分割案

發明專利分割說明書 200424220

（本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※ 申請案號：93121858

※ 申請日期：93.7.31　　※IPC 分類：C08F290/00 G02B1/04

原申請案號：第89124480號

一、發明名稱：（中文/英文）

可聚合有機組合物、成形物件及光致變色物件/
Polymerizable organic composition, shaped article and photochromic article

二、申請人：（共 1 人）

姓名或名稱：（中文/英文）

美商・片片堅俄亥俄州工業公司 / PPG INDUSTRIES OHIO, INC.

代表人：（中文/英文）

柏格斯特隆 利塔 / BERGSTROM, RITA

住居所或營業所地址：（中文/英文）

美國俄亥俄州克里夫蘭・西第143街3800號
3800 West 143rd Street Cleveland, OH 44111, U.S.A.

國　籍：（中文/英文）

美國 / U.S.A.

三、發明人：（共 4 人）

姓　名：（中文/英文）

(1) 歐柯羅佛 麥可 O. / Okoroafor, Michael O.
(2) 史密斯 羅伯特 A. / Smith, Robert A.
(3) 格拉漢 馬文 J. / Graham, Marvin J.
(4) 喜羅德 羅伯特 D. / Herold, Robert D.

國　籍：（中文/英文）

(1)-(4)美國 / U.S.A.

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項☐第一款或☐第二款規定之事實，其事實發生日期為：　年　月　日。

☑ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號　順序註記】

☑ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

美國、1999, 11, 18、60/166.262

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號　順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼　順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼　順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

相關申請案之相互參考案

本申請案請求美國臨時專利申請案序號60/166,262號案(1999年11月18日申請，發明名稱係“光學樹脂組合物”)之優先權。

【發明所屬之技術領域】

發明領域

本發明係有關可聚合有機組合物，及自其獲得之聚合物，其係具有至少1.6之反射指數及至少33之阿貝數(Abbe number)及至少1之巴可硬度(Barcol hardness)。更特別地，本發明係有關某些可聚合有機組合物，其包含具至少二種(甲基)丙烯醯基及選自硫基氨基甲酸酯及/或二硫基氨基甲酸酯鍵合之主幹鍵合之可自由基聚合之單體。本發明亦係有關自此等可聚合物之組成物製得之光致變色物件。

【先前技術】

發明背景

於諸如光學鏡片、光纖、窗戶及汽車、航海及飛機用之透明物之應用中，數種有機聚合材料(例如，塑料)已被發展作為玻璃之另類物及替代物。於此間使用時，“玻璃”一辭係指以矽石為主之無機玻璃。此等聚合物材料可提供與玻璃有關之優點，包含抗粉碎、特定應用之較輕重量、輕於模製及輕於染色。此等聚合物材料之代表性例子包含聚(甲基丙烯酸甲酯)、熱塑性聚碳酸酯及聚[二伸乙基二醇雙(烯丙基碳酸酯)]。

許多聚合物材料之反射指數係比玻璃低。例如，聚[二伸乙基二醇雙(烯丙基碳酸酯)]之反射指數係約1.50，相較於高指數玻璃，其範圍可為，例如，1.60至1.80。當製備用以矯正指定程度之視覺缺失之鏡片時(例如，近視眼之矯正)，相對於具較高反射指數之材料(例如，高指數玻璃)，使用具較低反射指數之聚合物材料需較厚之鏡片。若所需之矯正度數大，如於嚴重近視清況時，自低指數聚合物材料製得之鏡片可能需非常厚。非常厚之鏡片可能抵消與自較高反射指數之鏡片(例如，高指數之玻璃鏡片)獲得之相等矯正度有關重量降低之優點。此外，較厚之光學鏡片非美觀上所期望的。

已知具大於1.50之反射指數之聚合物材料可自芳族單體及含有鹵素及/或硫原子之單體製得。可製備鏡片(特別是光學鏡片)之材料可以其反射指數分類。如熟習此項技藝者所知，低指數典型上包含1.50至1.53之反射指數；中等指數係包含1.54至1.57之反射指數；且高指數一般包含1.58及更大之反射指數。自具有高反射指數之聚合材料製得之鏡片典型上亦具有較低之可貝數(亦稱為努值(nu value))。較低之阿貝數係指示增加之色分散度，其典型上係以鏡片邊緣處或其接近處之光扭變顯示。

美國專利第5,384,379號案(Bader等人)揭示用於光學應用之含硫之聚(甲基)丙烯酸酯。雖然Bader等人揭示之材料可被作為提供光學矯正之鏡片，所揭示之聚(甲基)丙烯酸酯一般提供不適當之反射指數及色分散度。其一般亦具有差

的抗衝擊性。

因此，期望能定出新的可聚合有機組合物，其係可被用以製備能擁有高反射指數及適當高之阿貝數之結合之透明之聚合物，特別是光學鏡片。進一步期望者係此等聚合材料亦擁有至少相等於較低指數之聚合物材料者且較佳係比其更佳之物理性質，特別是熱性質。

【發明內容】

發明概要

依據本發明，其提供一種可聚合有機組合物，其包含一或多種之可自由基聚合之單體，其係具有至少一可自由基聚合之單體係具有至少二種具選自硫基氨基甲酸酯鍵合、二硫基氨基甲酸酯鍵合、硫基氨基甲酸酯鍵合及二硫基氨基甲酸酯鍵合之混合物之主幹鍵合之(甲基)丙烯醯基。

本發明亦係有關自本發明之此可聚合有機組合物製得之聚合物。

本發明進一步係有關自本發明之可聚合組合物製得之成型物件。

本發明進一步係有關可自本發明之可聚合有機組合物製得之光致變色物件。

發明之詳細描述

除非其它指示，此間使用之所有有關組份、反應條件等之量之數目或表示於所有情況係以“約”一辭改良而瞭解之。

本發明係有關一種可聚合有機組合物，其包含：

(a)第一可自由基聚合之單體，其具有至少二種(甲基)丙烯醯基，該第一單體具有選自硫基氨基甲酸酯鍵合、二硫基氨基甲酸酯鍵合、硫基氨基甲酸酯鍵合及二硫基氨基甲酸酯鍵合之混合物之主幹鍵合，及選自氨基甲酸酯鍵合、尿素鍵合、硫基氨基甲酸酯鍵合及其等之混合物之選擇性主幹鍵合；

(b)選擇性之第二可自由基聚合之單體，其係不同於該第一可自由基聚合之單體(a)且具有至少二種乙烯不飽和之可自由基聚合之基，其係選自乙烯基、烯丙基及(甲基)丙烯醯基；

(c)選擇性之第三可自由基聚合之單體，其具有至少一乙烯不飽和之可自由基聚合之基且係不同於單體(a)及單體(b)，且係選自：

(i)單乙烯基不飽和單體；

(ii)具至少一乙烯不飽和基之酐單體，其係不同於單體(i)；及

(iii)單體(i)及(ii)之混合物；及

(d)選擇性之具至少二種硫醇基之聚硫醇單體。

本發明亦係有關此可聚合有機組合物之聚合物，其具有約1.57至約1.80(較佳係約1.60至約1.75)之反射指數；至少約30(較佳係至少約33)之阿貝數；及至少1之起始巴可硬度。於最佳實施例中，反射指數係至少1.6(例如，1.60至1.74)。反射指數係依據美國標準測試方法(ASTM)編號D 542-95決定。阿貝數或努值係使用適當儀器(例如，Bausch &

ABBE-3L反射計)決定之。起始巴可硬度(一般亦稱為零秒巴可硬度)係依據ASTM編號D 2583-95決定。

可聚合組合物之第一單體(a)具有選自硫基氨基甲酸酯鍵合(0NH-C(O)-S-)、二硫基氨基甲酸酯鍵合(-NH-C(S)-S-)及其等之混合物之主幹鍵合。此外，第一單體亦可選擇性具有選自氨基甲酸酯鍵合(-NH-C(O)-O-)、尿素鍵合(例如，未被取代之尿素鍵合-NH-C(O)-NH-及/或被取代之尿素鍵合-N(R_{14})-C(O)-NH-，其中R_{14}可為C_1-C_4烷基)、硫基氨基甲酸酯鍵合(-NH-C(S)-O-)及其等之混合物之主幹鍵合。

第一單體典型上係以二步驟方法製得，其中形成第一單體之主幹之先質被形成，其後係以(甲基)丙烯醯基使先質之終端部份官能化。第一單體之先質一般係藉由下述之反應而製得：(1)具至少二種硫醇基之聚硫醇單體；具有至少二種選自異氰酸酯(-NCO)、異硫基氰酸酯(-NCS)及其等之混合物之官能基之聚碳酸酯單體，及(3)選擇性之具至少二種選自羥基、一級胺、二級胺及其等之混合物之反應性氫基之反應性氫材料。聚硫醇單體(1)之硫醇基典型上包含該聚硫醇單體及該反應性氫材料之硫醇基、羥基、一級胺及二級胺基之總莫耳當量之至少50莫耳%(例如，至少80莫耳%或至少90莫耳%)。

於製備第一單體之先質中，(NCO + NCS)/(SH + OH + NH_2 + -NH-)之當量比例典型上係0.25:1至4:1，例如，0.5:1至2:1或0.8:1至1.2:1。因此，第一單體之先質可具有終端氰酸酯基，例如，異氰酸酯及/或異硫基氰酸酯基，或選自硫

醇、羥基、一級胺、二級胺及其等之混合物之終端反應性氫基。

當第一單體之先質具終端氰酸酯基時，先質之終端部份可藉由與具選自羥基、硫醇及一級胺之反應性氫官能基之烷基(甲基)丙烯酸酯反應而官能化。典型上，先質之端終氰酸酯部份係藉由與羥基烷基(甲基)丙烯酸酯(諸如，2-羥基乙基甲基丙烯酸酯)反應而官能化。於此間使用時，“(甲基)丙烯醯基”及相似用辭(諸如，“(甲基)丙烯酸酯”)係指丙烯醯基、甲基丙烯醯基，及丙烯醯基及甲基丙烯醯基之混合物。於此間使用時，“氰酸酯”及相似用辭(諸如，“聚氰酸酯”及“氰酸酯基”)係指異氰酸酯基(-NCO)、異硫基氰酸酯基(-NCS)，及異氰酸酯基及異硫基氰酸酯基之混合物。

當第一單體之先質具反應性氫基(例如，終端硫醇基)時，先質之終端部份可藉由與(甲基)丙烯酸酐、(甲基)丙烯基氯化物或(甲基)丙烯酸酯單體(其具有與終端反應性氫基反應之官能性，例如，縮水甘油基(甲基)丙烯酸酯、異氰酸根合烷基(甲基)丙烯酸酯或羥基烷基(甲基)丙烯酸酯氯甲酸酯)之反應而官能化，其例子係羥基乙基甲基丙烯酸酯氯甲酸酯。

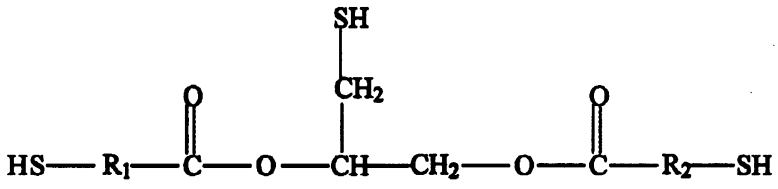
第一單體可為單體、寡聚物或聚合物，且因此可具廣範圍之分子量，例如，具有500至15,000(或500至5,000)之數平均分子量(Mn)，其係藉由使用聚苯乙烯標準物之凝膠滲透色譜術決定。典型上，第一單體之分子量被選擇以使第一單體之黏度對於其間該單體使用之應用不會太高。例如

，當用以製備眼科鏡片時，第一單體典型上具有少於800厘泊(cPs)之黏度(於25℃)，例如，少於500 cPs。

用以製備第一單體之先質之聚硫醇單體具有至少二種硫醇基且可選自2,5-二巯基甲基-1,4-二噻烷、2,2'-硫二乙烷硫醇、季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)、季戊四醇四(2-巯基乙酸酯)、三甲基醇丙烷三(3-巯基丙酸酯)、三甲基硫丙烷三(2-巯基乙酸酯)、4-巯基甲基-3,6-二硫雜-1,8-辛烷二硫醇、4-第三丁基1,2-苯二硫醇、4,4'-硫基二苯硫醇、苯二硫醇、乙二醇二(2-巯基乙酸酯)、乙二醇二(3-巯基丙酸酯)、聚(乙二醇)二(2-巯基乙酸酯)、聚(乙二醇)二(3-巯基丙酸酯)。聚硫醇之混合物可被用以製備第一單體之先質。

以下列通式表示之聚硫醇亦可被用以製備第一單體之先質，

(I)



其中R_1及R_2每一者係個別選自直鏈或分支鏈之伸烷基、環狀伸烷基、伸苯基及C_1-C_9之烷基取代之伸苯基，及該等聚硫醇單體之混合物。可選為R_1及R_2之直鏈或分支鏈之伸烷基之例子包含伸甲基、伸乙基、1,3-伸丙基、1,2-伸丙基、1,4-伸丁基、1,2-伸丁基、伸苯基、伸己基、伸庚基、伸辛基、伸壬基、伸癸基、伸十一烷基、伸十八烷基及二十碳烯，但不限於此。可選為R_1及R_2之每一者之環伸烷基之例子可選自環伸戊基、環伸己基、環伸庚基、環伸辛基

及其烷基取代衍生物，但不限於此。二價鍵結基R_1及R_2亦可選自伸苯基及烷基取代之伸苯基，例如，甲基、乙基、丙基、異丙基及壬基取代之伸苯基。於本發明之較佳實施例中，R_1及R_2之每一者可為伸甲基或伸乙基。

以通式I表示之聚硫醇可自於強酸催化劑(例如，甲烷磺酸)存在中之3-巯基-1,2-丙烷二醇(化學摘要服務(CAS)註冊編號96-27-5)及硫醇官能基羧酸或羧酸酯之酯化反應或轉酯化反應並同時自反應混合物移除水或醇而製得。

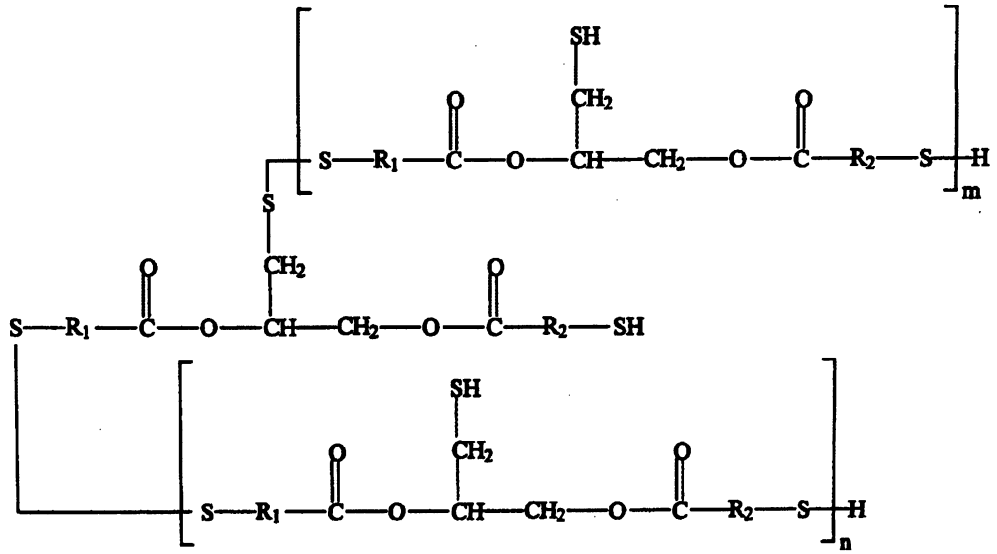
於此間使用時，參考通式I描述及命名之聚硫醇單體(例如，硫基甘油雙(2-巯基乙酸酯))係指亦包含含有殘餘起始材料之任何相關之共產物寡聚物種及聚硫醇單體組合物。例如，當以過量鹼(例如，水性氨)清洗自3-巯基-1,2-丙烷二醇及硫醇官能基羧酸(例如，2-巯基乙酸)之酯化反應形成之反應混合物時，硫醇基之氧化偶合可能產生。此一氧化偶合可能造成具二硫化物鍵合(即，-S-S-鍵合)之寡聚物聚硫醇物種之形成。

