2-다이일, $-CH_2-CH_2-$) 및 2가의 사이클로헥실 기(예를 들면, 사이클로헥산-1,4-다이일, )는 하기 화학식 (E)로 표시될 수 있다.

[0066] 

(E)

[0067] 본원에 사용된, 다가의 연결기와 관련된 "다가의"라는 용어는, 연결 기를 화합물 또는 단량체의 둘 이상의 치환체 또는 부분에 연결하는 둘 이상의 공유 결합을 가진 기를 의미한다. 본원에 사용된, 2가의 연결기와 관련된 "2가의"라는 용어는, 연결 기를 화합물 또는 단량체의 둘 이상의 치환체 또는 부분에 연결하는 두개의 공유 결합을 가진 기를 의미한다.

[0068] 본원에 기술된 본 발명의 중합가능한 조성물의 단량체, 예를 들면 화학식 (I), (II), (III), (IV)로 표시되는 단량체 및 관련 단량체는 각 경우에 임의적으로, 추가로, 그러한 단량체의 합성으로부터 생성되는, 하나 이상의 라디칼 중합가능한 에틸렌형 불포화 기를 포함하는 하나 이상의 공생성물, 예를 들면 비제한적으로 하나 이상의 라디칼 중합가능한 에틸렌형 불포화 기를 포함하는 올리고머를 포함한다. 상기 공생성물, 예를 들면 올리고머 공생성물 또한 임의적으로 본 발명의 중합가능한 조성물에 존재할 수 있다.

[0069] 본 발명의 중합가능한 조성물, 및 그의 단량체, 예를 들면 화학식 (I)로 표시되는 것, 및 이의 다양한 기를 이하 본원에서 추가로 상세히 설명한다.

[0070] 화학식 (I)과 관련하여, 일부 실시양태에서, L^1은, 임의적으로 -C(O)-, -S-, -O- 및 이들의 조합 중 하나 이상이 개재된 다가의 선형 또는 분지형의 임의적으로 치환된 C_1-C_{25} 알킬, 다가의 임의적으로 치환된 C_3-C_{12} 사이클로알킬, 다가의 임의적으로 치환된 아릴, 및 이들의 조합 중에서 선택될 수 있다. L^1이 선택될 수 있는 각 기는 자체에 임의적으로 -C(O)-, -S-, -O- 및 이들의 조합 중 하나 이상이 개재될 수 있다. 추가로 또는 달리, 본원에서 전술된 바와 같이, L^1이 둘 이상의 기, 예를 들면 다가의 선형 또는 분지형의 임의적으로 치환된 C_1-C_{25} 알킬 기 및 다가의 임의적으로 치환된 C_3-C_{12} 사이클로알킬 기 중에서 선택되거나 이들로 구성되는 경우, 상기 다가의 기에는 -C(O)-, -S-, -O- 및 이들의 조합 중 하나 이상이 개재될 수 있다.

[0071] 화학식 (I)의 2가의 기 L^2는, 임의적으로 -O- 및 -S- 중 하나 이상이 개재되는 2가의 임의적으로 치환된 선형 또는 분지형 C_1-C_{25} 알킬, 2가의 임의적으로 치환된 C_3-C_{12} 사이클로알킬, 2가의 임의적으로 치환된 아릴, 및 이들의 조합 중에서 선택될 수 있다.

[0072] 일부 실시양태에 따르면, 화학식 (I)의 L^1은, 임의적으로 -C(O)-, -S- 및 -O- 중 하나 이상이 개재된 다가의 선형 또는 분지형 C_1-C_{10} 알킬 중에서 선택된다. 일부 추가의 실시양태에 따르면, 화학식 (I)의 L^2는, 각 n에 대해 독립적으로, 임의적으로 하나 이상의 -O-가 개재된 2가의 선형 또는 분지형 C_1-C_{10} 알킬 중에서 선택된다. L^1 및 L^2가 각각 독립적으로 선택될 수 있는 다가 및 2가 알킬 기의 예는 비제한적으로 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 및 데실, 및 이들의 구조 이성질체를 포함한다.

[0073] 일부 실시양태에서, 화학식 (I)로 표시되는 제1 (메트)아크릴레이트 작용성 단량체의 다가 L^1 연결기는, 하나 이상의 -S-가 개재된 다가의 선형 또는 분지형 C_1-C_{10} 알킬이며, 화학식 (I)의 n은 2 또는 3이다. L^1이 선택될 수 있는 다가의 선형 또는 분지형 C_1-C_{10} 알킬 기는, 비제한적으로, 본원에 전술된 것들이다.

[0074] 일부 실시양태에서, 화학식 (I)의 다가 L^1 연결기는 2가의 연결기이며, n은 2이고, L^1은 하기 화학식 (B)로 표시된다:

[0075] $-(R^2-S)_p-R^3-$ (B)

[0076] 상기 식에서,

[0077] R^2는 각 p에 대해 독립적으로, 2가의 선형 또는 분지형의 임의적으로 치환된 C_1-C_{10} 알킬 및/또는 2가의 임의적으로 치환된 C_3-C_{12} 사이클로알킬 중에서 선택되고,

[0078] R^3는 2가의 선형 또는 분지형의 임의적으로 치환된 C_1-C_{10} 알킬 및/또는 2가의 임의적으로 치환된 C_3-C_{12} 사이클로알킬 중에서 선택되고,

[0079] p는 0 내지 10이다.

[0080] R^2 및 R^3이 각각 독립적으로 선택할 수 있는 2가의 알킬기는, 비제한적으로, 본원에서 L^1과 관련하여 전술된 것들이다.

[0081] 각 p에 대한 R^2 및 R^3이 각각 독립적으로 선택할 수 있는 2가의 임의적으로 선택된 선형 또는 분지형 알킬기의 비제한적 예는, 비제한적으로, $-CH_2-$; $-CH_2CH_2-$; $-CH(Ph)CH_2-$를 포함하며, 여기서 Ph는 임의적으로 치환된 페닐($-C_6H_5$); $-(CH_2)_3-$; $-CH(CH_3)CH_2-$; $-(CH_2)_4-$; $-CH(CH_3)CH_2CH_2-$; $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$; $-C(CH_3)_2CH_2-$; $-(CH_2)_5-$; $-CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2-$; $-CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2-$; $-C(CH_3)_2CH_2CH_2-$; 및 $-CH_2C(CH_3)_2CH_2-$를 포함한다.

[0082] 각 p에 대한 R^2 및 R^3이 각각 독립적으로 선택할 수 있는 2가의 임의적으로 선택된 사이클로알킬기의 비제한적 예는, 비제한적으로, 사이클로프로판-1,1-다이일, 사이클로프로판-1,2-다이일, 사이클로부탄-1,1-다이일, 사이클로부탄-1,2-다이일, 사이클로부탄-1,3-다이일, 사이클로펜탄-1,1-다이일, 사이클로펜탄-1,2-다이일, 사이클로펜탄-1,3-다이일, 사이클로헥산-1,1-다이일, 사이클로헥산-1,2-다이일, 사이클로헥산-1,3-다이일, 및 사이클로헥산-1,4-다이일을 포함한다.

[0083] 각 p에 대한 R^2 및 R^3이 각각 독립적으로 선택할 수 있는 2가의 임의적으로 선택된 선형 또는 분지형 알킬기 및 2가의 임의적으로 선택된 사이클로알킬기의 전술된 비제한적 예와 관련하여, 그의 하나 이상의 수소는 각각 임의적으로 및 독립적으로, 수소 이외의 기, 예를 들면 비제한적으로 본원에서 "임의적으로 치환된"이라는 용어와 관련하여 전술한 기들로 치환될 수 있다.

[0084] 일부 실시양태에 따르면, 화학식 (I)의 2가 L^2기는 하기 화학식 (C)로 표시된다:

[0085] $-(R^4-O)_q-R^5-$ (C)

[0086] 상기 식에서,

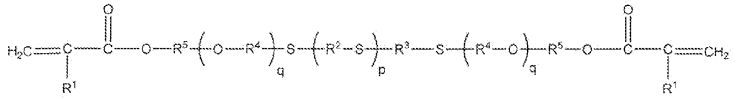
[0087] R^4는 각 q에 대해 독립적으로, 선형 또는 분지형의 임의적으로 치환된 C_1-C_{10} 알킬 및/또는 임의적으로 치환된 C_3-C_{12} 사이클로알킬 중에서 선택되고,

[0088] R^5는 선형 또는 분지형의 임의적으로 치환된 C_1-C_{10} 알킬 및/또는 임의적으로 치환된 C_3-C_{12} 사이클로알킬 중에서 선택되고,

[0089] q는 0 내지 10이다.

[0090] 각 q에 대한 R^4 및 R^5가 각각 독립적으로 선택할 수 있는 2가의 임의적으로 치환된 2가의 선형 또는 분지형 알킬기의 비제한적 예는, 비제한적으로, R^2 및 R^3에 대해 본원에서 전술된 것들을 포함하며, 여기서 이의 하나 이상의 수소는 각각 임의적으로 및 독립적으로, 수소 이외의 기, 예를 들면 비제한적으로 본원에서 "임의적으로 치환된"이라는 용어와 관련하여 전술한 기들로 치환될 수 있다. 각 q에 대한 R^4 및 R^5가 각각 독립적으로 선택할 수 있는 2가의 임의적으로 치환된 사이클로알킬기의 비제한적 예는, 비제한적으로, R^2 및 R^3에 대해 본원에서 전술된 것들을 포함하며, 여기서 이의 하나 이상의 수소는 각각, 임의적으로 및 독립적으로, 수소 이외의 기, 예를 들면 비제한적으로 본원에서 "임의적으로 치환된"이라는 용어와 관련하여 전술한 기들로 치환될 수 있다.

[0091] 일부 실시양태에 따르면, 화학식 (I)의 n은 2이고, L^1은 화학식 (B)로 표시되고, L^2는 화학식 (C)로 표시되고, 이 경우, 제1 (메트)아크릴레이트 작용성 단량체는 하기 화학식 (Ia)로 표시될 수 있다:

[0092] 

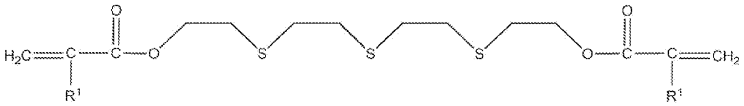
[0093] (Ia)

[0094] 상기 식에서, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, p, 및 q 는 각각 독립적으로 본원에서 전술된 바와 같다.

[0095] 화학식 (Ia)로 표시되는 제1 (메트)아크릴레이트 작용성 단량체는 2개 이상의 설파이드 결합(-S-)을 포함한다.

[0096] 추가로, 화학식 (Ia)와 관련하여, 본 발명의 일부 실시양태에서, p는 1이고, 각각의 q는 독립적으로 0 내지 10이고, 단 하나 이상의 q는 1 이상이고, R^2, R^3, R^4 및 R^5 는 각각 2가 에틸, 예를 들면 에탄-1,2-다이일이고, 각각의 R^1은 독립적으로 수소 또는 메틸이다.

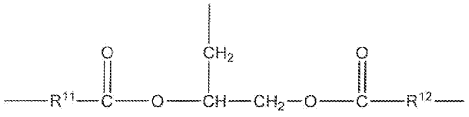
[0097] 추가로, 화학식 (Ia)와 관련하여, 일부 실시양태에 따르면, p는 1이고, 각각의 q는 0이고, R^2, R^3 및 R^5 는 각각 2가 에틸 중에서 선택되고, 예를 들면 에탄-1,2-다이일이고, 이 경우, 제1 (메트)아크릴레이트 작용성 단량체는 하기 화학식 (Ib)로 표시될 수 있다.

[0098] 

[0099] (Ib)

[0100] 상기 식에서, 각각의 R^1는 본원에서 전술한 바와 같이 수소 및 메틸 중에서 선택된다.

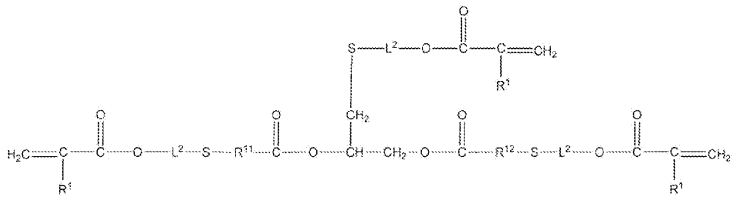
[0101] 일부 실시양태에서, 화학식 (I)의 L^1은 하기 화학식 L^1(a)로 표시되는 3가 기 중에서 선택된다:

[0102] 

$L^1(a)$

[0103] 상기 식 $L^1(a)$에서, 일부 실시양태에서, R^{11} 및 R^{12} 는 각각 독립적으로 2가의 선형 또는 분지형 알킬, 예를 들면 2가의 선형 또는 분지형 C_1-C_{25} 알킬, 또는 2가의 선형 또는 분지형 C_1-C_{10} 알킬, 또는 2가의 선형 또는 분지형 C_1-C_4 알킬, 또는 2가의 C_1-C_2 알킬; 2가의 환형 알킬, 예를 들면 2가의 C_5-C_8 환형 알킬; 2가 페닐, 예를 들면 선형 또는 분지형 C_1-C_9 알킬 치환된 2가 페닐 중에서 선택된다. L^1이 화학식 $L^1(a)$로 표시되는 3가의 기 중에서 선택될 때, 화학식 (I)의 n은 3이다.

[0104] L^1이 화학식 $L^1(a)$로 표시되는 3가의 기 중에서 선택될 때, 화학식 (I)로 표시되는 제1 (메트)아크릴레이트 작용성 단량체는 하기 화학식 (Ic)로 표시될 수 있다:

[0105] 

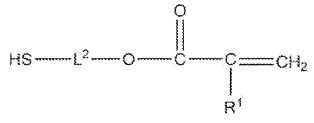
(Ic)

[0106] 상기 식에서, 각각의 R^1 및 각각의 L^2는 각각 독립적으로 본원에서 전술한 바와 같다.

[0107] 예를 들면 화학식 (I)로 표시되는, 본 발명의 중합가능한 조성물의 제1 (메트)아크릴레이트 작용성 단량체는, 당분야에 공지된 방법으로 제조될 수 있다. 일부 실시양태에서, 비제한적 예시를 위해, 화학식 (I)로 표시되는 제1 (메트)아크릴레이트 작용성 단량체는, n개의 티올 기(-SH)를 가진 폴리티올 1몰과 적어도 n 몰의 하나 이상의 옥시란 작용성 물질(및/또는 하나 이상의 환형 에터)의 반응에 의해 n개의 하이드록시 기를 가진 하이드록실 작용성 중간체(여기서, n은 각각의 경우, 화학식 (I)에 대해 기술한 바와 같다)를 형성하는 것에 의해 제조될 수 있다. 옥시란 작용성 물질의 예는 비제한적으로, 알킬렌 옥사이드, 예를 들면 에틸렌 옥사이드 및 프로필렌 옥사이드를 포함한다. 달리, 폴리티올은 당분야에 공지된 방법에 따라, 2-할로-1-하이드록시-알칸, 예를 들면 2-클로로에탄올과 반응될 수 있다. 또한, 달리, 폴리티올은 1,2-알킬렌 카보네이트, 예를 들면 에틸렌 카보네이트와 당분야에 공지된 방법에 따라 반응될 수 있다. 폴리티올과 옥시란 작용성 물질, 또는 2-할로-1-하이드록시-알칸, 또는 1,2-알킬렌 카보네이트와의 반응은 하이드록실 작용성 중간체를 생성한다.

[0108] 상기 하이드록실 작용성 중간체는 이어서 (메트)아크릴산 에스터와 반응되면서 동시에 알콜이 제거되어 화학식 (I)로 표시되는 제1 (메트)아크릴레이트 작용성 단량체를 형성할 수 있다. 달리, 상기 하이드록실 작용성 중간체는 이어서 (메트)아크릴로일 할라이드, 예를 들면 (메트)아크릴로일 클로라이드와 반응되고, 후속 마무리 처리되어 생성 할로겐화 수소 및/또는 그의 염이 제거된다. 또한, 달리, 상기 하이드록실 작용성 중간체는 (메트)아크릴산 무수물과 당분야에 공지된 방법에 따라 반응될 수 있다. 상기 하이드록실 작용성 중간체는 또한 (메트)아크릴산과 반응되면서 동시에 물이 제거되어 화학식 (I)로 표시되는 제1 (메트)아크릴레이트 작용성 단량체를 형성할 수 있다.

[0109] L^1이 화학식 (A)로 표시되는 경우, 비제한적인 예시를 위해, 화학식 (I)로 표시되는 제1 (메트)아크릴레이트 작용성 단량체는 카본산 이할로겐화물(화학식 (A)의 Y가 O인 경우) 또는 카보노티오산 이할로겐화물((화학식 (A)의 Y가 S인 경우)과 2몰의 하기 화학식 (F)로 표시되는 티올 작용성 물질과의 반응에 의해 제조될 수 있다:

[0110] 

(F)

[0111] 상기 식에서, L^2 및 R^1은 각각 화학식 (I)과 관련하여 본원에서 전술한 바와 같다.

[0112] 달리, L^1이 화학식 (A)로 표시되는 경우, 추가의 비제한적인 예시를 위해, 화학식 (I)로 표시되는 제1 (메트)아

크릴레이트 작용성 단량체는 N,N-카보닐다이이미다졸(화학식 (A)의 Y가 O인 경우) 또는 N,N-티오카보닐다이이미다졸((화학식 (A)의 Y가 S인 경우)과 2몰의 화학식 (F)로 표시되는 티올 작용성 물질과의 반응에 의해 제조될 수 있다.

