(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년02월16일
(11) 등록번호 10-1109938
(24) 등록일자 2012년01월18일

(51) Int. Cl.
C08G 75/00 (2006.01) *C08G 75/04* (2006.01)
C08L 81/02 (2006.01) *C09D 175/00* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-7027030
(22) 출원일자(국제출원일자) 2007년05월04일
심사청구일자 2008년11월04일
(85) 번역문제출일자 2008년11월04일
(65) 공개번호 10-2008-0108155
(43) 공개일자 2008년12월11일
(86) 국제출원번호 PCT/US2007/068205
(87) 국제공개번호 WO 2007/131149
국제공개일자 2007년11월15일
(30) 우선권주장
60/797,985 2006년05월05일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US03914319 A1*
US03954723 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
피피지 인더스트리즈 오하이오 인코포레이티드
미국 오하이오주 44111클레블랜드 3800 웨스트 143 스트리이트
(72) 발명자
보코바 니나 브이
미국 펜실베니아주 15146 몬로에빌 805 옥스퍼드 드라이브 100
(74) 대리인
제일특허법인, 장성구

전체 청구항 수 : 총 18 항 심사관 : 정두영

(54) 싸이오에터 작용성 올리고머 폴리싸이올 및 이로부터 제조된 제품

(57) 요 약

(a) 2개 이상의 싸이올 작용기를 갖는 화합물(화합물(a))과 (b) 삼중결합 작용기를 갖는 하이드록실 작용성 화합물(화합물(b))을 함께 반응시킴으로써 제조된, 펜던트 하이드록실 작용기를 갖는 싸이오에터-작용성 올리고머 폴리싸이올이 제공된다. 또한, (A) 활성 수소와 반응하는 작용기를 갖는 반응성 화합물(화합물(A)); (B) 싸이오에터-작용성 올리고머 폴리싸이올(화합물(B)); 및 선택적으로 (C) 상기 화합물(B)와 상이한, 활성 수소 함유 화합물(화합물(C))의 반응 생성물로부터 제조된 광학 제품이 제공된다.

특허청구의 범위

청구항 1

(a) 2개 이상의 싸이올 작용기를 갖는 화합물(화합물(a))과 (b) 삼중결합 작용기를 갖는 하이드록실 작용성 화합물(화합물(b))을 함께 반응시킴으로써 제조된, 펜던트(pendant) 하이드록실 작용기를 갖는 싸이오에터-작용성 올리고머 폴리싸이올.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

화합물(a)가 다이싸이올, 2개 초과의 싸이올 작용기를 갖는 화합물, 또는 2개 초과의 싸이올 작용기를 갖는 화합물과 다이싸이올의 혼합물을 포함하는, 올리고머 폴리싸이올.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

화합물(a)가 2개 초과의 싸이올 작용기를 갖는 화합물과 다이싸이올의 혼합물을 포함하고, 2개 초과의 싸이올 작용기를 갖는 상기 화합물이 상기 혼합물의 중량을 기준으로 10% 이하의 양으로 존재하는, 올리고머 폴리싸이올.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

화합물(a)가 하이드록실 작용기를 추가로 함유하는, 올리고머 폴리싸이올.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

화합물(a)의 싸이올 작용기가 종결 기인, 올리고머 폴리싸이올.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

싸이올 작용기 대 삼중결합의 비가 1.01:1 내지 5.0:1인, 올리고머 폴리싸이올.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

화합물(b)가 프로파길 알코올, 2-뷰틴-1,4-다이올, 3-뷰틴-2-올, 3-헥신-2,5-다이올 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 올리고머 폴리싸이올.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

화합물(b)의 하이드록실 작용기의 적어도 일부가 에스터화된, 올리고머 폴리싸이올.

청구항 9

(A) 활성 수소와 반응하는 작용기를 갖는 물질을 포함하는 반응성 화합물(화합물(A));

(B) (1) 2개 이상의 싸이올 작용기를 갖는 화합물(화합물(1))과 (2) 삼중결합 작용기를 갖는 하이드록실 작용성 화합물(화합물(2))을 반응시킴으로써 제조된, 펜던트 하이드록실 작용기를 갖는 싸이오에터-작용성 올리고머 폴리싸이올(화합물(B)); 및 선택적으로

(C) 상기 화합물(B)와 상이한, 활성 수소 함유 화합물(화합물(C))

의 반응 생성물을 포함하는 강성 광학 제품.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

화합물(A)가 폴리아이소사이안에이트, 블록킹된 폴리아이소사이안에이트, 폴리아이소싸이오사이안에이트, 폴리에폭사이드, 폴리에피설파이드, 다가산, 무수물, 다가무수물, 폴리에틸렌성 불포화 물질 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 광학 제품.

청구항 11

제 9 항에 있어서,

하나 이상의 광-영향성(light influencing property)을 갖는 광학 제품.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

광색성을 갖는 광학 제품.

