



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년06월19일  
(11) 등록번호 10-2823243  
(24) 등록일자 2025년06월17일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C09D 4/00 (2006.01) C08K 5/372 (2006.01)  
C08L 33/08 (2006.01) C09D 133/04 (2006.01)  
C09D 7/40 (2018.01) G02B 1/04 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
C09D 4/00 (2013.01)  
C08K 5/372 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2020-7033889
- (22) 출원일자(국제) 2019년05월10일  
심사청구일자 2022년04월22일
- (85) 번역문제출일자 2020년11월25일
- (65) 공개번호 10-2021-0008363
- (43) 공개일자 2021년01월21일
- (86) 국제출원번호 PCT/IB2019/053880
- (87) 국제공개번호 WO 2019/220288  
국제공개일자 2019년11월21일
- (30) 우선권주장  
62/671,555 2018년05월15일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌  
KR101254325 B1  
US20210024023 A1  
US20150349295 A1  
US20150361284 A1

- (73) 특허권자  
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니  
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박  
스 33427 쓰리엠 센터
- (72) 발명자  
마호니 웨인 에스  
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오  
피스 박스 33427 쓰리엠 센터  
차크라보르티 사스와타  
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오  
피스 박스 33427 쓰리엠 센터  
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 3 항

심사관 : 박수진

(54) 발명의 명칭 **경화성 고굴절률 조성물 및 이로부터 제조된 물품**

(57) 요약

경화성 조성물은 화학식 I의 아크릴레이트:

[화학식 I]



융합된 방향족 기, 헤테로아릴렌 기, 헤테로알킬렌 기, 알킬렌 기, 또는 아르알킬렌 기를 갖는 적어도 하나의 다작용성 (메트)아크릴레이트, 및 광개시제를 포함한다. 조성물은, 경화될 때, 532 나노미터에서의 굴절률이 1.63 이상이고, 광학적으로 투과성(optically transparent)이고, 250℃에서 1시간 동안 가열 시에 중량 손실이 3.5% 이하가 되도록 하는 열 안정성을 갖는다.

(52) CPC특허분류

*C08L 33/08* (2013.01)

*C09D 133/04* (2013.01)

*C09D 7/40* (2018.01)

*G02B 1/04* (2013.01)

(72) 발명자

**슈왈츠 에반 엘**

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오  
피스 박스 33427 쓰리엠 센터

**하트만-툼슨 클레어**

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오  
피스 박스 33427 쓰리엠 센터

**실리만 타비타 에이**

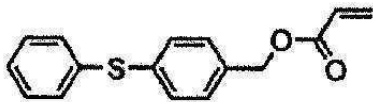
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오  
피스 박스 33427 쓰리엠 센터

명세서

청구범위

청구항 1

경화성 조성물로서,  
 화학식 I의 아크릴레이트;  
 [화학식 I]



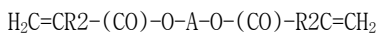
융합된 방향족 기, 헤테로아릴렌 기, 헤테로알킬렌 기, 알킬렌 기, 또는 아르알킬렌 기를 갖는 적어도 하나의 다작용성 (메트)아크릴레이트; 및

광개시제

를 포함하며,

적어도 하나의 다작용성 (메트)아크릴레이트는 화학식 II의 화합물 또는 화학식 IIA의 화합물을 포함하며:

[화학식 II]



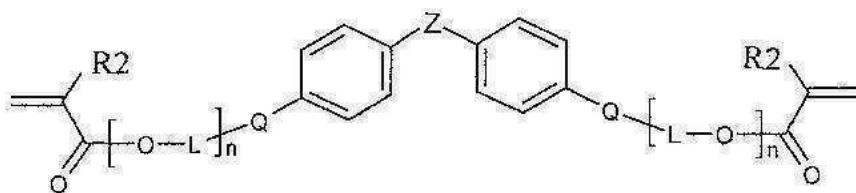
(여기서,

R<sub>2</sub>는 수소 또는 메틸이고;

(CO)는 카르보닐 기 C=O이고;

A는 융합된 방향족 기, 헤테로아릴렌 기, 헤테로알킬렌 기, 알킬렌 기, 또는 아르알킬렌 기로부터 선택되는 2가 기임)

[화학식 IIA]



(여기서,

각각의 R<sub>2</sub>는 독립적으로 수소 또는 메틸이고;

Z는 S 또는 단일 결합이고;

각각의 Q는 독립적으로 O 또는 S이고;

L은 2 내지 12개의 탄소 원자를 포함하는 알킬렌 기이고;

n은 0 내지 10 범위의 정수임)

조성물은, 경화될 때, 532 나노미터에서의 굴절률이 1.63 이상이고, 광학적으로 투과성(optically transparent)

t)이고, 250℃에서 1시간 동안 가열 시에 중량 손실이 3.5% 이하가 되도록 하는 열 안정성을 갖는, 경화성 조성물.

**청구항 2**

물품으로서,

제1 주 표면 및 제2 주 표면을 갖는 기재;

기재의 제2 주 표면의 적어도 일부분에 인접한 경화된 유기 층을 포함하며,

경화된 유기 층은 가교결합된 (메트)아크릴레이트-기반 층을 포함하고, 532 나노미터에서의 굴절률이 1.63 이상이고, 광학적으로 투과성이고, 250℃에서 1시간 동안 가열 시에 중량 손실이 3.5% 이하가 되도록 하는 열 안정성을 가지며,

경화된 유기 층은, 기재의 제2 주 표면의 적어도 일부분 상에 배치되고 경화된 경화성 조성물을 포함하며, 경화성 조성물은

화학식 I의 아크릴레이트;

[화학식 I]



융합된 방향족 기, 헤테로아릴렌 기, 헤테로알킬렌 기, 알킬렌 기, 또는 아르알킬렌 기를 갖는 적어도 하나의 다작용성 (메트)아크릴레이트; 및

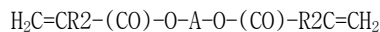
광개시제

를 포함하며,

적어도 하나의 다작용성 (메트)아크릴레이트는 화학식 II의 화합물을 포함하는,

물품:

[화학식 II]



(여기서,

R<sub>2</sub>는 수소 또는 메틸이고;

(CO)는 카르보닐 기 C=O이고;

A는 융합된 방향족 기, 헤테로아릴렌 기, 헤테로알킬렌 기, 알킬렌 기, 또는 아르알킬렌 기로부터 선택되는 2가 기임).

**청구항 3**

제2항에 있어서, 기재의 제2 주 표면 상에 배치되고, 경화된 유기 층에 인접한 디바이스를 추가로 포함하는, 물품.

**청구항 4**

삭제

**청구항 5**

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 전형적인 중합체 조성물에 비해 높은 굴절률을 가지며, 경화되어 물품을 형성할 수 있는 경화성 조성물에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 점점 더, 광학 디바이스는 더 복잡해지고 있고 더욱 더 많은 기능적 층을 수반한다. 광이 광학 디바이스의 층을 통해 이동할 때, 광은 매우 다양한 방식으로 층에 의해 변경될 수 있다. 예를 들어, 광은 반사, 굴절 또는 흡수될 수 있다. 많은 경우에, 비-광학적인 이유로 광학 디바이스에 포함되는 층은 광학 특성에 불리한 영향을 준다. 예를 들어, 광학적으로 투명하지 않은(non-optically clear) 지지 층이 포함되는 경우, 광학적으로 투명하지 않은 지지 층에 의한 광의 흡수는 전체 디바이스의 광 투과율에 불리한 영향을 줄 수 있다.

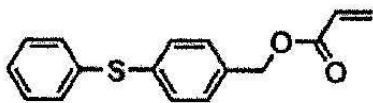
[0003] 다층 광학 디바이스에 대한 하나의 일반적인 어려움은, 상이한 굴절률의 층들이 서로 인접할 때, 광의 굴절이 그들의 계면에서 일어날 수 있다는 것이다. 일부 디바이스에서는, 이러한 광의 굴절이 바람직하지만, 다른 디바이스에서는 굴절이 바람직하지 않다. 2개의 층 사이의 계면에서의 이러한 광의 굴절을 최소화하거나 제거하기 위해, 계면을 형성하는 2개의 층들 사이의 굴절률 차이를 최소화하기 위한 노력이 이루어져 왔다. 그러나, 더 광범위한 재료가 광학 디바이스 내에서 사용됨에 따라, 굴절률의 매칭이 점점 더 어려워졌다. 광학 디바이스에 빈번하게 사용되는 유기 중합체 필름 및 코팅은 제한된 범위의 굴절률을 갖는다. 더 높은 굴절률의 재료가 광학 디바이스에 점점 더 많이 사용됨에 따라, 적합한 광학 특성, 예컨대 바람직한 굴절률 및 광학 투명도를 가지며 유기 중합체의 바람직한 특징, 예컨대 가공 용이성, 가요성 등을 여전히 보유하는 유기 중합체 조성물을 제조하는 것이 점점 더 어려워지게 되었다.

**발명의 내용**

[0004] 본 발명은 전형적인 유기 중합체 조성물에 비해 높은 굴절률을 갖는 경화성 조성물, 이러한 경화성 조성물의 경화된 층을 함유하는 물품, 및 물품의 형성 방법에 관한 것이다.