[0113] 화학식 (I)과 관련하여, 일부 실시양태에 따르면, n은 2이며, L^1은 화학식 (A)로 표시되는 2가 연결기 중에서 선택되고, L^2는 하기 화학식 (B)로 표시된다:

[0114] $-(R^2-S)_p-R^3-$ (B)

[0115] 상기 식에서, 각 p에 대한 R^2 및 R^3는 각각 독립적으로 전술한 바와 같으며, p는 0 내지 10이다.

[0116] n이 2이고, L^1은 화학식 (A)로 표시되고, L^2는 화학식 (B)로 표시되는 경우, 비제한적 예시를 위해, 화학식 (I)로 표시되는 제1 (메트)아크릴레이트 작용성 단량체는 카본산 이할로겐화물(화학식 (A)의 Y가 O인 경우) 또는 카보노티오산 이할로겐화물((화학식 (A)의 Y가 S인 경우)과 다이티올, 예를 들면 다이머캡토다이에틸설파이드(이는 또한 비스(2-머캅토에틸)할라이드로도 동등하게 지칭될 수 있음)와의 반응에 의해, 주쇄에 -C(O)- 또는 -C(S)- 결합을 가진 중간체 다이티올을 형성함으로써 제조될 수 있다. 이 중간체 다이티올은 이어서 2몰의 옥시란 작용성 물질, 예를 들면 에틸렌 옥사이드와 반응되어 다이하이드록시 작용성 중간체를 형성한다. 이 다이하이드록시 작용성 중간체는 이어서 2몰의 (메트)아크릴레이트와 반응되면서 동시에 2몰의 알콜이 제거되어 제1 (메트)아크릴레이트 작용성 단량체를 형성할 수 있다. 전술된 일반적인 합성 절차에서, 카본산 이할로겐화물은 N,N-카보닐다이이미다졸(화학식 (A)의 Y가 O인 경우)로 대체될 수 있고/있거나 카보티오산 이할로겐화물은 N,N-티오카보닐다이이미다졸((화학식 (A)의 Y가 S인 경우)로 대체될 수 있다. 추가로, 전술된 일반적인 합성 절차에서, (메트)아크릴레이트 반응물은 (메트)아크릴로일 할라이드, 예를 들면 (메트)아크릴로일 클로라이드로 대체될 수 있다.

[0117] 화학식 (I)과 관련하여, 일부 실시양태에서, n은 2이고, L^1은 하기 화학식 (D)로 표시되는 2가의 연결기 중에서 선택된다:

[0118] $-C(R^6)(R^7)-$ (D)

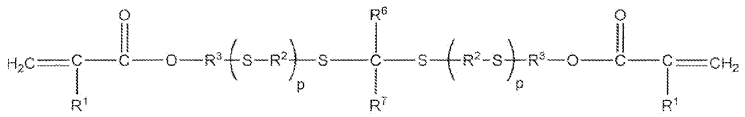
[0119] 상기 식에서, R^6 및 R^7은 각각 독립적으로, 수소, 선형 또는 분지형의 임의적으로 치환된 C_1-C_{10} 알킬, 임의적으로 치환된 C_3-C_{12} 사이클로알킬, 및 임의적으로 치환된 아릴 중에서 선택된다. 달리, R^6 및 R^7은 함께 C_4-C_{12}의 임의적으로 치환된 사이클로알킬을 형성한다.

[0120] 화학식 (I)과 관련하여, 추가로, n이 2이고 L^1이 화학식 (D)로 표시되는 경우, L^2는 하기 화학식 (B)로 표시된다:

[0121] $-(R^2-S)_p-R^3-$ (B)

[0122] 상기 식에서, 각 p에 대한 R^2 및 R^3는 각각 독립적으로 전술한 바와 같으며, p는 0 내지 10이다.

[0123] 일부 실시양태에 따라, L^1이 화학식 (D)로 표시되고, 일부 실시양태에서 L^2가 화학식 (B)로 표시되고, n이 2인 경우, 화학식 (I)로 표시되는 제1 (메트)아크릴레이트 작용성 단량체는 하기 화학식 (Id)로 표시될 수 있다:

[0124]  (Id)

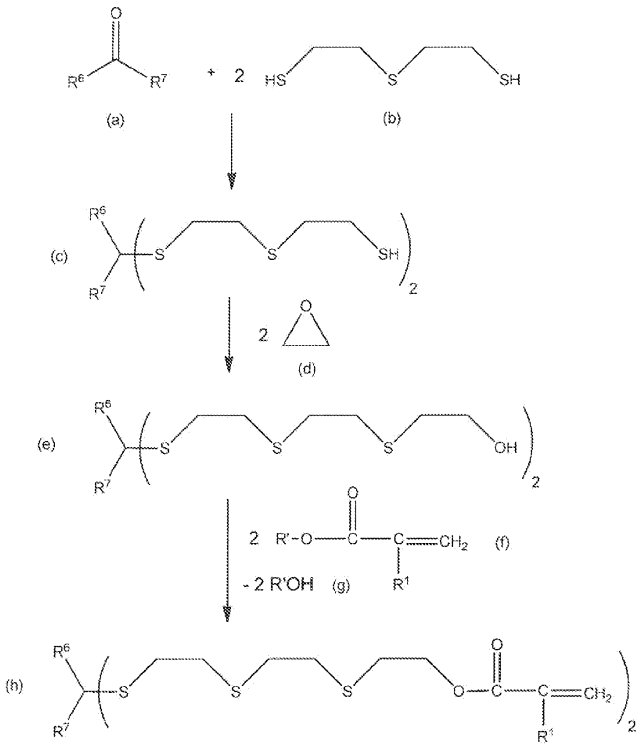
[0125] 상기 식에서, R^1, R^2, R^3, R^6, R^7, 및 각각의 p는 각각 독립적으로 본원에서 전술된 바와 같다.

[0126] 식 (Id)와 관련하여, 본 발명의 일부 실시양태에서, 각각의 R^1은 독립적으로 수소 및 메틸 중에서 선택되고, R^6 및 R^7은 각각 독립적으로 수소 및 메틸 중에서 선택되고, R^2 및 R^3은 각각의 경우 에탄-1,2-다이일이고, 각각의

p는 독립적으로 1 또는 2이다.

[0127] 화학식 (I)과 관련하여, L^1이 화학식 (D)로 표시되고, L^2가 화학식 (B)로 표시되고, n이 2인 경우, 본 발명의 중합가능한 조성물의 제1 (메트)아크릴레이트 작용성 단량체는 당분야에 공지된 방법으로 제조될 수 있다. 비제한적 예시를 위해, 화학식 (Id)로 표시되는 제1 (메트)아크릴레이트 작용성 단량체는 하기의 대표적인 반응식 (A)에 따라 제조될 수 있다:

[0128] [반응식 A]

[0129] 

[0130] 상기 반응식 A와 관련하여,

[0131] R^1, R^6 및 R^7은 각각 본원에서 예를 들면 화학식 (Id)와 관련하여 전술된 바와 같고,

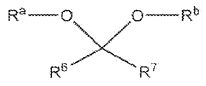
[0132] R'는 1가의 하이드로카빌, 예를 들면 선형 또는 분지형 C_1-C_{25} 알킬, 또는 C_3-C_{12} 사이클로알킬이다.

[0133] 또한 상기 반응식 A와 관련하여, 1몰의 알데하이드 또는 케톤(a)를 2몰의 다이티올, 예를 들면 다이머캡토다이에틸설파이드(b)(이는 또한 비스(2-머캅토에틸)설파이드로 동등하게 지칭될 수 있음)와 반응시켜 티올 작용성 부가물(c)을 형성한다. 티올 작용성 부가물(c)을 2몰의 옥시란 작용성 물질 예를 들면 에틸렌 옥사이드(d)와 반응시켜 하이드록시 작용성 중간체(e)를 형성시킨다. 하이드록시 작용성 중간체(e)를 2몰의 (메트)아크릴레이트(f)와 반응시키면서 2몰의 알콜(g)을 동시에 제거하여 제1 (메트)아크릴레이트 작용성 단량체(h)를 형성하고, 이를 본 발명의 중합가능한 조성물에 사용할 수 있다.

[0134] 또한 상기 반응식 A와 관련하여, 티올 작용성 부가물(c)의 형성은, 공생성물, 예를 들면 올리고머성 공생성물의 동시 형성이 수반될 수도 있다. 올리고머성 공생성물의 형성은, 알데하이드/케톤(a) 및 다이티올(b)의 상대적인 몰량을 조정함으로써 최소화될 수 있다. 비제한적 예시를 위해, 전형적으로 적어도 4 대 1의 다이티올(b) 대 알데하이드/케톤(a)의 몰비가 최소의 올리고머성 공생성물을 야기한다.

[0135] 또한 상기 반응식 A와 관련하여, (메트)아크릴레이트(f)는 (메트)아크릴로일 할라이드, 예를 들면 (메트)아크릴로일 클로라이드로 대체될 수 있으며, 이 경우, 2몰의 알콜(g)이 아니라 2몰의 할로겐화 수소, 예를 들면 염화수소가 발생된다. 제1 (메트)아크릴레이트 작용성 단량체(h)는 당분야에 공지된 마무리처리 공정에 따라 할로겐화 수소로부터 분리된다.

[0136] 또한 추가로 상기 반응식 A와 관련하여, 알데하이드/케톤(a)은 하기 화학식 (a-1)로 표시되는 아세탈 또는 케탈(a-1)로 대체될 수 있다.

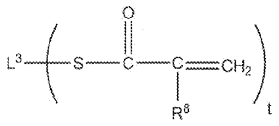
[0137]  (a-1)

[0138] 상기 식에서, R^6 및 R^7은 각각 본원에서 전술된 바와 같고, R^a 및 R^b는 각각 독립적으로 선형 또는 분지형의 임의적으로 치환된 C_1-C_{25} 알킬, 임의적으로 치환된 C_3-C_{12} 사이클로알킬, 및 임의적으로 치환된 아릴 중에서 선택된다.

[0139] 반응식 A의 알데하이드 또는 케톤(a)는, 일부 실시양태에서 동몰량의 상기 화학식 (a-1)로 표시되는 아세탈/케탈로 대체될 수 있다. 비제한적 예시를 위해, 일부 실시양태에서, 화학식 (a-1)로 표시되는 아세탈/케탈은 아세톤 다이메틸케탈이다.

[0140] 화학식 (I)과 관련하여 추가로, 일부 실시양태에 따라, n은 2이고, L^1은 이후 자세히 추가로 기술하는 바와 같은 화학식 (G-1)로 표시되는 2가의 연결기이다. 화학식 (G-1)의 2가 연결기 L^8은, 일부 실시양태에서 2개의 비공액 탄소-탄소 이중결합을 가진 하이드로카빌의 잔기이다. 일부 실시양태의 경우, 화학식 (G-1)의 L^8은 비닐-사이클로헥센의 잔기이고, L^8은 이후 추가로 자세히 기술하는 바와 같은 화학식 (G-2)로 표시되고, 화학식 (I)의 L^1은 이후 자세히 추가로 기술하는 바와 같은 화학식 (G-3)으로 표시된다.

[0141] 본 발명의 중합가능한 조성물은, 화학식 (I)로 표시되는 제1 (메트)아크릴레이트 작용성 단량체 이외에, 추가로 화학식 (II)로 표시되는 하나 이상의 티오(메트)아크릴레이트 작용성 단량체를 포함한다:

[0142]  (II)

[0143] 상기 식에서, 본원에서 전술한 바와 같이,

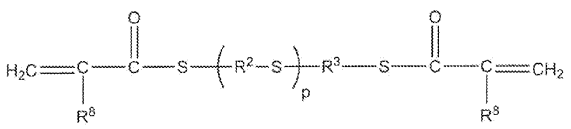
[0144] L^3은, 임의적으로 -C(O)-, -S-, -O- 및 이들의 조합 중 하나 이상이 개재된 다가의 임의적으로 치환된 하이드로카빌 기이고,

[0145] R^8은 각각의 t에 대해 독립적으로, 수소 및 메틸 중에서 선택되고,

[0146] t는 2 내지 6이다.

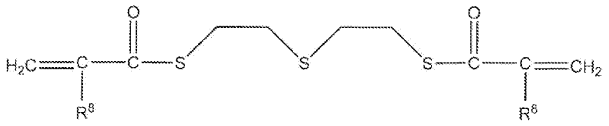
[0147] 화학식 (II)로 표시되는 티오(메트)아크릴레이트 작용성 단량체의 L^3이 선택될 수 있는 기는, 비제한적으로, 화학식 (I)의 L^1과 관련하여 본원에서 전술한 기들을 포함한다. 본 발명의 일부 실시양태에서, 화학식 (II)의 L^3은, 임의적으로 -C(O)-, -S-, -O- 및 이들의 조합 중 하나 이상이 개재된 다가의 선형 또는 분지형의 임의적으로 치환된 C_1-C_{25} 알킬, 다가의 임의적으로 치환된 C_3-C_{12} 사이클로알킬, 다가의 임의적으로 치환된 아릴, 및 이들의 조합 중에서 선택된다.

[0148] 일부 실시양태에서, t는 2이고, 화학식 (II)의 L^3은 본원에서 전술된 화학식 (B)로 표시되고, 티오(메트)아크릴레이트 단량체는 하기 화학식 (IIa)로 표시될 수 있다:

[0149]  (IIa)

[0150] 상기 식에서, R^2, R^3, R^8 및 p는 각각 독립적으로 본원에서 전술된 바와 같다.

[0151] 본 발명의 일부 실시양태에서, 추가로 화학식 (IIa)와 관련하여, p는 1이고, R^2 및 R^3은 각각 2가의 에틸, 예를 들면 에탄-1,2-다이일이고, 이 경우, 화학식 (IIa)로 표시되는 티오(메트)아크릴레이트 단량체는 하기 화학식 (IIb)로 표시될 수 있다:

[0152] 

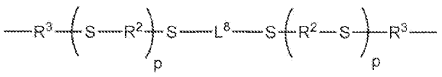
(IIb)

[0153] 상기 식에서,

[0154] 각각의 R^8은, 본원에서 전술된 바와 같이 독립적으로, 수소 및 메틸 중에서 선택된다.

[0155] 화학식 (II)로 표시되는 티오(메트)아크릴레이트 단량체는 당분야에 공지된 방법으로 제조될 수 있다. 비제한적 예시를 위해, 폴리티올, 예를 들면 다이머캡토다이에틸설파이드, 또는 폴리티올의 염, 예를 들면 다이머캡토다이에틸설파이드 이나트륨 염을 (메트)아크릴로일 할라이드, 예를 들면 (메트)아크릴로일 클로라이드와 반응시켜, 화학식 (II) 또는 예를 들면 화학식 (IIa)로 표시되는 티오(메트)아크릴레이트 단량체를 형성할 수 있다.

[0156] 추가로 화학식 (II)와 관련하여, 일부 실시양태에서, t는 2이고, L^3는 하기 화학식 (G-1)으로 표시된다:

[0157] 

(G-1)

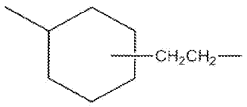
[0158] 상기 식에서,

[0159] R^2, R^3 및 p는 각각의 경우에 독립적으로 본원에서 화학식 (B)와 관련하여 전술된 바와 같고,

[0160] L^8은 2가의 임의적으로 치환된 하이드로카빌이다.

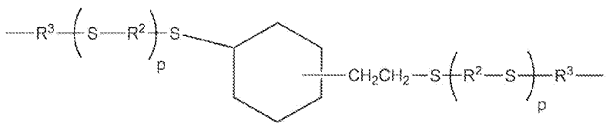
[0161] 일부 실시양태에서, L^8은 2가의 선형 또는 분지형의 임의적으로 치환된 C_1-C_{25} 알킬, 2가의 임의적으로 치환된 C_3-C_{12} 사이클로알킬, 2가의 임의적으로 치환된 아릴, 및 이들의 조합 중에서 선택된다.

[0162] 화학식 (G-1)의 2가 기 L^8은, 일부 실시양태에서, 2개의 비공액 탄소-탄소 이중결합을 가진 임의적으로 치환된 하이드로카빌의 잔기. 예를 들면 2개의 비공액 이중 결합을 가진 선형 또는 분지형의 임의적으로 치환된 C_1-C_{25} 알킬, 및/또는 비공액 이중 결합을 가진 임의적으로 치환된 C_3-C_{12} 사이클로알킬이다. 일부 실시양태의 경우, 화학식 (G-1)의 L^8은 비닐-사이클로헥센의 잔기, 예를 들면 4-비닐-1-사이클로헥센 또는 3-비닐-1-사이클로헥센이다. 일부 비제한적 실시양태에 따르면 화학식 (G-1)의 L^8은 비닐-사이클로헥센의 잔기이고 하기 화학식 (G-2)으로 표시된다:

[0163] 

(G-2)

[0164] 일부 실시양태에 따르면, 화학식 (II)와 관련하여, t는 2이고, L^3는 화학식 (G-1)로 표시되며, 이때 L^8은 비닐-사이클로헥센의 잔기이고 하기 화학식 (G-2)으로 표시되며, 이 경우, L^3은 더욱 특히 하기 화학식 (G-3)으로 표시된다:

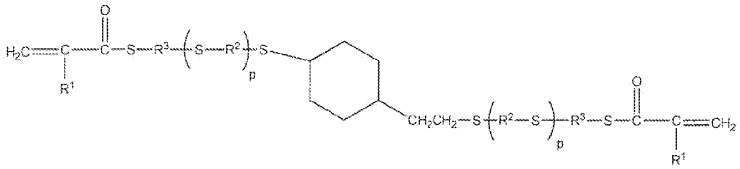
[0165] 

(G-3)

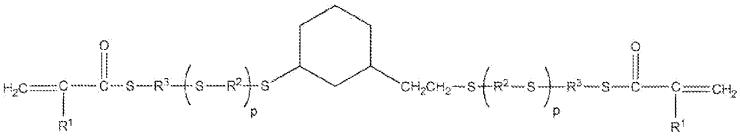
[0166] 상기 화학식 (G-3)에서, 일부 실시양태에 따르면, 사이클로헥산 고리에 결합된 2개의 기는 서로에 대해 오르쏘, 메타 또는 파라이며, 사이클로헥산 고리의 동일 탄소에 결합되지 않는다. 또한 상기 화학식 (G-3)과 관련하여, R^2, R^3 및 p는 각각의 경우에 독립적으로 본원에서 화학식 (B)와 관련하여 전술된 바와 같다.