청구항 13

제 9 항에 있어서,

화합물(C)가 존재하며 1급 아민 기, 2급 아민 기, 하이드록실 기, 싸이올 기 또는 이들의 조합을 포함하는 2개 이상의 활성 수소 함유 기를 갖는 화합물을 포함하는, 광학 제품.

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

제 9 항에 있어서,

화합물(1)이 다이싸이올, 2개 초과의 싸이올 작용기를 갖는 화합물, 또는 2개 초과의 싸이올 작용기를 갖는 화합물과 다이싸이올의 혼합물을 포함하는, 광학 제품.

청구항 18

제 17 항에 있어서,

화합물(1)이 2개 초과의 싸이올 작용기를 갖는 화합물과 다이싸이올의 혼합물을 포함하되, 2개 초과의 싸이올 작용기를 갖는 상기 화합물이 상기 혼합물의 중량을 기준으로 10% 이하의 양으로 존재하는, 광학 제품.

청구항 19

제 9 항에 있어서,

화합물(1)이 하이드록실 작용기를 추가로 함유하는, 광학 제품.

청구항 20

제 9 항에 있어서,

화합물(1)의 싸이올 작용기가 종결 기인, 광학 제품.

청구항 21

제 9 항에 있어서,

화합물(2)가 프로파길 알코올, 프로파길 클로라이드, 프로파길 브로마이드, 프로파길 아세테이트, 프로파길 프로피온에이트, 프로파길 벤조에이트, 페닐 아세틸렌, 페닐 프로파길 설파이드, 1,4-다이클로로-2-뷰틴, 2-뷰틴-1,4-다이올, 3-뷰틴-2-올, 2-펜틴, 1-헥신, 2-헥신, 3-헥신, 3-헥신-2,5-다이올 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 광학 제품.

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 싸이오에터 작용기를 갖는 올리고머 폴리싸이올, 및 유용한 광학 성질을 갖는 중합체 및 황-함유 폴리유레테인 및 폴리(유레아유레테인) 제품을 제조하는데 있어서의 이의 용도에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 본원은 2006년 5월 5일자로 출원된 미국 특허 가출원 제 60/797,985 호의 우선권을 주장한다.

[0003] 내구성 및 내마모성을 유지하면서 허용 가능한 광학 품질을 제공하는 광학 소자가 방풍창, 선글라스, 패션 렌즈, 비처방 및 처방 렌즈, 스포츠 마스크, 안면 차폐물(face shield) 및 고글과 같은 다양한 용도에 요구된다. 이 요구에 대응하여, 다양한 내구성 유기 중합체로부터 제조된 광학 소자들이 개발되어 왔다.

[0004] 플라스틱과 같은 다수의 유기 중합체 물질이 광학 렌즈, 광섬유, 창문 및 자동차, 선박 및 항공기 투명부와 같은 용도에서 유리의 대안물 및 대체재로서 개발되었다. 이들 중합체 물질은 파손 저항성, 소정 용도에서의 더 가벼운 중량, 성형의 용이성 및 건조의 용이성을 비롯하여 유리에 비해 장점들을 제공할 수 있다. 그러나, 다수의 중합체 물질의 굴절률은 일반적으로 유리의 굴절률보다 낮다. 안과 용도에서, 더 낮은 굴절률을 갖는 중합체 물질의 사용은 더 높은 굴절률을 갖는 물질에 비해 더 두꺼운 렌즈를 필요로 하며, 이는 일반적으로 바람직하지 않는 것이다.

[0005] 그러므로, 당해 분야에서는, 광학 제품에서 실제 사용하기에 적절한 굴절률 및 우수한 내충격성/강도를 갖는 중합체 물질의 개발이 합리적인 가격으로 요구되고 있다.

발명의 상세한 설명

[0006] 본 발명은, (a) 2개 이상의 싸이올 작용기를 갖는 화합물(화합물(a))과, (b) 삼중결합 작용기를 갖는 하이드록실 작용성 화합물(화합물(b))을 반응시킴으로써 제조된, 펜던트(pendant) 하이드록실 작용기를 갖는 싸이오에터-작용성 올리고머 폴리싸이올을 제공한다.

[0007] 또한 본 발명은, (A) 활성 수소와 반응하는 작용기를 갖는 물질을 포함하는 반응성 화합물(화합물(A)); (B) (1) 2개 이상의 싸이올 작용기를 갖는 화합물(화합물(1))과 (2) 삼중결합 작용기를 갖는 하이드록실 작용성 화합물(화합물(2))을 반응시킴으로써 제조된, 펜던트 하이드록실 작용기를 갖는 싸이오에터-작용성 올리고머 폴리싸이올; 및 선택적으로 (C) 상기 화합물(B)와 상이한, 활성 수소 함유 화합물(화합물(C))의 반응 생성물을 포함하는

강성 광학 제품에 관한 것이다.