[0005] 일부 실시 형태에서, 경화성 조성물은 화학식 I의 아크릴레이트,

[0006] [화학식 I]



[0007]

[0008] 융합된 방향족 기, 헤테로아릴렌 기, 헤테로알킬렌 기, 알킬렌 기, 또는 아르알킬렌 기를 포함하는 적어도 하나의 다작용성 (메트)아크릴레이트를 포함하며, 조성물은 또한 광개시제를 포함한다. 조성물은, 경화될 때, 532 나노미터에서의 굴절률이 1.63 이상이고, 광학적으로 투과성(optically transparent)이고, 250℃에서 1시간 동안 가열 시에 중량 손실이 3.5% 이하가 되도록 하는 열 안정성을 갖는다.

[0009] 또한, 물품이 개시되어 있다. 일부 실시 형태에서, 물품은 제1 주 표면 및 제2 주 표면을 갖는 기재, 기재의 제2 주 표면의 적어도 일부분에 인접한 경화된 유기 층을 포함한다. 경화된 유기 층은 가교결합된 (메트)아크릴레이트-기반 층을 포함하고, 532 나노미터에서의 굴절률이 1.63 이상이고, 광학적으로 투과성이고, 250℃에서 1시간 동안 가열 시에 중량 손실이 3.5% 이하가 되도록 하는 열 안정성을 갖는다.

[0010] 물품의 제조 방법이 또한 개시된다. 일부 실시 형태에서, 물품의 제조 방법은 제1 주 표면 및 제2 주 표면을 갖는 기재를 제공하는 단계, 경화성 조성물을 제공하는 단계, 경화성 조성물을 기재의 제2 주 표면의 적어도 일부분 상에 배치하여 경화성 층을 형성하는 단계, 경화성 층을 경화시켜, 경화된 유기 층을 형성하는 단계를 포함한다. 경화성 조성물은 화학식 I의 아크릴레이트;

[0011] [화학식 I]



[0012]

[0013] 융합된 방향족 기, 헤테로아릴렌 기, 헤테로알킬렌 기, 알킬렌 기, 또는 아르알킬렌 기를 포함하는 적어도 하나의 다작용성 (메트)아크릴레이트를 포함하며, 조성물은 또한 광개시제를 포함한다. 경화성 조성물은, 배치되고

경화될 때, 532 나노미터에서의 굴절률이 1.63 이상이고, 광학적으로 투과성이고, 250℃에서 1시간 동안 가열 시에 중량 손실이 3.5% 이하가 되도록 하는 열 안정성을 갖는다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0014] 광학 디바이스는 점점 더 복잡해지고 있으며, 이는 거기에 사용되는 재료에 영향을 준다. 특히, 유기 중합체 재료가 광학 디바이스에서 널리 사용되고 있지만, 이들은 성능에 필요한 엄격한 요건 및 요구를 여전히 충족시켜야 한다.
- [0015] 예를 들어, 얇은 유기 중합체 필름은 광학 디바이스에서 접착제, 보호층, 스페이서 층 등으로서의 광범위한 용도에 있어서 바람직하다. 물품이 더 복잡해짐에 따라, 이들 층에 대한 물리적 요구가 증가해 왔다. 예를 들어, 광학 디바이스가 더 콤팩트해짐에 따라, 이들은 종종 추가 층을 포함하여, 그 결과 더 얇은 층에 대한 필요성이 증가하고 있다. 동시에, 이들 층은 더 얇기 때문에, 이들 층은 또한 더 정밀할 필요가 있다. 예를 들어, (1 마이크로미터 두께의) 얇은 스페이서 층은 적절한 이격 기능을 제공하기 위하여 평평하고 겹 및 홀이 없어야 할 필요가 있다. 이는 정밀하고 일관된 방식으로의 유기 층이 침착될 것을 필요로 한다.
- [0016] 추가로, 이들 층은 그들의 물리적 역할(접착, 보호, 이격 등)을 충족해야 할 뿐만 아니라, 이들은 또한 필요한 광학 특성을 제공해야 한다. 점점 더 중요해지고 있는 특성들 중에는 굴절률이 있다. 다층 물품의 층을 통해 광이 이동할 때, 광은 층들 사이의 계면과 접하게 된다. 층들의 굴절률이 상이하면, 광은 굴절될 수 있다. 따라서, 이러한 굴절을 최소화하기 위하여, 다층 물품 내의 층들의 굴절률의 매칭이 바람직하다.
- [0017] 추가로, 전술된 광학 특성을 갖는 유기 중합체 층이 필요할 뿐만 아니라, 유기 중합체 층은 광범위한 사용 조건을 통해 그의 특성을 유지할 필요가 있다. 특히, 유기 중합체 층은 유기 중합체 층이 시간 경과에 따라 또는 승온에의 노출 시에 열화되지 않도록 하는 높은 열 안정성을 가져야 한다.
- [0018] 박막 층을 이용하는 광학 디바이스의 예는 OLED(유기 발광 다이오드) 디바이스이다. 특히, 유기 발광 디바이스는 소정의 액체 및 가스, 예컨대 수증기 및 산소의 투과로부터의 분해에 취약하다. 이들 액체 및 가스에 대한 투과성을 감소시키기 위하여, 배리어 층이 OLED 디바이스에 적용되는데, 이는 당업계에서 박막 봉지(thin film encapsulation)로 알려져 있다. 전형적으로, 이들 배리어 층은 고굴절률을 갖는 무기 층이다. 전형적으로 무기 배리어 층은 단독으로 사용되지 않고, 오히려 배리어 적층체(barrier stack)가 사용되는데, 이는 다수의 다이애드(dyad)를 포함할 수 있다. 다이애드는 배리어 층 및 디커플링 층(decoupling layer)을 포함하는 2-층 구조이다. 디커플링 층은 무기 배리어 층의 침착을 위한 평탄화되고/되거나 매끄러운 표면을 제공한다.
- [0019] 광학 디바이스에서 고굴절률 층으로서 사용하기 위한 다양한 재료 및 재료 조성물이 개발되어 왔다. 이들 개발품 각각은 이점 및 불리한 점을 갖는다. 예를 들어, 미국 특허 출원 공개 제2015/0349295호(보에쉬(Boesch) 등)는 배리어 코팅으로서 다이애드를 이용하는 디바이스를 기재하는데, 여기서는 다이애드가 유기-무기 하이브리드 재료인 제1 층(디커플링 층) 및 무기 배리어 층인 제2 층을 포함한다. 유기-무기 하이브리드 디커플링 층은 유기금속 중합체 또는 무기 나노입자를 갖는 유기 매트릭스를 포함하여, 무기 재료가 굴절률을 상승시켜 무기 배리어 층 굴절률과 더 우수하게 매칭되게 한다.
- [0020] 또한, 2016년 12월 29일자로 출원된 미국 특허 출원 제62/439973호는 고굴절률을 갖는 경화성 잉크 조성물을 기재한다. 본 명세서에 기재된 경화성 잉크 조성물은, 예를 들어 잉크젯 인쇄에 의해 인쇄가능한 방향족 (메트)아크릴레이트의 혼합물을 포함하는 반응성 액체 혼합물이다.
- [0021] 앞서 개시된 재료 조성물에서 다루어지지 않은 문제는 경화성, 고굴절률, 및 높은 열 안정성의 조합이다. 이러한 바람직한 특징 세트는 앞서 기재된 재료 조합으로는 달성가능하지 않다. 따라서, 고굴절률을 가지며 광학적으로 투명하고 열적으로 안정한 유기 중합체 층을 형성하는 경화성 재료에 대한 필요성이 남아 있다.
- [0022] 본 발명에서는, 경화성 조성물이 기재되는데, 본 경화성 조성물은 그것을 다층 광학 디바이스 내의 층들의 형성에 적합하게 하는 다수의 특성을 갖는다. 조성물은, 경화될 때, 532 나노미터에서의 굴절률이 1.63 이상으로 비교적 높다. 조성물은 또한 높은 열 안정성을 가져서, 1시간 동안 250℃의 온도로 가열 시에 중량 손실이 3.5% 이하가 된다.
- [0023] 또한, 물품, 특히 필름, 기재 및 코팅의 다수의 층을 포함하는 광학 물품이 본 명세서에 개시된다. 본 발명의 물품 중에는, 기재, 기재에 인접한 경화된 유기 층, 및 선택적으로, 경화된 유기 층 상에 배치된 무기 배리어 층을 포함하는 물품이 있다. 경화된 유기 층은, 두께가 1 내지 16 마이크로미터이고, 532 나노미터에서의 굴절률이 1.63 이상이고, 광학적으로 투명한 가교결합된 (메트)아크릴레이트계 층을 포함한다.