用於製備第一單體先質之聚硫醇單體可為具二硫化物鍵合之聚硫醇寡聚物，其可於鹼性催化劑存在中自具至少二硫醇基之聚硫醇單體與硫之反應製得。聚硫醇單體對硫之莫耳當量比例係m至(m-1)，其中m係2至21之整數。聚硫醇單體可選自此間之前述該等例子，例如，2,5-二巯基甲基-1,4-二噻烷。所用之硫可為，例如，結晶、膠體、粉末及昇華硫之形式，且具有至少98%且較佳係至少99%之純度。

共產物寡聚物種可包含通式I之寡聚物，其可以通式Ia

描述：

Ia



其中R_1及R_2係如前述，n及m係個別為0至21之整數，且n+m係至少1。通示Ia證實寡聚合反應可經由通式結構I內之硫醇基之任意者間之二硫化物鍵而產生。雖然所有可能性未被示出，通式II係意指表示所有可能自通式結構I形成之寡聚物。

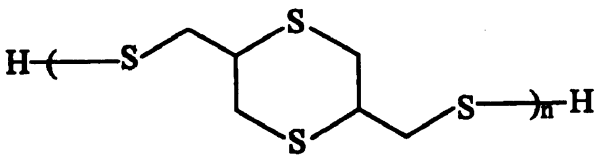
用以製備具二硫化物鍵合之聚硫醇寡聚物之鹼性催化劑可選自氨、胺及其混合物。胺之例子包含烷基胺(例如，乙基胺及正丁基胺)、二胺基胺(例如，二乙基胺)、三烷基胺(例如，三乙基胺)、嗎啉、被取代之嗎啉、哌啶及被取代之哌啶，但不限於此。鹼性催化劑典型上係以0.001至10莫耳%(例如，0.01至0.1莫耳%，其係以反應開始時存在之聚硫醇單體之莫耳數為基準計)之量存在。鹼性催化劑可與聚硫醇單體及硫一起注入反應容器，或可於添加聚硫醇單體及硫後添加至反應容器。

具二硫化物鍵合之聚硫醇寡聚物之合成可於溶劑(例

如，鹵化烴(諸如，氯仿)、脂族烴(諸如，己烷)、芳族烴(諸如，甲苯)及醚(諸如，四氫呋喃)存在中進行。聚硫醇寡聚物可於室溫至溶劑之沸點之溫度範圍(例如，室溫至120℃)時製備。可用於本發明之具二硫化物鍵合之聚硫醇寡聚物之製備係更詳細地描述於美國專利第 5,961,889號案，其揭示在此被併入以供參考。

於本發明之實施例中，具二硫化物鍵合之聚硫醇寡聚物可選自以下述通式II表示者：

(II)

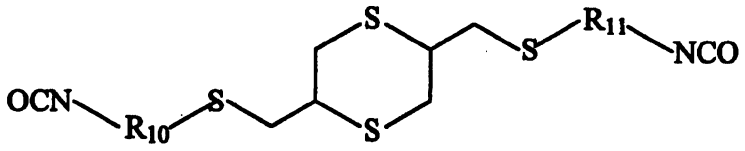


其中y係1至21之整數。以通式II表示之聚硫醇寡聚物可自於鹼性催化劑(如此間之前述者)存在中之2,5-二巰基甲基-1,4-二噻烷與硫之反應製得。

用以製備第一單體之先質之聚氰酸酯單體可選自具至少二異氰酸酯基之聚異氰酸酯、具至少二異硫基氰酸酯基之異硫基氰酸酯及具異氰酸酯及異硫基氰酸酯基之聚氰酸酯。可選為聚氰酸酯單體之聚異氰酸酯之種類包含(但不限於此)：脂族聚異氰酸酯；乙烯不飽和聚異氰酸酯；脂環族聚異氰酸酯；其中該異氰酸酯基係不直接鍵結至芳族環之芳族聚異氰酸酯(例如，α,α'-二甲苯二異氰酸酯)；其中該異氰酸酯基被直接鍵結至該芳族基之芳族聚異氰酸酯(例如，苯二異氰酸酯)；含有硫化物鍵合之脂族聚異氰酸酯；

含有硫化物或二硫化物鍵合之芳族聚異氰酸酯；含有風鍵合之芳族聚異氰酸酯；磺酸酯型之聚異氰酸酯(例如，4-甲基-3-異氰酸根合苯磺醯基4'-異氰酸根合-酚酯；芳族磺酸醯胺型之聚異氰酸酯；含硫之雜環聚異氰酸酯(例如，噻吩-2,5-二異氰酸酯)；屬於此等種類之聚異氰酸酯之鹵化、烷化、烷氧化、硝化、碳二醯亞胺改質、尿素改質及雙尿素改質之衍生物；及屬於此等種類之聚異氰酸酯之二聚合及三聚合之產物。特別佳之含硫之聚氰酸酯單體係通式(III)之一者：

(III)



其中R_{10}及R_{11}每一者係個別為C_1至C_3之烷基。

可被用以製備第一單體之先質之脂族聚異氰酸酯之例子包含伸乙基二異氰酸酯、三伸甲基二異氰酸酯、四伸甲基二異氰酸酯、六伸甲基二異氰酸酯、八伸甲基二異氰酸酯、九伸甲基二異氰酸酯、2,2'-二甲基戊烷二異氰酸酯、2,2,4-三甲基己烷二異氰酸酯、十伸甲基二異氰酸酯、2,4,4-三甲基六伸甲基二異氰酸酯、1,6,11-十一烷三異氰酸酯、1,3,6-六伸甲基三異氰酸酯、1,8-二異氰酸根合-4-(異氰酸根合甲基)辛烷、2,5,7-三甲基-1,8-二異氰酸根合-5-(異氰酸根合甲基)辛烷、雙(異氰酸根合乙基)-碳酸酯、雙(異氰酸根合乙基)醚、2-異氰酸根合丙基-2,6-二異氰酸根合己酸酯、賴

氨酸二異氰酸酯甲基酯及賴氨酸三異氰酸酯甲基酯，但不限於此。

乙烯不飽和聚異氰酸酯之例子包含丁烯二異氰酸酯及1,3-丁二烯-1,4-二異氰酸酯，但不限於此。可被選擇用以製備第一單體之先質之脂環族聚異氰酸酯包含異佛爾酮二異氰酸酯、環己烷二異氰酸酯、甲基環己烷二異氰酸酯、雙(異氰酸根合甲基)環己烷、雙(異氰酸根合環己基)甲烷、雙(異氰酸根合環己基)-2,2-丙烷、雙(異氰酸根合環己基)-1,2-乙烷、2-異氰酸根合甲基-3-(3-異氰酸根合丙基)-5-異氰酸根合甲基-雙[2.2.1]-庚烷、2-異氰酸根合甲基-3-(3-異氰酸根合丙基)-6-異氰酸根合甲基-1-雙環[2.2.1]-庚烷、2-異氰酸根合甲基-2-(3-異氰酸根合丙基)-5-異氰酸根合甲基-雙環[2.2.1]庚烷、2-異氰酸根合甲基-2-(3-異氰酸根合丙基)-6-異氰酸根合甲基-雙酸[2.2.1]-庚烷、2-異氰酸根合甲基-3-(3-異氰酸根合丙基)-6-(2-異氰酸根合乙基)-雙環[2.2.1]-庚烷、2-異氰酸根合甲基-2-(3-異氰酸根合丙基)-5-(2-異氰酸根合乙基)-雙環[2.2.1]-庚烷及2-異氰酸根合甲基-2(3-異氰酸根合丙基)-6-(2-異氰酸根合乙基)-雙環[2.2.1]-庚烷，但不限於此。

其間異氰酸酯基未直接鍵結至芳族環之芳族聚異氰酸酯之例子包含雙(異氰酸根合乙基)苯、α,α,α',α'-四甲基二甲苯二異氰酸酯、1,3-雙(1-異氰酸根合-1-甲基乙基)苯、雙(異氰酸根合丁基)苯、殳(異氰酸根合甲基)萘、雙(異氰酸根合甲基)二苯基醚、雙(異氰酸根合乙基)酞酸酯、莱三異

氰酸酯及2,5-二(異氰酸根合甲基)呋喃，但不限於此。可被用以製備第一單體先質之具直接鍵結至芳族環之異氰酸酯基之芳族聚異氰酸酯之例子包含伸苯基二異氰酸酯、乙基伸苯基二異氰酸酯、異丙基伸苯基二異氰酸酯、二甲基伸苯基二異氰酸酯、二乙基伸苯基二異氰酸酯、二異丙基伸苯基二異氰酸酯、三甲基苯三異氰酸酯、苯三異氰酸酯、萘二異氰酸酯、甲基萘二異氰酸酯、雙苯基二異氰酸酯、聯鄰甲苯胺二異氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、雙(3-甲基-4-異氰酸根合苯基)甲烷、雙(異氰酸根合苯基)乙烯、3,3'-二甲氧基-雙苯基-4,4'-二異氰酸酯、三苯基甲烷三異氰酸酯、聚合之4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、萘三異氰酸酯、二苯基甲烷-2,4,4'-三異氰酸酯、4-甲基二苯基甲烷-3,5-2',4'6'-五異氰酸酯、二苯基醚二異氰酸酯、雙(異氰酸根合苯基醚)乙二醇、雙(異氰酸根合苯基醚)-1,3-丙二醇、苯并苯酮二異氰酸酯、卡巴唑二異氰酸酯、乙基卡巴唑二異氰酸酯及二氯卡巴唑二異氰酸酯，但不限於此。

可被用以製備第一單體先質之含硫化物鍵合之脂族聚異氰酸酯可選自，例如，硫基二乙基二異氰酸酯、硫基二丙基二異氰酸酯、二硫基二己基二異氰酸酯、二甲基風二異氰酸酯、二硫基二甲基二異氰酸酯、二硫基二乙基二異氰酸酯、二硫基二丙基二異氰酸酯及二環己基硫化物-4,4'-二異氰酸酯。含有硫化物或二硫化物鍵合之芳族聚異氰酸酯之例子包含二苯基硫化物-2,4'-二異氰酸酯、二苯基硫化物-4,4'-二異氰酸酯、3,3'-二甲氧基-4,4'-二異氰酸根合二苯

甲基硫基醚、雙(4-異氰酸根合甲基苯)-硫化物、二苯基二硫化物-4,4'-二異氰酸酯、2,2'-二甲基二苯基二硫化物-5,5'-二異氰酸酯、3,3'-二甲基二苯基二硫化物-5,5'-二異氰酸酯、3,3'-二甲基二苯基二硫化物6,6'-二異氰酸酯、4,4'-二甲基二苯基二硫化物-5,5'-二異氰酸酯、3,3'-二甲氧基二苯基二硫化物-4,4'-二異氰酸酯及4,4'-二甲氧基二苯基二硫化物3,3'-二異氰酸酯，但不限於此。

可被用以製備第一單體先質之含風鍵合之芳族聚異氰酸酯可選自，例如，二苯基風-4,4'-二異氰酸酯、二苯基風-3.3'-二異氰酸酯、聯苯胺風-4,4'-二異氰酸酯、二苯基甲烷風-4,4'-二異氰酸酯、4-甲基二苯基甲烷風-2,4'-二異氰酸酯、4,4'-二甲氧基二苯基風-3,3'-二異氰酸酯、3,3'-二甲氧基-4,4'-二異氰酸根合二苯甲基風、4,4'-二甲基二苯基風-3,3'-二異氰酸酯、4,4'-二-第三丁基-二苯基風-3,3'-二異氰酸酯及4,4'-二氯二苯基風3,3'-二異氰酸酯。

可被用以製備單體先質之芳族磺醯胺型之聚異氰酸酯之例子包含4-甲基-3-異氰酸根合-苯-磺醯基苯胺-3'-甲基-4'-異氰酸酯、二苯磺醯基-乙二胺-4,4'-二異氰酸酯、4,4'-甲氧基苯磺醯基-乙二胺`-3,3'-二異氰酸酯及4-甲基-3-異氰酸根合-苯-磺醯基苯胺-4-乙基-3'-異氰酸酯，但不限於此。

可被用以製備第一單體先質之聚異氰酸酯種類包含：脂族聚異硫基氰酸酯；脂環族聚異硫基氰酸酯(例如，環己烷二異硫基氰酸酯)；其中異硫基氰酸酯基未直接鍵結至芳族環之芳族聚異硫基氰酸酯(例如，α,α'-二甲苯二異硫基

氰酸酯)；其中異硫基氰酸酯基被直接鍵結至芳族環之芳族聚異硫基氰酸酯(例如，伸苯基二異硫基氰酸酯)；雜環聚異硫基氰酸酯(例如，2,4,6-三異硫基氰酸根合-1,3,5-三嗪及噻吩-2,5-二異硫基氰酸酯)；羰基聚異硫基氰酸酯；含硫化物鍵合之脂族聚異硫基氰酸酯(例如，硫基雙(3-異硫基氰酸根合丙烷)；含有除異硫基氰酸脂基者外之硫原子之聚異硫基氰酸酯；屬於此等種類之聚異硫基氰酸酯之鹵化、烷化、烷氧化、硝化、碳二醯亞胺改質、尿素改質及雙尿素改質之衍生物；及屬於此等種類之聚異硫基氰酸酯之二聚合及三聚合之產物，但不限於此。

可被用以製備第一單體先質之脂族聚異硫基氰酸酯之例子包含1,2-二異硫基氰酸根合乙烷、1,3-二異硫基氰酸根合丙烷、1,4-二異硫基氰酸根合丁烷及1,6-二異硫基氰酸根合己烷，但不限於此。具直接鍵結至芳族烷之異硫基氰酸酯基之芳族聚異硫基氰酸酯之例子包含1,2-二異硫基氰酸根合苯、1,3-二異硫基氰酸根合苯、1,4-二異硫基氰酸根合苯、2,4-二異硫基氰酸根合甲苯、2,5-二異硫基氰酸根合-間-二甲苯、4,4'-二異硫基氰酸根合-1,1'-聯苯、1,1'-伸甲基雙(4-異硫基氰酸根合苯)、1,1'-伸甲基雙(4-異硫基氰酸根合-2-甲基苯)、1,1'-伸甲基雙(4-異硫基氰酸根合-3-甲基苯)、1.1'-(1,2-乙烷-二基)雙(4-異硫基氰酸根合苯)、4.4'-二異硫基氰酸根合二苯甲酮、苯甲苯胺-3,4'-二異硫基氰酸酯、二苯基醚-4,4'-二異硫基氰酸酯及二苯基胺-4,4'-二異硫基氰酸酯，但不限於此。