[0008] 또한, (A) 활성 수소와 반응하는 작용기를 갖는 물질을 포함하는 반응성 화합물(화합물(A)); (B) (1) 2개 이상의 싸이올 작용기를 갖는 화합물(화합물(1))과 (2) 삼중결합 작용기를 갖는 화합물(화합물(2))을 반응시킴으로써 제조된 싸이오에터-작용성 올리고머 폴리싸이올(화합물(B)); 및 선택적으로 (C) 상기 화합물(B)와 상이한, 활성 수소 함유 화합물(화합물(C))의 반응 생성물을 포함하는 강성 광학 제품이 제공된다.

[0009] 명세서 및 첨부된 청구의 범위에 사용된 바와 같이, 단수형은 지시대상에 대해 명백하고 명확하게 명시되어 있지 않는 한 복수형을 포함하는 것이다.

[0010] 본원에서는, 달리 표시하지 않는 한, 명세서 및 청구의 범위에 사용되는 성분의 양, 반응 조건 및 다른 파라미터를 표현하는 모든 숫자가 모든 경우에 용어 "약"에 의해 수식되는 것으로 이해되어야 한다. 따라서, 달리 명시하지 않는 한, 하기 명세서 및 첨부된 청구의 범위에 기재된 수치 파라미터는 본 발명에 의해 수득되는 목적하는 성질들에 따라 달라질 수 있는 어림 값들이다. 적어도, 또한 청구의 범위에 상응하는 원리의 적용을 제한하고자 시도하지 않으면서, 각각의 수치 파라미터는 적어도 기록된 유의적 숫자의 개수에 비추어 통상적인 반올림 기법을 적용함으로써 유추되어야 한다.

[0011] 본원의 모든 수치 범위는 인용하고 있는 수치 범위 내 모든 수치 값의 모든 수치 값 및 범위를 포함한다. 본 발명의 넓은 영역을 기재하는 수치 범위 및 파라미터는 어림 값이지만, 구체적인 실시예에 기재되는 수치 값은 가능한 한 정확하게 기록된다. 그러나, 임의의 수치 값은 개별적인 시험 측정치에서 발견되는 표준 편차로부터 불가피하게 야기되는 특정 오차를 내재적으로 함유한다.

[0012] 본원에 제시된 바와 같은 본 발명의 여러 실시양태 및 실시예들은 각각 본 발명의 범위에 대해 비제한적인 것으로 이해된다.

[0013] 하기 설명 및 청구의 범위에 사용되는 바와 같이, 하기 용어는 이하 지적된 의미를 갖는다.

[0014] 용어 "아크릴릭" 및 "아크릴레이트"는 (의도된 의미를 변경하지 않는 한) 상호 교환적으로 사용되며, 달리 분명하게 지적되지 않는 한, 아크릴산, 무수물 및 이의 유도체, 예컨대 이들의 C_1-C_5 알킬 에스터, 저급 알킬-치환된 아크릴산, 예컨대 C_1-C_5 치환된 아크릴산, 예컨대 메트아크릴산, 에트아크릴산 등, 및 이들의 C_1-C_5 알킬 에스터를 포함한다. 용어 "(메트)아크릴릭" 또는 "(메트)아크릴레이트"는 지적된 물질의 아크릴릭/아크릴레이트 및 메트아크릴릭/메트아크릴레이트 형태 모두를 포함하는 것이며, 그 예로는 (메트)아크릴레이트 단량체가 있다.

[0015] 용어 "올리고머" 및 "올리고머성"은 부가 중합에 의해 반복 단위체를 갖고 5000 이하, 2000 이하 또는 200 내지 1200의 수 평균 분자량을 갖는 물질을 수득함으로써 제조된 화합물을 지칭하는 것이다. 수 평균 분자량은 폴리스타이렌 표준물을 사용하는 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정될 수 있다.

[0016] 예컨대 경화성 조성물과 관련되어 사용되는 용어 "경화성"은, 지적된 조성물이, 작용기를 통해 예컨대 열, 촉매, 전자 비임, 화학 자유-라디칼 개시 및/또는 광-개시를 포함하지지만 이에 국한되지 않는 수단에 의해 예컨대 자외선 또는 다른 화학선에 노출시킴으로써 중합 가능하거나 가교 결합 가능한 것을 의미한다.