- [0024] 달리 지시되지 않는 한, 본 명세서 및 청구범위에 사용되는 특정부 크기, 양, 및 물리적 특성을 표현하는 모든 수치는 모든 경우에 용어 "약"에 의해 수식되는 것으로 이해되어야 한다. 따라서, 반대로 지시되지 않는 한, 상기의 명세서 및 첨부된 청구범위에 기재된 수치 파라미터는 본 명세서에 개시된 교시 내용을 이용하는 당업자가 얻고자 하는 원하는 특성에 따라 달라질 수 있는 근사치이다. 종점(endpoint)에 의한 수치 범위의 언급은 그 범위 내에 포함되는 모든 수(예를 들어, 1 내지 5는 1, 1.5, 2, 2.75, 3, 3.80, 4 및 5를 포함함)와 그 범위 내의 임의의 범위를 포함한다.
- [0025] 본 명세서 및 첨부된 청구범위에 사용되는 바와 같이, 단수 형태("a", "an" 및 "the")는, 그 내용이 명백하게 달리 지시하지 않는 한, 복수의 지시 대상을 갖는 실시 형태를 포함한다. 예를 들어, "층"에 대한 언급은 1개, 2개 또는 그 초과층을 갖는 실시 형태를 포함한다. 본 명세서 및 첨부된 청구범위에 사용되는 바와 같이, 용어 "또는"은 일반적으로, 그 내용이 명백하게 달리 지시하지 않는 한, 그의 의미에 "및/또는"을 포함하는 것으로 채용된다.
- [0026] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "인접한"은 다른 층에 근접한 2개의 층을 지칭한다. 인접한 층들은 서로 직접 접촉한 상태일 수 있거나, 또는 개재 층이 존재할 수 있다. 인접한 층들 사이에는 빈 공간이 없다.
- [0027] 전형적으로, 경화성 조성물은 "100% 고형물"로 기재된다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "100% 고형물"은, 휘발성 용매를 함유하지 않고 표면 상에 침착된 모든 물질이 거기에 남아 있고, 휘발성 물질이 코팅으로부터 손실되지 않는 경화성 잉크 조성물을 지칭한다.
- [0028] 용어 "Tg" 및 "유리 전이 온도"는 상호 교환가능하게 사용된다. 측정되는 경우, Tg 값은 실시예 섹션에 기재된 바와 같이 시차 주사 열량측정법(DSC)에 의해 결정된다. 일반적으로, 공중합체에 대한 Tg 값이 본 명세서에서 측정되지만, 전형적으로, 당업자에게 이해되는 바와 같이, Tg 값은 측정하지 않고, 이들 단량체로부터 제조된 단일중합체에 대해 단량체 공급처에 의해 제공된 Tg 값을 사용하여, 잘 알려진 폭스 식(Fox Equation)을 사용하여 계산된다.
- [0029] 용어 "실온"과 "주위 온도"는 상호교환 가능하게 사용되며, 이들의 통상적인 의미를 가지며, 즉 20 내지 25°C의 온도를 의미한다.
- [0030] 경화된 층을 지칭하기 위해 본 명세서에 사용되는 바와 같은 용어 "유기"는, 층이 유기 재료로부터 제조되고 무기 재료가 없음을 의미한다.
- [0031] 용어 "(메트)아크릴레이트"는 알코올의 단량체 아크릴산 에스테르 또는 메타크릴산 에스테르를 지칭한다. 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 단량체 또는 올리고머가 본 명세서에서 총체적으로 "(메트)아크릴레이트"로 지칭된다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "(메트)아크릴레이트-기반"은, 적어도 하나의 (메트)아크릴레이트 단량체를 포함하고 추가의 (메트)아크릴레이트 또는 비-(메트)아크릴레이트 공중합성 에틸렌계 불포화 단량체를 함유할 수 있는 중합체 조성물을 지칭한다. (메트)아크릴레이트 기반 중합체는 대부분(즉, 50 중량% 초과)의 (메트)아크릴레이트 단량체를 포함한다.
- [0032] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "경화" 및 "경화된"은 중합되는 조성물을 지칭한다. 전형적으로, 본 명세서에 기재된 경화된 조성물은 가교결합되지만, 용어 경화와 가교결합은 동의어가 아니다.
- [0033] 용어 "자유 라디칼 중합성" 및 "에틸렌계 불포화"는 상호 교환가능하게 사용되며, 자유 라디칼 중합 메커니즘을 통해 중합될 수 있는 탄소-탄소 이중 결합을 함유하는 반응성 기를 지칭한다.
- [0034] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "탄화수소 기"는 주로 또는 오로지 탄소 및 수소 원자를 함유하는 임의의 1가 기를 지칭한다. 알킬 및 알릴 기는 탄화수소 기의 예이다.
- [0035] 용어 "알킬"은 포화 탄화수소인 알칸의 라디칼인 1가 기를 지칭한다. 알킬은 선형, 분지형, 환형 또는 이들의 조합일 수 있으며, 전형적으로 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는다. 일부 실시 형태에서, 알킬 기는 1 내지 18개, 1 내지 12개, 1 내지 10개, 1 내지 8개, 1 내지 6개, 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 함유한다. 알킬 기의 예에는 메틸, 에틸, n-프로필, 아이소프로필, n-부틸, 아이소부틸, tert-부틸, n-헵틸, n-헥실, 사이클로헥실, n-헵틸, n-옥틸 및 에틸헥실이 포함되지만 이로 한정되지 않는다.
- [0036] 용어 "아릴"은 방향족이고 카르보사이클릭인 1가 기를 지칭한다. 아릴은 방향족 고리에 연결되거나 융합된 1 내지 5개의 고리를 가질 수 있다. 다른 고리 구조는 방향족, 비방향족 또는 이들의 조합일 수 있다. 아릴 기의 예에는 페닐, 바이페닐, 터페닐, 안트릴, 나프틸, 아세나프틸, 안트라퀴노닐, 페난트릴, 안트라세닐,

피레닐, 페틸레닐 및 플루오레닐이 포함되지만 이로 한정되지 않는다.

[0037] 용어 "알킬렌"은 알칸의 라디칼인 2가 기를 지칭한다. 알킬렌은 직쇄형, 분지형, 환형 또는 이들의 조합일 수 있다. 알킬렌은 종종 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는다. 일부 실시 형태에서, 알킬렌은 1 내지 18개, 1 내지 12개, 1 내지 10개, 1 내지 8개, 1 내지 6개, 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 함유한다. 알킬렌의 라디칼 중심은 동일한 탄소 원자 상에 있을 수 있거나(즉, 알킬리덴), 상이한 탄소 원자 상에 있을 수 있다.

[0038] 용어 "헤테로알킬렌"은 티오, 옥시 또는 -NR-(여기서, R은 알킬임)에 의해 연결된 적어도 2개의 알킬렌 기를 포함하는 2가 기를 지칭한다. 헤테로알킬렌은 선형, 분지형, 환형이거나, 알킬 기로 치환되거나 또는 이들의 조합일 수 있다. 일부 헤테로알킬렌은 헤테로원자가 산소인 폴리옥시알킬렌, 예를 들어

[0039]  $-CH_2CH_2(OCH_2CH_2)_nOCH_2CH_2-$ 이다.

[0040] 용어 "헤테로방향족" 또는 "헤테로아릴"은 상호교환 가능하게 사용되며, 본 명세서에 사용되는 바와 같이 고리 구조 내에 적어도 하나의 헤테로원자를 함유하는 방향족 고리를 지칭한다.

[0041] 용어 "아릴렌"은 카르보사이클릭이고 방향족인 2가의 기를 지칭한다. 이 기는 연결되거나, 융합되거나, 또는 이들의 조합인 1 내지 5개의 고리를 갖는다. 다른 고리는 방향족, 비방향족, 또는 이들의 조합일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 아릴렌 기는 최대 5개의 고리, 최대 4개의 고리, 최대 3개의 고리, 최대 2개의 고리 또는 1개의 방향족 고리를 갖는다. 예를 들어, 아릴렌 기는 페닐렌일 수 있다.

[0042] 용어 "헤테로아릴렌"은, 카르보사이클릭이고 방향족이며 황, 산소, 질소 또는 할로젠, 예를 들어 불소, 염소, 브롬 또는 요오드와 같은 헤테로원자를 함유하는 2가의 기를 지칭한다.

[0043] 용어 "아르알킬렌"은 화학식  $-R^a-Ar^a-$ 의 2가 기를 지칭하며, 여기서,  $R^a$ 는 알킬렌이고,  $Ar^a$ 는 아릴렌 또는 헤테로아릴렌이다(즉, 알킬렌이 아릴렌 또는 헤테로아릴렌에 결합된다).

[0044] 달리 지시되지 않는다면, "광학적으로 투과성"은 적어도 일부의 가시광 스펙트럼(약 400 nm 내지 약 700 nm)에 걸쳐 높은 광 투과율을 갖는 층, 필름, 또는 물품을 지칭한다. 전형적으로, 광학적으로 투과성인 층, 필름, 또는 물품은 적어도 80%의 광 투과율을 갖는다.

[0045] 달리 지시되지 않는다면, "광학적으로 투명한"은 적어도 일부의 가시광 스펙트럼(약 400 nm 내지 약 700 nm)에 걸쳐 높은 광 투과율을 가지며 낮은 탁도(haze)를 나타내는 층, 필름, 또는 물품을 지칭한다. 전형적으로, 광학적으로 투명한 층, 필름, 또는 물품은 가시광 투과율 값이 적어도 80%, 종종 적어도 90%이고, 탁도 값이 5% 이하, 종종 2% 이하이다. 광 투과율 및 탁도는 당업계에 잘 알려진 기법 및 장비를 사용하여 측정될 수 있다.

[0046] 하기 화학식 I의 아크릴레이트:

[0047] [화학식 I]



[0048]

[0049] 이와 함께, 융합된 방향족 기, 헤테로아릴렌 기, 헤테로알킬렌 기, 알킬렌 기, 아르알킬렌 기, 또는 이들 기의 조합을 갖는 적어도 하나의 다작용성 (메트)아크릴레이트, 및 광개시제를 포함하는 혼합물인 경화성 조성물이 본 명세서에 개시된다. 화학식 I의 화합물은 실시예 섹션에 기재된 바와 같이 합성될 수 있다.