可被用以製備第一單體先質之羰基聚異氰酸酯包含己烷-二羰基二異硫基氰酸酯、nonaedioyl二異硫基氰酸酯、碳酸二異硫基氰酸酯、1,3-苯二羰基二異硫基氰酸酯、1,4-苯二羰基二異硫基氰酸酯及(2,2'-二吡啶)-4,4'-二羰基二異硫基氰酸酯，但不限於此。可被用以製備第一單體先質之含有除異硫基氰酸酯基者外之硫原子之芳族聚異硫基氰酸酯之例子包含1-異硫基氰酸根合-4-[(2-異硫基氰酸根合)磺醯基]苯、硫基雙(4-異硫基氰酸根合苯)、磺醯基雙(4-異硫基氰酸根合苯)、亞硫醯基雙(4-異硫基氰酸根合苯)、二硫基雙(4-異硫基氰酸根合苯)、4-異硫基氰酸根合-1-[(4-異硫基氰酸根合苯基)-磺醯基]-2-甲氧基苯、4-甲基-3-異硫基氰酸根合苯-磺醯基-4'-異硫基氰酸酯苯基酯及4-甲基-3-異硫基氰酸根合苯-磺醯基苯胺3'-甲基-4'-異硫基氰酸酯，但不限於此。

用以製備第一單體先質之聚氰酸酯單體亦可選自具異氰酸酯及異硫基氰酸酯基之聚氰酸酯單體，其可為，例如，脂族、脂環族、芳族、雜環族或含除異硫基氰酸酯基者外之硫原子。此等化合物之例子包含1-異氰酸根合-3-異硫基氰酸根合丙烷、1-異氰酸根合-5-異硫基氰酸根合戊烷、1-異氰酸根合-6-異硫基氰酸根合己烷、異氰酸根合羰基異硫基氰酸酯、1-異氰酸根合-4-異硫基氰酸根合己烷、1-異氰酸根合-4-異硫基氰酸根合苯、4-甲基-3-異氰酸根合-1-異硫基氰酸根合苯、2-異氰酸根合-4,6-二異硫基氰酸根合-1,3,5-三嗪、4-異氰酸根合-4'-異硫基氰酸根合-二苯基硫化

物及2-異氰酸根合-2'-異硫基氰酸根合二乙基二硫化物，但不限於此。

具有至少二反應性氫基之反應性氫材料可選擇性地被用以製備第一單體之先質。反應性氫材料可選自多元醇、具至少二一級胺及/或二級胺基之聚胺，及具羥基及胺官能基之材料。於此間使用時，"反應性氫材料"係指具能與異氰酸酯及異硫基氰酸酯基形成共價鍵之反應性氫基之材料。

可被用以製備第一單體之先質之多元醇之種類包含：直鏈或分支鏈之烷之多元醇(例如，1,2-乙烷二醇、1,3-丙烷二醇、1,2-丙烷二醇、1,4-丁烷二醇、1,3-丁烷二醇、甘油、新戊基二醇、三甲基醇乙烷、三甲基醇丙烷、二-三甲基醇丙烷、赤蘚醇、季戊四醇及二-季戊四醇)；聚伸烷基二醇(例如，二伸乙基二醇、二伸丙基二醇)，及更高之聚伸烷基二醇(諸如，具200至2000克/莫耳(例如，200至2000克/莫耳)之數平均分子量之聚伸乙基二醇)；環烷多元醇(例如，環戊二醇、環己二醇、環己三醇、環己烷二甲醇、羥基丙基環己醇及環己烷二乙醇)；芳族多元醇(例如，二羥基苯、苯三醇、羥基苯甲基醇及二羥基甲苯)；雙酚(例如，4,4'-異丙叉基二酚)；4,4'-氧雙酚、4,4'-二羥基苯并苯酮、4,4'-硫基雙酚、酚酞、雙(4-羥基苯基)甲烷、4,4'-(1,2-乙烷二基)雙酚及4,4'-磺醯基雙酚)；鹵化雙酚(例如，4,4'-異丙叉基雙(2,6-二溴酚)、4,4'-異丙叉基雙(2,6-二氯酚)及4,4'-異丙叉基雙(2,3,5,6-四氯酚))；烷氧基化之雙酚(例如，具1至70個烷

氧基(例如，乙氧基、丙氧基、α-丁氧基及β-丁氧基)之烷氧基化之4,4'-異丙叉基二酚)；及可藉由氫化相對應之雙酚而製得之雙環己醇(例如，4,4'-異丙叉基-雙環己醇、4,4'-氧雙環己醇、4,4'-硫基雙環己醇及雙(4-羥基環己醇)甲烷，但不限於此。

含有一或多者之羥基及一或多者之硫醇基之化合物可被用以製備第一單體之先質。具羥基及硫醇基之材料之例子包含2-巯基乙醇、3-巯基-1,2-丙烷二醇、甘油雙(2-巯基乙酸酯)、甘油雙(3-巯基丙酸酯)、1-羥基-4-巯基環己烷、2,4-二巯基酚、2-巯基氫醌酮、4-巯基酚、1,3-二巯基-2-丙醇、2,3-二巯基-1-丙醇、1,2-二巯基-1,3-丁二醇、三甲基醇丙烷雙(2-巯基乙酸酯)、三甲基醇丙烷雙(3-巯基丙酸酯)、季戊四醇單(2-巯基乙酸酯)、季戊四醇雙(2-巯基乙酸酯)、季戊四醇三(2-巯基乙酸酯)、季戊四醇單(3-巯基丙酸酯)、季戊四醇雙(3-巯基丙酸酯)、季戊四醇三(3-巯基丙酸酯)、羥基甲基-三(巯基乙基硫基甲基)甲烷、1-羥基乙基硫基-3-巯基乙基硫基苯、4-羥基-4'-巯基二苯基風、二羥基乙基硫化物單(3-巯基丙酸酯)及羥基乙基硫基甲基-三(巯基乙基硫基)甲烷，但不限於此。

可被選擇性地用以製備第一單體先質之聚胺具有至少二選自一級胺(-NH_2)、二級胺(-NH-)及其等之混合物之官能基。較佳者，選擇性之聚胺具至少二一級胺基。

可被用以製備第一單體先質之聚胺可選自乙二胺族之任一者，例如，乙二胺(EDA)、二伸乙基三胺(DETA)、三

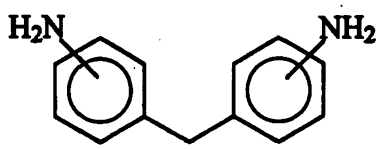
伸乙基四胺(TETA)、四伸乙基五胺(TEPA)、五伸乙基六胺(PEHA)、哌嗪(即，二伸乙基二胺(DEDA))及2-胺基-1-乙基哌嗪。選擇性之聚胺亦可選自C_1-C_3之二烷基甲苯二胺之異構物之一或多者，3,5-二甲基-2,4-甲苯二胺、3,5-二甲基-2,6-甲苯二胺、3,5-二乙基-2,4-甲苯二胺、3,5-二乙基-2,6-甲苯二胺、3,5-二異丙基-2,4-甲苯二胺、3,5-二異丙基-2,6-甲苯二胺及其等之混合物。可被用以製備第一單體先質之聚胺之另外例子包含伸甲基二苯胺及三伸甲基二醇二(對-胺基苯甲酸酯)，但不限於此。

【實施方式】

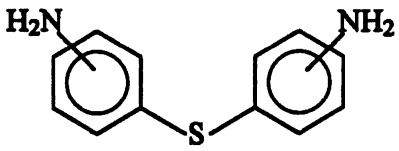
較佳實施例之詳細說明

於本發明之實施例中，選擇性之聚胺反應物一般可被描述為具下述通式結構(IV-VI)之一者：

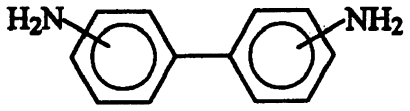
(IV)



(V)

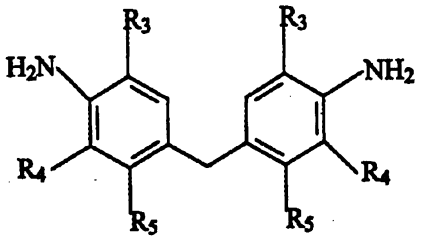


(VI)

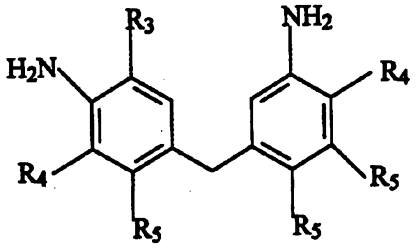


特別較佳結構包含以下列通式結構VII-XX表示之一或多種二胺，

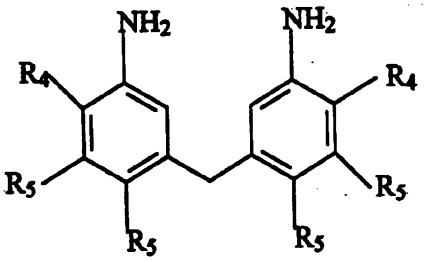
(VII)



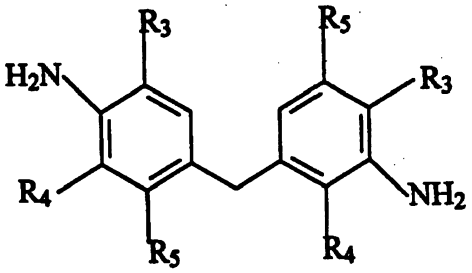
(VIII)



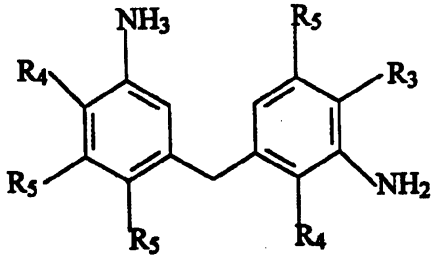
(IX)



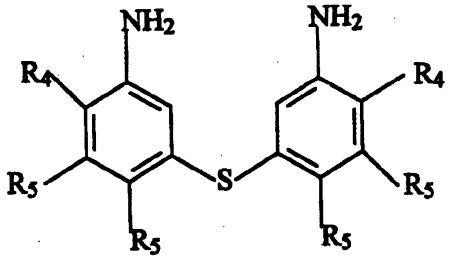
(X)



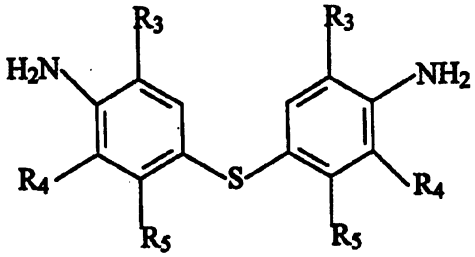
(XI)



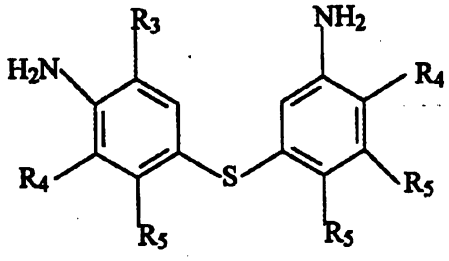
(XII)



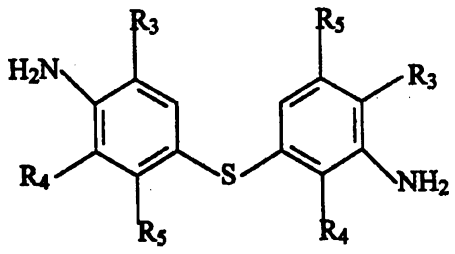
(XIII)



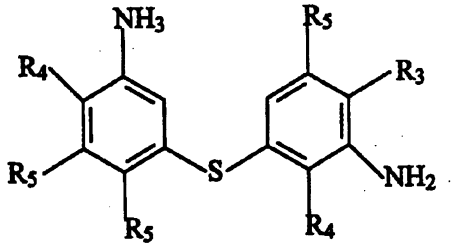
(XIV)



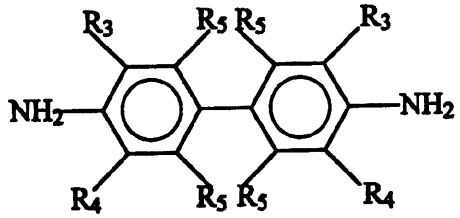
(XV)



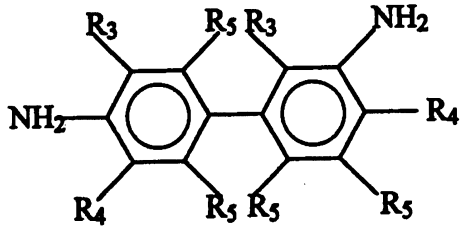
(XVI)



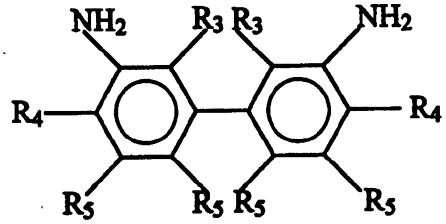
(XVII)



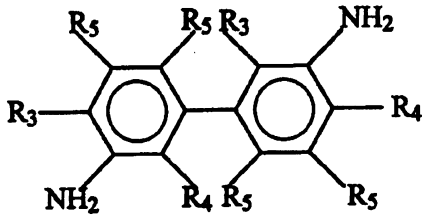
(XVIII)



(XIX)



(XX)

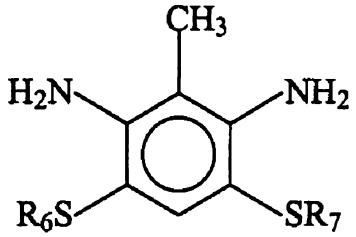


其中R_3及R_4每一者個別為C_1-C_3烷基，且R_5係選自氫及

鹵素(例如，氯及溴)。以通式VII表示之二胺一般可描述為4,4'-伸甲基-雙(二烷基苯胺)。以通式VII表示之二胺之特殊例子包含4,4'-伸甲基-雙(2,6-二甲基苯胺)、4,4'-伸甲基-雙(2,6-二乙基苯胺)、4,4'-伸甲基-雙(2-乙基-6-甲基苯胺)、4,4'-伸甲基-雙(2,6-二異丙基苯胺)、4,4'-伸甲基-雙(2-異丙基-6-甲基苯胺)及4,4'-伸甲基-雙(2,6-二乙基-3-氯苯胺)，但不限於此。以通式VII表示之較佳二胺係4,4'-伸甲基-雙(2,6-二乙基-3-氯苯胺)。

於本發明之另一實施例中，聚胺反應物一般可為具下列通式XXI之2,6-二胺基甲苯3,5-二烷基硫化物：

(XXI)



其中R_6及R_7係線性、分支或環狀之C_1至C_{20}烷基。通式XXI之較佳化合物係2,6-二胺基甲苯3,5-二甲基硫化物及2,6-二胺基甲苯3,5-二乙基硫化物。