[0017] 경화된 또는 경화성 조성물과 관련되어 사용되는 용어 "경화", "경화된" 또는 이의 유사 용어, 예컨대 일부 특정 설명의 "경화된 조성물"은, 경화성 조성물을 형성하는 중합 가능한 및/또는 가교 결합 가능한 성분들의 적어도 일부가 중합되고/되거나 가교 결합되는 것을 의미한다. 또한, 중합 가능한 조성물의 경화는 상기 조성물을 상기 조성물의 반응성 작용기의 반응이 초래되는 열 경화를 비롯해 비제한적인 경화 조건에 가하고, 그에 따라 중합 및 중합체의 형성을 초래함을 지칭한다. 중합 가능한 조성물이 중합 및 대부분의 반응성 말단 기의 반응 후 경화 조건에 가해지는 경우, 나머지 미반응된 반응성 말단 기들의 반응률은 점차 느려진다. 중합 가능한 조성물은 이것이 적어도 부분적으로 경화될 때까지 경화 조건에 가해질 수 있다. 용어 "적어도 부분적으로 경화된"은 중합 가능한 조성물을 경화 조건에 가해지는 것을 의미하며, 여기서 중합체가 형성되는 조성물의 반응기들의 적어도 일부의 반응은 상기 중합체가 이형되고(demold) 시험 조각들로 절단되거나, 또는 이것이 광학 렌즈 가공을 비롯한 기계 작업에 가해질 수 있도록 일어난다. 중합 가능한 조성물은 또한 실질적으로 완벽한 경화가 획득되도록 경화 조건에 가해질 수 있으며, 여기서 추가 경화에서는 중합체 성질들, 예컨대 경도에서의 유의적인 추가 개선이 없다.

[0018] 용어 "반응성 화합물"은, 그 자체 및/또는 다른 화합물들과, 동시에 또는 열 또는 화학선의 적용에 따라 또는 촉매의 존재 하에서, 또는 당해 분야의 숙련자에게 공지된 임의의 다른 수단에 의해 화학적 반응을 경험할 수

있는 화합물을 지칭한다.

[0019] "~ 상(위)", "~에 부착된", "~에 고정된", "~에 결합된", "~에 접착된" 또는 유사 의미의 용어는, 지정된 품목, 예컨대 코팅, 필름 또는 층이 대상 표면에 직접적으로 연결되거나(예컨대 그 위에 중첩되거나), 또는 대상 표면에 예컨대 (그 위에 중첩된) 하나 이상의 다른 코팅, 필름 또는 층을 통해 간접적으로 연결되는 것을 의미한다.

[0020] 용어 "안과(용)"는 눈 및 시각과 연관된 소자 및 디바이스, 예컨대 안경용 렌즈, 예컨대 교정 및 비교정용 렌즈 및 확대 렌즈를 지칭하지만 이에 국한되지 않는다.

[0021] 예컨대 중합체 물질과 관련되어 사용되는 용어 "광학 품질", 예컨대 "광학 품질의 수지" 또는 "광학 품질의 유기 중합체 물질"은, 지적된 물질, 예컨대 중합체 물질, 수지 또는 수지 조성물이 광학 제품, 예컨대 안과용 렌즈로서 또는 광학 제품과 조합되어 사용될 수 있는 기판, 층, 필름 또는 코팅이거나 또는 이들을 형성하는 것을 의미한다.

[0022] 예컨대 광학 기판 또는 광학 제품과 관련되어 사용되는 용어 "강성"은, 명시된 품목이 자체-지지되는 것, 즉 그의 형상을 유지할 수 있고 임의의 적용된 코팅 및/또는 필름을 지지할 수 있는 것을 의미한다. 광학 기판 그 자체는 필름 또는 시트의 형태로 존재할 수 있다. 강성 품목은 또한 이형되고 시험 조각으로 절단되거나, 또는 영구 변형 없이 기계 작업에 가해질 수 있다. 다르게는, 강성 제품은 본원에 정의되는 바와 같이 20 N/mm^2 이상의 마틴(Martens) 경도를 갖는 것으로 설명될 수 있다.

[0023] 용어 "광학 제품"은 명시된 제품이 4% 이상, 예컨대 50% 이상, 또는 70% 이상, 또는 85% 이상의 가시광선 투과값(입사 광을 투과함)을 나타내고; 헤이즈(haze) 값이 예컨대 헤이즈 가드 플러스(Haze Gard Plus) 장비에 의해 550나노미터에서 측정되는 경우, 5% 미만, 예컨대 1% 미만 또는 0.5% 미만의 헤이즈 값을 나타내는 것을 의미한다. 광학 제품은 광섬유, 창문 및 자동차, 선박 및 항공기 투명부, 렌즈, 광학 층, 예컨대 광학 수지 층, 광학 필름, 예컨대 전자 디스플레이(예: 모니터, 스크린 또는 보안 소자)에 적합한 필름 및/또는 시트, 광학 코팅, 및 광-영향성(light influencing property)을 갖는 광학 기판을 포함하지만 이에 국한되지 않는다.

[0024] 용어 "광색 수용성(photochromic receptive)"은, 지적된 품목이 상업적 광학 용도에 요구되는 정도로 그 안에 혼입된 광색성 물질(들)이 그의 무색 형태로부터 그의 착색 형태로 전환시키기에(그 다음, 이의 무색 형태로 변환시키기에) 충분한 자유 부피를 갖는 것을 의미한다.