[0050] 경화성 조성물은, 경화될 때, 매우 다양하거나 유용한 특성을 갖는다. 이들 특성 중에는 광학 특성뿐만 아니라 기계적 특성이 있다. 경화성 조성물은, 경화될 때, 532 나노미터에서의 굴절률이 1.63 이상이고, 광학적으로 투과성이고, 250°C에서 1시간 동안 가열 시에 중량 손실이 3.5% 이하가 되도록 하는 열 안정성을 갖는다. 광학 특성 및 열 안정성은 실시예 섹션에 기재된 기법에 의해 측정될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 굴절률은 적어도 1.64, 1.65, 1.66, 1.67, 1.68, 1.69, 또는 1.70이다. 일부 실시 형태에서, 경화성 조성물은, 경화될 때, 광학적으로 투명하다.

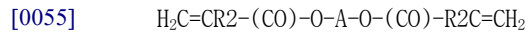
[0051] 광범위한 혼합물 조성물이 본 발명의 경화성 조성물을 제조하는 데 적합하다. 전형적으로, 화학식 I의 아크릴레이트는 경화성 조성물의 대부분의 성분이며, 이는, 그것이 적어도 50 중량%의 양으로 존재함을 의미한다. 중

량%는 경화성 조성물의 경화성 성분들의 총 중량의 백분율을 지칭한다. 일부 실시 형태에서, 경화성 조성물은 50 중량% 초과, 60 중량% 초과, 70 중량% 초과, 75 중량% 초과, 80 중량% 초과, 최대 90 중량%, 또는 심지어 90 중량% 초과이다.

[0052] 경화성 조성물은 또한 융합된 방향족 기, 헤테로아릴렌 기, 헤테로알킬렌 기, 알킬렌 기, 또는 아르알킬렌 기를 갖는 적어도 하나의 다작용성 (메트)아크릴레이트를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 적어도 하나의 다작용성 (메트)아크릴레이트는 경화성 조성물의 10 중량% 이하를 구성한다.

[0053] 광범위한 다작용성 (메트)아크릴레이트가 본 발명의 경화성 조성물에 사용하기에 적합하다. 일부 실시 형태에서, 다작용성 (메트)아크릴레이트는 화학식 II의 화합물을 포함한다:

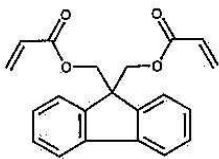
[0054] [화학식 II]



[0056] (여기서, R<sub>2</sub>는 수소 또는 메틸 기이고; (CO)는 카르보닐 기 C=O이고; A는 융합된 방향족 기, 헤테로아릴렌 기, 헤테로알킬렌 기, 알킬렌 기, 아르알킬렌 기, 또는 이들의 조합을 포함하는 2가 기임).

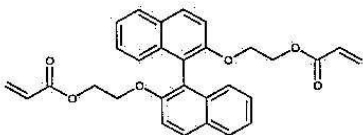
[0057] 화학식 II의 다작용성 (메트)아크릴레이트의 일부 실시 형태에서, 기 A는 플루오레닐 기로부터 선택되는 융합된 방향족 기를 포함하는 2가 기이다. 다른 실시 형태에서, 기 A는 일반 구조:  $-(L-O)_m-B-(O-L)_m-$ 을 가지며, 여기서 B는 페닐-치환된 플루오레닐 기, 알킬렌-치환된 플루오레닐 기, 나프탈렌 기, 또는  $-Ar-Ar-$  기이며, 각각의 Ar 기는 나프탈렌 기이고; L은 2 내지 12개의 탄소 원자를 포함하는 알킬렌 기이고; m은 1 내지 10 범위의 정수이다. 그러한 (메트)아크릴레이트의 예에는 하기 화학식 III, 화학식 IV 및 화학식 V로 기재된 것들이 포함된다:

[0058] [화학식 III]



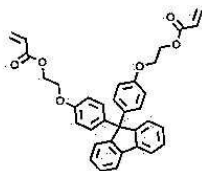
[0059] ;

[0060] [화학식 IV]



[0061] ; 및

[0062] [화학식 V]

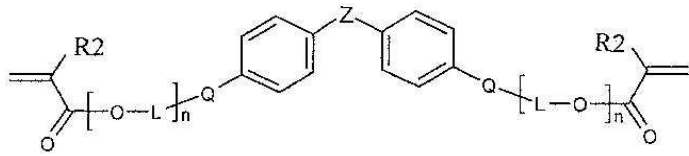


[0063] .

[0064] 화학식 III의 화합물, 플루오렌 다이아크릴레이트(FDA)는 실시예 섹션에 기재된 바와 같이 합성될 수 있다. 화학식 IV의 화합물, [1.1'-바이나프탈렌]-2.2'-다이일비스(옥시)비스(에탄-2,1-다이일) 다이아크릴레이트는 일본 도쿄 소재의 니폰 가야쿠 컴퍼니 리미티드(Nippon Kayaku Co. Ltd.)로부터 카야라드(KAYARAD) BNP-1로서 입수될 수 있다. 화학식 V의 화합물, 에톡실화 비스페놀 플루오렌 다이아크릴레이트(BPEFDA)는 60% BPEFDA 및 40% 오르토-페닐페놀(EO) 아크릴레이트(OPPEA)의 혼합물로서, 대한민국 서울 소재의 케이피엑스 그린 케미칼 컴퍼니, 리미티드(KPX Green Chemical Co, Ltd.)로부터 코노머(KONOMER) D0241로서 구매가능하다.

[0065] 일부 실시 형태에서, 다작용성 (메트)아크릴레이트는 하기 화학식 IIA의 화합물을 포함한다:

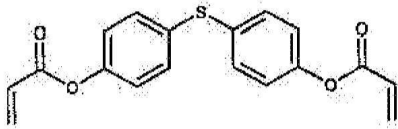
[0066] [화학식 IIA]



[0067]

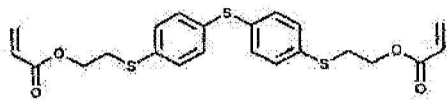
[0068] (여기서, 각각의 R2는 독립적으로 수소 또는 메틸이고; Z는 S 또는 단일 결합이고; 각각의 Q는 독립적으로 O 또는 S이고; L은 2 내지 12개의 탄소 원자를 포함하는 알킬렌 기이고; n은 0 내지 10 범위의 정수임). 그러한 (메트)아크릴레이트의 예에는 하기 화학식 VI, 화학식 VII 및 화학식 VIII로 기재된 것들이 포함된다:

[0069] [화학식 VI]



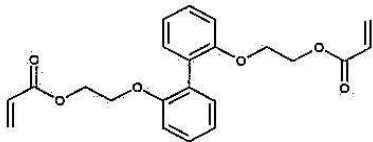
[0070]

[0071] [화학식 VII]



[0072]

[0073] [화학식 VIII]



[0074]

[0075] 화합물 VI, 화합물 VII 및 화합물 VIII은 실시예 섹션에 기재된 바와 같이 합성될 수 있다.

[0076] 전술된 방향족 (메트)아크릴레이트에 더하여, 일부 실시 형태에서, 적어도 하나의 다작용성 (메트)아크릴레이트는 비방향족 기, 예컨대 헤테로알킬렌 기 및 알킬렌 기를 포함할 수 있다. 광범위한 그러한 다작용성 (메트)아크릴레이트가 알려져 있으며, 많은 것들이 구매가능하다. 다작용성 (메트)아크릴레이트는 적어도 이작용성이지만, 일부 실시 형태에서는 삼작용성, 사작용성 등과 같이 더 고차의 작용성의 것일 수 있다. 특히 적합한 비방향족 다작용성 (메트)아크릴레이트의 예에는 사토머(Sartomer)로부터 입수가 가능한 것들, 예컨대 SR833S(트라이사이클로데칸 다이메탄올 다이아크릴레이트); SR351H(트라이메틸올프로판 트리아크릴레이트); 및 SR454(에톡실화 (3) 트라이메틸올프로판 트리아크릴레이트)가 포함된다.

[0077] 경화성 조성물은 또한 적어도 하나의 광개시제를 포함하는데, 이는, 개시제가 광, 일반적으로 자외(UV)광에 의해 활성화되지만, 가시광 개시제, 적외광 개시제 등과 같은 적절한 개시제의 선택으로 다른 광원이 사용될 수 있음을 의미한다. 전형적으로, UV 광개시제가 사용된다.

[0078] 유용한 광개시제에는 다작용성 (메트)아크릴레이트를 자유 라디칼에 의해 광경화하는 데 유용한 것으로 알려진 것들이 포함된다. 예시적인 광개시제에는 벤조인 및 이의 유도체, 예를 들어 알파-메틸벤조인; 알파-페닐벤조인; 알파-알릴벤조인; 알파-벤질벤조인; 벤조인 에테르, 예를 들어 벤질 다이메틸 케탈(예를 들어, 미국 일리노이주 세인트 찰스 소재의 아이지엠 레진스 유에스에이 인크.(IGM Resins USA Inc.)로부터의 옴니라드(OMNIRAD) BDK), 벤조인 메틸 에테르, 벤조인 에틸 에테르, 벤조인 n-부틸 에테르; 아세토페논 및 이의 유도체, 예를 들어 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-1-프로판(예를 들어, 미국 일리노이주 세인트 찰스 소재의 아이지엠 레진스 유에스에이 인크.로부터 상표명 옴니라드 1173으로 입수가가능) 및 1-하이드록시사이클로헥실 페닐 케톤(예를 들어, 미국 일리노이주 세인트 찰스 소재의 아이지엠 레진스 유에스에이 인크.로부터 상표명 옴니라드 184로 입수가가능

함); 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-(4-모르폴리닐)-1-프로판(예를 들어, 미국 일리노이주 세인트 찰스 소재의 아이지엠 레진스 유에스에이 인크.로부터 상표명 옴니라드 907로 입수가가능함); 2-벤질-2-(다이메틸아미노)-1-[4-(4-모르폴리닐)페닐]-1-부탄(예를 들어, 미국 일리노이주 세인트 찰스 소재의 아이지엠 레진스 유에스에이 인크.로부터 상표명 옴니라드 369로 입수가가능함) 및 포스핀 옥사이드 유도체, 예를 들어, 에틸-2,4,6-트라이메틸벤조일페닐 포스피네이트(예를 들어, 미국 일리노이주 세인트 찰스 소재의 아이지엠 레진스 유에스에이 인크.로부터 상표명 TPO-L로 입수가가능함), 및 비스-(2,4,6-트라이메틸벤조일)-페닐포스핀 옥사이드(예를 들어, 미국 일리노이주 세인트 찰스 소재의 아이지엠 레진스 유에스에이 인크.로부터 상표명 옴니라드 819로 입수가가능함)가 포함된다.