[0167] 또한, t가 2이고 L^3이 화학식 (G-3)으로 표시되고, 이때 사이클로헥산 고리에 결합된 2개의 기가 서로에 대해

파라인 경우, 화학식 (II)로 표시되는 티오(메트)아크릴레이트 단량체는 더욱 특히 하기 화학식 (IIc)로 표시될 수 있다:

[0168]  (IIc)

[0169] 일부 실시양태에 따르면, t가 2이고 L^3이 화학식 (G-3)으로 표시되고, 이때 사이클로헥산 고리에 결합된 2개의 기가 서로에 대해 메타인 경우, 화학식 (II)로 표시되는 티오(메트)아크릴레이트 단량체는 더욱 특히 하기 화학식 (IId)로 표시될 수 있다:

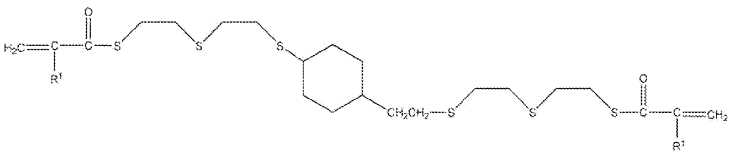
[0170]  (IId)

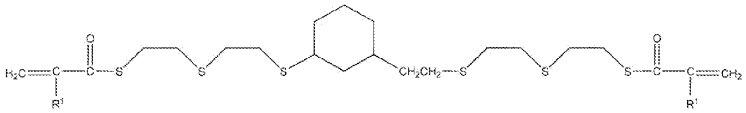
[0171] 상기 화학식 (IIc) 및 (IId)과 관련하여,

[0172] R^1은 각각 독립적으로 수소 및 메틸 중에서 선택되고,

[0173] R^2, R^3 및 p는 각각의 경우에 독립적으로 본원에서 화학식 (B)와 관련하여 전술된 바와 같다.

[0174] 상기 화학식 (IIc) 및 (IId)과 관련하여, 일부 실시양태에서, R^2 및 R^3은 각각 에탄-1,2-다이일이고, 각각의 p는 1이고, 이 경우, 화학식 (IIc) 및(IId)로 표시되는 티오(메트)아크릴레이트 단량체는 각각 하기 화학식 (IIe) 및 (IIf)로 표시될 수 있다:

[0175]  (IIe)

[0176]  (IIf)

[0177] 화학식 (IIc) 및 (IId)로 표시되는 것들과 유사한 티오(메트)아크릴레이트 단량체는 당분야에 공지된 방법에 의해 제조될 수 있다. 비제한적 예시를 위해, 2몰의 다이티올, 예를 들면 다이머캡토다이에틸설파이드를 1 몰의 비닐-사이클로헥산, 예를 들면 4-비닐-1-사이클로헥센과 당분야에 공지된 티올-엔 반응 조건하에서 반응시켜 티올 작용성 중간체를 생성한다. 티올 작용성 중간체를 이어서 2몰의 (메트)아크릴로일 할라이드, 예를 들면 (메트)아크릴로일 클로라이드와 반응시켜, 화학식 (IIe) 또는 화학식 (IIf)로 표시되는 티오(메트)아크릴레이트 작용성 단량체 또는 이들의 혼합물을 형성한다.

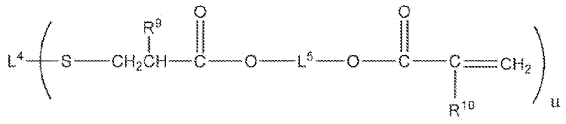
[0178] 비제한적 예시를 위해, 티올-엔 반응은 일반적으로, 하나 이상의 티올 기를 가진 물질, 예를 들면 다이티올과, 하나 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 가진 물질, 예를 들면 비닐 화합물, (메트)아크릴레이트, 및/또는 알릴 화합물과의 반응을 수반한다. 일부 실시양태에서는, 화학식 (IV)로 표시되는 단량체의 합성과 관련하여 본원에서 추가로 상세히 기술하는 바와 같이, 하나 이상의 탄소-탄소 삼중 결합을 가진 물질이 사용된다. 자유 라디칼 개시되는 티올-엔 반응의 경우, 하나 이상의 티올 기를 가진 물질과 하나 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 가진 물질 간의 반응은 전형적으로 자유 라디칼 개시제, 예를 들면 과산화물 유형 및/또는 아조 유형 자유 라디칼 개시제의 존재하에 수행된다. 과산화물 자유 라디칼 개시제의 예는 비제한적으로, 퍼옥시모노카보네이트 에스터, 예를 들면 3급-부틸퍼옥시 2-에틸헥실 카보네이트 및 3급-부틸퍼옥시 이소프로필 카보네이트; 퍼옥시케탈, 예를 들면 1,1-다이(t-부틸퍼옥시)-3,3,5-트라이메틸사이클로헥산; 퍼옥시다이카보네이트 에스터, 예를 들면 다이(2-

에틸헥실)퍼옥시다이카보네이트, 다이(2급 부틸)퍼옥시다이카보네이트, 및 다이이소프로필퍼옥시다이카보네이트; 다이아실퍼옥사이드, 예를 들면 2,4-다이클로로벤조일 퍼옥사이드, 이소부티릴 퍼옥사이드, 데카노일 퍼옥사이드, 라우로일 퍼옥사이드, 프로피오닐 퍼옥사이드, 아세틸 퍼옥사이드, 벤조일 퍼옥사이드, p-클로로벤조일 퍼옥사이드; 퍼옥시에스터, 예를 들면 t-부틸퍼옥시 피발레이트, t-부틸퍼옥시 옥틸레이트, 및 t-부틸퍼옥시 이소부티레이트; 메틸에틸케톤 퍼옥사이드, 및 아세틸사이클로헥산 설포닐 퍼옥사이드를 포함한다. 적합한 아조 유형 라디칼 개시제의 예는 비제한적으로, 아조비스(오가노나이트릴) 화합물, 예를 들면 아조비스(이소부티로나이트릴) 및 아조비스(2,4-다이메틸발레로나이트릴)을 포함한다. 아조 유형 라디칼 개시제의 추가의 비제한적 예는 화학식 (IV)로 표시되는 단량체의 합성과 관련하여 본원에서 추가로 상세히 기술된다. 자유 라디칼 개시제는 전형적으로, 적어도 상기 티올 화합물과 상기 하나 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 함유하는 화합물 간의 반응을 개시하기에 충분한 양으로 존재한다. 일부 실시양태에서, 자유 라디칼 개시제는 반응물의 중량을 기준으로 0.01 내지 5 중량%의 양으로 존재한다. 상기 티올-엔 반응은 임의의 적합한 온도, 예를 들면 실온(예를 들면 약 25℃) 내지 100℃에서 수행될 수 있다. 반응 온도는 전형적으로, 유리 라디칼 개시제가 열 활성화되는 온도 또는 온도 범위에 적어도 부분적으로 의존한다.

[0179] 반응물이 다작용성인 경우, 예를 들면 둘 이상의 티올기를 가진 폴리티올 및 둘 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 가진 물질인 경우, 상기 티올-엔 반응은 약간의 올리고머성 종의 형성의 야기할 수 있다. 일부 실시양태에서, 올리고머성 종의 형성은 반응물들의 몰비를 조정함으로써 최소화될 수 있다. 비-제한적 예시를 위해, 다이티올과 둘 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 가진 물질 간의 반응의 경우, 다이티올은 둘 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 가진 물질에 비해 몰과량으로, 예를 들면 2:1 이상, 또는 3:1 이상, 또는 4:1 이상의 몰비로 존재할 수 있다.

[0180] 본 발명의 목적을 위해, "염기 촉진된 티올-엔 반응" 조건이 티올 화합물과 (메트)아크릴레이트 기를 가진 물질의 티올-엔 반응의 바람직한 조건임을 이해하여야 한다. 이 목적에 사용될 수 있는 염기 촉매는 당분야에 공지된 염기 촉매; 3급 아민, 예를 들면 비제한적으로, 트라이에틸아민, 1,8-다이아자바이사이클로[5.4.0]운데크-7-엔, 1,5-다이아자바이사이클로[4.3.0]논-5-엔, 1,4-다이아자바이사이클로[2.2.0]옥탄; 및 3급 포스핀, 예를 들면 비제한적으로, 트라이옥틸포스핀, 트라이부틸포스핀, 트라이페닐포스핀, 메틸다이페닐포스핀, 및 다이메틸페닐포스핀을 포함한다.

[0181] 본 발명의 일부 실시양태에 따른 중합가능한 조성물은 임의적으로, 하기 화학식 (I)로 표시되는 하나 이상의 제1 (메트)아크릴레이트 작용성 단량체 이외에, 하기 화학식 (III)으로 표시되는 하나 이상의 제2 (메트)아크릴레이트 작용성 단량체를 포함할 수 있다:

[0182] 

(III)

[0183] 상기 식에서, 본원에서 전술한 바와 같이,

[0184] L^4는, 임의적으로 -C(O)-, -S-, -O- 및 이들의 조합 중 하나 이상이 개재된 다가의 임의적으로 치환된 하이드로카빌 기이고,

[0185] L^5는 각각의 u에 대해 독립적으로, 2가의 임의적으로 치환된 하이드로카빌 기이고,

[0186] R^9 및 R^{10}은 각각 독립적으로, 각각의 u에 대해, 수소 및 메틸 중에서 선택되고,

[0187] u는 2 내지 6이다.

[0188] 화학식 (III)의 다가 연결기 L^4는, 본원에서 화학식 (I)의 L^1과 관련하여 전술한 다가 연결 기의 부류 및 예들 중에서 선택될 수 있다. 화학식 (III)의 2가 연결기 L^5는, 본원에서 화학식 (I)의 L^2와 관련하여 전술한 2가 연결 기의 부류 및 예들 중에서 선택될 수 있다.

[0189] 화학식 (III)의 다가 연결기 L^4는, 일부 실시양태에서, 임의적으로 -C(O)-, -S-, -O- 및 이들의 조합 중 하나 이상이 개재된 다가의 선형 또는 분지형의 임의적으로 치환된 C_1-C_{25} 알킬, 다가의 임의적으로 치환된 C_3-C_{12} 사이클로알킬, 다가의 임의적으로 치환된 아릴, 및 이들의 조합 중에서 선택될 수 있다. 일부 실시양태에서, 화

학식 (III)의 u는 2이고, 다가 연결기 L^4는, 본원에서 화학식 (I)과 관련하여 전술한 바와 같이, 화학식 (B)로 표시될 수 있는 2가 연결기이다.

[0190] 화학식 (III)의 2가 연결기 L^5는, 일부 실시양태에서, 각각의 u에 대해 각각 독립적으로, 2가의 선형 또는 분지형의 임의적으로 치환된 C_1-C_{25} 알킬, 또는 2가의 선형 또는 분지형의 임의적으로 치환된 C_1-C_{10} 알킬, 또는 2가의 선형 또는 분지형의 임의적으로 치환된 C_1-C_4 알킬, 또는 2가의 임의적으로 치환된 C_1-C_2 알킬; 2가의 임의적으로 치환된 C_3-C_{12} 사이클로알킬, 예를 들면 2가의 임의적으로 치환된 C_5-C_8 사이클로알킬; 2가의 임의적으로 치환된 아릴, 예를 들면 2가 페닐, 예를 들면 선형 또는 분지형 C_1-C_9 알킬 치환된 2가 페닐; 및 이들의 조합 중에서 선택될 수 있다. 화학식 (III)의 2가 연결기 L^5는, 일부 실시양태에서, 본원에서 화학식 (I)과 관련하여 전술한 바와 같이, 화학식 (C)로 표시될 수 있다.

[0191] 화학식 (III)으로 표시되는 하나 이상의 제2 (메트)아크릴레이트 작용성 단량체는 당분야에 공지된 방법에 의해 제조될 수 있다. 비제한적 예시 목적으로, u가 2인 경우, 폴리티올, 예를 들면 다이머캅토다이에틸설파이드를, 비스-(메트)아크릴레이트, 예를 들면 알킬렌글리콜 비스-(메트)아크릴레이트, 예를 들면 비제한적으로 에틸렌글리콜 비스-(메트)아크릴레이트, 또는 폴리알킬렌글리콜 비스(메트)아크릴레이트, 예를 들면 비제한적으로 다이에틸렌글리콜 비스(메트)아크릴레이트와 염기-촉진된 티올-엔 반응 조건 하에 반응시켜 화학식 (III)으로 표시되는 제2 (메트)아크릴레이트 작용성 단량체를 형성한다. 화학식 (III)으로 표시되는 제2 (메트)아크릴레이트 작용성 단량체의 합성은 공생성물, 예를 들면 올리고머성 공생성물을 형성할 수 있으며, 이는 본 발명의 중합가능한 조성물에 임의적으로 존재할 수 있다.

[0192] 일부 실시양태에 따르면, 화학식 (III)과 관련하여, u는 2이고, L^4는 전술한 바와 같은 화학식 (G-1), 더욱 특히 화학식 (G-3)으로 표시된다. u가 2이고 L^4가 화학식 (G-1) 또는 더욱 특히 화학식 (G-3)으로 표시되는 경우, 화학식 (III)의 L^5는, 일부 실시양태에서, 화학식 (I)과 관련하여 전술한 바와 같은 화학식 (C)로 표시된다. 그러한 화학식 (III) 유형 (메트)아크릴레이트 단량체는 당분야에 공지된 방법으로 제조될 수 있다. 비제한적 예시 목적을 위해, 2몰의 다이티올, 예를 들면 다이머캡토다이에틸설파이드를, 1 몰의 비닐-사이클로헥센, 예를 들면 4-비닐-1-사이클로헥센과 자유 라디칼 티올-엔 반응 조건하에서 반응시켜 티올 작용성 중간체를 생성한다. 상기 티올 작용성 중간체를 이어서, 비스(메트)아크릴레이트, 예를 들면 알킬렌글리콜 비스(메트)아크릴레이트 또는 폴리알킬렌글리콜 비스(메트)아크릴레이트와, 염기-촉진된 티올-엔 반응 조건하에서 반응시켜, 화학식 (III)에서 L^4가 화학식 (G-1) 또는 더욱 특히 화학식 (G-3)으로 표시되고 L^5가 화학식 (C)로 표시되는 제2 (메트)아크릴레이트 작용성 단량체를 형성한다.

[0193] 본 발명의 중합가능한 조성물은 일부 실시양태에서, 화학식 (I)로 표시되는 (메트)아크릴레이트 작용성 단량체, 및 화학식 (II)로 표시되는 티오(메트)아크릴레이트 작용성 단량체 및/또는 화학식 (III)으로 표시되는 (메트)아크릴레이트 작용성 단량체 중 하나 이상을 포함한다. 화학식 (I)로 표시되는 (메트)아크릴레이트 단량체, 및 화학식 (II) 및/또는 화학식 (III)으로 표시되는 하나 이상의 추가의 단량체를 포함하는 경우, 화학식 (I)로 표시되는 (메트)아크릴레이트 단량체는 일부 실시양태에서 1 내지 99 중량%, 또는 20 내지 90 중량%, 또는 40 내지 80 중량%의 양으로 존재하고, 화학식 (II) 및/또는 화학식 (III)으로 표시되는 추가의 단량체는 총량이 1 내지 99 중량%, 또는 10 내지 75 중량%, 또는 20 내지 60 중량%의 양으로 존재하며, 이때 상기 중량%는 각 경우, 언급된 단량체들의 총량 기준이다.