[0025] 예컨대 안과용 소자 및 광학 기판과 관련되어 사용되는 용어 "틴팅된(tinted)"은, 지적된 품목이 상기 지적된 품목 위 또는 그 안에 고정 광 방사선 흡수제, 예컨대 비제한적으로 통상의 착색 염료 및/또는 안료, 적외선 및/또는 자외선 흡수 물질을 함유하는 것을 의미한다. 틴팅된 품목은 화학선에 대해 유의적으로 변하지 않는 가시 방사선에 대한 흡수 스펙트럼을 갖는다.

[0026] 예컨대 안과용 소자 및 광학 기판과 관련되어 사용되는 용어 "비틴팅된(non-tinted)"은, 지적된 품목에 고정 광 방사선 흡수제가 실질적으로 없는 것을 의미한다. 비틴팅된 품목은 화학선에 대해 유의적으로 변하지 않는 가시 방사선에 대한 흡수 스펙트럼을 갖는다.

[0027] 용어 "방사선 경화성"은 이온화 방사선, 예컨대 전자 비임, 화학선 등에 의해 경화될 수 있는 조성물을 지칭한다.

[0028] 용어 "화학선"은 자외선("UV") 광 범위로부터 가시광선 범위를 걸쳐 적외선 범위까지의 전자기성 방사선의 파장을 갖는 광을 포함한다. 본 발명에 사용된 코팅 조성물을 경화시키는데 사용될 수 있는 화학선은 일반적으로 150 내지 2,000나노미터(nm), 180 내지 1,000 nm, 또는 200 내지 500 nm의 전자기성 방사선의 파장을 갖는다. 하나의 실시양태에서, 10 내지 390 nm의 파장을 갖는 자외선 방사선이 사용될 수 있다. 적합한 자외선 광 공급원의 예는 제논 아크(zenon arc) 램프, 수은 아크, 카본 아크, 저압, 중간압 또는 고압 수은 램프, 소용돌이-유동(swirl-fluid) 플라즈마 아크 및 자외선 광 방출 다이오드를 포함한다. 적합한 자외선 발광 램프는 램프 튜브의 길이를 가로질러 200 내지 600와트/인치(79 내지 237와트/cm)의 출력을 갖는 중간압 수은 증기 램프이다.

[0029] 예컨대 기판, 필름, 물질 및/또는 코팅과 관련하여 사용되는 용어 "투명한"은, 반대편 대상이 완전하게 보이도록 상기 지적된 기판, 필름 및/또는 물질이 큰 산란 없이 광 투과 성질을 갖는 것을 의미한다.

[0030] 본 발명은 펜던트 하이드록실 기를 갖는 싸이오에터-작용성 올리고머 폴리싸이올에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 펜던트 하이드록실 기를 갖는 앞서 언급된 비제한적 싸이오에터-작용성 올리고머 폴리싸이올을 포함하는 조성물에 관한 것이다. 이러한 조성물은 광학 제품과 같은 제품의 제조에 사용되는 코팅 조성물 및 중합체를

제조하는데 사용될 수 있다. 또한, 본 발명은 앞서 언급된 것과 같은 싸이오에터-작용성 올리고머 폴리싸이올을 포함하는 강성 광학 제품과 같은 강성 제품을 제조하는 방법을 제공한다.

[0031] 펜던트 하이드록실 기를 갖는 싸이오에터-작용성 올리고머 폴리싸이올:

[0032] 앞서 언급된 바와 같이, 본 발명은 (a) 2개 이상의 싸이올 작용기를 갖는 화합물(화합물(a))과 (b) 삼중결합 작용기를 갖는 하이드록실 작용성 화합물(화합물(b))을 반응시킴으로써 제조된, 펜던트 하이드록실 기를 갖는 싸이오에터-작용성 올리고머 폴리싸이올을 제공한다.

[0033] 2개 이상의 싸이올 작용기를 갖는 화합물(a)는 폴리싸이올, 즉 2개 초과의 싸이올 작용기를 갖는 화합물(고급 폴리싸이올) 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 이러한 혼합물은 다이싸이올, 고급 폴리싸이올의 혼합물, 또는 다이싸이올과 고급 폴리싸이올의 혼합물을 포함할 수 있다. 본 발명의 한 실시양태에서, 2개 이상의 싸이올 작용기를 갖는 화합물(a)는 다이싸이올, 2개 초과의 싸이올 작용기를 갖는 화합물, 또는 2개 초과의 싸이올 작용기를 갖는 화합물과 다이싸이올의 혼합물을 포함한다. 싸이올 작용기는 전형적으로 종결 기이지만, 소부분(예컨대 모든 기의 50% 미만)은 쇄를 따라 펜던트 위치할 수 있다. 화합물(a)는 다른 활성 수소 작용기의 소부분(즉, 싸이올과 상이함), 예컨대 하이드록실 작용기를 추가로 함유할 수 있다. 화합물(a)는 선형 또는 분지형일 수 있으며, 사이클릭, 알킬, 아릴, 아르알킬 또는 알크아릴 기를 함유할 수 있다.