[0079] 다른 유용한 광개시제에는, 예를 들어 피발로인 에틸 에테르, 아니소인 에틸 에테르, 안트라퀴논류(예를 들어, 안트라퀴논, 2-에틸안트라퀴논, 1-클로로안트라퀴논, 1,4-다이메틸안트라퀴논, 1-메톡시안트라퀴논, 또는 벤즈안트라퀴논), 할로메틸트리아진, 벤조페논 및 이의 유도체, 요오도늄 염 및 설포늄 염, 티타늄 착물, 예컨대 비스(eta5-2,4-사이클로펜타다이엔-1-일)-비스[2,6-다이플루오로-3-(1H-피롤-1-일) 페닐]티타늄(예를 들어, 미국 뉴저지주 플로햄 파크 소재의 바스프(BASF)로부터 상표명 CGI 784DC로 입수가가능함); 할로메틸-니트로벤젠(예를 들어, 4-브로모메틸니트로벤젠), 및 하나의 성분이 모노- 또는 비스-아실포스핀 옥사이드인 광개시제들의 조합(예를 들어, 미국 뉴저지주 플로햄 파크 소재의 바스프로부터 상표명 이르가큐어 1700, 이르가큐어 1800, 및 이르가큐어 1850으로, 그리고 미국 일리노이주 세인트 찰스 소재의 아이지엠 레진스 유에스에이 인크.로부터 상표명 옴니라드 4265로 입수가가능함)이 포함된다.

[0080] 일반적으로, 광개시제는 총 반응성 성분들 100 중량부에 대해 0.01 내지 10 중량부, 더 전형적으로는 0.1 내지 2.0 중량부의 양으로 사용된다.

[0081] 경화성 조성물은 추가의 반응성 또는 비반응성 성분을 함유할 수 있지만, 그러한 성분들은 반드시 필요한 것은 아니며, 이들이 형성된 (메트)아크릴레이트-기반 중합체의 최종 특성에 유해하지 않음을 보장하도록 신중하게 사용되어야 한다. 경화성 조성물은 또한 필요에 따라 또는 원하는 대로 중합 억제제, 광 안정제(예를 들어, 장애 아민), 상승작용제, 산화방지제, 촉매, 분산제, 레벨링제 등을 함유할 수 있다. 전형적으로, 경화성 조성물은 추가의 반응성 또는 비반응성 성분을 함유하거나 필요로 하지 않지만, 필요에 따라 그러한 성분들이 사용될 수 있다.

[0082] 본 발명은 또한 상기 제조된 경화성 조성물로부터 제조된 물품을 포함한다. 제1 주 표면 및 제2 주 표면을 갖는 기재, 및 기재의 제2 주 표면의 적어도 일부분에 인접한 경화된 유기 층을 포함하는 물품이 본 명세서에 개시된다. 경화된 유기 층은 연속 층, 불연속 층일 수 있다. 추가적으로, 경화된 유기 층은 편평할(즉, 비구조화될) 수 있거나, 또는 패턴화되거나 랜덤할 수 있는 구조적 특징부를 함유할 수 있고, 라인, 포스트, 기둥, 반구, 피라미드 등과 같은 광범위한 형상을 가질 수 있다. 구조화된 경화된 유기 층을 갖는 물품의 예에는, 예를 들어 마이크로렌즈와 같은 렌즈가 포함된다.

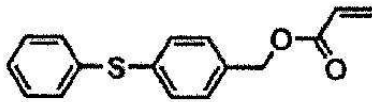
[0083] 경화된 유기 층은 가교결합된 (메트)아크릴레이트-기반 층을 포함하고, 532 나노미터에서의 굴절률이 1.63 이상이고, 광학적으로 투과성이고, 250°C에서 1시간 동안 가열 시에 중량 손실이 3.5% 이하가 되도록 하는 열 안정성을 갖는다. 일부 실시 형태에서, 굴절률은 적어도 1.64, 1.65, 1.66, 1.67, 1.68, 1.69, 또는 1.70이다. 일부 실시 형태에서, 경화된 유기 층은 광학적으로 투명하다.

[0084] 매우 다양한 가요성 및 비가요성 기체가 본 발명의 물품에 사용하기에 적합하다. 예를 들어, 기체는 유리, 또는 비교적 두꺼운 층의 중합체 재료, 예컨대 PMMA(폴리메틸 메타크릴레이트) 또는 PC(폴리카르보네이트)일 수 있다. 대안적으로, 기체는 가요성 중합체 필름, 예컨대 PET(폴리에틸렌 테레프탈레이트), PEN(폴리에틸렌 나프탈레이트), PC(폴리카르보네이트), 폴리이미드, PEEK(폴리에테르에테르 케톤) 등의 필름일 수 있다.

[0085] 물품은 또한 광범위한 추가의 기재 및 층을 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 물품은 경화된 유기 층과 접촉한 상태에 있는 무기 배리어 층을 추가로 포함한다.

[0086] 경화된 유기 층은, 기재의 제2 주 표면의 적어도 일부분 상에 배치되고 경화된 경화성 조성물을 포함한다. 경화성 조성물은 전술되어 있다. 경화성 조성물은 화학식 I의 아크릴레이트;

[0087] [화학식 I]



- [0088]
- [0089] 융합된 방향족 기, 헤테로아릴렌 기, 헤테로알킬렌 기, 알킬렌 기, 또는 아르알킬렌 기를 갖는 적어도 하나의 다작용성 (메트)아크릴레이트; 및 광개시제를 포함한다.
- [0090] 경화성 조성물은 광범위한 기법을 통해 기재의 제2 주 표면 상에 배치될 수 있다. 나이프 코팅, 그라비아 코팅, 에어 나이프 코팅, 슬롯 다이 코팅, 및 인쇄와 같은 코팅 방법이 적합할 수 있다. 스크린 인쇄 및 잉크젯 인쇄와 같은 인쇄 기법이 경화성 조성물을 기재의 제2 주 표면 상에 배치하기에 특히 적합한 방법이다.
- [0091] 전형적으로, 경화된 유기 층은 비교적 얇은 층이다. 전형적으로, 경화된 유기 층은 두께가 1 밀(mil)(25 마이크로미터) 미만이다. 일부 실시 형태에서, 경화된 유기 층은 두께가 1 내지 16 마이크로미터이다.
- [0092] 진술된 경화성 조성물로부터 제조되는 경화된 유기 층을 이용하는 특히 바람직한 물품 중에는 전자 디바이스 및 광학 디바이스가 있다. 일부 실시 형태에서, 본 발명의 물품은 기재의 제2 주 표면 상에 배치되고, 경화된 유기 층에 인접한 디바이스를 추가로 포함한다. 광범위한 디바이스가 적합하다. 특히 적합한 응용의 예는 디바이스가 OLED(유기 발광 다이오드)를 포함하는 물품이다.
- [0093] 또한, 물품의 제조 방법이 개시된다. 일부 실시 형태에서, 물품의 제조 방법은 제1 주 표면 및 제2 주 표면을 갖는 기재를 제공하는 단계; 경화성 조성물 제공하는 단계; 경화성 조성물을 기재의 제2 주 표면의 적어도 일부 분 상에 배치하여 경화성 층을 형성하는 단계; 및 경화성 층을 경화시켜, 경화된 유기 층을 형성하는 단계를 포함한다. 경화된 유기 층은 가교결합된 (메트)아크릴레이트-기반 층을 포함하고, 532 나노미터에서의 굴절률이 1.63 이상이고, 광학적으로 투과성이고, 250°C에서 1시간 동안 가열 시에 중량 손실이 3.5% 이하가 되도록 하는 열 안정성을 갖는다. 일부 실시 형태에서, 굴절률은 적어도 1.64, 1.65, 1.66, 1.67, 1.68, 1.69, 또는 1.70이다. 일부 실시 형태에서, 경화된 유기 층은 광학적으로 투명하다.
- [0094] 매우 다양한 가요성 및 비가요성 기재가 본 발명의 방법에 사용하기에 적합하다. 예를 들어, 기재는 유리, 또는 비교적 두꺼운 층의 중합체 재료, 예컨대 PMMA(폴리메틸 메타크릴레이트) 또는 PC(폴리카르보네이트)일 수 있다. 대안적으로, 기재는 가요성 중합체 필름, 예컨대 PET(폴리에틸렌 테레프탈레이트), PEN(폴리에틸렌 나프탈레이트), PC(폴리카르보네이트), 폴리이미드, PEEK(폴리에테르에테르 케톤) 등의 필름일 수 있다.
- [0095] 경화성 조성물은 진술되어 있다. 경화성 조성물은 화학식 I의 아크릴레이트;