[0194] 일부 실시양태에 따르면, 본원에 전술된 바와 같이, 중합가능한 조성물은 하나 이상의 화학식 (II)로 표시되는 티오(메트)아크릴레이트 작용성 단량체 및 하나 이상의 화학식 (III)으로 표시되는 (메트)아크릴레이트 작용성 단량체를 포함한다. 화학식 (II) 및 화학식 (III)으로 표시되는 단량체들은 각각 독립적으로 전술된 바와 같다. 일부 실시양태에서, 화학식 (II) 및 화학식 (III)으로 표시되는 단량체들을 포함하는 중합가능한 조성물은 화학식 (I)로 표시되는 (메트)아크릴레이트 단량체가 없다. 화학식 (II) 및 화학식 (III)으로 표시되는 단량체들의 상대적인 양은 폭넓게 변할 수 있다. 일부 실시양태에 따르면, 화학식 (II)로 표시되는 티오(메트)아크릴레이트 작용성 단량체는 20 내지 99 중량%, 또는 35 내지 90 중량%, 또는 50 내지 80 중량%의 양으로 존재하며, 화학식 (III)으로 표시되는 (메트)아크릴레이트 작용성 단량체는 1 내지 80 중량%, 또는 10 내지 65 중량%, 또는 20 내지 50 중량%의 양으로 존재하며, 이때 상기 중량%는 각 경우, 언급된 단량체들의 총량 기준이다. 전술한 바와 같이, 바로 위에서 기술한 본 발명의 중합가능한 조성물의 임의의 것은 또한 추가로 이후에 기술하

는 바와 같은 중합 조절제를 포함할 수도 있다.

[0195] 본 발명의 중합가능한 조성물은 일부 실시양태에서, 1,2-다이비닐벤젠, 1,3-다이비닐벤젠, 1,4-다이비닐벤젠, 비스페놀 A 에톡실레이트 다이아크릴레이트(CAS # 64401-02-1), 비스페놀 A 에톡실레이트 다이메타크릴레이트(CAS # 41647-38-1), 비스페놀 A 프로폭실레이트 다이아크릴레이트(CAS # 67952-50-5), 비스페놀 A 프로폭실레이트 다이메타크릴레이트, 비스페놀 A 글리콜레이트 다이아크릴레이트(CAS # 4687-94-9), 비스페놀 A 글리콜레이트 다이메타크릴레이트(CAS # 1565-94-2), 비스페놀 F 에톡실레이트 다이아크릴레이트(CAS # 120750-67-6), 비스페놀 F 에톡실레이트 다이메타크릴레이트, 비스페놀 F 프로폭실레이트 다이아크릴레이트, 비스페놀 F 프로폭실레이트 다이메타크릴레이트, 비스페놀 S 에톡실레이트 다이아크릴레이트, 비스페놀 S 에톡실레이트 다이메타크릴레이트, 비스페놀 S 프로폭실레이트 다이아크릴레이트, 비스페놀 S 프로폭실레이트 다이메타크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌 글리콜 다이(메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산 무수물, 또는 이들의 혼합물 중에서 선택된 하나 이상의 다이에틸렌형 불포화 단량체를 포함할 수 있다. 상기 언급된 공단량체의 농도는 개별적으로 또는 합쳐서, 중합가능한 조성물의 총 단량체 중량을 기준으로 0.5 내지 60 중량% 범위이다. 개별적으로 또는 함께 사용되는 양과 관련하여, 최종처리된 중합체의 굴절 지수 및 다른 특성에 미치는 상기 물질의 효과가 고려된다.

[0196] 또한, 본 발명의 중합가능한 조성물은 또한, 트라이메틸올프로판 트라이(메트)아크릴레이트, 트라이메틸올에탄 트라이(메트)아크릴레이트, 다이트라이메틸올프로판 테트라(메트)아크릴레이트, 펜타에리쓰리톨 트라이(메트)아크릴레이트, 펜타에리쓰리톨 테트라(메트)아크릴레이트, 다이펜타에리쓰리톨 펜타(메트)아크릴레이트, 다이펜타에리쓰리톨 헥사(메트)아크릴레이트, 트리스(2-하이드록시에틸) 트라이(메트)아크릴레이트, 2,4,6-트라이알릴옥시-1,3,5-트라이아진(CAS # 101-37-1), 1,3,5-트라이알릴-1,3,5-트라이아진-2,4,6-(1H, 3H, 5H)-트라이온(CAS # 1025-15-6), 또는 이들의 혼합물 중에서 선택된 하나 이상의 폴리에틸렌형 불포화 단량체를 포함할 수 있다. 상기 언급된 공단량체의 농도는 개별적으로 또는 합쳐서, 중합가능한 조성물의 총 단량체 중량을 기준으로 0.1 내지 20 중량% 범위이다. 개별적으로 또는 함께 사용되는 양과 관련하여, 최종처리된 중합체의 굴절 지수 및 다른 특성에 미치는 상기 물질의 효과가 고려된다.

[0197] 일부 실시양태에서, 본 발명의 중합가능한 조성물은 본원에서 전술한 바와 같이 화학식 (IV)로 표시되는 하나 이상의 (메트)아크릴레이트 작용성 단량체를 포함한다. 화학식 (IV)의 다가 L^6 및 2가 L^7 기는 각각 화학식 (I)의 L^1 및 L^2와 관련하여 본원에서 전술한 바와 같은 기들 중에서 선택될 수 있다. 본 발명의 일부 실시양태에서, 화학식 (IV)의 다가 L^6 기는, 임의적으로 -C(O)-, -S-, -O- 및 이들의 조합 중 하나 이상이 개재될 수 있는, 다가의 선형 또는 분지형의 임의적으로 치환된 C_1-C_{25} 알킬 기, 다가의 임의적으로 치환된 C_3-C_{12} 사이클로알킬 기, 다가의 임의적으로 치환된 아릴 기, 및 이들의 조합 중에서 선택된다. 추가의 실시양태에 따르면, 화학식 (IV)의 2가 L^7 기는, 각각의 v에 대해 독립적으로, 임의적으로 -O- 및 -S- 중 하나 이상이 개재될 수 있는, 2가의 선형 또는 분지형의 임의적으로 치환된 C_1-C_{25} 알킬 기, 2가의 임의적으로 치환된 C_3-C_{12} 사이클로알킬 기, 2가의 임의적으로 치환된 아릴 기, 및 이들의 조합 중에서 선택된다.

[0198] 화학식 (IV)와 관련하여, 추가로, 본 발명의 일부 실시양태에서, 2가의 R^{12} 기는, 각각의 w에 대해 독립적으로, 화학식 (C)의 R^4와 관련하여 본원에서 전술한 기들 중에서 선택된다. 일부 실시양태에서, 각각의 R^{12} 기는, 각각의 w에 대해 독립적으로, 임의적으로 -O- 및 -S- 중 하나 이상이 개재될 수 있는, 2가의 선형 또는 분지형의 임의적으로 치환된 C_1-C_{10} 알킬 기, 및 2가의 임의적으로 치환된 C_3-C_{12} 사이클로알킬 기 중에서 선택된다.

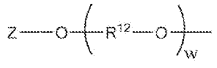
[0199] 화학식 (IV)와 관련하여, 추가로, 본 발명의 일부 실시양태에 따르면, v는 2이고 L^6는 단일 탄소-탄소 삼중 결합을 가진 하이드록시 작용성 화합물의 3가 잔기이다. 화학식 (IV)로 표시되는 (메트)아크릴레이트 단량체가 제조될 수 있는, 단일 탄소-탄소 삼중 결합을 가진 하이드록시 작용성 화합물의 예는, 비제한적으로, 프로파길 알콜, 2-부틴-1,4-다이올, 3-부틴-2-올, 3-헥신-2,5-다이올, 및 이들 둘 이상의 혼합물을 포함한다. 단일 탄소-탄소 삼중 결합을 가진 하이드록시 작용성 화합물 상의 하이드록실 작용성 기 부분은 에스터화될 수도 있다. 예를 들어, 단일 탄소-탄소 삼중 결합을 가진 하이드록시 작용성 화합물의 일부분은 C_1-C_{12} 카복실산의 알킨-작용성 에스터, 예를 들면 프로파길 아세테이트, 프로파길 프로피오네이트, 프로파길 벤조에이트 등을 포함할 수도 있다.

[0200] v가 2이고 L^6이 단일 탄소-탄소 삼중 결합을 가진 하이드록시 작용성 화합물의 3가 잔기인 경우, 화학식 (IV)로 표시되는 (메트)아크릴레이트 단량체는, 하기 일반 설명에 따라, 단일 탄소-탄소 삼중 결합을 가진 하이드록실 작용성 화합물로서 프로파길 알콜을 사용하여 제조될 수 있다. 전형적으로, 1몰의 프로파길 알콜을, 약 2몰의 다이티올, 예를 들면 다이머캅토다이에틸설파이드와, 자유 라디칼 티올-엔 반응 조건하에서 반응시켜 티올 작용성 중간체를 먼저 형성한다. 다이티올 기는 각각 상기 C-C 삼중 결합 기의 하나의 탄소와 또는 상기 C-C 삼중 결합 기의 둘다의 탄소와 공유 결합을 형성한다. 이론적으로 제한하고자 하는 것은 아니지만, 하나의 티올 기가 상기 C-C 삼중 결합의 각각 별도의 탄소와 공유 결합을 형성하는 것으로 여겨진다. 생성된 티올 작용성 중간체를 2몰 이상, 예를 들면 2 내지 3 몰의 옥시란 작용성 물질, 예를 들면 에틸렌 옥사이드, 또는 환형 에터와 반응시켜 하이드록실 작용성 중간체를 형성한다. 달리, 상기 티올 작용성 중간체를 당분야에 공지된 방법에 따라, 2몰 이상, 예를 들면 2 내지 3 몰의 2-할로-1-하이드록시-알칸, 예를 들면 2-클로로에탄올과 반응시켜 하이드록실 작용성 중간체를 형성한다. 유사하게, 상기 티올 작용성 중간체를 당분야에 공지된 방법에 따라, 2몰 이상, 예를 들면 2 내지 3 몰의 1,2-알킬렌 카보네이트, 예를 들면 에틸렌 카보네이트와 반응시켜 하이드록실 작용성 중간체를 형성한다. 상기 하이드록실 작용성 중간체는 이어서, 2몰 이상, 예를 들면 2 내지 6몰의 (메트)아크릴산 에스터와 반응되면서 동시에 알콜이 제거되어, 화학식 (IV)로 표시되는 (메트)아크릴레이트 작용성 단량체를 형성한다. 달리, 상기 하이드록실 작용성 중간체는 이어서 2몰 이상, 예를 들면 2 내지 3 몰의 (메트)아크릴로일 할라이드, 예를 들면 (메트)아크릴로일 클로라이드와 반응되며, 이는, 생성 할로겐화 수소로부터 원하는 생성물을 분리하기 위한 후속 마무리 처리 후, 화학식 (IV)로 표시되는 (메트)아크릴레이트 작용성 단량체를 생성한다. 상기 티올 작용성 중간체의 형성은, 임의적으로 화학식 (IV)로 표시되는 (메트)아크릴레이트 작용성 단량체와 함께 존재할 수 있는 올리고머성 종의 동시 형성을 야기할 수 있다.

[0201] 화학식 (IV)로 표시되는 일부 (메트)아크릴레이트 작용성 단량체의 형성 중에, 본원에서 전술한 바와 같이 상기 티올 작용성 중간체의 형성이 자유 라디칼 개시제의 존재하에 수행될 수 있다. 자유 라디칼 개시제는 당분야에 공지된 화합물 중에서 선택될 수 있다. 자유 라디칼 개시제의 비제한적 예는, 아조 또는 과산화물 유형 자유 라디칼 개시제, 예컨대 아조비스알칼렌아이트릴이 포함되며, 이에 국한되지 않는다. 자유 라디칼 개시제는 아조비스알칼렌나이트릴(이는 듀퐁(DuPont)에서 상품명 바조(VAZO)로 상업적으로 입수가능함) 중에서 선택될 수 있다. 사용될 수 있는 바조 개시제의 예는 VAZO-52, VAZO-64, VAZO-67, VAZO-88 개시제 및 이들의 혼합물을 포함하며, 이에 국한되지 않는다. 상기 티올 작용성 중간체의 제조는 미국 특허 제 7,888,436 B2의 컬럼 8, 라인 3-53에 자세히 기술되어 있으며, 이의 내용을 본원에 참고로 인용한다.

[0202] 본 발명의 일부 실시양태에서, 화학식 (IV)로 표시되는 (메트)아크릴레이트 작용성 단량체를 하나 이상 포함하는 중합가능한 조성물은 추가로, 화학식 (I), 화학식 (II), 화학식 (III) 및 이들 둘 이상의 조합으로 표시되는 단량체 중에서 선택된 하나 이상의 단량체를 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 중합가능한 조성물은 화학식 (IV)로 표시되는 (메트)아크릴레이트 단량체 및 하나 이상의 추가의 화학식 (I), 화학식 (II), 및/또는 화학식 (III)으로 표시되는 단량체를 포함하며, 화학식 (IV)로 표시되는 (메트)아크릴레이트 단량체는 1 내지 99 중량%, 또는 25 내지 95 중량%, 또는 50 내지 90 중량%의 양으로 존재하고, 화학식 (I), 화학식 (II) 및/또는 화학식 (III)으로 표시되는 추가의 단량체는 총량이 1 내지 99 중량%, 또는 5 내지 75 중량%, 또는 10 내지 50 중량%의 총량으로 존재하며, 이때 상기 중량%는 각 경우, 언급된 단량체들의 총량 기준이다.

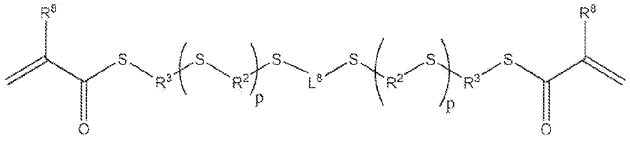
[0203] 일부 비제한적 실시양태에 따르면, 본 발명의 중합가능한 조성물은, 화학식 (IV)로 표시되는 (메트)아크릴레이트 단량체 및 화학식 (I)로 표시되는 (메트)아크릴레이트 단량체를 포함하며, 이때 화학식 (I)로 표시되는 (메트)아크릴레이트 단량체의 L^1은 하기 화학식 (M)으로 표시되는 기로의 치환이 없다:

[0204]  (M)

[0205] 상기 식에서, Z, R^{12} 및 w는 각각 화학식 (IV)와 관련하여 본원에서 전술한 바와 같다.

[0206] 특정 실시양태에서, 본 발명은

[0207] (a) 하기 화학식 (IIg)로 표시되는 하나 이상의 티오(메트)아크릴레이트:

[0208]  (IIg)

[0209] (상기 식에서,

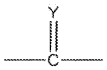
[0210] L^8은

[0211] (i) 하기 화학식 (D)로 표시되는 2가 연결 기:

[0212] $-C(R^6)(R^7)-$ (D)

[0213] [상기 식에서, R^6 및 R^7은 각각 독립적으로, 수소, 선형 또는 분지형의 임의적으로 치환된 C_1-C_{10} 알킬, 임의적으로 치환된 C_3-C_{12} 사이클로알킬, 및 임의적으로 치환된 아릴 중에서 선택되거나, 달리 R^6 및 R^7은 함께 C_4-C_{12}의 임의적으로 치환된 사이클로알킬을 형성한다], 및

[0214] (ii) 하기 화학식 (A)로 표시되는 2가 연결 기:

[0215]  (A)

[0216] [Y는 O 또는 S이다]

[0217] 중에서 선택된 2가의 연결기이고,

[0218] R^2는, 각각의 p에 대해 독립적으로, 2가의 선형 또는 분지형의 임의적으로 치환된 C_1-C_{10} 알킬 기, 및/또는 2가의 임의적으로 치환된 C_3-C_{12} 사이클로알킬 기 중에서 선택되고,

[0219] 각각의 R^3는 독립적으로, 2가의 선형 또는 분지형의 임의적으로 치환된 C_1-C_{10} 알킬 기, 및/또는 2가의 임의적으로 치환된 C_3-C_{12} 사이클로알킬 기 중에서 선택되고,

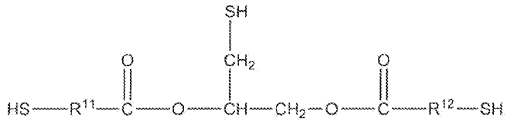
[0220] 각각의 p는 0 내지 10이고,

[0221] 각각의 R^8은 독립적으로 수소 및 메틸 중에서 선택된다), 및

[0222] (b) 임의적으로 중합 조절제

[0223] 를 포함하는 중합가능한 조성물에 관한 것이다.

[0224] 본 발명의 조성물의 단량체, 예를 들면 화학식 (I), (II), (III) 및 (IV)로 표시되는 단량체는 본원에서 전술된 바와 같이 둘 이상의 티올 기를 갖는 폴리티올로부터 제조할 수 있다. 본 발명의 중합가능한 조성물의 단량체, 화학식 (I), 화학식 (II), 화학식 (III), 화학식 (IV)로 표시되는 단량체, 및 관련 단량체를 제조하는데 사용될 수 있는 폴리티올의 예는, 비 제한적으로, 1,2-에탄다이티올, 2,2'-티오다이에탄티올, 2,5-다이머캡토메틸-1,4-다이티안, 1,2-비스-(2-머캡토에틸티오)-3-머캡토프로판, 펜타에리쓰리톨 테트라키스(3-머캡토프로피오네이트), 펜타에리쓰리톨 테트라키스(2-머캡토프로피오네이트), 테트라키스(7-머캡토-2,5-다이티아헵틸)메탄, 트라이메틸올프로판 트리스(3-머캡토프로피오네이트), 트라이메틸올프로판 트리스(2-머캡토아세테이트), 4-머캡토에틸-3,6-다이티아-1,8-옥탄다이티올, 4-3급-부틸-1,2-벤젠다이티올, 4,4'-티오다이벤젠티올, 벤젠다이티올, 에틸렌 글리콜 다이(2-머캡토아세테이트), 에틸렌 글리콜 다이(3-머캡토프로피오네이트), 폴리(에틸렌 글리콜) 다이(2-머캡토아세테이트), 폴리(에틸렌 글리콜) 다이(3-머캡토프로피오네이트), 하기 화학식 (K)로 표시되는 폴리티올 단량체를 포함한다:

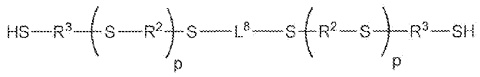
[0225] 

(K)

[0226] 상기 식에서, R^{11} 및 R^{12}는 각각 독립적으로 본원에서 화학식 L^1(a)와 관련하여 전술한 바와 같다.