以通式VII表示之二胺一般可描述為4,4'-伸甲基-雙(二烷基苯胺)。以通式VII表示之二胺之特殊例子包含4,4'-伸甲基-雙(2,6-二甲基苯胺)、4,4'-伸甲基-雙(2,6-二乙基苯胺)、4,4'-伸甲基-雙(2-乙基-6-甲基苯胺)、4,4'-伸甲基-雙(2,6-二異丙基苯胺)、4,4'-伸甲基-雙(2-異丙基-6-甲基苯胺)及4,4'-伸甲基-雙(2,6-二乙基-3-氯苯胺)，但不限於此。以通式VII

表示之較佳二胺係4,4'-伸甲基-雙(2,6-二乙基-3-氯苯胺)。

第一單體之先質可於催化劑存在中製得。可被用於製備第一單體先質之催化劑包含，例如，三級胺(例如，三乙基胺、三異丙基胺及N,N-二甲基苯甲基胺)及有機金屬化合物(例如，二丁基錫二月桂酸酯、二丁基錫二乙酸酯及辛酸錫。三級胺之另外例子係列示於美國專利第 5,693,738號案之第10欄第6行至38行，其等之揭示在此被併入以供參考。作為催化劑之有機金屬化合物之另外例子係列示於美國專利第5,631,339號案之第4欄第26行至46行，其揭示在此被併入以供參考。催化劑量典型上係少於5重量%(較佳係少於3重量%，且更佳係少於1重量%，其係以聚硫醇單體、聚氰酸酯單體及選擇性之反應性氫材料之總重量為基準計)。

本發明之可聚合組合物可選擇性地包含第二可自由基聚合之單體，其係不同於第一可自由基聚合之單體。第二單體具有選自乙烯基、烯丙基及(甲基)丙烯醯基之可自由基聚合基。

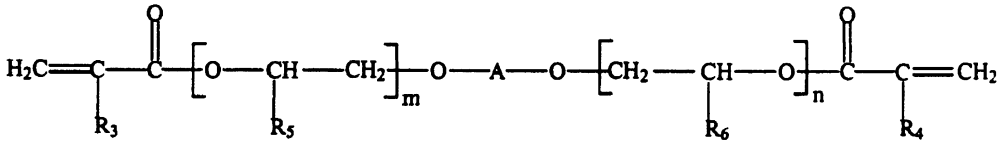
於本發明之實施例中，第二單體係具有至少二乙烯基之芳族單體。可被用於本發明之可聚合有機組合物之芳族單體之例子包含：二乙烯基苯(例如，1,2-二乙烯基苯、1,3-二乙烯基苯、1,4-二乙烯基苯及二乙烯基苯之結構異構物之混合物)；二異丙烯基苯(例如，1,2-二異丙烯基苯、1,3-二異丙烯基苯、1,4-二異丙烯基苯及二異丙烯基苯之結構異構物之混合物)；三乙烯基苯(例如，1,2,4-三乙烯基苯、1,3,5-三乙烯基苯及三乙烯基苯之結構異構物之混合物)；二乙烯

基萘(例如，2,6-二乙烯基萘、1,7-二乙烯基萘、1,4-二乙烯基萘及二乙烯基萘之結構異構物之混合物)；二乙烯基苯、二異丙烯基苯、三乙烯基苯及二乙烯基萘之鹵素取代衍生物(例如，2-氯-1,4-二乙烯基苯)；及此等芳族單體之混合物，但不限於此。於本發明之較佳實施例中，芳族單體係二乙烯基苯。

於本發明之另一實施例中，具至少二乙烯基不飽和基之第二可自由基聚合之單體(b)具有(甲基)丙烯醯基，且係選自：

(i)以下列通式XXII表示之單體：

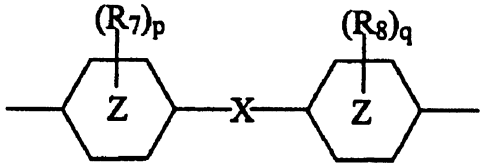
(XXII)



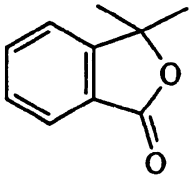
其中m及n每一者係正數，且m及n之總和係0至70，較佳係2至40，且更佳係5至20，R_3及R_4每一者係氫或甲基，R_5及R_6每一者係氫或C_1至C_2烷基，且A係選自直鏈或分支鏈之伸烷基(一般係含有1至8個碳原子)、環狀伸烷基(一般具有5至8個碳原子)、伸苯基、C_1-C_9烷基取代之伸苯基及以下述通式XXIII表示之基之二價鍵結基，

其中R_7及R_8每一者係C_1-C_4烷基、氯或溴，

(XXIII)



p及q每一者係0至4之整數， 表示二價苯基或二價環己烷基，且

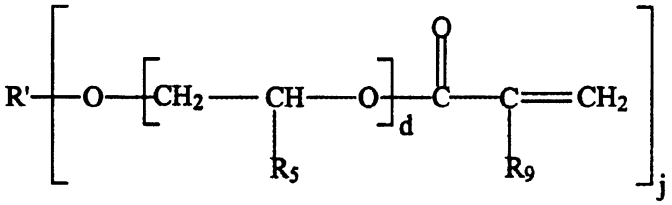
當 係二價苯基時，X係O、S、$-S(O_2)-$、$-C(O)-$、$-CH_2-$、$-CH=CH-$、$C(CH_3)_2-$、$-C(CH_3)(C_6H_5)-$或 

且當 係二價環己烷基時，X係O、S、$-CH_2-$或$-C(CH_3)_2-$；

(ii)雙[(甲基)丙烯醯基-終端]聚(乙二醇)單體，其係不同於單體(i)且具有200至2,000克/莫耳之數平均分子量；及

(iii)以下列通式XXIV表示之聚(甲基)丙烯醯基終端之單體，

(XXIV)



其中R'係多元醇之多價基，R_9係氫或甲基，R_5係氫或C_1至C_2烷基，d係0至20之數，且j係3至6之整數，較佳係3至4，更佳係3；及

(iv)選自單體(i)、(ii)及(iii)之單體之混合物。

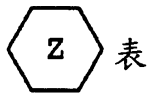
以通式IV表示之可聚合第二單體(i)可以業界已知之方

法製得。當m及n之總和係大於0時，一此等普遍使用之方法包含二步驟方法。於第一步驟中，多元醇(例如，4.,4'-異丙叉基二酚)係與含環氧烷之物質(例如，環氧乙烷、環氧丙烷、α-環氧丁烷或β-環氧丁烷)反應，以形成一般稱為具羥基官能基之乙氧化、丙氧化或丁氧化之多元醇。於第二步驟中，乙氧化、丙氧化或丁氧化之多元醇係以α-β之未被取代之酸或酯(諸如，甲基丙烯酸、C_1至C_6烷基甲基丙烯酸酯、丙烯酸、C_1-C_6烷基丙烯酸酯或其等之混合物)酯化或轉酯化。第二步驟造成以通式IV表示之可自由基聚合之單體之形成。當m及n之總和為0時，單體(i)可藉由多元醇(例如，4,4'-異丙叉基二酚)與α-β之未被取代之酸或酯(諸如，甲基丙烯酸、C_1至C_6烷基甲基丙烯酸酯、丙烯酸、C_1-C_6烷基丙烯酸酯或其等之混合物)之酯化或轉酯化反應而製得。

用以製備以通式IV表示之第二單體(i)之適當多元醇之例子包含：直鏈伸烷基二醇(諸如，乙二醇、丙二醇、三伸甲基二醇、四伸甲基二醇或二伸乙基二醇、三伸乙基二醇)；分支伸烷基二醇(諸如，1,2-丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、2,3-丁二醇)；環狀伸烷基二醇(諸如，1,2-環己烷二醇、1,3-環己烷二醇及1,4-環己烷二醇)；伸苯基二醇(諸如，鄰、間及對之二羥基苯)；烷基取代之伸苯基二醇(諸如，2,6-二羥基甲苯、3-甲基兒茶酚、4-甲基兒茶酚、2-羥基苯甲基醇、3-羥基苯甲基醇及4-羥基苯甲基醇)；二羥基聯苯(諸如，4,4'-二羥基聯苯及2,2'-二羥基聯苯)；雙酚(諸如，4,4'-異丙叉基二酚)；4,4'-氧雙酚；4,4'-二

羥基苯并苯酮；4,4'-硫基雙酚；酚酞；雙(4-羥基苯基)甲烷；4,4'-(1,2-乙烷二基)雙酚；及4,4'-磺醯基雙酚；鹵化雙酚(諸如，4,4'-異丙叉基雙(2,6-二溴基酚)、4,4'-異丙叉基雙(2,6-二氯酚)及4,4'-異丙叉基雙(2,3,5,6-四氯酚))；及雙環己醇(其可藉由氫化相對應之雙酚而製得，諸如，4,4'-異丙叉基雙環己醇)；4,4'-氧雙環己醇；4,4'-硫基雙環己醇；及雙(4-羥基環己醇)甲烷，但不限於此。

於本發明之較佳實施例中，有關通式IV及V中，X係$-C(CH_3)_2-$、


表示二價苯基，p及q每一者係0，R_3及R_4每一者係甲基，R_5及R_6每一者係氫，且m及n之總和係5至20。

可聚合之第二單體(ii)係不同於第一單體(i)且可以業界已知者自聚(乙二醇)及α-β之未被取代之酸或酯(諸如，甲基丙烯酸、C_1至C_6烷基甲基丙烯酸酯、丙烯酸、C_1-C_6烷基丙烯酸酯或其等之混合物)之酯化或轉酯化反應而製得。雙[(甲基)丙烯醯基-終端]聚(乙二醇)單體較佳係具有200至1200(更佳係500至700)克/莫耳之數平均分子量(其係藉由凝膠滲透色譜術且使用聚苯乙烯標準物決定)。特別較佳之第二單體(ii)係聚乙二醇之雙甲基丙烯酸酯，其具有600克/莫耳之數平均分子量。

可聚合之第二單體(iii)(如前之參考通式VI所述者)可藉由業界已知之方法製得。當d係大於0時，一種此等普遍使用之方法包含二步驟方法。於第一步驟中，多元醇(例如

，三甲基醇丙烷) 係與含環氧烷之物質(例如，環氧乙烷、環氧丙烷、α-環氧丁烷或β-環氧丁烷)反應，以形成一般稱為具羥基官能基之乙氧化、丙氧化或丁氧化之多元醇。於第二步驟中，乙氧化、丙氧化或丁氧化之多元醇係以α-β之未被取代之酸或酯(諸如，甲基丙烯酸、C_1至C_6烷基甲基丙烯酸酯、丙烯酸、C_1-C_6烷基丙烯酸酯或其等之混合物)酯化或轉酯化。第二步驟造成可聚合之第二單體(iii)之形成。當d為0時，第二單體(iii)可藉由多元醇(例如，三甲基醇丙烷)與α-β之未被取代之酸或酯(諸如，甲基丙烯酸、C_1至C_6烷基甲基丙烯酸酯、丙烯酸、C_1-C_6烷基丙烯酸酯或其等之混合物)之酯化或轉酯化反應而製得。

適用於製備可聚合第二單體(iii)之多元醇之例子包含甘油、三甲基醇丙烷、1,3,5-三(2-羥基乙基)異氰尿酸酯、二-三甲基醇丙烷、季戊四醇及二季戊四醇，但不限於此。特別較佳之可聚合第二單體(iii)可參考通式VI界定，其中R'係季戊四醇之基，d係0，j係3或4，且R_9係氫。

於此間使用時，且參考通式VI，"R'係多元醇之多價基"一辭係指用於製備可聚合第二單體(iii)之多元醇之多價殘質。例如，於季戊四醇四丙烯酸酯之情況中(對於d為0，j係4且R_9係氫)，R'係季戊四醇之四價基(即，四伸甲基甲烷)。於三甲基醇丙烷三丙烯酸酯之情況中(對於d係0，j係3且R_9係氫)，R'係三甲基醇丙烷之三價基(即，1,1,1-三伸甲基丙烷)。

於本發明之進一步實施例中，具二或更多之乙烯不飽

和基之可聚合之第二單體具烯丙基且以下列通式XXV表示，

(XXV) $R-[O-C(O)-O-R_{10}]_i$

其中R係自多元醇衍生之基，R_{10}係自烯丙基或被取代之烯丙基衍生之基，且i係2至6之整數。

以通式XXV表示之可聚合之第二單體可進一步以多元醇(烯丙基碳酸酯)單體描述。可被用於前述可聚合有機組合物之多元醇(烯丙基碳酸酯)單體係線性或分支之脂族或芳族之液體多元醇之烯丙基碳酸酯，例如，脂族二醇雙(烯丙基碳酸酯)化合物及烷叉基雙酚雙(烯丙基碳酸酯)化合物。此等單體亦可以多元醇之不飽和聚碳酸酯描述，例如，二醇及雙酚。多元醇(烯丙基碳酸酯)單體可藉由業界已知程序製備，例如，美國專利第2,370,567及2,403,113號案所述者。

參考通式XXV，R10係自可於2-位置處以鹵素(特別是氯或溴)或含有1至4個(例如，1至2個)碳原子之烷基取代之烯丙基衍生之基。一般，烷基取代基係甲基或乙基。R_{10}基可以下列通式XXVI表示：

(XXVI) $H_2C=C(R_{11})-CH_2-$

其中R_{11}係氫、鹵素或C_1至C_4之烷基。最普遍地，R_{11}係氫，因此，R_{10}係未被取代之烯丙基，$H_2C=CH-CH_2-$。

參考通式XXV，R係自可為含有2, 3, 4, 5或6個羥基之脂族、環脂族或芳族之多元醇衍生之多價基。典型上，多元醇含有2羥基，即，二醇或雙酚。脂族多元醇可為線性或

分支，且含有2至10個碳原子。一般，脂族多元醇係具2至4個碳原子之伸烷基二醇、乙二醇、丙二醇、三伸甲基二醇、四伸甲基二醇，或聚(C_2-C_4)伸烷基二醇(例如，二伸乙基二醇、三伸乙基二醇等)。其它有用之多元醇包含芳族多元醇(諸如，雙酚，例如，4,4'-異丙叉基二酚)及環脂族多元醇(諸如，雙環己醇，例如，4,4'-異丙叉基雙環己醇)。

可被用於本發明之可聚合有機組合物之多元醇(烯丙基碳酸酯)單體之特別例子包含乙二醇雙(2-氯烯丙基碳酸酯)、乙二醇雙(烯丙基碳酸酯)、二伸乙基二醇雙(2-甲基烯丙基碳酸酯)、二伸乙基二醇雙(烯丙基碳酸酯)、三伸乙基二醇雙(烯丙基碳酸酯)、丙二醇雙(2-乙基烯丙基碳酸酯)、1,3-丙烷二醇雙(烯丙基碳酸酯)、1,3-丁烷二醇雙烯丙基碳酸酯)、1,4-丁烷二醇雙(2-溴烯丙基碳酸酯)、二伸丙基二醇雙(烯丙基碳酸酯)、三伸甲基二醇雙(2-乙基烯丙基碳酸酯)、五伸甲基二醇雙(烯丙基碳酸酯)、4,4'-異丙叉基二酚雙(烯丙基碳酸酯)及4,4'-異丙叉基雙環己醇雙(烯丙基碳酸酯)，但不限於此。較佳之多元醇(烯丙基碳酸酯)單體係4,4'-異丙叉基二酚雙(烯丙基碳酸酯)。