[0096] [화학식 I]



- [0097]
- [0098] 융합된 방향족 기, 헤테로아릴렌 기, 헤테로알킬렌 기, 알킬렌 기, 또는 아르알킬렌 기를 갖는 적어도 하나의 다작용성 (메트)아크릴레이트; 및 광개시제를 포함한다.
- [0099] 경화성 조성물은 광범위한 기법을 통해 기재의 제2 주 표면 상에 배치될 수 있다. 나이프 코팅, 그라비아 코팅, 에어 나이프 코팅, 슬롯 다이 코팅, 및 인쇄와 같은 코팅 방법이 적합할 수 있다. 스크린 인쇄 및 잉크젯 인쇄와 같은 인쇄 기법이 경화성 조성물을 기재의 제2 주 표면 상에 배치하기에 특히 적합한 방법이다.
- [0100] 경화성 조성물 층의 경화는 경화성 조성물 층을 적절한 파장의 화학 방사선에 노출시켜 광개시제를 활성화함으로써 달성될 수 있다. 전형적으로 UV 방사선이 사용되며, 이는 당업계에 잘 알려진 바와 같이 UV 램프 또는 UV 광에 의해 공급된다. 사용되는 UV 방사선의 유형 및 선량은 광개시제의 정체(identity), 광개시제의 농도, 경화성 조성물 층의 두께 등과 같은 다수의 인자에 좌우된다.
- [0101] 전형적으로, 경화된 유기 층은 비교적 얇은 층이다. 전형적으로, 경화된 유기 층은 두께가 1 밀(25 마이크로미

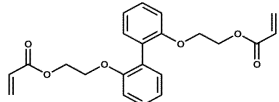
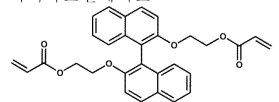
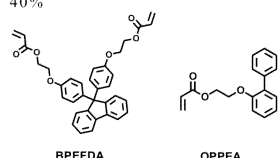
터) 미만이다. 일부 실시 형태에서, 경화된 유기 층은 두께가 1 내지 16 마이크로미터이다.

[0102] 본 발명의 방법으로부터 제조된 물품은 또한 광범위한 추가의 기재 및 층을 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 본 방법은 경화된 유기 층 상에 무기 배리어 층을 침착시키는 단계를 추가로 포함한다. 일부 실시 형태에서, 본 방법은 디바이스를 제공하는 단계, 및 경화성 조성물을 기재의 제2 주 표면 상에 배치하여 경화성 층을 형성하기 전에, 기재의 제2 주 표면 상에 디바이스를 배치하는 단계를 추가로 포함한다. 특히 적합한 소자 중에는 OLED 디바이스가 있다.

[0103] **실시예**

[0104] 달리 언급되지 않는 한, 실시예 및 본 명세서의 나머지 부분에서의 모든 부, 백분율, 비 등은 중량 기준이다. 달리 지시되지 않는 한, 모든 다른 시약은 미국 미주리주 세인트 루이스 소재의 시그마-알드리치 컴퍼니(Sigma-Aldrich Company)와 같은 정제 화학제품(fine chemical) 판매처로부터 입수하였거나 입수가능하거나, 또는 공지된 방법에 의해 합성될 수 있다. 표 1(하기)에 실시예에서 사용된 재료 및 이들의 공급처가 열거되어 있다.

[표 1]

명칭	설명	공급처
PI-1	상표명 옴니라드 TPO-L 로 입수된 에틸 (2,4,6-트라이메틸벤조일) 페닐 포스피네이트	미국 노스 캐롤라이나주 샬럿 소재의 아이지엠 레진스
DEBPDA	2,2'-다이에톡시바이페닐 다이아크릴레이트(DEBPDA)는 미국 특허 제 9,383,482 호에 기재된 절차에 따라 제조하였음 	
DCM	다이클로로메탄, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	독일 다름슈타트 소재의 메르크 카게아아(Merck KGaA)의 파트인 이엠티 밀리포어(EMD Millipore)
THF	테트라하이드로푸란	이엠티 밀리포어
TEA	트라이에틸아민	이엠티 밀리포어
S1	파라-(페닐티오) 벤질 알코올	미국 뉴욕주 홀츠빌 소재의 알파 케미스트리(Alfa Chemistry)
S2	헥산	이엠티 밀리포어
S3	에틸 아세테이트	이엠티 밀리포어
BHT	억제제 2,6-다이-tert-부틸-4-메틸페놀	미국 매사추세츠주 헤이브릴 소재의 알파 에이사(Alfa Aesar)
9H-플루오렌-9,9-다이메탄올	9H-플루오렌-9,9-다이메탄올	미국 미주리주 세인트 루이스 소재의 밀리포어 시그마(Millipore Sigma)
아크릴로일 클로라이드	아크릴로일 클로라이드	밀리포어 시그마
DA-1	다이아크릴레이트-1; SR833S 로 구매가능한 트라이사이클로헥탄 다이메탄올 다이아크릴레이트	미국 펜실베이니아주 엑스턴 소재의 사토머 아메리카스(Sartomer Americas)
TA-1	트리아크릴레이트-1; SR351H 로 구매가능한 트라이메틸올프로판 트리아크릴레이트	사토머 아메리카스
TA-2	트리아크릴레이트-2; SR454 로 구매가능한 에톡실화 (3) 트라이메틸올프로판 트리아크릴레이트	사토머 아메리카스
DA-2	다이아크릴레이트-2; 상표명 카야라드 BNP-1 로 입수된 ([1,1'-바이나프탈렌]-2,2'-다이일비스(옥시))비스(에탄-2,1-다이일) 다이아크릴레이트 	일본 도쿄 소재의 니혼 가야쿠 컴퍼니 리미티드
DA-3	다이아크릴레이트-3; 상표명 코노버 D0241 로 입수된, 에톡실화 비스페놀 플루오렌 다이아크릴레이트(BPEFDA) 60%/o-페닐페놀(E0) 아크릴레이트(OPPEA) 40% 	대한민국 서울 소재의 케이피엑스 그린 케미칼 컴퍼니 리미티드

[0106] 시험 방법

[0107] 중량 손실 실험(가스 방출) 시험 방법

[0108] 공기 또는 질소 분위기 하에서 디스커버리(Discovery) 시리즈(미국 델라웨어주 뉴캐슬 소재의 티에이 인스트루먼츠(TA Instruments)) 열중량 분석기(TGA) 상에서 중량 손실 실험을 수행하였다. 샘플을 대략 실온(25℃)으로부터 명시된 온도까지 10℃/분의 램프 속도(ramp rate)를 사용하여 가열한 후, 다양한 온도에서 60분 유지하였다(표 3 참조).

[0109] 액체의 굴절률 측정 시험 방법

[0110] 경화되지 않은 액체 제형의 굴절률 측정치는 바슈 앤드 롬 아베 굴절계(Bausch and Lomb Abbe Refractometer) (미국 뉴욕주 로체스터 소재의 바슈 앤드 롬)를 사용하여 얻었다.

[0112] 경화된 제형의 필름의 굴절률 시험 방법

[0113] 경화된 제형(광학 코팅)의 필름의 굴절률은, 메트리콘(Metricon) 2010 프리즘 커플러(Prism Coupler)(미국 뉴저지주 페닝턴 소재의 메트리콘 코포레이션 인크.(Metricon Corporation Inc.))를 사용하여 632.8 나노미터(nm)에서, 405 nm에서, 그리고 532 nm에서 측정하였다. 측정할 광학 코팅을 약 0.1 마이크로미터 정도의 에어 갭(air gap)을 남기고 루틸(Rutile) 프리즘의 기부와 접촉시켰다.

[0114] 유리 전이(Tg) 측정 시험 방법

[0115] 경화된 필름의 유리 전이 온도(Tg)는 하기 파라미터를 사용하여 티에이 인스트루먼트(TA Instruments)(미국 델라웨어주 뉴캐슬 소재)로부터의 Q2000 시리즈 DSC 상에서 변조 시차 주사 열량측정법을 사용하여 얻었다: -30.00°C에서 평형화함, 매 60초마다 +/- 0.48°C로 조절함, 15.00분 동안 등온, 3.00°C/분으로 150.00°C까지 램프. 전이의 반높이로부터 유리 전이 온도를 결정하였다.

[0116] 제형 제조를 위한 일반적인 절차

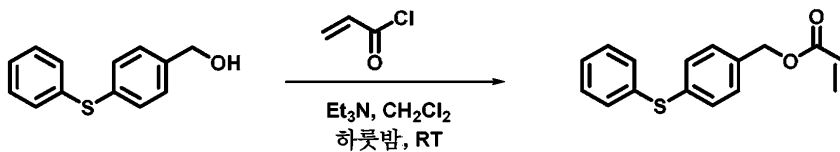
[0117] 백색 폴리프로필렌 MAX 20 DAC 컵(미국 사우스 캐롤라이나주 랜드럼 소재의 플랙텍 인크.(FlackTek Inc.))에 적절한 양의 PI-1 광개시제를 첨가한 후, 적절한 양의 이작용성 (메트)아크릴레이트, 그리고 마지막으로 적절한 양의 일작용성 (메트)아크릴레이트 화합물 A를 첨가하였다(표 2 참조). 혼합물을 목재 스틱을 사용하여 손으로 교반한 후, DAC 150 FVZ-K 스피드믹서(미국 사우스 캐롤라이나주 랜드럼 소재의 플랙텍 인크.)를 사용하여 1750 rpm(분당 회전수)으로 30초 동안 고전단 혼합하였다.