[0227] 화학식 (K)로 표시되는 폴리티올은, 강산 촉매, 예를 들면 메탄설폰산의 존재하에, 예를 들면 3-머캡토-1,2-프로판다이올(화학 초록 서비스(CAS) 등록 번호 96-27-5)과 티올 작용성 카복실산 또는 티올 작용성 카복실산 에스터 간의 당분야에 공지된 에스터화 또는 에스터교환 반응을, 반응 혼합물로부터 물 또는 알콜을 동시 제거하면서 수행하는 것에 의해 제조될 수 있다. 화학식 (K)로 표시되는 폴리티올은 임의적으로 추가로, 이의 합성으로부터 야기되는 공생성물, 예를 들면 다이설파이드 (-S-S-) 결합을 임의적으로 포함할 수 있는 올리고머를 포함한다.

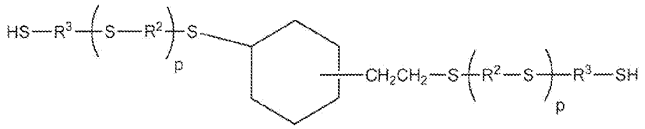
[0228] 본 발명의 조성물의 단량체를 제조하는데 사용될 수 있는 또 하나의 다이티올의 비제한적 예는 하기 화학식 (N-1)로 표시된다:

[0229] 

(N-1)

[0230] 상기 식에서, R^2, R^3, 및 p는 각각 독립적으로, 화학식 (B)와 관련하여 본원에서 전술한 바와 같고, L^8은 화학식 (G-1), (G-2) 및 (G-3)과 관련하여 본원에서 전술한 바와 같다.

[0231] 일부 실시양태에서, 화학식 (G-1), (G-2) 및 (G-3)과 관련하여 본원에서 전술한 바와 같이, L^8은 두 개의 비공액 탄소-탄소 이중 결합을 가진 임의로 치환된 하이드로카빌 잔기, 예를 들면 비닐-사이클로헥센이다. 본 발명의 중합가능한 조성물의 단량체는 일부 실시양태에서, 하기 화학식 (N-2)로 표시되는 다이티올을 사용하여 제조할 수 있다:

[0232] 

(N-2)

[0233] 상기 식에서, R^2, R^3, 및 p는 각각 독립적으로, 화학식 (B)와 관련하여 본원에서 전술한 바와 같다.

[0234] 일부 실시양태에서, 상기 화학식 (N-2)의 사이클로헥산 고리에 결합된 2개의 기는 서로에 대해 오르쏘, 메타 또는 파라이며, 사이클로헥산 고리의 동일 탄소에 결합되지 않는다.

[0235] 본 발명의 일부 특정 실시양태에서, 화학식 (I)의 L^2, 화학식 (IV)의 L^7, 화학식 (Id)의 R^3, 화학식 (Ia)의 R^4/R^5, 및 화학식 (Ic)의 L^2는 각각, 하나의 탄소 원자를 함유하는 2가 하이드로카빌 기, 예를 들면 $-CH_2-$, -CH(R)-, 또는 $-C(R^1)(R^2)-$ 이고, 이때 R, R^1 및 R^2는 각각 독립적으로, 임의적으로 치환된 하이드로카빌 기를 나타낸다. 예를 들면, 화학식 (I)의 L^2가 $-CH_2-$인 단량체는, 1몰 당량의 머캡탄을 1몰 당량의 포름알데하이드(예를 들면 파라포름알데하이드)와 반응시켜 말단 헤미티오아세탈 기를 함유하는 중간체를 생성함으로써 합성할 수 있다. 이 OH-말단 분자는 이어서 (메트)아크릴로일 클로라이드 또는 (메트)아크릴산 무수물과의 반응, (메트)아크릴산과의 직접 에스터화, 또는 알킬 (메트)아크릴레이트(예를 들면 메틸 (메트)아크릴레이트)와의 에스터교환 반응에 의해 (메트)아크릴화될 수 있다. 달리, 상기 머캡탄은 포름알데하이드 대신에 적합한 알데하이드(HC(=O)R)와 반응될 수 있다. 예를 들면 머캡탄이 벤즈알데하이드와 반응되는 경우, L^2는 -CH(R)(이때, R은 페닐임)을 나타낸다.

[0236] 본 발명의 추가의 실시양태에서, 화학식 (I)의 L^2, 화학식 (IV)의 L^7, 및 화학식 (Id)의 R^3는 각각, 2가의 임의적으로 치환된 하이드로카빌 기일 수 있고, 이때 상기 임의적인 치환체는 아릴 기, 예를 들면 페닐 기이다. 예를 들면, 화학식 (I)의 L^2는 $-CH_2CH(R)-$ 또는 $-CH(R)-CH_2-$(이때 R은 페닐 기를 나타냄)일 수 있다. 이 반응

생성물은, 1몰 당량의 머캡탄과 1몰 당량의 스타이렌 옥사이드의 반응에 의해 (에폭사이드 고리의 개환 반응을 통해) 방향족 고리를 가진 폴리-하이드록시 말단화된 황-함유 물질을 형성하고, 이어서 말단 OH 기의 (메트)아크릴로일 클로라이드 또는 (메트)아크릴산 무수물과의 반응, (메트)아크릴산과의 직접 에스터화, 또는 알킬 (메트)아크릴레이트와의 에스터교환 반응에 의해 (메트)아크릴레이트 말단 기를 형성할 수 있다.

[0237] 본 발명의 중합가능한 조성물의 임의의 것은 임의적으로, 하나의 에틸렌형 불포화 라디칼 중합가능한 기를 가진 하나 이상의 단량체를 포함할 수 있다. 본 발명의 중합가능한 조성물에 임의적으로 존재할 수 있는, 하나의 에틸렌형 불포화 라디칼 중합가능한 기를 가진 단량체의 예는, 비제한적으로, 아크릴산; 메타크릴산; 아크릴산의 에스터, 예를 들면 메틸 또는 에틸 아크릴레이트 및 2-하이드록시에틸 아크릴레이트; 메타크릴산의 에스터, 예를 들면 메틸 또는 에틸 메타크릴레이트, 페녹시에틸 메타크릴레이트, 이소보닐 메타크릴레이트, 사이클로헥실 메타크릴레이트 및 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트; 알릴 에스터, 예를 들면 알릴 벤조에이트; 알릴 카보네이트, 예를 들면 페닐 알릴 카보네이트; 비닐 에스터, 예를 들면 비닐 아세테이트; 스타이렌; 및 비닐 클로라이드; 에틸렌형 불포화 카복실산 무수물, 예를 들면 말레산 무수물, 시트라콘산 무수물, 및 이타콘산 무수물을 포함한다. 더욱 구체적으로, 예를 들면, 상기 모노에틸렌형 불포화 단량체는, 메틸 메타크릴레이트, 메타크릴산, 말레산 무수물, 페녹시에틸 메타크릴레이트, 스타이렌 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 상기 모노에틸렌형 불포화 단량체는, 사용시, 전형적으로, 중합가능한 조성물의 총 단량체 중량을 기준으로 0.1 내지 60 중량%, 예를 들면 1 내지 55 중량% 또는 3 내지 45 중량%의 양으로 존재한다. 최종처리된 중합체의 굴절 지수 및 다른 특성에 미치는 상기 물질의 효과가, 개별적으로 또는 함께 사용되는 양과 관련하여 고려된다.

[0238] 본 발명의 중합가능한 조성물은 추가로 일부 실시양태에서 중합 조절제를 포함할 수 있다. 중합 조절제의 존재는 본 발명의 중합가능한 조성물으로부터 수득될 수 있는 중합물에서의 임의의 변형 또는 결함, 예를 들면 줄무늬 및/또는 금/균열의 형성을 최소화할 수 있다. 본 발명의 중합가능한 조성물에 포함될 수 있는 중합 조절제의 예는 비제한적으로 다이라우릴 티오다이프로피오네이트, 1-이소프로필-4-메틸-1,4-사이클로헥사다이엔(γ-터피넨); 1-이소프로필-4-메틸-1,3-사이클로헥사다이엔(α-터피넨); 1-메틸-4-(프로판-2-일리덴)사이클로헥스-1-엔(터피놀렌); 및 알파-메틸 스타이렌 이량체, 1,1-다이페닐에틸렌, 시스-1,2-다이페틸에틸렌, 3,7,7-트라이메틸바이사이클로[4.1.0]헵트-3-엔 (3-카렌), 4-이소프로페닐-1-메틸사이클로헥센 (다이펜텐), (S)-(-)-4-이소프로페닐-1-메틸사이클로헥센 ((S)-리모넨), 2,6-다이메틸-2,4,6-옥타트라이엔, 4-3급-부틸파이로카테콜, 트라이페닐메탄, 및 이들 중 둘 이상의 혼합물을 포함한다.

[0239] 일부 실시양태에서, 중합 조절제는 1-이소프로필-4-메틸-1,4-사이클로헥사다이엔; 1-이소프로필-4-메틸-1,3-사이클로헥사다이엔; 1-메틸-4-(프로판-2-일리덴)사이클로헥스-1-엔; 2,6-다이메틸-2,4,6-옥타트라이엔, 및 알파-메틸 스타이렌 이량체 중에서 선택된다.

[0240] 본원에 사용된 용어 "알파-메틸 스타이렌 이량체"는, 2,4-다이페닐-4-메틸-1-펜텐, 및 임의적으로 2,4-다이페닐-4-메틸-2-펜텐 및/또는 2-페닐-1-프로펜(이는 또한 알파-메틸 스타이렌으로도 칭해짐) 중 하나 이상을 포함하는 중합 조절제를 의미한다. 일부 실시양태에서, 알파-메틸 스타이렌 이량체 중합 조절제는, 각각 알파-메틸 스타이렌 이량체의 총 중량을 기준으로 90 내지 93 중량%의 2,4-다이페닐-4-메틸-1-펜텐, 6 내지 8 중량%의 2,4-다이페닐-4-메틸-2-펜텐, 및 0.25 내지 0.75 중량%의 2-페닐-1-프로펜을 포함한다.

[0241] 중합 조절제는 본 발명의 중합가능한 조성물에 다양한 범위의 양으로 존재할 수 있다. 일부 실시양태에서, 중합 조절제는 단량체 및 중합 조절제의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 15 중량% 또는 0.1 내지 8 중량%, 또는 0.3 내지 5 중량%의 양으로 본 발명의 중합가능한 조성물에 존재한다.

[0242] 본 발명의 중합가능한 조성물은 또한 일부 실시양태에서, 단량체의 에틸렌형 불포화 기의 및 그들간의 자유 라디칼 중합을 개시할 수 있는 개시제를 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 본 발명의 중합가능한 조성물은 열활성화되는 자유 라디칼 개시제를 포함한다. "열활성화되는"이라는 표현은, 본원에서 추가로 상세히 기술하는 바와 같이, 자유 라디칼 개시제가 승온, 예를 들면 주변 실내 온도 초과의 온도, 예를 들면 25℃ 초과의 온도에서 활성으로 됨을 의미한다.

[0243] 열활성화되는 자유 라디칼 개시제는 일부 실시양태에서, 유기 퍼옥시 화합물, 아조비스(오가노나이트릴) 화합물, N-아실옥시아민 화합물, O-이미노-이소우레아 화합물, 및 이들 중 둘 이상의 조합 중에서 선택될 수 있다.

[0244] 일부 실시양태에서, 열활성화되는 자유 라디칼 개시제는 하나 이상의 유기 퍼옥시 화합물 중에서 선택된다. 열중합 개시제로서 사용될 수 있는 유기 퍼옥시 화합물의 예는 비제한적으로, 퍼옥시모노카보네이트 에스터, 예를

들면 3급-부틸퍼옥시 2-에틸헥실 카보네이트 및 3급-부틸퍼옥시 이소프로필 카보네이트; 퍼옥시케탈, 예를 들면 1,1-다이(t-부틸퍼옥시)-3,3,5-트라이메틸사이클로헥산; 퍼옥시다이카보네이트 에스터, 예를 들면 다이(2-에틸헥실)퍼옥시다이카보네이트, 다이(2급-부틸)퍼옥시다이카보네이트, 및 다이이소프로필퍼옥시다이카보네이트; 다이아실퍼옥사이드, 예를 들면 2,4-다이클로로벤조일 퍼옥사이드, 이소부티릴 퍼옥사이드, 데카노일 퍼옥사이드, 라우로일 퍼옥사이드, 프로피오닐 퍼옥사이드, 아세틸 퍼옥사이드, 벤조일 퍼옥사이드, p-클로로벤조일 퍼옥사이드; 퍼옥시에스터, 예를 들면 t-부틸퍼옥시 피발레이트, t-부틸퍼옥시 옥틸레이트, 및 t-부틸퍼옥시 이소부티레이트; 메틸에틸케톤 퍼옥사이드, 및 아세틸사이클로헥산 설포닐 퍼옥사이드를 포함한다.

[0245] 일부 실시양태에서, 자유 라디칼 개시제가 선택될 수 있는 퍼옥시 화합물의 추가의 예는, 비제한적으로, 2,5-다이메틸-2,5-다이(2-에틸헥사노일퍼옥시)헥산 및/또는 1,1-비스(3급-부틸퍼옥시)-3,3,5-트라이메틸사이클로헥산을 포함한다.

[0246] 본 발명의 중합가능한 조성물에 열 중합 개시제로서 사용될 수 있는 아조비스(오가노나이트릴) 화합물은 아조비스(이소부티로나이트릴), 2,2'-아조비스(2-메틸부탄나이트릴) 및 아조비스(2,4-다이메틸발레로나이트릴)을 포함한다.

[0247] 본 발명의 일부 추가의 실시양태에서, 열활성화되는 자유 라디칼 개시제는 1-아세톡시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 및/또는 1,,3-다이사이클로헥실-O-(N-사이클로헥실리덴아미노)-이소우레아 중에서 선택된다.

[0248] 본 발명의 중합가능한 조성물을 개시하고 중합하는데 사용되는 열 중합 개시제의 양은 다양할 수 있으며, 적어도 부분적으로, 사용된 특정 개시제 또는 개시제들에 좌우될 수 있다. 일부 실시양태에서, 중합 반응을 개시하고 유지하는데 필요한 양만이 필요하며, 이는 개시량으로 지칭될 수 있다. 일부 실시양태에서, 열활성화되는 자유 라디칼 개시제는 0.01 내지 7 부의 개시제, 또는 0.1 내지 3.5 부의 개시제, 또는 0.5 내지 2.5 부의 개시제의 양으로 존재한다 (각 경우 개시제의 부는 중합가능한 조성물에 존재하는 단량체 100 부 기준이다).

[0249] 본 발명의 중합가능한 조성물을 경화하는데 사용되는 열경화 사이클은 일부 실시양태에서, 개시제의 존재하에 상기 중합가능한 조성물을 실온으로부터 50 내지 150℃까지 2 내지 48 시간에 걸쳐, 또는 30℃로부터 90 또는 100℃까지 12 내지 24 시간에 걸쳐, 또는 65℃로부터 115 또는 125℃까지 12 내지 24 시간에 걸쳐, 가열하는 것을 수반한다.

[0250] 본 발명의 중합가능한 조성물의 중합은 중합물을 형성하며, 이는 성형된 제품 형태일 수 있다. 본 발명의 중합가능한 조성물의 중합으로부터 수득된 중합물은 고체이며, 일부 실시양태에서는 투명하다. 본 발명의 중합가능한 조성물로부터 제조된 투명 중합물은 광학 또는 안과용 용도에 사용될 수 있다.

[0251] 본 발명의 중합가능한 조성물로부터 제조된 중합물은 일부 실시양태에서, 1.57 이상 또는 1.58 이상 또는 1.59 이상의 굴절 지수; 30 이상 또는 33 이상 또는 35 이상의 아베 수; 및 50 N/mm^2 이상 또는 70 N/mm^2 이상 또는 90 N/mm^2 이상의 피셔 미소 경도(Fischer microhardness) 값을 갖는다. 일부 실시양태에서, 본 발명의 중합가능한 조성물로부터 제조된 중합물은, 1 이상 또는 10 이상 또는 20 이상의 초기(0초) 바콜(Barcol) 경도를 갖는다. 상기 굴절 지수, 아베 수 및 피셔 경도 값은 당분야에 공지된 방법에 따라 결정될 수 있다. 일부 실시양태에서, 굴절 지수 값(n_e^{20}) 및 아베 수는 메트리콘(Metricon) 모델 2010 프리즘 커플러, 박막 두께/굴절 지수 측정 시스템을 사용하여 제조자의 작동 및 유지 지침에 따라 결정되며, 피셔 경도 값은 ISO 14577에 따라 피셔 테크롤로지스(Fischer Techologies) H100C 미소 경도 측정 시스템을 사용하여 결정된다.