適用於本發明之多元醇(烯丙基碳酸酯)單體之更詳細描述係發現於美國專利第4,637,698號案之第3欄第33行至第5欄第61行。其揭示在此被併入以供參考且係如上所綜述者。於本發明描述中參考通式VII使用時，多元醇(烯丙基碳酸酯)單體或相似名詞(例如，二伸乙基二醇雙(烯丙基碳酸酯))係用以意指及包含所指之單體及其預聚物及該單體因

用以合成該單體之方法而發現之任何相關之單體或寡聚物物種。

本發明之可聚合組合物可選擇性地進一步包含第三可自由基聚合之單體，其係不同於第一及第二之可自由基聚合之單體。第三可自由基聚合之單體可選自單乙烯不飽和單體。此等單乙烯不飽和單體之例子包含丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸之酯(諸如，甲基或乙基之丙烯酸酯及2-羥基乙基丙烯酸酯)、甲基丙烯酸之酯(諸如，甲基或乙基之甲基丙烯酸酯、苯氧基乙基甲基丙烯酸酯、異冰片基甲基丙烯酸酯、環己基甲基丙烯酸酯及2-羥基乙基甲基丙烯酸酯)、乙烯基酯(諸如，乙烯基乙酸酯)、苯乙烯及乙烯基氯化物及含硫醇基之單乙烯不飽和單體(諸如，巯基乙基(甲基)丙烯酸酯、乙烯基硫醇及烯丙基硫醇，但不限於此。較佳之單乙烯不飽和單體包含甲基甲基丙烯酸酯、異冰片基甲基丙烯酸酯、苯氧基乙基甲基丙烯酸酯、環己基甲基丙烯酸酯、乙烯基氯化物、巯基乙基(甲基)丙烯酸酯、乙烯基硫醇及烯丙基硫醇及其等之混合物。若於用可聚合組合物，第三單體(c)(i)典型上係以不大於30重量%(較佳係不大於20重量%，且更佳係不大於10重量%)之量存在，其係以可聚合組合物之總重量計。

進一步選擇性地包含於本發明組合物內者係具有至少一可聚合乙烯不飽和基之酐單體，較佳係可自由基聚合之基，其係描述於上述第三單體(c)(ii)之描述中。適當酐單體之特殊例子包含甲基丙烯酸酐、丙烯酸酐、馬來酸酐、1-

環戊烯-1,2-二羧酸酐、衣康酸酐及此等酐單體之混合物，但不限於此。若用於可聚合組合物，酐單體(c)(ii) 典型上係以不大於40重量%(較佳係不大於35重量%，且更佳係不大於30重量%)之量存在，其係以可聚合組合物之總重量計。

本發明之可聚合組合物可進一步選擇性地包含具至少二硫醇基之聚硫醇單體(d)。聚硫醇單體(d)可選自此間之有關製備第一單體之先質所述及之該等聚硫醇單體之一或多者。

本發明之可聚合有機組合物之聚合反應可藉由於該組合物添加起始含量之能產生自由基之材料(諸如，有機過氧化合物或偶氮雙(有機腈)化合物，即，起始劑)而完成之。其間具有含可自由基聚合基之單體之組合物之聚合反應方法係業界已知，且任何熟習之技術可被用於聚合前述可聚合有機組合物。此等聚合反應方法包含熱聚合反應方法、光聚合反應方法或其等之混合。

可被作為熱聚合反應起始劑之適當有機過氧化合物之例子包含：酯，諸如，第三丁基過氧2-乙基己基碳酸酯及第三丁基過氧異丙基碳酸酯；過氧縮酮，諸如，1,1-二-(第三丁基過氧)-3,3,5-三甲基環己烷；過氧二碳酸酯，諸如，二(2-乙基己基)過氧二碳酸酯、二(二級丁基)過氧二碳酸酯及二異丙基過氧二碳酸酯；二醯基過氧化物，諸如，2,4-二氯苯醯基過氧化物、異丁醯基過氧化物、癸醯基過氧化物、月桂醯基過氧化物、丙醯基過氧化物、乙醯基過氧化

物、苯醯基過氧化物、對-氯苯醯基過氧化物；過氧酯，諸如，第三丁基過氧特戊酸酯、第三丁基過氧辛酸酯及第三丁基過氧異丁酸酯；甲基乙基酮過氧化物，及乙醯基環己烷磺醯基過氧化物。較佳之熱起始劑係不會使形成聚合物變色者。特別較佳之熱起始劑係1,1-二-(第三丁基過氧)-3,3,5-三甲基環己烷，其可購自Elf Atochem之商品名為LUPERSOL 231。

可被作為熱聚合反應起始劑之適當之偶氮雙(有機腈)化合物之例子包含偶氮雙(異丁腈)及偶氮雙(2,4-二甲基特戊腈)。

用以起始及聚合本發明之可聚合有機組合物之熱聚合反應起始劑之量可改變且係依所用之特定起始劑而定。其僅需用以起始及保持聚合反應之量，即，起始量。有關較佳之過氧化合物，1,1-二-(第三丁基過氧)-3,3,5-三甲基環己烷，典型上係存在於可聚合有機組合物內之每100份單體係0.01與3.0份(phm)之間之起始劑被使用。更普遍者，0.05與1.0phm之間被用以起始聚合反應。典型上，熱固化周期包含於起始劑存在中，於2小時至48小時之時期，使可聚合有機組合物從室溫加熱至85℃至130℃。

依據本發明之可聚合有機組合物之光聚合反應可於光聚合反應起始劑存在中使用紫外線、可見光或其等之混合完成。適當之光聚合反應起始劑之例子包含安息香、安息香甲基醚、安息香異丁基醚、苯并苯酮、乙醯基苯酮、4,4'-二氯苯并苯酚、二乙氧乙醯基苯酚、2-羥基-2-甲基-1-苯基

丙-1-酮、1-羥基環己基苯基酮、2-異丙基thixanthone及2,4,6-三甲基苯醯基二苯基膦氧化物。用以起始及聚合本發明之可聚合有機組合物之光聚合反應起始劑之量可改變且係依所用之特定起始劑而定。其僅需用以起始及保持聚合反應之量，即，起始量。較佳之光聚合反應起始劑係2,4,6-三甲基苯醯基二苯基膦氧化物。光聚合反應起始劑典型上係以0.01重量%至2重量%(其係以單體組份之總重量為基準計)之量使用之。

用於光聚合反應之光源較佳係選自發出紫外線者。光源較佳係水銀燈、殺菌燈或氙燈。可見光(例如，日光)亦可被使用。曝露時間可依，例如，光源之波長及強度及模具形狀而改變，且典型上係以實驗決定。

熱聚合反應起始劑或光聚合反應起始劑及/或因而之固化周期之量需適當以產生依據本發明之聚合物，其具有至少1之起始(零秒)之巴可硬度，較佳係至少4，例如，4至35。

需瞭解本發明之可聚合有機組合物可於缺乏聚合反應起始劑中聚合。特別地，本發明之可聚合有機組合物之聚合反應可於缺乏任何外在添加之光聚合反應起始劑或熱起始劑中達成。

各種傳統添加劑可與本發明之可聚合有機組合物合併。此等添加劑可包含光穩定劑、熱穩定劑、抗氧化劑、紫外線吸收劑、脫模劑、靜(非光致變色)染料、色料、用以促進儲存期間之穩定劑之抑制劑，及不可輻射聚合之撓性化

添加劑，例如，烷氧化酚苯甲酸酯及聚(伸烷基二醇)二苯甲酸酯。抗黃化添加劑，例如，3-甲基-2-丁烯醇、有機焦碳酸酯及三苯基亞磷酸鹽(CAS註冊編號101-02-0)亦可被添加至本發明之可聚合有機組合物，以促進抗黃化作用。此等添加劑典型上係以總量少於10重量%(較佳係少於5重量%，且更佳係少於3重量%，其量係以可聚合組合物之總重量計)之量存在於本發明組合物內。

亦考慮聚合反應緩和劑或聚合反應緩和劑之混合物可被添加至本發明之可聚合有機組合物，以使自其獲得之聚合物內之扭變形成(諸如，條痕)達最小。適當之聚合反應緩和劑包含，例如，二月桂基硫基二丙酸酯、蔥品油烯、1-異丙基-4-甲基-1,4-環己二烯、1-異丙基-4-甲基1,3-環己二烯、α-甲基苯乙烯、2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯、1,1-二苯基乙烯、順-1,2-二苯基乙烯、2,6-二甲基-2,4,6-辛三烯、4-第三丁基焦兒茶酚及其等之混合物。聚合反應緩和劑可以0.01重量%至10重量%(較佳係0.1重量%至8重量%，且更佳係0.3重量%至5重量%，其係以可聚合有機組合物之總重量計)之量添加至本發明之可聚合有機組合物。

自本發明之可聚合有機組合物之聚合反應獲得之聚合物係固態，且較佳係透明，例如，適於光學或眼科應用。本發明之聚合物亦具有約1.57至約1.80(較佳係約1.60至約1.75)之反射指數；適當高之阿貝數，諸如，至少約30(較佳係至少約33)之阿貝數；及至少1之起始(零秒)巴可硬度。更佳者，反射指數係至少1.6，更佳係至少1.63，且最佳係1.654

，且具有至少35之更佳之阿貝數。可自本發明之可聚合有機組合物製得之固體物件包含光學鏡片(諸如，平面及眼科之鏡片))、太陽眼鏡、汽車透明物(例如，窗戶屏蔽、側燈及後燈)及飛機之透明物等，但不限於此。

當用以製備光致變色物件(例如，鏡片)時，聚合物可為對活化併入基材內之光致變色物質之電磁光譜之部份(即，產生有色或開放形式之光致變色物質之紫外線(UV)波長及包含於其UV活化型式(即，開放形式)之光致變色材料之吸收最大波長之可見光光譜之部份)呈透明。可與本發明聚合物使用之光致變色物料係有機光致變色化合物或含可被併入(例如，溶解、分散或擴散)於此等聚合物內者之物料。

被考慮用以形成本發明之光致變色物件之第一種類之有機光致變色物料係具有活化吸收最大值者，其間可見光範圍係大於590nm，例如，大於590至700nm之間。當於適當溶劑或基材內曝露此紫外線時，等物料典型上展現藍色、藍綠或藍紫色。可用於本發明之此類物料之例子包含螺(吲哚滿) 萘并噁嗪及螺(吲哚滿)苯并噁嗪，但不限於此。此等及其它種類之此光致變色物料係描述於開放文獻。參見，例如，美國專利第 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號案。亦可參見，例如，日本專利公告案62/195383；及教科書，化學技術，第III冊，“光致變色理論”，第3章，Glenn H. Brown, Editor，John Wiley & Sons, Inc. New York, 1971。

考慮用以形成本發明之光致變色物件之第二類有機光致變色物料係具有至少一吸收最大值且較佳係二吸收最大值者，其中可見光範圍係400及少於500nm之間。當於適當溶劑或基材內曝露於紫外線時，此等材料典型上展現黃橙色。此等化合物包含某些色烯，即，苯并吡喃及萘吡喃。許多此等色烯係描述於開放文獻，例如，美國專利第3,567,605; 4,826,977; 5,066,818; 4,826,977; 5,066,818; 5,466,398; 5,384,077; 5,238,931;及5,274,132號案。

考慮用以形成本發明之光致變色物件之第三類有機光致變色物料係具有其間可見光範圍係400至500nm之間之吸收最大值及其間可見光範圍係500至700nm間之另一吸收最大值者。當於適當溶劑或基材內曝露於紫外線時，此等材料典型上展現黃/棕色至紫/灰色。此等物料之例子包含某些於吡喃環之2-位置具取代基及被取代或未被取代之雜環之苯并吡喃化合物，諸如，熔合至苯并吡喃之苯部份之苯并噻吩并或苯并呋喃并。此等材料係美國專利第 5,429,774之主題。

被考量之其它光致變色物料係光致變色之有機金屬二噻唑鹽，即，(芳基偶氮)-硫基甲酸芳基醯肼鹽，例如，汞二噻唑鹽，其被描述於，例如，美國專利第 3,361,706號案。俘精酸酐及浮精醯亞胺(例如，3-呋喃基及3-噻嗯基之俘精酸酐及浮精醯亞胺)被描述於美國專利第 4,931,220號案之第20欄第5行至第21欄第38行。關於前述專利案中之光致變色物料之揭示全部在此被併入以供參考。本發明之光致

變色物件可含有一種光致變色物料或光致變色物料之混合物，其係依所欲者而定。光致變色物料之混合物可被用以獲得某些活化顏色，諸如，接近中性灰色或棕色。

此間所述之每一光致變色物料可以使其間化合物之混合物被施用或其間被併入之聚合物展現所欲之形成顏色(例如，當以過濾之陽光活化時之實質上中性顏色，諸如，灰或棕色陰影，即，對於活化光致變色物料之特定顏色之儘可能接近中性顏色)之量及比例使用之。所用之前述光致變色物料之相對含量會改變且係部份依此等化合物之活化物種之顏色之相對強度及最終之所欲顏色而定。

此間所述之光致變色化合物或物料可藉由業界所述之各種方法施用或併入聚合物內。此等方法包含使此等物料溶解或分散於聚合物內，例如，藉由使聚合物浸漬於光致變色物料之熱溶液或藉由熱轉移使光致變色物料吸入聚合物內；於相鄰之聚合物層間以個別層提供此光致變色物料，例如，作為聚合物膜或聚合物層之一部份；及以置於聚合物表面上之塗覆物或塗覆物或聚合物層之一部份施用該光致變色物料。“吸入”一辭係用以意指及包含光致變色物料滲透於聚合物內，溶劑幫助光致變色物料轉移吸收於水性聚合物內，蒸氣相轉移及其它此等轉移機構。吸入方法之一範例包含以光致變色物料塗覆該光致變色物件；加熱該光致變色物件之表面；其後自光致變色物件表面移除殘餘塗覆物等步驟。

施用或併入聚合物之光致變色物料或含其之組合物之

量並不重要，只要足夠量被用以於活化時產生裸眼可辨識之光致變色效果。一般，此含量可以光致變色量描述。所用之特殊含量一般係依其輻射時所欲之顏色強度及合併或施用光致變色物料之方法而定。典型上，施用或併入之光致變色物料愈多，顏色強度愈大。一般，併入或施用至光致變色光學聚合物之光致變色物料之總量範圍係被併入或施用之光致變色物料之表面之每平方公分係0.15至0.35毫克。

亦被考量者係光致變色物料可於固化前被添加至本發明之可聚合有機組合物。但是，當此被為之時，較佳者係光致變色物料係對與可能存在之起始劑及/或於聚合物內形成之聚硫醇單體及硫化物鍵合之潛在不利之交互作用具抗性。此等不利之交互作用會藉由使其以開放或關閉形式補拈而造成光致變色物料失去活性。光致變色物料亦可包含光致變色色料及包覆於金屬氧化物內之有機光致變色物料，後者係描述於美國專利第 4,166,043及4,367,170號案。充分包覆於有機聚合物基材內之光致變色物料(描述於美國專利第 4,931,220號案)亦可於固化前被併入本發明之可聚合有機組合物內。

範例1

硫基甘油雙(2-巰基乙酸酯)係本發明之較佳聚硫醇單體，其中參考通示I之R_1及R_2每一者係伸甲基。硫基甘油雙(2-巰基乙酸酯)係自下述組份製得。

組份	量(克)

注料1	
3-巯基-1,2-丙烷二醇	1995
2-巯基乙酸	2333
甲烷磺酸	14.2
注料2	
水性氨(a)	4218

(a)5重量%氨之水溶液。

注料1之組份被添加至5公升之圓底燒瓶(其被配以磁性攪拌器、熱偶及經溫度回饋控制裝置及真空蒸餾塔偶合之加熱罩)。5至10毫米(mm)Hg之真空被吸入，且反應混合物被加熱且保持於70℃持續4至5小時，同時水自蒸餾塔收集。

當不再有水被觀察到自蒸餾塔收集時，反應混合物被冷卻至室溫且被轉移至6公升之圓底燒瓶(其被配以馬達趨動之攪拌刀刃、熱偶及水冷式套管)。注料2被添加至混合物，然後攪拌30至45分鐘，其伴隨10℃至20℃之放熱。於冷卻至室溫時，反應混合物被靜置以累積上氨層，其藉由移液管之吸引而移除。剩餘之較低層被清洗3次，每次係以2公升之去離子水清洗。自被清洗層真空汽提水，產生1995克之硫基甘油雙(2-巯基乙酸酯)，其係黃色油之形式且具有1.5825之反射指數。

範例2

此範例證明本發明之UV可固化之硫基氨基甲酸酯單體之合成。於被配置混合、溫度計及水冷式迴流冷凝器之

反應容器內，1當量之伸甲苯基-2,4-二異氰酸酯(TDI)與3當量之2,2'-硫基二乙烷三醇(DMDS)於周圍條件混合16小時，產生液態之硫基氨基甲酸酯預聚物。1當量之預聚物被加溫，且於其添加1當量之異氰酸根合乙基甲基丙烯酸酯。形成之混合物於70℃時攪拌1.5小時，產生清澈之黏性單體。

範例3

此範例證明使用範例2之UV固化硫基氨基甲酸酯單體製備之聚合物之合成。聚合物之塗覆組合物係如下所示：

組份	組成(重量%)
硫基氨基甲酸酯單體	35
雙酚A 2EO二甲基丙烯酸酯	30
苯乙烯	30
2,2'-硫基二乙烷硫醇	5
Darocure 4265起始劑[1]	Q.S.