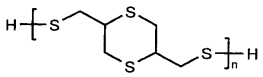
[0034] 화합물(a)는 실질적 선형 올리고머 폴리싸이올을 생성시키도록 선택될 수 있다. 따라서, 화합물(a)가 2개 초과의 싸이올 작용기를 갖는 화합물과 다이싸이올의 혼합물을 포함하되, 상기 2개 초과의 싸이올 작용기를 갖는 화합물은 상기 혼합물의 중량을 기준으로 10% 이하의 양으로 존재할 수 있다.

[0035] 적합한 다이싸이올은 선형 또는 분지형 지방족, 지환족, 방향족, 헤테로사이클릭, 중합체성, 올리고머 다이싸이올 및 이의 혼합물을 포함할 수 있다. 다이싸이올은 에터 연결기(-O-), 설파이드 연결기(-S-), 폴리설파이드 연결기($-S_x-$, 여기에서 x는 2 이상, 또는 2 내지 4임), 에스터 연결기, 아마이드 연결기 및 이들 연결기의 조합을 포함하지만 이에 국한되지 않는 다양한 연결기를 포함할 수 있다.

[0036] 본 발명에 사용하기 적합한 다이싸이올의 비제한적인 예는 2,5-다이머캅토메틸-1,4-다이싸이에인, 다이머캅토에틸설파이드(DMDS), 에테인다이싸이올, 3,6-다이옥사-1,8-옥테인다이싸이올, 에틸렌 글라이콜 다이(2-머캅토아세테이트), 에틸렌 글라이콜 다이(3-머캅토프로피온에이트), 폴리(에틸렌 글라이콜) 다이(2-머캅토아세테이트), 폴리(에틸렌 글라이콜) 다이(3-머캅토프로피온에이트), 벤젠다이싸이올, 4-t-뷰틸-1,2-벤젠다이싸이올, 4,4'-싸이오다이벤젠싸이올 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있지만 이에 국한되지 않는다.

[0037] 다이싸이올은 다이설파이드 연결기를 갖는 다이싸이올 올리고머, 예컨대 하기 화학식 I로 표시된 물질을 포함할 수 있다:

화학식 I

[0038] 

[0039] 상기 식에서,

[0040] n은 1 내지 21의 정수일 수 있다.

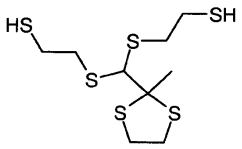
[0041] 화학식 I로 표시되는 다이싸이올 올리고머는 예컨대 2,5-다이머캅토메틸-1,4-다이싸이에인을 당해 분야에 공지된 바와 같이 염기성 촉매의 존재 하에서 황과 반응시킴으로써 제조될 수 있다.

[0042] 폴리싸이올 내의 SH 기의 속성은 산화 커플링이 용이하게 이루어질 수 있어서 다이설파이드 연결기를 생성시키는 것이다. 다양한 산화제가 이러한 산화 커플링을 이룰 수 있다. 폴리싸이올을 저장하는 동안 공기 중 산소가 일부 경우에 이러한 산화 커플링을 야기할 수 있다. 싸이올 기의 산화 커플링에 대해 가능한 메카니즘은 싸이일 라디칼의 형성 후 상기 싸이일 라디칼의 커플링에 의해 다이설파이드 연결기를 형성하는 것을 포함하는 것으로 생각된다. 또한, 자유 라디칼 개시를 비롯한 반응 조건을 포함하는(이에 국한되지는 않음) 싸이일 라디칼의 형성을 야기할 수 있는 조건 하에서 다이설파이드 연결기가 형성될 수 있는 것으로 생각된다. 본 발명의 폴리싸이올의 제조에서 화합물(a)로서 사용하기 적합한 폴리싸이올은 저장 동안 생성되는 다이설파이드 연결기를 함유하는 종류를 포함할 수 있다. 본 발명의 임의의 올리고머 폴리싸이올의 제조에서 화합물(a)로서 사용하기 적합한 폴리싸이올은 상기 폴리싸이올의 합성 동안 생성되는 다이설파이드 연결기를 함유하는 종류를 포함할 수

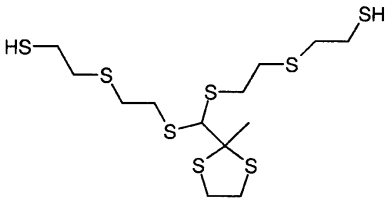
있다.