[0252] 본 발명의 중합가능한 조성물로부터 제조된 중합물은 고체 제품, 예를 들면 광학 요소(들) 또는 소자(들)을 형성하는데 사용될 수 있다. 본원에 사용된 "광학"이라는 용어는 광 및/또는 시력(vision)과 관련되거나 연관됨을 의미한다. 예를 들면, 광학 요소 또는 소자는 안과 요소 및 소자, 디스플레이 요소 및 소자, 윈도우, 거울, 및/또는 능동 및 수동 액정 셀 요소 및 소자를 포함할 수 있다. 본원에 사용된 "안과"라는 용어는 눈 및 시력과 관련되거나 연관됨을 의미한다. 안과 요소의 비제한적 예는 보정 및 비보정 렌즈, 예를 들면 단일 시력 또는 멀티-시력 렌즈를 포함하며, 이는 단편화되거나 비단편화된 멀티-시력 렌즈(예를 들면, 비제한적으로, 이초점 렌즈,삼초점 렌즈 및 누진초점 렌즈) 뿐 아니라 시력의 보정, 보호 또는 향상(미용상 또는 달리)에 사용되는 다른 요소, 예를 들면 비제한적으로 콘텍트 렌즈, 안내 렌즈, 확대 렌즈 및 보호용 렌즈 또는 바이저)일 수 있다. 본원에 사용된 용어 "디스플레이"는 글자, 숫자, 부호, 디자인 또는 도면 정보의 가시성 및 기계-판독성 표시를 의미한다. 디스플레이 요소 및 소자의 비제한적 예는 스크린, 모니터 및 보안 요소 예를 들면 보안 마크를 포함한다. 본원에 사용된 "윈도우"는 복사선이 투과되도록 한 개구부를 의미한다. 윈도우의 비제한적 예

는 자동차 및 항공기 투명체, 필터, 셔터, 및 광학 스위치를 포함한다. 본원에 사용된 "거울"은, 입사광의 많은 부분을 정반사적으로 반사하는 표면을 의미한다.

[0253] 앞에서 언급된 광학 요소 또는 소자는 편광기, 예를 들면 선형 편광기, 환형 편광기 또는 타원형 편광기를 추가로 포함할 수 있다. 적합한 편광기는 당분야에 공지되어 있다. 예를 들면 상기 편광기는 선형 편광성일 수 있고 코팅, 필름 또는 웨이퍼 형태일 수 있다. 편광 코팅은 후술하는 바와 같이 이색성 물질(광변색-이색성 물질 포함)을 포함할 수 있으며, 후술하는 바와 같이 하나 이상의 방향으로 배향될 수 있다. 또한, 편광기는, 중합체 성분, 및 필름이 배향되는 방향으로 배향되는 이색성 물질을 포함하는 필름 형태일 수 있다. 편광 웨이퍼는 전형적으로, 투명 광학 중합체 물질의 두 층 사이에 끼인 편광기를 갖는다.

[0254] 예를 들면, 편광기는, 폴리(비닐 알콜), 폴리(비닐 부티랄), 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 셀룰로스 아세테이트 부티레이트, 셀룰로스 다이아세테이트, 셀룰로스 트라이아세테이트, 폴리우레탄, 폴리에터, 폴리에스터, 폴리아미드, 폴리알킬(메트)아크릴레이트, 이들의 혼합물 및/또는 이들의 공중합체를 포함하는 중합체 성분을 포함할 수 있다.

[0255] 또한, 편광기는, 연속상 복굴절성 매트릭스내에 배치된 중합체 입자의 분산상을 포함하는 광학 필름을 포함하는 선형 편광 필름을 포함할 수 있으며, 상기 필름은 하나 이상의 방향으로 배향될 수 있다. 분산 상 입자의 크기 및 형태, 분산 상의 부피 분율, 필름의 두께, 및 배향의 정도는, 필름에서 원하는 확산 반사도 및 원하는 파장 복사선의 총 투과율을 얻도록 선택된다. 그러한 필름 및 그의 제조는 미국 특허 제 5,867,316 호의 컬럼 6, 라인 47 내지 컬럼 20, 라인 51에 기술되어 있으며, 상기 언급 부분을 본원에 참고로 인용한다. 선형 편광되는 경우 편광기는 또한 미국 특허 제 5,882,774 호의 컬럼 2, 라인 63 내지 컬럼 18, 라인 31에 기술된 복굴절성 다층 광학 필름을 포함할 수 있으며, 상기 언급 부분을 본원에 참고로 인용한다. 추가로, 편광기는 또한, 미국 특허 제 6,096,375 호의 컬럼 3, 라인 7 내지 컬럼 19, 라인 46에 기술된 바와 같은 2-성분 편광기를 포함할 수 있으며, 상기 언급 부분을 본원에 참고로 인용한다.

[0256] 추가적으로, 편광기는 선형 편광성일 수 있고, 폴리(비닐 알콜), 폴리(비닐 부티랄), 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리알킬(메트)아크릴레이트, 폴리아미드, 폴리(아미드-에터) 블록 공중합체, 폴리(에스터-에터) 블록 공중합체, 폴리(에터-우레탄) 블록 공중합체, 폴리(에스터-우레탄) 블록 공중합체, 및/또는 폴리(에터-우레아) 블록 공중합체의 배향된 필름을 포함할 수 있다. 본원에서 선형 편광기와 관련하여 사용된 상기 "배향된 필름"이라는 용어는, 상기 필름이 적어도 제1 일반 방향(정렬 방향)을 가져 시트를 포함하는 하나 이상의 다른 구조물 또는 성분이 상기 일반 방향을 따라 위치되거나 적절히 배열됨을 의미한다. 예를 들면, 이색성 화합물의 장축을 따른 이색성 물질의 정렬 또는 배향은 상기 필름 또는 층의 적어도 상기 제1 일반 방향과 본질적으로 평행하다. 물질 또는 구조물의 배향 또는 정렬과 관련하여 본원에 사용된 "일반 방향"이라는 용어는, 상기 물질, 화합물 또는 구조물의 주된 배열 또는 배향을 지칭한다. 또한, 당분야의 숙련자들은, 물질, 화합물 또는 구조물이, 상기 물질, 화합물 또는 구조물의 배열 내에서 약간의 변화가 있을지라도 상기 물질, 화합물 또는 구조물이 하나 이상의 주된 배열을 가진다면, 일반 방향을 가질 수 있음을 이해할 것이다.

[0257] 적합한 편광기는 또한, "K-유형" 편광기를 포함할 수 있으며, 여기에서는 예를 들면 폴리(비닐 알콜)의 탈수에 의해 이색성 물질이 제조된다. 그러한 편광기는, 흡수 발색단이, 중합체 성분에 첨가되는 이색성 물질, 예를 들면 이색성 염료에 기인한 것이 아니라 중합체 주쇄 내의 공액 결합의 결과이므로, 흔히 내재적(inherent) 편광기로 지칭된다. 그러한 K-유형 편광기는, 수성 염산의 증기와 같은 탈수 촉매의 존재하에 배향된 폴리(비닐 알콜) 필름을 가열함으로써 형성된, 공액결합된 블록, 예를 들면 폴리(아세틸렌) 블록(즉, $-[CH=CH--]_n$)을 포함하는 광 편광성 (이색성) 분자를 갖는 배향된 폴리(비닐 알콜)의 필름을 포함할 수 있다. K-유형 편광기는 또한, 배향된 폴리(비닐 알콜)의 필름에 광산 발생제 포함 산 공여 층을 결합하고 상기 비닐알콜 중합체를 비닐 알콜/폴리(아세틸렌) 공중합체로 부분 탈수시키기에 충분한 온도에서 방사 에너지에 노출시킴으로써 형성될 수도 있다. 예를 들면 미국 특허 제 6,808,657 호 참조.

[0258] 전술된 바와 같이, 편광기는 이색성 물질을 포함할 수 있다. 적합한 이색성 물질의 비제한적 예는, 아조메틴, 인디고이드, 티오인디고이드, 메로시아닌, 인단, 퀴노프탈론계 염료, 페릴렌, 프탈로페린, 트라이페노다이옥사진, 인돌로퀴녹살린, 이미다조-트라이아진, 테트라진, 아조 및 (폴리)아조 염료, 벤조퀴논, 나프토퀴논, 안트로퀴논, (폴리)안트로퀴논, 안트로피리미디논, 요오드, 및/또는 요오드산염과 같은 화합물을 포함할 수 있으며, 이에 국한되지 않는다. 본원에 사용된 용어 "화합물"은, 둘 이상의 원소, 성분, 또는 부분의 결합에 의해 형성된 물질을 의미하며, 제한 없이, 둘 이상의 원소, 성분, 또는 부분의 결합에 의해 형성된 분자 및 거대분자(예를 들면 중합체 및 올리고머)를 포함한다.

[0259] 이색성 물질은 또한 중합가능한 이색성 화합물을 포함할 수 있다. 즉, 이색성 물질은, 중합될 수 있는 하나 이상의 기(즉, 중합가능한 기)를 포함할 수 있다. 예를 들면, 본원에서 제한하고자 하는 것은 아니지만, 하나의 비-제한적 실시양태에서, 이색성 화합물은 하나 이상의 중합가능한 기로 종결된 하나 이상의 알콕시, 폴리알콕시, 알킬, 또는 폴리알킬 치환체를 가질 수 있다.

[0260] 이색성 물질은 또한 광변색성-이색성 화합물을 포함할 수 있다. "광변색성-이색성"이라는 용어는, 특정 조건하에서 광변색성 및 이색성 특성 둘다를 나타냄을 의미하며, 이 특성들은 적어도 장비에 의해 검출가능하다. 따라서, "광변색성-이색성 화합물"은, 특정 조건하에서 광변색성 및 이색성(즉, 선형 편광성) 특성 둘다를 나타내는 화합물이며, 이 특성들은 적어도 장비에 의해 검출가능하다. 따라서, 광변색성-이색성 화합물은, 적어도 활성 선에 응답하여 변하는 적어도 가시선에 대한 흡수 스펙트럼을 가지며, 다른 것보다 더 강하게 적어도 투과선의 두 직교하는 평면 편광된 성분 중 하나를 흡수할 수 있다(즉, 이색성을 나타낼 수 있다). 추가적으로, 이후 언급되는 통상의 광변색성 화합물 처럼, 본원에 개시된 상기 광변색성-이색성 화합물은 열-가역성일 수 있다. 즉, 광변색성-이색성 화합물은 활성 선에 응답하여 제1 상태에서 제2 상태로 스위치될 수 있고, 열 에너지에 응답하여 제1 상태로 다시 돌아갈 수 있다.

[0261] 예를 들면, 본원에 개시된 다양한 비제한적 실시양태에서, 광변색성-이색성 화합물은 제1 흡수 스펙트럼을 가진 제1 상태, 상기 제1 흡수 스펙트럼과 상이한 제2 흡수 스펙트럼을 가진 제2 상태를 가질 수 있으며, 적어도 활성 선에 응답하여 제1 상태에서 제2 상태로 스위치되고 열 에너지에 응답하여 제1 상태로 다시 돌아가도록 될 수 있다. 또한, 광변색성-이색성 화합물은 제1 상태 및 제2 상태 중 하나 또는 둘다에서 이색성(즉, 선형 편광성)일 수 있다. 예를 들면, 요구되는 것은 아니지만, 광변색성-이색성 화합물은 활성화된 상태에서는 선형 편광성이고 블리칭되거나 페이딩된 상태(즉, 비활성화된 상태)에서는 비편광성일 수 있다. 본원에 사용된 "활성화된 상태"라는 용어는, 광변색성-이색성 화합물의 적어도 일부가 제1 상태에서 제2 상태로 스위치되도록 하기에 충분한 활성선에 노출된 광변색성-이색성 화합물을 지칭한다. 또한, 요구되는 것은 아니지만, 광변색성-이색성 화합물은 제1 상태와 제2 상태 둘다에서 이색성일 수 있다. 본원에서 제한적인 것은 아니지만, 예를 들면 광변색성-이색성 화합물은 활성화된 상태와 블리칭된 상태 둘다에서 가시선을 선형 편광할 수 있다. 또한, 광변색성-이색성 화합물은 활성화된 상태에서 가시선을 선형 편광할 수 있고, 블리칭된 상태에서 UV 선을 선형 편광할 수 있다.

[0262] 본 발명에 사용하기에 광변색성-이색성 화합물의 예는, 비제한적으로, 미국 특허출원 공개 제 2005/0012998 A1 호의 문단 [0089] 내지 [0339]에 자세히 기술되어 있는 것들을 포함하며, 이의 개시내용을 본원에 참고로 인용한다.

[0263] 앞에서 언급한 바와 같이, 편광기는 배향된 중합체 필름을 포함할 수 있다. 상기 중합체 필름을 제조하는데 사용되는 중합체 성분 및 이색성 물질(상술한 광변색성-이색성 물질 포함), 및 포함될 수 있는 임의의 다른 성분을 함께 혼합한 다음, 필름을 형성하는 것으로 공지된 다양한 가공 기법 중 어느 것에 적용할 수 있다. 그러한 기법은, 예를 들면 압출, 용매 캐스팅, 칼렌더링, 블로잉, 몰딩, 또는 이들 기법의 조합을 포함할 수 있다. 달리, 상기 중합체 성분 제조에 사용되는 조성물을 함께 혼합하고 필름을 형성하는 것으로 공지된 다양한 가공 기법 중 어느 것에 적용할 수 있다. 일단 필름이 형성되면, 예를 들면 당분야에 널리 공지된 흡수팽윤(imbibition) 공정에 의해, 이색성 물질을 포함하는 용액을 필름 내로 혼입할 수 있으며, 흡수팽윤된 필름은 이어서 배향되어 이색성 물질을 정렬시킬 수 있다.

[0264] 상기 필름은, 당분야에 공지된 다양한 고정 수단 중 어느 것에 의해 배향된 구조로 고정될 수 있다. 예를 들면, 연신에 의해 배향된 필름은, 시트가 연신전의 구조로 복원되는 것을 방지하기 위해, 기계적 고정 수단(예를 들면 클램프의 사용)에 의해 상기 배향된 구조로 고정될 수 있다. 다른 수단은, 열고정 또는 열 아닐링, 즉 배향된 필름을 가열에 의해 고정하는 것을 포함할 수 있다. 상기 필름이 반응성(예를 들면 가교결합가능한) 중합체 성분으로부터 제조되는 경우, 상기 필름은, 예를 들면 압출 또는 용매 캐스팅에 의해 상기 성분들이 반응하지 않는 방식으로 형성될 수 있다. 일단 형성되면, 상기 필름은 배향된 후, 중합체 성분을 반응(예를 들면, 가교결합, 예를 들면 자가-가교결합)시킴으로써 상기 배향된 구조로 고정될 수 있다. 예를 들면, 그러한 가교결합은, 배향된 필름을, 임의의 반응성 중합체 성분의 작용성 기의 반응을 촉진하는 조건하에 둠으로써, 예를 들면 상기 배향된 시트를 열 또는 복사선, 예를 들면 활성(UV) 및/또는 이온화(전자 빔) 복사선 하에 둠으로써 수행될 수 있다.

[0265] 추가적으로 또는 달리, 본 발명의 중합가능한 조성물으로부터 제조된 중합물은 광변색성 제품, 예를 들면 비제한적으로 광변색성 렌즈의 제조에 사용될 수 있다. 광변색성 제품, 예를 들면 광변색성 렌즈의 제조에 사용시,

상기 중합물은, 매트릭스에 혼입된 광변색성 물질을 활성화하는 전자기 스펙트럼 부분에 대해 투과성이어야 한다. 더욱 특히, 상기 중합물은, 광변색성 물질의 착색된 또는 개방 형태를 생성하는 자외선(UV) 광 파장 및 광변색성 물질의 그의 UV 활성화된 형태(또는 개방 형태)에서의 흡수 최대 파장을 포함하는 가시 스펙트럼 부분에 대해 투과성이어야 한다. 본 발명의 중합물과 함께 사용될 수 있는 광변색성 물질은 비제한적으로, (a) 상기 중합물 내로 혼입(예를 들면 용해, 분산 또는 확산)되거나, 또는 (b) 중합전에 중합가능한 조성물에 첨가될 수 있는 것을 함유하는 유기 광변색성 화합물 또는 물질을 포함한다.

[0266] 본 발명은 또한, (a) 본 발명의 하나 이상의 중합가능한 조성물의 중합물, 및 (b) 광변색량의 유기 광변색성 물질을 포함하는 광변색성 제품에 관한 것이다.

[0267] 본 발명의 광변색성 제품에 포함될 수 있는 유기 광변색성 물질 부류의 예는, 비제한적으로, 스파이로(인돌린)나프톡사진, 스파이로(인돌린)벤족사진, 벤조피란, 나프토피란, 크로멘, 유기-금속 다이티조네이트, 풀자이드, 및 풀지미드, 및 이들 둘 이상의 혼합물 또는 조합을 포함한다.

[0268] 본 발명의 광변색성 제품 형성에 사용하는 것으로 고려되는 유기 광변색성 물질의 제1 군은, 590 nm 초과, 예를 들면 590 초과 내지 700 nm의 가시 범위 내에 활성화된 흡수 최대치를 갖는 것들이다. 이들 물질은 전형적으로, 적합한 용매 또는 매트릭스에서 자외선에 노출시 청색, 청녹색 또는 청자색을 나타낸다. 본 발명에 유용한 상기 물질의 부류의 예는, 비제한적으로, 스파이로(인돌린)나프톡사진 및 스파이로(인돌린)벤족사진을 포함한다. 상기 광변색성 물질의 이들 및 기타 부류는 공개 문헌에 기술되어 있다. 예를 들면 미국 특허 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 를 참조한다. 또한, 예를 들면, 일본 특허 공보 제 62/195383 호, 및 문헌[Techniques in Chemistry, Volume III, "Photochromism," Chapter 3, Glenn H. Brown, Editor, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1971]을 참조한다.