[1]2-羥基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮及二苯基-2,4,6-三甲基苯甲基膦氧化物之混合物，可得自Ciba Specialty Chemicals, Basel, 瑞士。

組份被注入容器且混合數分鐘。混合物被置於二平的UV-能傳送之玻璃模具間，其具3.2mm之腔穴厚度。模具內之混合物藉由於UV光源下使模具通過而使其被光聚合。被充填之模具第一次通過UV光，使模具之第一側曝露至UV光源。然後，模具被翻轉，且第二次通過UV光，使模具之第二(相對)側曝露至UV光源。然後，模具保持於120℃持續1小時，其後，使其冷卻至周圍溫度。固態聚合物片材自模具移除，其具有1.60之反射指數(D-線，20℃)，34至35之阿貝數，及18之起始巴可934硬度。

本發明已參考較佳實施例描述。顯而易見之改良及改變可於閱讀及瞭解詳細詳述而產生。所欲者係使本發明被闡釋為包含所有此等改良及改變(其係於所附申請專利範圍之範圍內)或其等化物。

【圖式簡單說明】

無。

【主要元件符號說明】

無。

五、中文發明摘要：

本發明係有關一種新穎之可聚合有機組合物，其包含一或多種之可自由基聚合之單體，其係具有至少一可自由基聚合之單體係具有至少二種具選自硫基氨基甲酸酯鍵合、二硫基氨基甲酸酯鍵合、硫基氨基甲酸酯鍵合及二硫基氨基甲酸酯鍵合之混合物之主幹鍵合之(甲基)丙烯醯基。本發明亦係有關自此可聚合有機組合物製得之聚合物、自此可聚合組合物製得之成型物件，及可自本發明之可聚合有機組合物製得之光致變色物件。

六、英文發明摘要：

The present invention is directed to a novel polymerizable organic composition comprising one or more radically polymerizable monomers with at least one radically polymerizable monomer having at least two (meth)acryloyl groups that have backbone linkages selected from thiourethane linkages, dithiourethane linkages, combinations of thiourethane linkages and dithiourethane linkages. The present invention is also directed to polymerizates prepared from the polymerizable organic composition, shaped articles prepared from the polymerizable compositions, and photochromic articles that may be prepared from the polymerizable organic composition of the present invention.

十、申請專利範圍：

1. 一種可聚合有機組合物，其包含一或多種之可自由基聚合之單體，其至少一者係第一單體，其具有至少二(甲基)丙烯醯基且包含一或多者之選自硫基氨基甲酸酯鍵合及二硫基氨基甲酸酯鍵合之主幹鍵合。

2. 如申請專利範圍第1項之可聚合有機組合物，其進一步包含至少一選自下述者之單體：

(a)第二可自由基聚合之單體，其係不同於該第一單體且具有至少二種乙烯不飽和之可自由基聚合之基，其係選自乙烯基、烯丙基及(甲基)丙烯醯基；

(b)第三可自由基聚合之單體，其具有至少一乙烯不飽和之可自由基聚合之基且係不同於該第一單體及該第二單體，且係選自：(i)單乙烯基不飽和單體；(ii)具至少一乙烯不飽和基之酐單體，其係不同於單體(i)；及

(c)具至少二種硫醇基之聚硫醇單體。

3. 如申請專利範圍第1項之可聚合有機組合物，其中該第一單體之先質係自反應性氫材料(其係具至少二硫醇基之聚硫醇單體)及聚碳酸酯單體(其具有至少二選自異氰酸酯及異硫基氰酸酯之至少一者之官能基)之反應製得。

4. 如申請專利範圍第3項之可聚合有機組合物，其中具終端反應性氫基之該第一單體之先質係藉由與選自(甲基)丙烯酸酐、(甲基)丙烯基氯化物、縮水甘油基(甲基)丙烯酸酯、異氰酸根合烷基(甲基)丙烯酸酯、羥基烷基(甲基)丙烯酸酯氯甲酸酯及羥基乙基甲基丙烯酸酯氯甲

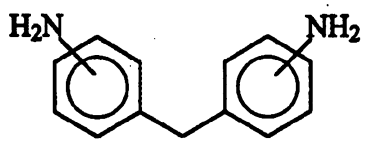
酸酯之一或多者反應而被官能基化。

5. 如申請專利範圍第3項之可聚合有機組合物，其中該(NCO+NCS)/(SH)之莫耳當量比例係0.25:1至4:1。

6. 如申請專利範圍第3項之可聚合有機組合物，其中該反應性氫材料進一步包含至少二選自羥基、一級胺、二級胺及具有一或多者之硫醇及一或多者之羥基之化合物之反應性氫基。

7. 如申請專利範圍第6項之可聚合有機組合物，其中該反應性氫材料係聚胺，其係選自乙二胺、C_1-C_3二烷基甲苯二胺、伸甲基二苯胺、三伸甲基二醇二(對-胺基苯甲酸酯)、以通式(A)表示之二胺：

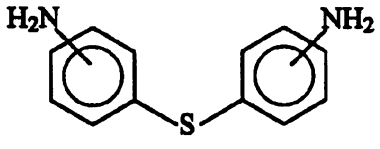
(A)



，

以通式(B)表示之二胺：

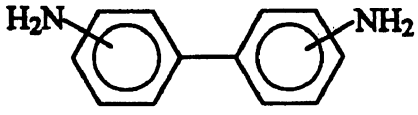
(B)



，

及以通式(C)表示之二胺：

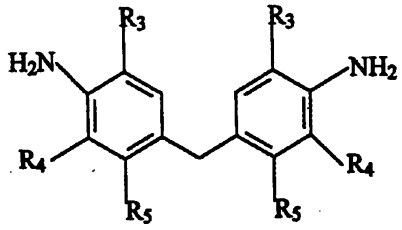
(C)



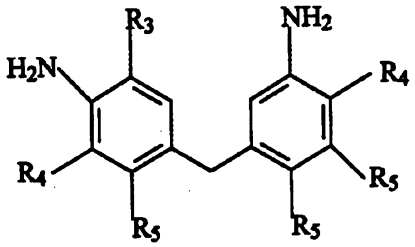
。

8. 如申請專利範圍第7項之可聚合有機組合物，其中該通

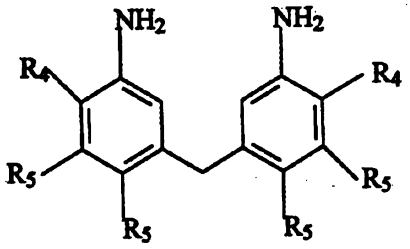
式(A)之二胺係選自下述之一或多種：



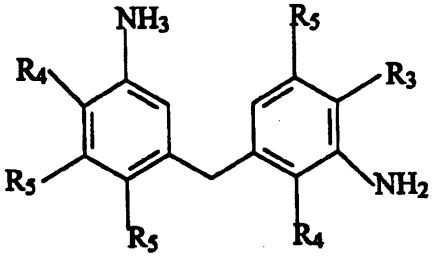
，



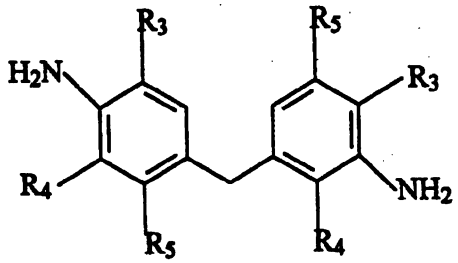
，



，



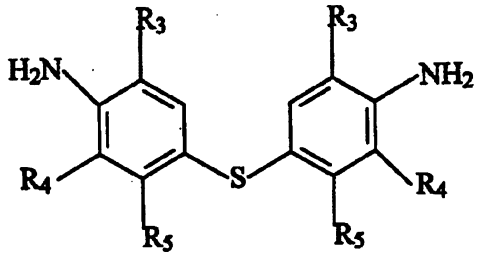
，及



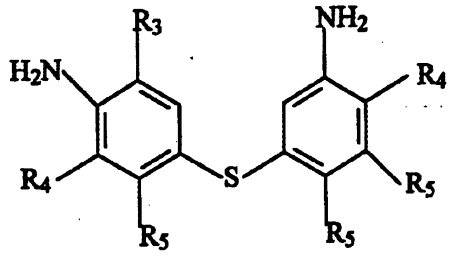
其中R_3及R_4每一者個別為C_1-C_3烷基，且R_5係選自氫及鹵素，及該等二胺之混合物。

9. 如申請專利範圍第7項之可聚合有機組合物，其中該通

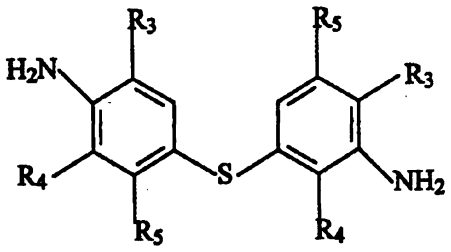
式(B)之二胺係選自下述之一或多種：



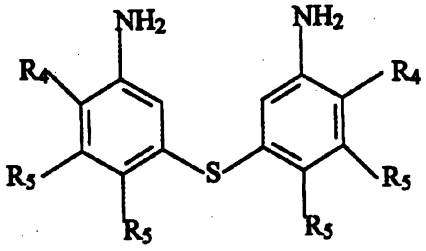
，



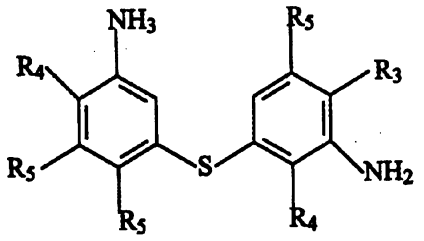
，



，



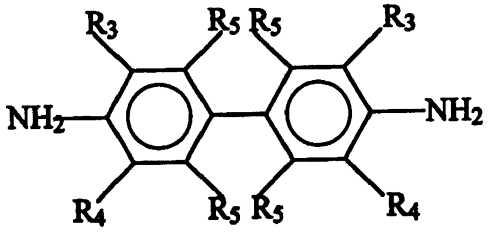
，及



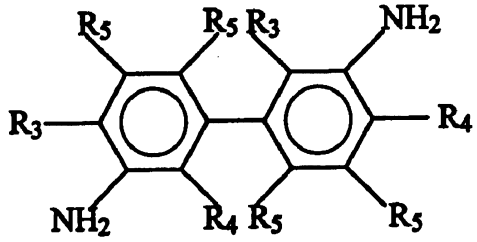
其中R_3及R_4每一者個別為C_1-C_3烷基，且R_5係選自氫及鹵素，及該等二胺之混合物。

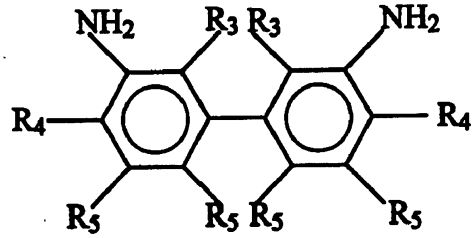
10. 如申請專利範圍第7項之可聚合有機組合物，其中該通

式(C)之二胺係選自下述之一或多種：

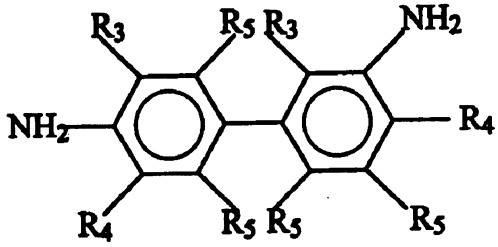


，





，及



其中R_3及R_4每一者個別為C_1-C_3烷基，且R_5係選自氫及鹵素，及該等二胺之混合物。

11. 如申請專利範圍第6項之可聚合有機組合物，其中該(NCO+NCS)/(SH+OH+NH_2+-NH-)之莫耳當量比例係0.25:1至4:1。

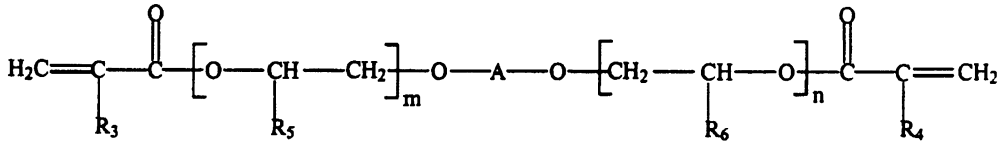
12. 如申請專利範圍第6項之可聚合有機組合物，其中該聚

硫醇單體之該硫醇基包含至少50莫耳%，以該聚硫醇單體及該反應性氫材料之硫醇基、羥基、一級胺基及二級胺基之總莫耳當量為基準計。

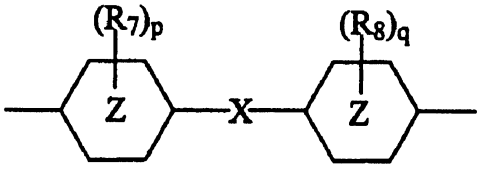
13. 如申請專利範圍第2項之可聚合有機組合物，其中該第二單體係具至少二乙烯基之芳族單體，且係選自二乙烯基苯、二異丙烯基苯、三乙烯基苯、二乙烯基萘、二乙烯基苯、二異丙烯基苯、三乙烯基苯及二乙烯基萘之鹵素取代衍生物，及此等之混合物。