[0118] 코팅 및 경화에 대한 일반적인 절차

[0119] 혼합 후에, 각각의 샘플을, 실리콘-처리된 PET 이형 라이너(미국 일리노이주 시카고 소재의 실리콘네이처 유에스에이(Siliconature USA)(실판(SILPHAN) S36 M 1R1003 클리어(CLEAR))) 조각 상에 피펫을 통해 침착시켰다. PET 이형 라이너의 제2 층을 잉크의 상부에 놓아서, PET 라이너의 중량이 제형을 퍼지게 하였다. 이 재료를 2개의 15 와트 GE F15T8BL 블랙라이트 형광 전구 하에서 30초 동안 경화시켜 재료를 겔화한 후, D-전구를 구비한 퓨전 라이트 해머(FUSION LIGHT HAMMER) 10(미국 메릴랜드주 게이더스버그 소재의 헤라우스 노블라이트 아메리카(Heraeus Noblelight America))를 사용하여 추가의 광 노출을 수행하였다. 각각의 제형을 1회 통과당 대략 500 밀리줄/제곱센티미터(mJ/cm<sup>2</sup>)로, 퓨전 D-전구 아래에서 4회 통과시켰다. 각각의 샘플을 퓨전 D-전구 아래에서 2회 통과시켜 조사하고, 이어서 샘플을 뒤집어서 반대쪽 면으로부터 2회 통과시켜 조사하였다.

[0120] 예시적인 제조

[0121] 파라-티오펜일 벤질 아크릴레이트(PTPBA)의 합성



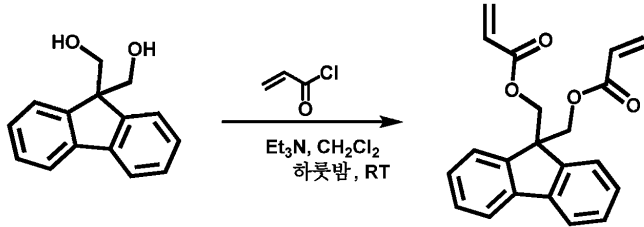
[0122]

[0123] 2 리터(L) 2구 둥근바닥 플라스크에 100 그램(g)(0.463 몰(mol))의 파라-(페닐티오)벤질 알코올(S1)을 첨가한 후, 350 밀리리터(mL)의 다이클로로메탄(DCM)을 첨가하였다. 용액을 교반하고, 이것에 77 mL(56 g, 0.5556 mol)의 트라이메틸아민(TEA)을 첨가하였다. 이어서, 플라스크를 빙조에 넣고, 용액을 질소(N<sub>2</sub>) 분위기 하에서 교반하였다. 100 mL의 다이클로로메탄(DCM) 중 56.3 mL(62.7 g, 0.6944 mol)의 아크릴로일 클로라이드를, 드라이어라이트(DRIERITE) (미국 오하이오주 제니아 소재의 더블유 에이 하몬드 드라이어라이트 컴퍼니, 리미티드(W A Hammond Drierite Co., LTD))가 담긴 건조 튜브에 연결된 첨가 깔때기를 사용하여 (빙욕 하에서) 교반 용액에 적가하였다. 첨가를 완료한 후에, 용액을 실온으로 가온하고, N<sub>2</sub> 분위기 하에서 실온에서 하룻밤 교반하였다.

[0124] 이동상으로서 5:1 S2:S3을 사용하여 조 반응물(crude reaction)의 박층 크로마토그래피에 의해 반응의 완료를 평가하였다. 플라스크를 빙조에 넣고, 반응물을 포화 중탄산나트륨을 사용하여 켄칭(quenching)하였다. 회전 증발기를 사용하여 DCM의 대부분을 증발시켰다. 이어서, 조 용액을 S3 중에 흡수시키고, 유기 부분을 물(2회) 및 염수(1회)를 사용하여 추출하였다. 유기 층을 MgSO<sub>4</sub>로 건조시키고, 여과하고, 용매를 증발시켜, 갈색 오일로서 조 생성물을 수득하였다. 조 생성물의 와이핑된 필름 증발 증류(조건: 140°C 재킷, 22 mTorr 진공, 10°C

응축기 낮은 유량)를 수행한 후, 컬럼 크로마토그래피(이동상으로서 5:1 S2:S3)를 수행하여, 무색 오일로서 76 g의 순수한 생성물을 수득하였다. BHT 억제제(7 밀리그램(mg))를 최종 아크릴레이트에 첨가하였다. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7.24-7.4 (9H, m), 6.44 (1H, m), 6.15 (1H, m), 5.84 (1H, m), 5.16 (2H, s). <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ=166.9, 136.4, 135.0, 134.5, 131.5, 131.3, 130.6, 129.3, 129, 128.1, 127.4, 65.8.

[0125] 9,9-비스[(아크릴로일옥시)메틸]플루오린(FDA)의 합성

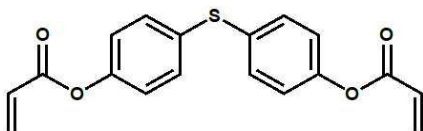


[0126]

[0127] 500 mL 2구 둥근바닥 플라스크에 9H-플루오렌-9,9-다이메탄올(8 g, 35.4 mmol)을 첨가한 후, 85 mL의 다이클로로메탄(DCM)을 첨가하였다. 용액을 교반하고, 이것에 트라이에틸아민(8.6 g, 22 mmol)을 첨가하였다. 이어서, 플라스크를 빙조에 넣고, 용액을 N<sub>2</sub> 분위기 하에서 교반하였다. 20 mL의 다이클로로메탄 중 아크릴로일 클로라이드(9.55 g, 106 밀리몰(mmol))를, 드라이어라이트(DRIERITE)가 담긴 건조 튜브에 연결된 첨가 깔때기를 사용하여 (빙욕 하에서) 교반 용액에 적가하였다. 첨가를 완료한 후에, 용액을 실온으로 가온하고, N<sub>2</sub> 분위기 하에서 실온에서 하룻밤 교반하였다.

[0128] 이동상으로서 5:1 (v/v) 헥산:에틸 아세테이트를 사용하여 조 반응물의 박층 크로마토그래피(TLC)에 의해 반응 전환율을 평가하였다. 플라스크를 빙조에 넣고, 반응물을 포화 NaHCO<sub>3</sub>를 사용하여 켄칭하였다. 비스(1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일) 아이소프탈레이트(대략 5 mg)(미국 특허 제5,574,163호의 실시예 14에 따라 제조될 수 있음)를 첨가하고, DCM의 대부분을 회전 증발을 사용하여 증발시켰다. 이어서, 조 용액을 에틸 아세테이트 중에 흡수시키고, 유기 부분을 물(25 mL를 사용하여 2회) 및 염수(25 mL)를 사용하여 추출하였다. 유기 층을 MgSO<sub>4</sub>로 건조시키고, 여과하고, 용매를 증발시켜, 갈색 오일로서 조 생성물을 수득하였다. 조 생성물의 컬럼 크로마토그래피(이동상으로서 5:1 헥산:에틸 아세테이트)는 담황색 오일로서 7.4 g(63%)의 생성물을 수득하였다. BHT(억제제)(약 7 mg)를 최종 생성물에 첨가하였다. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.69-7.84 (2H, m), 7.60-7.62 (2H, m), 7.42-7.46 (2H, m), 7.31-7.34 (2H, m), 6.39-6.43 (2H, m), 6.14-6.20 (2H, m), 5.86-5.89 (2H, m), 4.48 (4H, s). <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 165.8, 144.4, 140.8, 131.4, 128.7, 128.0, 127.4, 125.0, 120.3, 65.9, 52.9.

[0129] (2-프로펜산, 1,1'-(티오다이-4,1-페닐렌) 에스테르)(BAPS)의 합성



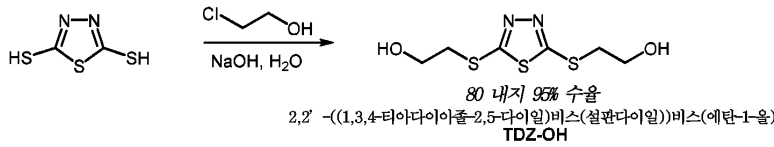
[0130]

[0131] 4-(4-하이드록시페닐)설파닐페놀(미국 미주리주 세인트 루이스 소재의 밀리포어 시그마)(150 g, 687 mmol)을 2.2 당량의 트라이에틸아민(153 g) 및 0.005 당량의 다이메틸아미노피리딘(미국 미주리주 세인트 루이스 소재의 밀리포어 시그마)(0.424 g)과 함께 1000 mL의 테트라하이드로푸란(THF) 중에 용해시켰다. 용액을 빙조 상에서 0°C로 냉각시키고, 2.16 당량의 아크릴로일 클로라이드(미국 미주리주 세인트 루이스 소재의 밀리포어 시그마)(133 g)를 15°C 미만의 온도를 유지하도록 서서히 첨가하였다. 첨가가 완료된 후에, 반응물을 하룻밤 동안 실온으로 되게 하였다. 회전 증발을 통해 THF를 제거하고, 생성된 고체를 물 및 에틸 아세테이트로 세척하였다. 유기상을 수집하고, MgSO<sub>4</sub>로 건조시키고, 이어서 여과하고, 용매를 제거하였다. 롤링된 필름 증발을 통해 하기 조건에서 최종 정제를 수행하였다: 조 생성물을 150°C의 재킷, 85°C의 응축기, 및 5 mTorr의 진공을 갖는 증발기에 공급하기 위하여 85°C에서 유지하였다. 생성물은 실온에서 백색 고체이다. <sup>1</sup>H NMR (300

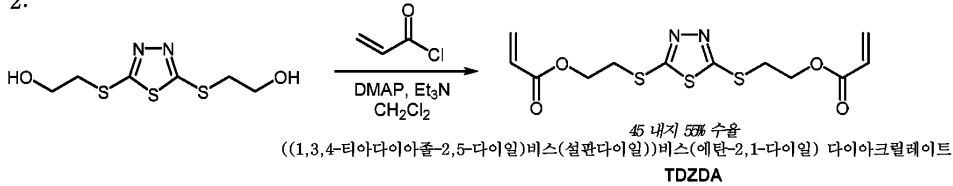
MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.37 (4H, m), 7.10 (4H, m), 6.6 (2H, dd), 6.3 (2H, dd), 6.0 (2H, dd).