[0269] 본 발명의 광변색성 제품 형성에 사용하는 것으로 고려되는 유기 광변색성 물질의 제2 군은, 400 내지 500 nm 미만의 가시 범위 내에 하나 이상의 흡수 최대치, 바람직하게는 2개의 흡수 최대치를 갖는 것들이다. 이들 물질은 전형적으로, 적합한 용매 또는 매트릭스에서 자외선에 노출시 황-오렌지색을 나타낸다. 그러한 화합물은 특정 크로멘, 예를 들면 벤조피란 및 나프토피란을 포함한다. 그러한 크로멘의 예는, 비제한적으로, 미국 특허 3,567,605; 4,826,977; 5,066,818; 4,826,977; 5,066,818; 5,466,398; 5,384,077; 5,238,931; 및 5,274,132에 기술되어 있다.

[0270] 본 발명의 광변색성 제품 형성에 사용하는 것으로 고려되는 유기 광변색성 물질의 제3 군은, 400 내지 500 nm의 가시 범위 내에 하나의 흡수 최대치를 갖고 500 내지 700 nm의 가시 범위 내에 또하나의 흡수 최대치를 갖는 것들이다. 이들 물질은 전형적으로, 적합한 용매 또는 매트릭스에서 자외선에 노출시 황색/갈색 내지 보라색/회색 범위의 색상을 나타낸다. 이들 물질의 예는, 비제한적으로, 피란 고리의 2-위치에 치환체를 갖고 치환되거나 비치환된 헤테로환형 고리, 예를 들면 벤조피란의 벤젠 부위에 융합된 벤조티에노 또는 벤조푸라노 고리를 갖는 특정 벤조피란 화합물을 포함한다. 그러한 물질은 미국 특허 5,492,774에 기술되어 있다.

[0271] 고려되는 다른 광변색성 물질은 광변색성 유기-금속 다이티조네이트, 예를 들면 (아릴아조)-티오포름산 아릴하이드라지데이트, 예를 들면 수은 다이티조네이트이며, 이들은 예를 들면 미국 특허 3,361,706 에 기술되어 있다. 풀자이드 및 풀지미드, 예를 들면 3-푸릴 및 3-티에닐 풀자이드 및 풀지미드는 미국 특허 제 4,931,220 호의 컬럼 20, 라인 5 내지 컬럼 21, 라인 38에 기술되어 있다.

[0272] 상술한 특허의 상기 광변색성 물질과 관련된 개시내용을 각각 전체적으로 본원에 참고로 인용한다. 본 발명의 광변색성 제품은 원하는 바에 따라 하나의 광변색성 물질 또는 둘 이상의 광변색성 물질의 혼합물을 함유할 수 있다. 특정의 활성화된 색상, 예를 들면 비제한적으로 근사 중성 회색 또는 갈색을 얻기 위해 광변색성 물질의 혼합물이 사용될 수 있다.

[0273] 본원에 기술된 광변색성 물질 각각은, 화합물들의 혼합물이 적용되거나 혼입되는 중합물이 목적 최종 색상, 예를 들면 실질적으로 중성 색상, 예를 들면 필터링되지 않은 햇빛으로 활성화될 때 회색 또는 갈색 색조를 나타내도록 하는 양 및 비율로(혼합물 사용시) 사용될 수 있다. 일부 실시양태에서, 활성화된 광변색성 물질의 색상으로 근사 중성 회색 또는 갈색이 수득될 수 있다. 사용된 상술한 광변색성 물질의 상대적인 양은 변할 수 있으며, 상기 화합물의 활성화된 종의 색상의 상대적 강도 및 목적 최종 색상에 부분적으로 의존할 수 있다.

[0274] 본원에 기술된 광변색성 화합물 또는 물질은 당분야에 기술된 다양한 방법에 의해 중합물에 적용되거나 그 내로 혼입될 수 있다. 그러한 방법은 비제한적으로, 상기 중합물 내로 상기 물질을 용해시키거나 분산시키는 것, 예

를 들면 광변색성 물질의 뜨거운 용액에 상기 중합물을 침투팽윤시키거나 열전달하는 것에 의해 상기 중합물 내로 광변색성 물질을 침투팽윤시키는 것; 중합물의 인접 층들 간에 별도의 층, 예를 들면 중합체 필름 또는 중합체 층의 일부로서 광변색성 물질을 제공하는 것; 및 중합물의 표면 상에 위치된 중합체 층 또는 코팅 부분으로서 광변색성 물질을 적용하는 것을 포함한다. 상기 용어 "침투팽윤"은 중합물 내로 광변색성 물질 또는 물질들이 단독으로 침투되는 것, 광변색성 물질이 다공성 중합체 내로 용매 보조 전달 흡수되는 것, 기상 전달, 및 다른 그러한 전달 메카니즘을 의미한다.

[0275] 상기 중합물에 적용되거나 그 내로 혼입되는 광변색성 물질을 함유하는 광변색성 물질 또는 조성물의 양은 중요하지 않으며, 활성화시 맨눈에 감지될 수 있는 광변색성 효과를 생성하는데 충분한 양이 사용되면 된다. 일반적으로, 그러한 양은 광변색량으로 기술될 수 있다. 사용된 특정량은 흔히, 조사시 원하는 색상의 강도, 및 광변색성 물질을 혼입 또는 적용하는데 사용된 방법에 의존한다. 전형적으로, 더 많은 광변색성 물질이 적용되거나 혼입되면 색 강도가 더 커진다. 일부 실시양태에서, 광변색성 광학 중합물에 혼입되거나 적용되는 총 광변색성 물질의 양은, 광변색성 물질이 혼입되거나 적용되는 표면의 cm^2당 0.15 내지 0.35 mg 범위일 수 있다.

[0276] 또한, 광변색성 물질은 본 발명의 중합가능한 조성물에 경화 전에 첨가될 수 있다고 고려된다. 이렇게 하는 경우, 그러나, 상기 광변색성 물질은, 존재할 수 있는 개시제 및/또는 중합물을 형성하는 단량체 내의 설파이드 결합과 역 상호작용할 가능성에 저항성이 있는 것이 바람직하다. 그러한 역 상호작용은, 예를 들면 광변색성 물질을 개방된 또는 폐쇄된 형태로 포획함으로써, 광변색성 물질의 불활성화를 야기할 수 있다. 미국 특허 제4,931,220 호에 기술된 바와 같이, 유기 중합물의 매트릭스 내에 충분히 밀봉된 유기 광변색성 물질 또한 본 발명의 중합가능한 조성물 내로 경화 전에 혼입될 수 있다.

[0277] **실시예**

[0278] 본 발명을 하기 실시예에서 더욱 구체적으로 기술하며, 이들 실시예는 단지 예시를 위해 의도될 뿐 당분야의 숙련가들에게는 다양한 변경 및 변화가 자명할 것이다. 달리 명시되지 않으면, 모든 부 및 %는 중량에 의한다.

[0279] 실시예 1: 화학식 (Ib)의 합성

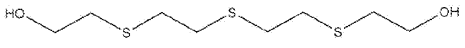
[0280] 단계 1

[0281] 환류 응축기, 자석봉 및 오일 가열조가 구비된 500 ml 환저 플라스크에 하기에 기재된 물질들을 부하하고, 혼합물을 100℃에서 1시간 동안 교반하였다.

[0282]

물질	중량(g)	몰 수
다이머캅토다이에틸설파이드(DMDS)	50.00 g	0.32
에틸렌 카보네이트	62.00 g	0.70
칼륨 카보네이트	2.34	0.017
다이메틸폼아미드	50.0	--

[0283] 반응 중에 형성되는 이산화탄소 기체의 발생 때문에 반응 혼합물의 거품발생이 일어났다. 생성된 생성 혼합물을 실온으로 냉각하고 100ml의 물에 교반하면서 부었다. 생성된 침전된 생성물을 흡인 여과에 의해 단리하고, 에탄올 및 에틸 아세테이트로 세척하고, 진공 챔버에서 주위 온도에서 건조하였다. 핵자기 공명(NMR) 스펙트럼은, 생성물이 하기 화학식과 일치하는 구조를 가짐을 보여주었다:

[0284] 

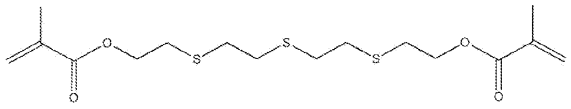
[0285] 단계 2

[0286] 온도계, 환류 응축기, 기계적 교반기, 공기 주입/버블링 관 및 오일 가열조가 구비된 500 ml 4구 환저 플라스크에 하기 기재된 물질을 부하하고, 혼합물을 공기 분사하면서 가열 환류시켰다.

물질	중량(g)	몰 수
단계 1의 생성물	45.00 g	0.186
메틸 메타크릴레이트	106.00 g	1.06
세슘 카보네이트	0.88	0.0027
4-메톡시페놀(MEHQ)	0.88	0.0071
헵탄	120	--

[0287]

[0288] 증류물 분획을 주기적으로 수집하고 기체 크로마토그래피로 분석하여, 반응으로부터의 메탄올의 생성을 모니터하였다. 추가의 헵탄 용매를 주기적으로 가하여 반응 혼합물을 적절한 일정 부피로 유지하였다. 85 내지 97℃에서 적절히 4시간의 반응 시간 후에, 메탄올은 더이상 발생되지 않았으며, 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 10중량% 수산화나트륨 수용액 50 ml로 3회 세척하여 과잉의 MEHQ를 제거하였다. 활성탄(2g)을 가한 다음 실온에서 1시간 교반하고, 여과하고 회전 증발기 상에서 진공하에 농축시켰다. NMR 스펙트럼은 생성물이 하기 화학식과 일치하는 구조를 가짐을 보여주었다:

[0289] 

[0290] 실시예 2: 화학식 (Ib)+ 화학식 (Id)(이때, p = 1, R^1 = CH_3, R^2 = $-CH_2-CH_2-S-CH_2-CH_2-$, R^3 = $-CH_2-CH_2-$, R^6 = CH_3, 및 R^7 = CH_3)의 혼합물의 합성

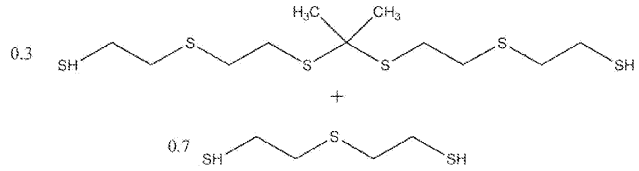
[0291] 단계 1

[0292] 수냉각 응축기 및 자석봉이 구비된 200 ml 환저 플라스크에 하기에 기재된 물질들을 부하하고, 주위 실온에서 120시간 동안 혼합하였다.

물질	중량(g)	몰 수
다이머캅토다이에틸설파이드(DMDS)	61.6 g	0.40
2,2-다이메톡시프로판	10.4 g	0.10
p-톨루엔설폰산	0.05	0.000026

[0293]

[0294] 회전 증발기로 진공 스트립핑함으로써 생성된 생성 혼합물로부터 잔류 휘발물을 제거하였다. NMR 스펙트럼은, 생성물이 기재된 비율로 하기 화학식과 일치하는 구조를 가짐을 보여주었다:

[0295] 

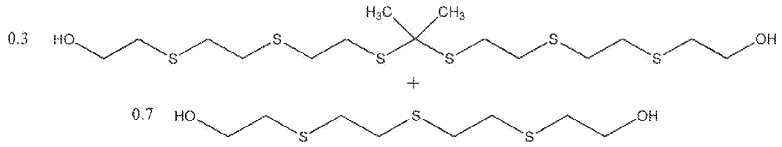
[0296] 단계 2

[0297] 환류 응축기, 자석 교반봉 및 오일 가열조가 구비된 500 ml 환저 플라스크에 하기 기재된 물질을 부하하고, 혼합물을 100℃에서 1시간 교반하였다.

물질	중량(g)	몰 수
단계 1의 생성물	50.00 g	0.23[(3)]
에틸렌 카보네이트	44.27 g	0.50
칼륨 카보네이트	1.72	0.012
다이메틸포름아미드	50.0	-
[(3)] 218의 평균 분자량 기준		

[0298]

[0299] 반응 중에 형성된 이산화탄소 기체의 발생 때문에 반응 혼합물의 거품발생이 일어났다. 생성된 생성 혼합물을 실온으로 냉각하고 100ml의 물에 교반하면서 부었다. 생성된 침전된 생성물을 흡인 여과에 의해 단리하고, 에탄올 및 에틸 아세테이트로 세척하고, 진공 챔버에서 주위 온도에서 건조하였다. NMR 스펙트럼은, 생성물이 하기 화학식과 일치하는 구조를 가짐을 보여주었다:

[0300] 

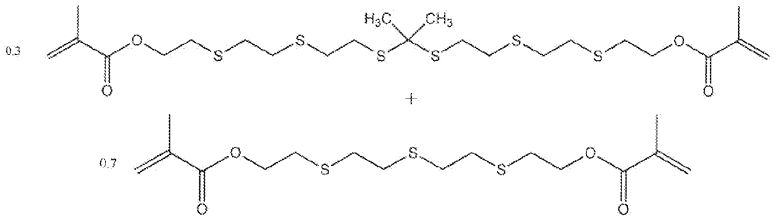
[0301] 단계 3

[0302] 온도계, 환류 응축기, 기계적 교반기, 공기 주입/버블링 관 및 오일 가열조가 구비된 500 ml 4구 환저 플라스크에 하기 기재된 물질을 부하하고, 혼합물을 공기 분사하면서 가열 환류하였다.

[0303]

물질	중량(g)	몰 수
단계 2의 생성물	42.53 g	0.14[4]
메틸 메타크릴레이트	83.93 g	0.84
세슘 카보네이트	0.72	0.0022
4-메톡시페놀(MEHQ)	0.72	0.0058
헵탄	120	--
[3] 306의 평균 분자량 기준		

[0304] 증류물 분획을 수집하고 기체 크로마토그래피로 분석하여, 반응으로부터의 메탄올의 생성을 모니터하였다. 추가의 헵탄 용매를 주기적으로 가하여 반응 혼합물을 적절한 일정 부피로 유지하였다. 85 내지 97℃에서 적절히 4시간의 반응 시간 후에, 메탄올은 더 이상 발생되지 않았으며, 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 10중량% 수산화나트륨 수용액 50 ml로 3회 세척하여 과잉의 MEHQ를 제거하였다. 활성탄(2g)을 가한 다음 실온에서 1시간 교반하고, 여과하고 회전 증발기 상에서 진공하에 농축시켰다. NMR 스펙트럼은 생성물이 기재된 분율로 하기 화학식과 일치하는 구조를 가짐을 보여주었다:

[0305] 

[0306] 실시예 1 및 2의 중합체 캐스팅 절차

[0307] 하기 기재된 물질들을 자석 교반봉으로 30 내지 35℃에서 1시간 동안 혼합한 다음, 1 mm의 공동(cavity) 두께를 가진 2-부분의 편평한 유리 몰드에 주입하고, 강제 공기 오븐에서 하기에 나타낸 표 1의 경화 사이클 #1을 사용하여 경화하였다. 생성된 투명 중합체 시트의 중합체 특성을 하기 표 2에 나타낸다.

[0308]

물질	실시예 1A 중량(g)	실시예 2A 중량(g)
실시예 1의 생성물	7.39	--
실시예 2의 생성물	--	7.39
γ-터피넨	0.11	0.11
루페록스 256(상품명) 과산화물[5]	0.165	0.165
[5] 아르케마 인코포레이티드(Arkema Inc.)로부터 2,5-다이메틸-2,5-다이(2-에틸헥사노일퍼옥시)헥산으로 보고됨.		

[0309] [표 1] 경화 사이클 #1

단계 #	단계의 기간 (시간)	누적 시간 (시간)	최종 온도 (℃)
1 (초기 온도)	0	0	71
2	8	8	77
3	2	10	79
4	2	12	82
5	3	15	95
6	1	16	95
7	2	18	85

[0310]

[0311] [표 2] 중합체 특성

특성	실시예 1A	실시예 2A
피셔 미소 경도, N/mm^2 (6)	94	89
굴절 지수, n_e^{20} (7)	1.586	1.5919
아베 수 (7)	44	43
황색 지수 (1 mm 두께) (8)	0.7	0.5

[0312]

[0313] (6) 피셔 미소 경도는 ISO 14577-07에 따라 측정되었으며, 피셔 테크놀로지 인코포레이티드(Fisher Technology, Inc.)로부터 입수가능한 피셔스코프 (FISHERSCOPE)(상품명) H-100SMC를 사용하여 측정되었다. 중합물의 피셔 미소 경도(FMH) (±3 N/mm^2)는 0 내지 300 mN의 하중을 15초간 적용한 후에 300 mN의 하중에서 측정되었다. 결과는 5회의 측정치의 산술 평균이다.

[0314] (7) 굴절 지수 및 아베 수는 546 nm(수은 e-선) 및 23℃에서 메트리콘(METRICON)(상품명) 모델 2010M 프리즘 커플러를 사용하여 ASTM C1648-06에 따라 측정되었다.