[0043] 특정 실시양태에서, 본 발명에 사용하기 적합한 다이싸이올은 하기 화학식 II, III, IV 및 V로 표시되는 하나 이상의 다이싸이올을 포함할 수 있다:

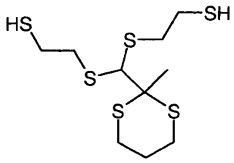
화학식 II

[0044] 

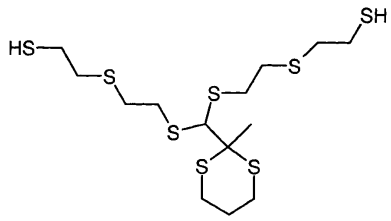
화학식 III

[0045] 

화학식 IV

[0046] 

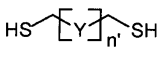
화학식 V

[0047] 

[0048] 1,3-다이싸이올레인(예컨대 화학식 II 및 III) 또는 1,3-다이싸이에인(예컨대 화학식 IV 및 V)을 비롯한 설파이드-함유 다이싸이올은, 미국 특허 제 7,009,032 B2 호에 기재된 바와 같이, 비대칭(asym)-다이클로로아세톤을 다이머캅탄과 반응시킨 후, 반응 생성물을 다이머캅토알킬설파이드, 다이머캅탄 또는 이들의 혼합물과 반응시킴으로써 제조될 수 있다.

[0049] 비대칭-다이클로로아세톤과 반응시키는데 사용하기 적합한 다이머캅탄의 비제한적인 예는 하기 화학식 VI로 표시되는 물질을 포함할 수 있지만 이에 국한되지 않는다:

화학식 VI

[0050] 

[0051] 상기 식에서,

[0052] Y는 CH_2 또는 (CH_2-S-CH_2)일 수 있고,

[0053] n'는 0 내지 5의 정수일 수 있다.

[0054] 본 발명에서 비대칭-다이클로로아세톤과 반응시키는데 사용하기 적합한 다이머캅탄은 예컨대 에테인다이싸이올,

프로페인다이싸이올 및 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있다.

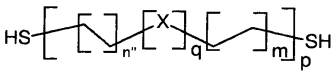
[0055] 상기 반응을 실시하기 적합한 비대칭-다이클로로아세톤과 다이머캅탄의 양은 변할 수 있다. 예를 들면, 비대칭-다이클로로아세톤과 다이머캅탄은 다이클로로아세톤 대 다이머캅탄의 몰비가 1:1 내지 1:10일 수 있도록 하는 양으로 반응 혼합물 중에 존재할 수 있다.

[0056] 비대칭-다이클로로아세톤을 다이머캅탄과 반응시키는데 적합한 온도는 변할 수 있으며, 흔히는 0 내지 100℃이다.

[0057] 비대칭-다이클로로아세톤과 다이머캅탄의 반응 생성물과의 반응에 사용하기 적합한 다이머캅탄의 비제한적인 예는 상기 화학식 VI로 표시된 물질, 방향족 다이머캅탄, 사이클로알킬 다이머캅탄, 헤테로사이클릭 다이머캅탄, 분지형 다이머캅탄, 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있지만 이에 국한되지 않는다.

[0058] 비대칭-다이클로로아세톤과 다이머캅탄의 반응 생성물과의 반응에 사용하기 적합한 다이머캅토알킬설파이드의 비제한적인 예는 하기 화학식 VII로 표시되는 물질을 포함할 수 있지만 이에 국한되지 않는다:

화학식 VII

[0059] 

[0060] 상기 식에서,

[0061] X는 O, S 또는 Se일 수 있고,

[0062] n"는 0 내지 10의 정수일 수 있고,

[0063] m은 0 내지 10의 정수일 수 있고,

[0064] p는 1 내지 10의 정수일 수 있고,

[0065] q는 0 내지 3의 정수일 수 있되,

[0066] m+n"는 1 내지 20의 정수이다.

[0067] 본 발명에 사용하기 적합한 다이머캅토알킬설파이드의 비제한적인 예는 분지형 다이머캅토알킬설파이드를 포함할 수 있다.

[0068] 비대칭-다이클로로아세톤과 다이머캅탄의 반응 생성물과의 반응에 적합한 다이머캅탄, 다이머캅토알킬설파이드 또는 이들의 혼합물의 양은 변할 수 있다. 전형적으로는, 다이머캅탄, 다이머캅토알킬설파이드 또는 이들의 혼합물은 반응 생성물 대 다이머캅탄, 다이머캅토알킬설파이드 또는 이들의 혼합물의 당량비가 1:1.01 내지 1:2일 수 있도록 하는 양으로 반응 혼합물 중에 존재할 수 있다. 이 반응을 실시하기 적합한 온도는 0 내지 100℃의 범위 내에서 변할 수 있다.

[0069] 비대칭-다이클로로아세톤과 다이머캅탄의 반응은 산 촉매의 존재 하에서 실시될 수 있다. 산 촉매는 당해 분야에 공지된 다양한 것들, 예컨대 비제한적으로 루이스 산 및 브뢴스테드 산으로부터 선택될 수 있다. 적합한 산 촉매의 비제한적인 예는 문헌 [Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, 1992, Volume A21, 673 to 674]에 기재되어 있는 것을 포함할 수 있다. 산 촉매는 흔히는 트라이플루오라이드 에터레이트, 염화 수소, 톨루엔설폰산 및 이들의 혼합물로부터 선택된다. 산 촉매의 양은 반응 혼합물의 0.01 내지 10중량%로 변할 수 있다.