[0132] 1,3,4-티아다리아졸-2,5-다이일)비스(설펜다이일)비스(에탄-2,1-다이일) 다이아크릴레이트(TDZDA)의 합성

단계 1:



단계 2:



[0133]

[0134] 단계 1: 2,2'-((1,3,4-티아다리아졸-2,5-다이일)비스(설펜다이일))비스(에탄-1-올)(TDZ-OH)의 합성

[0135] 수산화나트륨(21.0 g, 525 mmol)을 교반 막대를 구비한 둥근바닥 플라스크에 넣고, 물(80 mL) 중에 용해시켰다. 1,3,4-티아다리아졸-2,5-다이티올(미국 미주리주 세인트 루이스 소재의 밀리포어 시그마)(38.6 g, 257 mmol)을 서서히 첨가하고, 용액이 균질해질 때까지 혼합물을 1시간 동안 교반하였다. 그 시간 후에, 2-클로로에탄올(미국 미주리주 세인트 루이스 소재의 밀리포어 시그마)(40 mL, 600 mmol)을 적가하였다. 혼합물을 2시간 동안 60 °C로 가열하고, 이어서 실온으로 냉각되게 하였다. 생성물을 용액으로부터 침전시키고, 여과하고, 진공 오븐(60°C, 1 torr)에서 하룻밤 건조시켰다. 백색 결정질 고체를 수득하였다(53.2 g, 87% 수율).

[0136] 단계 2: 1,3,4-티아다리아졸-2,5-다이일)비스(설펜다이일)비스(에탄-2,1-다이일) 다이아크릴레이트(TDZDA)의 합성

[0137] 교반 막대 및 첨가 깔때기가 구비된 화염 건조된 2구 플라스크에 TDZ-OH(50.0 g, 210 mmol)를 넣었다. 다이클로로메탄(DCM)(400 mL)을 4-다이메틸아미노피리딘(2.56 g, 20.7 mmol) 및 트라이메틸아민(TEA)(80 mL, 574 mmol)과 함께 첨가하였다. 이 시스템을 N<sub>2</sub>로 플라싱하고, 아크릴로일 클로라이드(65 mL, 799 mmol)와 다이클로로메탄(DCM)(100 mL)의 혼합물을 첨가 깔때기에 첨가하였다. 반응 플라스크를 빙조를 사용하여 0°C로 냉각시키고, 아크릴로일 클로라이드/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 혼합물을 몇 시간에 걸쳐 서서히 적가하였다. 반응 혼합물을 하룻밤 교반하여 실온으로 가온하였다. 그 시간 후에, 혼합물을 0°C로 냉각시키고, 이어서 메탄올(20 mL)로 켄칭한 후, 포화 중탄산나트륨 수용액으로 켄칭하였다. 유기 층을 수성 층으로부터 분리하고, 물, 이어서 염수로 세척하고, MgSO<sub>4</sub>로 건조시키고, 여과하고, 농축시켰다. 수득된 점성 오일을 S2/S3을 사용하는 자동화 플래시 크로마토그 래피(바이오티지 아이솔레라(Biotage Isolera))로 정제하고, 담황색 액체를 단리하였다(41.1 g, 57% 수율).

[0138] 4,4'-비스[(아크릴로일옥시에틸티오)다이페닐설파이드](BADS)의 합성

[0139] 문헌[You et al., *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 48, 2604-2609 (2010)]에 기재된 방법에 따라 BADS를 합성하였다.

[0140] [표 2]

경화성 조성물에 대한 제형의 세부사항

실시예	일작용성 성분(A)	다작용성 성분(B)	A:B	일작용성(A) 중량 (g)	다작용성(B) 중량 (g)	PI-1 중량 (g)
EX-1	p-TPBA	DA-1	90:10	4.5090	0.5030	0.035
EX-2	p-TPBA	BADS	95:5	4.7658	0.2635	0.0356
EX-3	p-TPBA	DA-1	95:5	4.7494	0.2616	0.0352
EX-4	p-TPBA	DEBPDA	95:5	4.7472	0.2535	0.0357
EX-5	p-TPBA	BADS	90:10	4.5447	0.5133	0.0350
EX-6	p-TPBA	DEBPDA	90:10	4.5085	0.5299	0.0352
EX-7	p-TPBA	DA-2	95:5	9.51	0.49	0.0697
EX-8	p-TPBA	DA-2	90:10	4.5058	0.5557	0.035
EX-9	p-TPBA	HR6100	95:5	4.7534	0.2779	0.0348
EX-10	p-TPBA	MRD-15	90:10	4.5051	0.5086	0.0348
EX-11	p-TPBA	FDA	95:5	9.5	0.53	0.0700
EX-12	p-TPBA	DA-3	95:5	4.7544	0.2700	0.0364
EX-13	p-TPBA	TA-1	95:5	4.7627	0.2659	0.0359
EX-14	p-TPBA	TA-1	90:10	4.5128	0.5104	0.0356
EX-15	p-TPBA	TA-2	95:5	4.7884	0.2466	0.0349
EX-16	p-TPBA	TA-2	90:10	4.5048	0.5058	0.0356
CE-1	M1122	DA-2	90:10	4.5811	0.5538	0.0356
CE-2	p-TPBA	TDZDA	95:5	4.4745	0.2543	0.0250
CE-3	p-TPBA	TDZDA	95:5	4.7463	0.2448	0.0199
CE-4	p-TPBA	TDZ-UDMA	95:5	4.7673	0.3011	0.0352
CE-5	p-TPBA	TDZDA	90:10	4.4974	0.5241	0.0353
CE-6	M1192H	DA-1	90:10	4.5902	0.5232	0.0352
CE-7	M1192H	BADS	90:10	4.5298	0.5031	0.0356

[0141]

[0142] [표 3]

경화된 제형의 특성

샘플	경화되지 않은 상태의 RI	필름 RI			Tg (°C)	가스 방출 (% 중량 손실)				
		405 nm	532 nm	632.8 nm		200°C (N <sub>2</sub> )	250°C (N <sub>2</sub> )	275°C (N <sub>2</sub> )	300°C (N <sub>2</sub> )	200°C (공기)
EX-1	1.595	1.679	1.642	1.629	27.44	2.082	2.328	3.099	7.579	2.325
EX-2	1.606	1.695	1.652	1.638	20.51	2.144	2.381	3.881	11.010	2.378
EX-3	1.600	1.684	1.645	1.632	22.08	2.229	2.502	3.392	9.080	2.418
EX-4	1.603	1.689	1.649	1.635	22.35	2.196	2.506	3.790	10.430	2.338
EX-5	1.607	1.695	1.653	1.639	22.17	2.122	2.516	3.977	10.200	2.318
EX-6	1.601	1.686	1.647	1.633	26.73	2.151	2.540	3.696	9.881	2.272
EX-7	1.607	1.691	1.650	1.636	21.85	1.845	2.606	4.944	12.070	2.003
EX-8	1.609	1.693	1.651	1.637	21.36	2.199	2.612	3.490	9.164	2.364
EX-9	1.603	1.686	1.646	1.632	17.35	2.355	2.642	3.728	9.120	2.488
EX-10	1.605	1.693	1.652	1.638	28.88	2.426	2.781	4.450	20.940	2.135
EX-11	1.604	1.691	1.649	1.635	23.61	1.794	3.037	4.918	11.740	1.888
EX-12	1.605	1.690	1.649	1.635	19.66	2.431	3.112	4.294	10.680	2.661
EX-13	1.598	1.685	1.645	1.632	23.66	1.488	1.707	2.616	7.617	1.583
EX-14	1.592	1.678	1.640	1.627	27.70	1.345	1.729	2.571	6.790	1.716
EX-15	1.598	1.683	1.644	1.631	20.68	1.531	1.795	1.403	6.963	1.827
EX-16	1.591	1.675	1.637	1.625	23.89	1.448	1.685	2.371	6.939	1.553
CE-1	1.575	1.643	1.611	1.600	13.64	2.450	3.591	5.052	9.824	2.825
CE-2	1.604	1.691	1.650	1.636	19.74	2.427	4.396	9.953	19.900	2.583
CE-3	1.604	1.691	1.650	1.636	19.48	2.470	4.546	9.264	19.010	2.675
CE-4	1.603	1.687	1.645	1.631	20.63	2.484	6.379	9.974	16.600	2.750
CE-5	1.603	1.689	1.649	1.636	22.70	2.636	6.515	16.210	29.870	2.732
CE-6	1.589	1.671	1.632	1.620	34.69	6.201	10.920	13.610	17.490	9.226
CE-7	1.600	1.687	1.645	1.631	29.13	5.195	11.480	13.420	19.760	8.154

[0143]