14. 如申請專利範圍第2項之可聚合有機組合物，其中該第二單體具(甲基)丙烯醯基且係選自下述之一或多者：

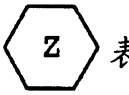
(i)以下列通式表示之單體：



其中m及n每一者係正數，且m及n之總和係0至70，R_3及R_4每一者係氫或甲基，R_5及R_6每一者係氫或C_1至C_2烷基，且A係選自直鏈或分支鏈之伸烷基、環狀伸烷基、伸苯基、C_1-C_9烷基取代之伸苯基及以下述通式表示之基之二價鍵結基：

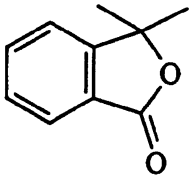
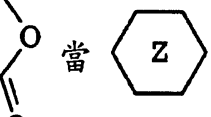


其中R_7及R_8每一者係C_1-C_4烷基、氯或溴，

p及q每一者係0至4之整數，  表示二價苯基或二價

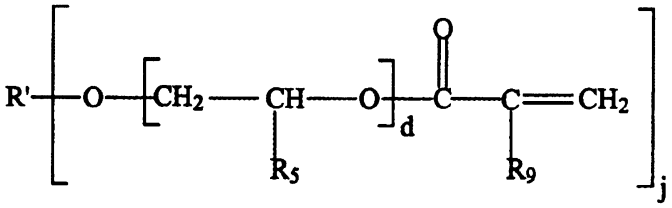
環己烷基，且

當 係二價苯基時，X係選自O、S、-S(O_2)-、-C(O)-、-CH_2-、-CH=CH-、$C(CH_3)_2$-、-$C(CH_3)(C_6H_5)$-及

 當  表示二價環己烷基時，X係選自O、S、-CH_2-及-$C(CH_3)_2$-；

(ii)雙[(甲基)丙烯醯基-終端]聚(乙二醇)單體，其係不同於單體(i)且具有200至2,000克/莫耳之數平均分子量；及

(iii)以下列通式表示之聚(甲基)丙烯醯基終端之單體，



其中R'係多元醇之多價基，R_9係氫或甲基，R_5係氫或C_1至C_2烷基，d係0至20之數，且j係3至6之整數。

15. 如申請專利範圍第14項之可聚合有機組合物，其中該X係-$C(CH_3)_2$-， 表示二價苯基，p及q每一者係0，R_3及R_4每一者係甲基，R_5及R_6每一者係氫，m及n之總和係5至20，R'係季戊四醇之基，j係3，R_9係氫，且d係0。

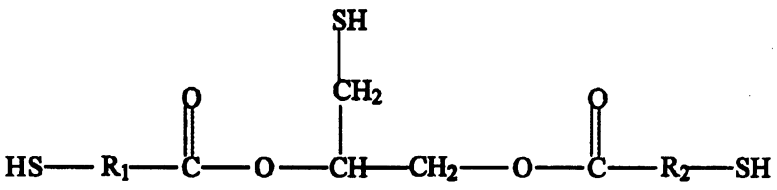
16. 如申請專利範圍第2項之可聚合有機組合物，其中該第二單體具有烯丙基且係以下列通式表示：

$$R\text{-}[O\text{-}C(O)\text{-}O\text{-}R_{10}]_i$$

其中R係自多元醇衍生之基，R_{10}係自烯丙基或被取代之烯丙基衍生之基，且i係2至6之整數。

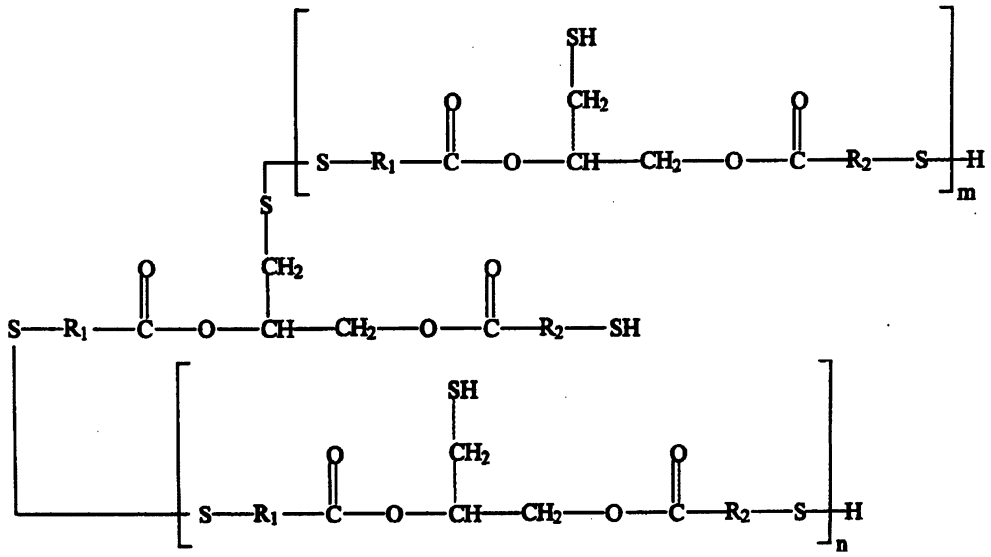
17. 如申請專利範圍第16項之可聚合有機組合物，其中自其衍生R之該多元醇係4,4'-異丙叉基二酚，i係2，且R_{10}係自烯丙基衍生之基。

18. 如申請專利範圍第2項之可聚合有機組合物，其中該多元醇單體係選自下述之一或多者：2,5-二巰基甲基-1,4-二噻烷、2,2'-硫二乙烷硫醇、季戊四醇四(3-巰基丙酸酯)、季戊四醇四(2-巰基乙酸酯)、三甲基醇丙烷三(3-巰基丙酸酯)、三甲基硫丙烷三(2-巰基乙酸酯)、4-巰基甲基-3,6-二硫雜-1,8-辛烷二硫醇、4-第三丁基1,2-苯二硫醇、4,4'-硫基二苯硫醇、苯二硫醇、乙二醇二(2-巰基乙酸酯)、乙二醇二(3-巰基丙酸酯)、聚(乙二醇)二(2-巰基乙酸酯)、聚(乙二醇)二(3-巰基丙酸酯)、以下列通式表示之聚硫醇：



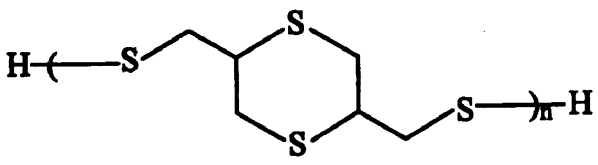
其中R_1及R_2每一者係個別選自直鏈或分支鏈之伸烷基、環狀伸烷基、伸苯基及C_1-C_9之烷基取代之伸苯基，及該等聚硫醇單體之寡聚物。

19. 如申請專利範圍第18項之可聚合有機組合物，其中該聚硫醇寡聚物係以下列通式表示：



其中R_1及R_2每一者係個別選自直鏈或分支鏈之伸烷基、環狀伸烷基、伸苯基及C_1-C_9之烷基取代之伸苯基，且n及m係個別為0至21之整數，如此，n+m係至少為1。

20. 如申請專利範圍第18項之可聚合有機組合物，其中該聚硫醇寡聚物係以下列通式表示：



其中n係1至21之整數。

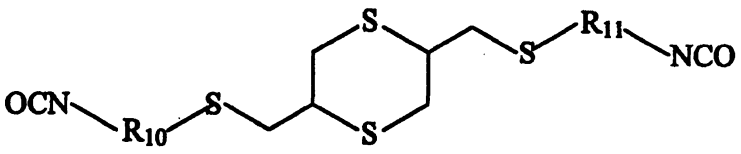
21. 如申請專利範圍第2項之可聚合有機組合物，其中該單乙烯不飽和單體係選自苯乙烯、甲基甲基丙烯酸酯、異冰片基甲基丙烯酸酯、苯氧基乙基甲基丙烯酸酯、環己基甲基丙烯酸酯、乙烯基乙酸酯、乙烯基氯化物、甌基

乙基(甲基)丙烯酸酯、乙烯基硫醇及烯丙基硫醇之一或多者。

22. 如申請專利範圍第2項之可聚合有機組合物，其中該酐單體係選自甲基丙烯酸酐、丙烯酸酐、馬來酸酐、1-環戊烯-1,2-二羧酸酐、衣康酸酐及此等單體之混合物。

23. 如申請專利範圍第3項之可聚合有機組合物，其中該具有至少二官能基之聚氰酸酯單體於其主幹內具有一或多者之硫原子。

24. 如申請專利範圍第23項之可聚合有機組合物，其中該於其主幹內含有一或多者之硫原子之聚氰酸酯單體具有下列通式：



其中R_{10}及R_{11}每一者係個別為C_1至C_3烷基。

25. 一種成形物件，其係藉由申請專利範圍第1項之可聚合有機組合物之聚合反應而形成。

26. 一種光致變色物件，其係藉由聚合一種可聚合有機組合物而形成，該組合物包含一或多種之可自由基聚合之單體，該單體之至少一者係第一單體，其具有至少二(甲基)丙烯醯基且包含一或多者之選自硫基氨基甲酸酯鍵合及二硫基氨基甲酸酯鍵合之主幹鍵合。

27. 如申請專利範圍第26項之光致變色物件，其進一步包含至少一選自下述者之單體：

(a)第二可自由基聚合之單體，其係不同於該第一單體且具有至少二種乙烯不飽和之可自由基聚合之基，其係選自乙烯基、烯丙基及(甲基)丙烯醯基；

(b)第三可自由基聚合之單體，其具有至少一乙烯不飽和之可自由基聚合之基且係不同於該第一單體及該第二單體，且係選自：(i)單乙烯基不飽和單體；(ii)具至少一乙烯不飽和基之酐單體，其係不同於單體(i)；及

(c)具至少二種硫醇基之聚硫醇單體。

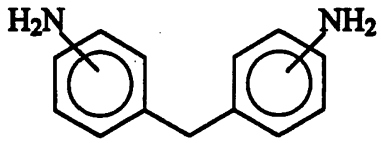
28. 如申請專利範圍第26項之光致變色物件，其中該第一單體之先質係自反應性氫材料(其係具至少二硫醇基之聚硫醇單體)及聚碳酸酯單體(其具有至少二選自異氰酸酯及異硫基氰酸酯之至少一者之官能基)之反應製得。

29. 如申請專利範圍第28項之光致變色物件，其中該(NCO+NCS)/(SH)之莫耳當量比例係0.25:1至4:1。

30. 如申請專利範圍第28項之光致變色物件，其中該反應性氫材料進一步包含至少二選自羥基、一級胺、二級胺及具有一或多者之硫醇及一或多者之羥基之化合物之反應性氫基。

31. 如申請專利範圍第30項之光致變色物件，其中該反應性氫材料係聚胺，其係選自乙二胺、C_1-C_3二烷基甲苯二胺、伸甲基二苯胺、三伸甲基二醇二(對-胺基苯甲酸酯)、以通式(A)表示之二胺：

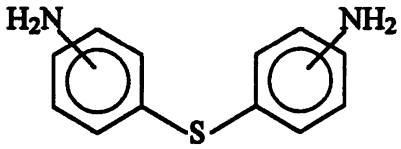
(A)



，

以通式(B)表示之二胺：

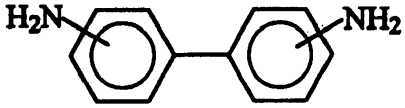
(B)



，

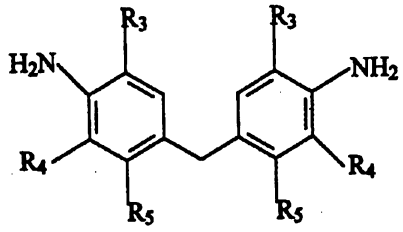
及以通式(C)表示之二胺：

(C)

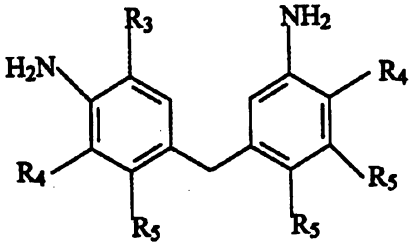


。

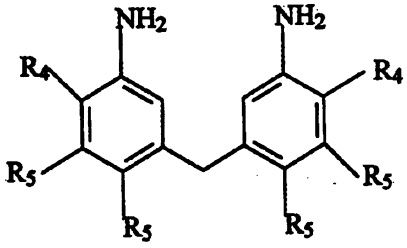
32.如申請專利範圍第31項之光致變色物件，其中該通式(A)之二胺係選自下述之一或多種：



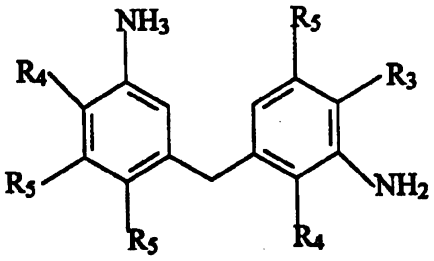
，



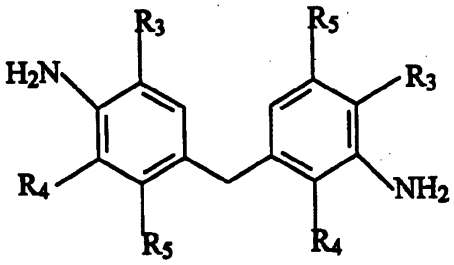
，



，

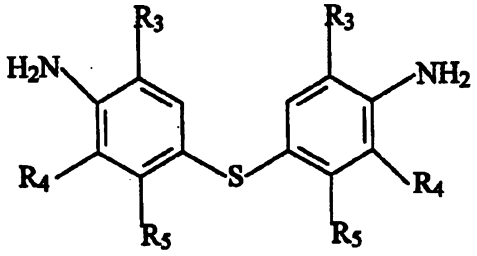


，及

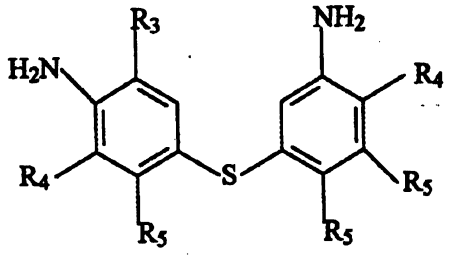


其中R_3及R_4每一者個別為C_1-C_3烷基，且R_5係選自氫及鹵素，及該等二胺之混合物。

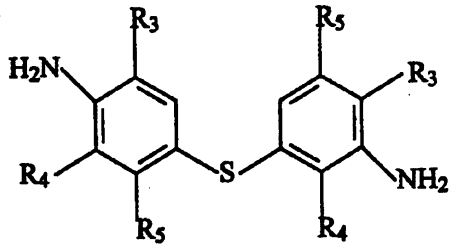
33.如申請專利範圍第31項之光致變色物件，其中該通式(B)之二胺係選自下述之一或多種：