[0315] (8) 황색 지수는 ASTM E313-10에 따라 헌터랩(HunterLab) 울트라스캔(ULTRASCAN)(상품명) 프로(PRO)를 사용하여 측정하였다. 샘플들의 경로 길이는 샘플 두께였다.

[0316] 상이한 중합 조절제들을 가진 실시예 1의 중합체 캐스팅

[0317] 하기 표 3 및 표 4에 기재된 물질을 약 25 ℃에서 1시간 동안 자석 교반봉으로 교반하고, 3 mm의 공동 두께를 가진 2-부분의 편평한 유리 몰드에 주입하였다. 표 3 및 표 4에 기재된 실시예 1B 내지 1M은 하기 표 5에 기재된 경화 사이클 #2를 사용하여 강제 공기 오븐에서 경화하였고, 표 6의 실시예 1N 내지 1R은 하기 표 7의 경화 사이클 #3을 사용하는 것을 제외하고는 동일한 방식으로 경화하였다. 실시예 1B 내지 1L 및 비교예 1(CE-1)의 투명 중합체 시트의 중합체 특성을 하기 표 3 및 표 4에 기재하였고, 실시예 1N 내지 1R의 것을 하기 표 6에 기재하였다.

[0318] [표 3] 실시예 1B 내지 1G

	CE-1	1B	1C	1D	1E	1F	1G	1H
실시예 1의 생성물, g	18.75	18.47	18.47	18.47	18.65	18.56	18.47	18.47
스타이렌, g	6.25	6.155	6.155	6.155	6.22	6.19	6.155	6.155
γ-터피넨, g	--	0.375	--	--	--	--	--	--
α-터피넨, g	--	--	0.375	--	--	--	--	--
터피놀렌, g	--	--	--	0.375	--	--	--	--
2,6-다이메틸-2,4,6-옥타트라이엔, g	--	--	--	--	0.125	0.25	0.375	--
α-메틸-스타이렌 이량체, g	--	--	--	--	--	--	--	0.375
루페록스 256(상품명) 퍼옥사이드[5], g	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55
중합체 피셔 미소 경도 N/mm^2 [6]	117	114	109	110	112	114	116	116
굴절 지수, n_e^{20} [7]	1.590	1.589	1.588	1.589	1.589	1.590	1.589	1.590
황색 지수[8]	2.3	1.2	1.0	1.5	1.3	2.4	2.6	1.8
비제어된 중합[9]	있음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음
금(crack) 형성[10]	있음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음
조기 이형 (pre-released)[11]	있음	없음	없음	없음	없음	약간 있음	있음	없음

[0319]

[0320] [9] 불규칙 및/또는 과도한 속도의 중합 공정(이는 심각한 줄무늬 및/또는 심각한 표면 불규칙성, 및/또는 심각하게 파쇄되거나 깨진 샘플을 야기함)

[0321] [10] 균열을 갖고/갖거나 깨진 중합체 샘플(시트 또는 렌즈)을 나타냄.

[0322] [11] 경화 사이클 중에 유리 몰드로부터 시험된 중합체 시트 또는 렌즈의 조기 분리(이는 표면 결함을 야기함)를 나타냄.

[0323] [표 4] 실시예 1I 내지 1M

	1I	1J	1K	1L	1M
실시예 1의 생성물, g	18.47	18.47	18.47	13.544	13.544
스타이렌, g	6.155	6.155	6.155	11.081	11.081
γ-터피넨, g	--	--	--	0.375	--
α-메틸스타이렌 이량체, g	--	--	--	--	0.375
다이펜텐, g	0.375	--	--	--	--
트라이페닐메탄, g	--	0.375	--	--	--
3-카렌, g	--	--	0.375	--	--
루페록스 256(상품명) 퍼옥사이드[5], g	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55
중합체 피셔 미소 경도, N/mm^2 [6]	--	--	--	121	126
굴절 지수, n_e^{20} [7]	--	--	--	1.593	1.593
황색 지수[8]	--	--	--	NA	1.3
비제어된 중합[9]	No	No	No	No	No
금 형성[10]	Yes	Yes	Yes	No	No
조기 이형[11]	Yes	Yes	Yes	No	No

[0324]

[0325] [표 5] 경화 사이클 #2

단계 #	단계의 기간 (시간)	누적 시간 (시간)	최종 온도 (℃)
1	3	3	55
2	3	6	71
3	8	14	77
4	2	16	79
5	2	18	82
6	3	21	95
7	1	22	95
8	2	24	85

[0326]

[0327] [표 6] 실시예 1N 내지 1R

	1N	1O	1P	1Q	1R
실시예 1의 생성물, g	18.47	18.56	18.655	18.47	13.544
스타이렌, g	6.155	6.19	6.22	6.155	11.081
γ-터피넨, g	0.375	0.25	0.125	--	--
α-메틸스타이렌 이량체, g	--	--	--	0.375	0.375
루페록스 231(상품명) 퍼옥사이드[12], g	0.125	0.125	0.125	0.125	0.125
중합체 피셔 미세 경도, N/mm^2, g	118	120	120	120	129
굴절 지수, n_e^{20} (7)	1.591	1.591	1.591	1.593	1.594
황색 지수 (8)	1.4	1.3	1.5	NA	1.4
비제어된 중합(9)	No	No	No	No	No
금 형성(10)	No	No	No	No	No
조기 이형(11)	No	No	No	No	No
(12) 아르케마 인코포레이티드로부터 1,1-다이(3급-부틸퍼옥시)-3,3,5-트라이메틸사이클로헥산으로 보고됨.					

[0328]

[0329] [표 7] 경화 사이클 #3

단계 #	단계의 기간(시간)	누적 시간 (시간)	최종 온도 (℃)
1	3	3	65
2	9	12	88
3	3	15	122
4	1	16	122
5	2.5	18.5	85

[0330]

[0331] 실시예 1의 중합체 렌즈 캐스팅

[0332] 하기 표 8 및 표 10에 기재된 물질들을 20 내지 25℃에서 1 시간 동안 자석 교반봉으로 혼합하고, 전면 원형 유리 몰드 (1.5) 디옵터 곡률반경 및 후면 원형 유리 몰드(-9) 디옵터 곡률반경, 에틸렌/프로필렌/디엔 단량체 고무로 된 스페이서 가스켓 및 금속 스프링 클램프로 구성된 (-7) 디옵터 최종처리된 단일 시력(FSV) 83 ㎜ 직경 렌즈 몰드에 주입하였다. 최종 캐스팅된 렌즈는 2.0 ㎜의 중앙 두께, 14㎜의 모서리 두께, 및 75㎜의 직경을 가졌다. 하기 표 8의 실시예 1S 내지 1U는 하기 표 9에 기재된 경화 사이클 #4를 사용하여 강제 공기 오븐에서 경화하였고, 표 10의 실시예 1V 내지 1W는 하기 표 11의 경화 사이클 5를 사용하는 것을 제외하고는 동일한 방식으로 경화하였다. 조기 이형된 상기 (-7) 디옵터 렌즈 캐스팅 물체의 개수 뿐 아니라 이의 %를 이들 표에 포함시켰다.

[0333] [표 8] 실시예 1S 내지 1U

	실시예 1S	실시예 1T	실시예 1U
실시예 1의 생성물, g	877.5	855	840
스타이렌	600	600	600
말레산 무수물	0	22.5	37.5
γ-터피넨, g	22.5	22.5	22.5
루페록스 256® 퍼옥사이드[5], g	11.25	11.25	11.25
캐스팅된 -7 FSV 렌즈의 개수	21	21	21
조기 이형된 렌즈의 백분율[11]	62%	19%	5%

[0334]

[0335] [표 9] 경화 사이클 #4

단계 #	단계의 기간 (시간)	누적 시간(시간)	최종 온도 (℃)
1	0	0	40
2	6	6	42
3	5	11	46
4	4	15	50
5	4	19	55
6	1	20	57
7	2	22	63
8	3	25	75
9	3	28	75

[0336]

[0337] [표 10] 실시예 1V 및 1W

	실시예 1V	실시예 1W
실시예 1의 생성물, g	292.5	282.5
스타이렌	200	200
말레산 무수물	0	10
γ-터피넨, g	7.5	7.5
루페록스 256® 퍼옥사이드[5], g	3.75	3.75
캐스팅된 -7 FSV 렌즈의 개수	7	7
조기 이형된 렌즈의 백분율[11]	57%	0%

[0338]

[0339] [표 11] 경화 사이클 #5

단계 #	단계의 기간(시간)	누적 시간(시간)	최종 온도(℃)
1	6	6	40
2	12	18	55
3	3	21	75
4	3	24	75

[0340]

[0341] 시예 3: 화학식 IV의 화합물의 합성

[0342] 단계 1

[0343] 자석 교반 봉이 구비되고 온도계, 환류 응축기 및 질소 주입구가 장착된 1000 mL 환저 플라스크에서, 미국 특허 제 7,553,925 B2 호의 실시예 1(이의 개시내용을 본원에 참고로 인용함)의 절차에 따라 제조된 다이머캡토다이에틸설파이드(DMDS) 및 프로파길 알콜(PA)의 2/1(몰/몰) 부가물(396.91 g, 2.12 티올 당량 몰) 및 다이메틸포름아미드(250 mL)의 용액에 칼륨 카보네이트(8.06 g, 0.06 몰당량)를 가하였다. 이어서, 에틸렌 카보네이트(207.17 g, 2.35 몰당량)를 상기 혼합물에 가하였다. 상기 반응 플라스크를 오일 욕에 세팅하고 핫플레이트 상에서 가열하였다. 상기 반응 혼합물을 수 시간에 걸쳐 90℃로 서서히 가열하였다. 반응은 이산화탄소 기체 발생의 결과로 버블링되는 것에 의해 입증되었다. 버블링이 멈추면, 상기 혼합물을 냉각시켰다. 이 혼합물을 교반하에 얼음물에 서서히 가하여 침전물을 형성시켰다. 이 침전물을 여과하여 물로 여러 차례 세척하였다. 최종 여과 및 건조에 의해 493 g의 갈색 고체를 수득하였다. 생성 트라이올은 344 mg/g의 하이드록실 가(이론치 364 mg/g)를 갖는 것으로 분석되었다.

[0344] 단계 2

[0345] 단계 1의 생성물(362.02 g, 2.13 몰당량), 트라이에틸아민(258.74 g, 2.56 몰당량), 및 테트라하이드로푸란(550 mL)을, 교반기, 첨가 깔때기 및 질소 주입구가 구비된 2000 mL 환저 플라스크에 가하였다. 생성 용액을 6 ℃로 냉각하고 첨가 깔때기를 통해 메타크릴오일 클로라이드(245g, 2.34 몰당량)를 적가하였다. 첨가 속도는, 반응 온도가 10℃를 넘지 않도록 유지하였다. 첨가가 완료되면, 반응 혼합물을 주위 온도로 올렸다. 반응 혼합물을 여과하여 액체를 얻고, 이를 이어서 염화 메틸렌에 용해시켰다. 생성 용액을, 5중량% HCl, 10중량% $NaHCO_3$, 및 물로 중성 pH가 달성될 때까지 세척하였다. 상기 용액을 $MgSO_4$ 상에서 건조하고, 감압하에서 용매를 제거하여 403 g의 액체 생성물을 수득하였다. 분석에 의해 잔류 하이드록실 기가 없는 것으로 결정되었다.

[0346] 실시예 3의 중합체 캐스팅 절차

[0347] 실시예 3에 따라 제조된 중합체는 하기 캐스팅 조성물을 기초로 하였다: 98.5 중량%의 단량체; 1.5 중량%의 γ-터피넨, 및 2.2 phr의 루페록스 256(상품명) 퍼옥사이드[5]. 상기 단량체 조성물은 하기 표 12에 기재되어 있다. 상기 성분들을 용기에 부하하고, 균질 혼합물이 수득될 때까지 혼합하였다. 혼합물을 감압하에 잠깐 유지한 다음, 3.2 mm의 공동 두께를 가진 2-부분의 편평한 유리 몰드에 주입하였다. 충전된 몰드를, 하기 표 14 및 15에 기재된 소정의 경화 사이클 #6 또는 #7을 사용하여 강제 공기 오븐에서 가열하였다. 경화 사이클 완료시, 상기 몰드를 냉각하고 중합체를 상기 몰드에서 이형시켰다. 생성된 중합체 특성을 하기 표 13에 요약하였다.

[0348] [표 12] 단량체 조성물(중량% 단위)

실시예	실시예 3	스타이렌	SR-368D [13]
3A	100		
3B	70	30	
3C	60	40	
3D	66	29	5

[13] 사토머 컴퍼니(Sartomer Company)로부터 트리스(2-하이드록시에틸)이소시아누레이트 트라이아크릴레이트로 보고됨.

[0349]

[0350] [표 13] 캐스팅 개요

실시예	경화 사이클 #	FMH (N/mm^2)[6]	RI (e-line)[7]	아베 수[7]
3A	6	37	1.604	40
3B	7	75	1.597	37
3C	7	83	1.594	36
3D	7	112	1.595	38

[0351]

[0352] [표 14] 경화 사이클 #6

단계 #	단계의 기간(시간)	누적 시간 (시간)	최종 온도(℃)
1	0	0	71
2	8	8	77
3	2	10	79
4	2	12	82
5	3	15	95
6	1	16	95
7	2	18	85

[0353]

[0354] [표 15] 경화 사이클 #7

단계 #	단계의 기간(시간)	누적 시간(시간)	최종 온도(℃)
1	3	3	55
2	3	6	71
3	8	14	77
4	2	16	79
5	2	18	82
6	3	21	95
7	1	22	95
8	2	24	85

[0355]

[0356] 화학식 (IIb)의 공단량체 A의 합성

[0357] 문헌[Tatsuhito Matsuda, Yasuaki Funae, Masahiro Yoshida, and Tetsuya Yamamoto, "Novel Bifunctional Thiolcarboxylic Acid Esters Useful as Crosslinking Agents for Optical Materials," *Synthetic Communications*, **30** (16), pp. 3041-3045 (2000)]에 기재된 절차에 따라, DMDS 및 메타크릴로일 클로라이드로부터 비스-[(2-메타크릴로일티오)에틸] 설파이드(즉, 화학식 (IIb)에서 R^8 = CH_3)를 합성하였으며, 상기 문헌의 기재내용을 본원에 참고로 인용한다.

[0358] 화학식 (III)의 공단량체 B(이때, L^4 = $-CH_2-CH_2-S-CH_2-CH_2-$, L^5 = $-CH_2-CH_2-$, R^9 = CH_3, R^{10} = CH_3, 및 u = 2)의 합성

[0359] 하기 표에 기재된 에틸렌 글리콜 다이메타크릴레이트 및 DMDS의 양을 유리 병에서 자석 교반봉을 사용하여 약 30분 동안 20 내지 25℃에서 함께 혼합하였다. 이어서, 발열 반응으로 인해 혼합물이 뜨거워지면 TOP 촉매(트라이옥틸포스핀)을 첨가하였다. 생성 혼합물을 자석 교반봉으로 약 2시간 동안 교반하였다. 요오드적정법에 의한 분석은, 상기 DMDS의 모든 SH 기가 반응되었음을 나타내었다.

[0360]

성분	양, g
에틸렌 글리콜 다이메타크릴레이트	72.00
DMDS(1)	28.00
TOP	0.05

[0361] 실시예 4 내지 9 및 비교예 2를 생성하기 위한 실시예 1 및 공단량체 A 및 B의 다양한 혼합물의 캐스팅

[0362] 하기 표 16에 기재된 물질을 자석 교반 봉으로 30 내지 35℃에서 1시간 동안 혼합하고, 3.2 mm의 공동 두께를 가진 2-부분의 편평한 유리 몰드에 주입하고 하기 표 17에 기재된 경화 사이클 #8을 사용하여 강제 공기 오븐에서 경화시켰다. 생성된 투명한 중합체 시트의 중합체 특성을 하기 표 16에 나타내었다.

[0363] [표 16] 실시예 4 내지 9 및 비교예 2

[0364]

	CE-2	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9
실시예 1의 생성물, g	--	17.24	17.73	--	--	--	9.85
공단량체 A, g	19.7	7.39	--	17.73	15.7	17.24	5.91
공단량체 B, g	--	--	1.97	1.97	4.00	7.39	3.94
γ-터피넨, g	0.30	0.40	0.298	0.298	0.30	0.40	0.298
루페록스 256(상품명)퍼옥사이드(5), g	0.44	0.55	0.44	0.44	0.44	0.55	0.44
피셔 미소 경도, N/mm^2(6)	150	96	92	119	105	79	75
굴절 지수, n_e^{20}(7)	1.6269	1.5980	1.5819	1.6199	1.6125	1.6029	1.5916
아베 수(7)	36	40	45	36	37	38	40
황색 지수(8)	1.6	2.0	1.5	2.1	1.1	1.2	1.4

[0365] [표 17] 경화 사이클 #8

단계 #	단계의 기간 (시간)	누적 시간 (시간)	최종 온도(℃)
1	6	6	40
2	6	12	68
3	3	15	95
4	1	16	95
8	2	18	85

[0366]

[0367] 본 발명을 그의 특정 실시양태의 특정 상세내용을 참조로 기술하였다. 그러한 상세내용들은 이들이 첨부 청구범위에 포함된 것을 제외하고는 본 발명의 범위에 대한 제한 사항인 것으로 의도되지 않는다.