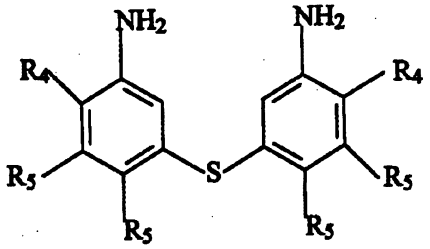
，



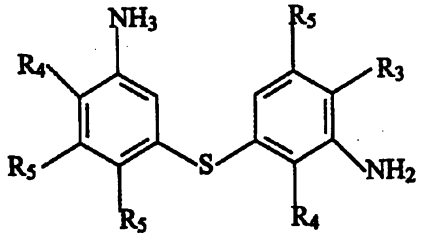
，



，

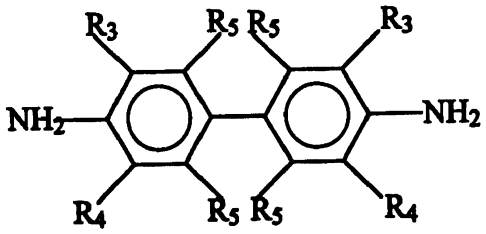


，及

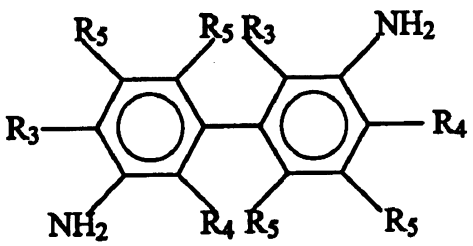


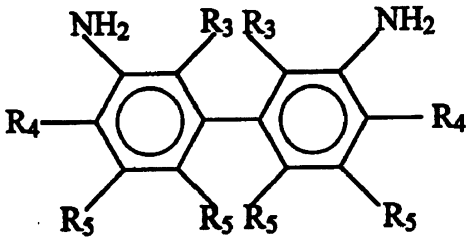
其中R_3及R_4每一者個別為C_1-C_3烷基，且R_5係選自氫及鹵素，及該等二胺之混合物。

34.如申請專利範圍第31項之光致變色物件，其中該通式(C)之二胺係選自下述之一或多種：

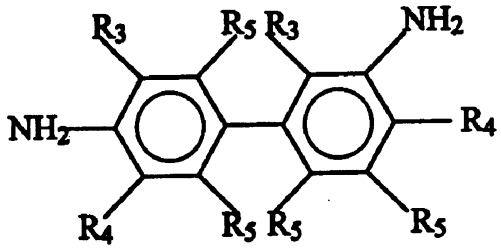


，





，及



其中R_3及R_4每一者個別為C_1-C_3烷基，且R_5係選自氫及鹵素，及該等二胺之混合物。

35. 如申請專利範圍第30項之光致變色物件，其中該(NCO+NCS)/(SH+OH+NH_2+-NH-)之莫耳當量比例係0.25:1至4:1。

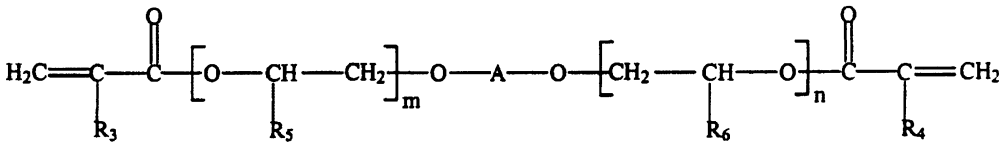
36. 如申請專利範圍第30項之光致變色物件，其中該聚硫醇單體之該硫醇基包含至少50莫耳%，以該聚硫醇單體及該反應性氫材料之硫醇基、羥基、一級胺基及二級胺基之總莫耳當量為基準計。

37. 如申請專利範圍第27項之光致變色物件，其中該第二單體係具至少二乙烯基之芳族單體，且係選自二乙烯基苯、二異丙烯基苯、三乙烯基苯、二乙烯基萘、二乙烯基苯、二異丙烯基苯、三乙烯基苯及二乙烯基萘之鹵素取代衍生物，及此等之混合物。

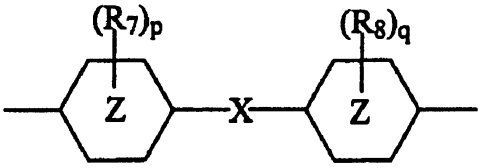
38. 如申請專利範圍第27項之光致變色物件，其中該第二單

體具(甲基)丙烯醯基且係選自下述之一或多者：

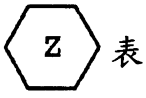
(i)以下列通式表示之單體：



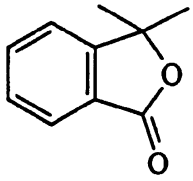
其中m及n每一者係正數，且m及n之總和係0至70，R_3及R_4每一者係氫或甲基，R_5及R_6每一者係氫或C_1至C_2烷基，且A係選自直鏈或分支鏈之伸烷基、環狀伸烷基、伸苯基、C_1-C_9烷基取代之伸苯基及以下述通式表示之基之二價鍵結基：



其中R_7及R_8每一者係C_1-C_4烷基、氯或溴，

p及q每一者係0至4之整數，  表示二價苯基或二價環己烷基，且

當 係二價苯基時，X係選自O、S、-S(O_2)-、-C(O)-、-CH_2-、-CH=CH-、C(CH_3)$_2$-、-C(CH_3)(C_6H_5)-及

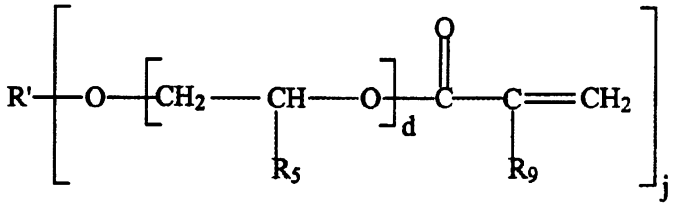


當 表示二價環己烷基時，X係選自O、S、-CH_2-及-C(CH_3)$_2$-；

(ii)雙[(甲基)丙烯醯基-終端]聚(乙二醇)單體，其係

不同於單體(i)且具有200至2,000克/莫耳之數平均分子量；及

(iii)以下列通式表示之聚(甲基)丙烯醯基終端之單體，



其中R'係多元醇之多價基，R_9係氫或甲基，R_5係氫或C_1至C_2烷基，d係0至20之數，且j係3至6之整數。

39.如申請專利範圍第38項之光致變色物件，其中該X係$-C(CH_3)_2-$， 表示二價苯基，p及q每一者係0，R_3及R_4每一者係甲基，R_5及R_6每一者係氫，m及n之總和係5至20，R'係季戊四醇之基，j係3，R_9係氫，且d係0。

40.如申請專利範圍第27項之光致變色物件，其中該第二單體具有烯丙基且係以下列通式表示：

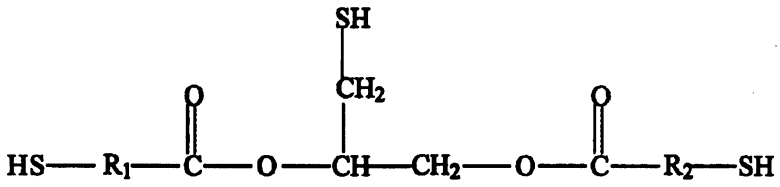
$$R-[O-C(O)-O-R_{10}]_i$$

其中R係自多元醇衍生之基，R_{10}係自烯丙基或被取代之烯丙基衍生之基，且i係2至6之整數。

41.如申請專利範圍第40項之光致變色物件，其中自其衍生R之該多元醇係4,4'-異丙叉基二酚，i係2，且R_{10}係自烯丙基衍生之基。

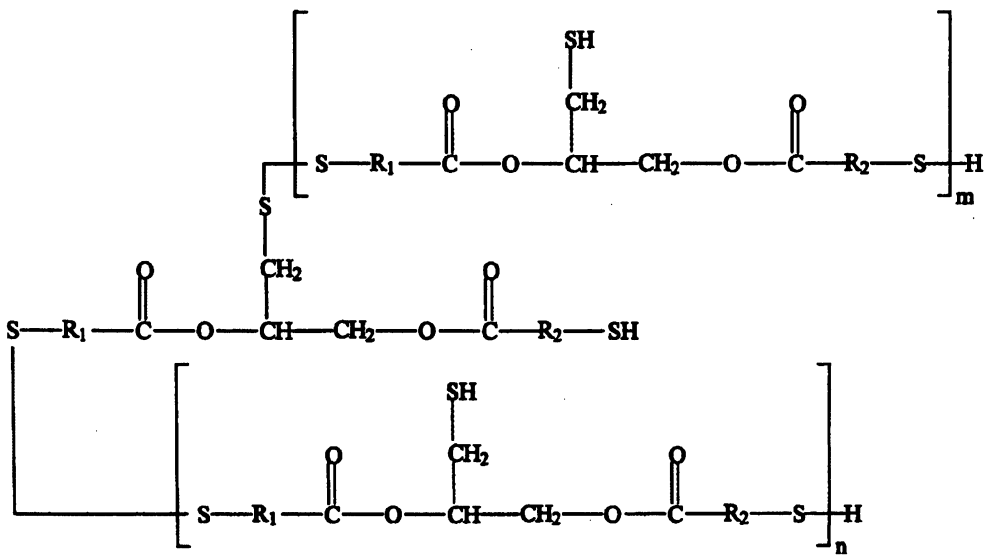
42.如申請專利範圍第27項之光致變色物件，其中該多元醇單體係選自下述之一或多者：2,5-二巯基甲基-1,4-二噻

烷、2,2'-硫二乙烷硫醇、季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)、季戊四醇四(2-巯基乙酸酯)、三甲基醇丙烷三(3-巯基丙酸酯)、三甲基硫丙烷三(2-巯基乙酸酯)、4-巯基甲基-3,6-二硫雜-1,8-辛烷二硫醇、4-第三丁基1,2-苯二硫醇、4,4'-硫基二苯硫醇、苯二硫醇、乙二醇二(2-巯基乙酸酯)、乙二醇二(3-巯基丙酸酯)、聚(乙二醇)二(2-巯基乙酸酯)、聚(乙二醇)二(3-巯基丙酸酯)、以下列通式表示之聚硫醇：



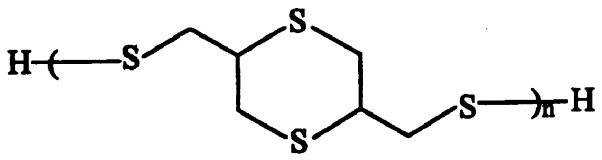
其中R_1及R_2每一者係個別選自直鏈或分支鏈之伸烷基、環狀伸烷基、伸苯基及C_1-C_9之烷基取代之伸苯基，及該等聚硫醇單體之寡聚物。

43.如申請專利範圍第42項之光致變色物件，其中該聚硫醇寡聚物係以下列通式表示：



其中R_1及R_2每一者係個別選自直鏈或分支鏈之伸烷基、環狀伸烷基、伸苯基及C_1-C_9之烷基取代之伸苯基，且n及m係個別為0至21之整數，如此，n+m係至少為1。

44.如申請專利範圍第42項之光致變色物件，其中該聚硫醇寡聚物係以下列通式表示：



其中n係1至21之整數。

45.如申請專利範圍第27項之光致變色物件，其中該單乙烯不飽和單體係選自苯乙烯、甲基甲基丙烯酸酯、異冰片基甲基丙烯酸酯、苯氧基乙基甲基丙烯酸酯、環己基甲基丙烯酸酯、乙烯基乙酸酯、乙烯基氯化物、巯基乙基(甲基)丙烯酸酯、乙烯基硫醇及烯丙基硫醇之一或多者。

46.如申請專利範圍第27項之光致變色物件，其中該酐單體係選自甲基丙烯酸酐、丙烯酸酐、馬來酸酐、1-環戊烯-1,2-二羧酸酐、衣康酸酐及此等單體之混合物。

47.如申請專利範圍第26項之光致變色物件，其具有至少1之起始巴可硬度，1.57至1.80之反射指數，及至少30之阿貝數。

48.如申請專利範圍第26項之光致變色物件，其進一步包含一或多者之添加劑，其係選自光穩定劑、熱穩定劑、抗

氧化劑、紫外線吸收劑、脫模劑、靜(非光致變色)染料、色料及撓性化添加劑及抗黃化添加劑；及該等添加劑之混合物。

49.如申請專利範圍第48項之光致變色物件，其中該添加劑係以該聚合物重量之最高達10%之量存在。

50.如申請專利範圍第26項之光致變色物件，其進一步包含光致變色物料。

51.如申請專利範圍第50項之光致變色物件，其中該光致變色物料係被施用至該聚合之可聚合有機組合物之表面。

52.如申請專利範圍第50項之光致變色物件，其中該光致變色物料係以該光致變色物件之表面之每平方公分為0.15至0.35毫克施用至該聚合之可聚合有機組合物。

53.如申請專利範圍第50項之光致變色物件，其中該光致變色物料係選自螺(吲啉滿)萘并噁嗪、螺(吲啉滿)苯并噁嗪、色烯、苯并吡喃、萘吡喃、有機金屬二噻唑鹽、(芳基偶氮)-硫基甲酸芳基醯肼鹽、汞二噻唑鹽、俘精酸酐、浮精醯亞胺、3-呋喃基俘精酸酐、3-噻嗯基俘精酸酐、3-呋喃基浮精醯亞胺及3-噻嗯基浮精醯亞胺；及該等光致變色物料之混合物。

54.如申請專利範圍第50項之光致變色物件，其中該光致變色物料係具有590至700nm之可見光範圍內之活化吸收最大值者。

55.如申請專利範圍第50項之光致變色物件，其中該光致變色物料係具有400至500nm之可見光範圍內之活化吸收

最大值者。

56.如申請專利範圍第50項之光致變色物件，其中該光致變色物料係具有500至700nm之可見光範圍內之活化吸收最大值者。

57.如申請專利範圍第50項之光致變色物件，其中該光致變色物料係於固化前使用選自於該聚合物內溶解、於該聚合物內分散、於有機聚合物基材內包覆及併入該可聚合有機組合物內之方法而被施用或併入該光致變色物件內。

58.如申請專利範圍第50項之光致變色物件，其中該光致變色物料係藉由吸收該光致變色物件以使該光致變色物料之滲入該聚合物內被達成而施用之。

59.如申請專利範圍第58項之光致變色物件，其中該吸收方法包含溶劑輔助轉移吸收。

60.如申請專利範圍第58項之光致變色物件，其中該吸收方法包含蒸氣相轉移。

61.如申請專利範圍第50項之光致變色物件，其中該光致變色物料係以塗覆物施用至該光致變色物件之表面。

62.如申請專利範圍第58項之光致變色物件，其中該吸收方法包含下述步驟：

以光致變色物料塗覆該光致變色物件；

加熱該光致變色物件之表面；及

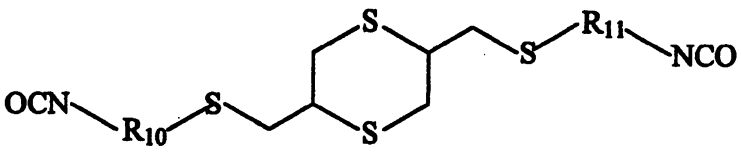
自光致變色物件表面移除殘餘塗覆物。

63.如申請專利範圍第50項之光致變色物件，其中該光致變

色物件係用以矯正視覺缺失之光學鏡片。

64.如申請專利範圍第28項之光致變色物件，其中該具有至少二官能基之聚氨酸酯單體於其主幹內具有一或多個之硫原子。

65.如申請專利範圍第64項之光致變色物件，其中該於其主幹內具有一或多個硫原子之聚氨酸酯單體具有下述通式：



其中R_{10}及R_{11}每一者係個別為C_1至C_3之烷基。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（　　）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無