[0070] 비대칭-다이클로로아세톤과 다이머캅탄의 반응 생성물은 다르게는 염기의 존재 하에서 다이머캅토알킬설파이드, 다이머캅탄 또는 이들의 혼합물과 반응될 수 있다. 염기는 당해 분야에 공지된 다양한 것들, 예컨대 비제한적으로 루이스 염기 및 브뢴스테드 염기로부터 선택될 수 있다. 적합한 염기의 비제한적인 예는 문헌[Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, 1992, Volume A21, 673 to 674]에 기재되어 있는 것을 포함할 수 있다. 염기는 흔히는 수산화 나트륨이다. 염기의 양은 변할 수 있다. 전형적으로는, 제 1 반응의 염기 대 반응 생성물의 적합한 당량비는 1:1 내지 10:1로 변할 수 있다.

[0071] 비대칭-다이클로로아세톤과 다이머캅탄의 반응은 용매의 존재 하에서 실시될 수 있다. 용매는 유기 용매들로부

터 선택될 수 있지만 이에 국한되지 않는다. 적합한 용매의 비제한적인 예는 클로로폼, 다이클로로메테인, 1,2-다이클로로에테인, 다이에틸 에터, 벤젠, 톨루엔, 아세트산 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있지만 이에 국한되지 않는다.

[0072] 다른 실시양태에서, 비대칭-다이클로로아세톤과 다이머캅탄의 반응 생성물은, 유기 용매로부터 선택될 수 있지만 이에 국한되지 않는 용매의 존재 하에서, 다이머캅토알킬설파이드, 다이머캅탄 또는 이들의 혼합물과 반응될 수 있다. 적합한 유기 용매의 비제한적인 예는 알코올, 예컨대 비제한적으로 메탄올, 에탄올 및 프로판올; 방향족 탄화수소 용매, 예컨대 비제한적으로 벤젠, 톨루엔, 자일렌; 케톤, 예컨대 비제한적으로 메틸 에틸 케톤; 물; 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

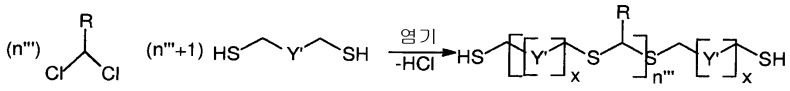
[0073] 용매의 양은 광범위하게 반응 혼합물의 0 내지 99중량%로 변할 수 있다. 다르게는, 반응은 순수하게, 즉 용매 없이 실시될 수 있다.

[0074] 비대칭-다이클로로아세톤과 다이머캅탄의 반응은 또한 탈수 시약의 존재 하에서 실시될 수 있다. 탈수 시약은 당해 분야에 공지된 다양한 것들로부터 선택될 수 있다. 이 반응에 사용하기 위한 적합한 탈수 시약은 마그네슘 설페이트를 포함할 수 있지만 이에 국한되지 않는다. 탈수 시약의 양은 탈수 반응의 화학량론에 따라 광범위하게 변할 수 있다.

[0075] 본 발명의 올리고머 폴리싸이올을 제조하는데 사용되는, 2개 이상의 싸이올 작용기를 갖는 화합물(a)는, 2-메틸-2-다이클로로메틸-1,3-다이싸이올레인을 다이머캅토알킬설파이드와 반응시켜서 화학식 III의 다이머캅토-1,3-다이싸이올레인 유도체를 생성시키는 특정의 비제한적인 실시양태에서 제조될 수 있다. 다르게는, 2-메틸-2-다이클로로메틸-1,3-다이싸이올레인은 1,2-에테인다이싸이올과 반응되어서 화학식 II의 다이머캅토-1,3-다이싸이올레인 유도체를 생성시킬 수 있다. 또한, 2-메틸-2-다이클로로메틸-1,3-다이싸이에인은 다이머캅토다이에틸설파이드와 반응되어서 화학식 V의 다이머캅토-1,3-다이싸이에인 유도체를 생성시킬 수 있다. 또한, 2-메틸-2-다이클로로메틸-1,3-다이싸이에인은 1,2-에테인다이싸이올과 반응되어서 화학식 IV의 다이머캅토-1,3-다이싸이에인 유도체를 생성시킬 수 있다.

[0076] 본 발명의 올리고머 폴리싸이올의 제조에서 화합물(a)로서 사용하기 적합한 다이싸이올의 다른 비제한적인 예는 하기 반응식 A에서와 같이 다이클로로 유도체를 다이머캅토알킬설파이드와 반응시킴으로써 제조된 하나 이상의 다이싸이올 올리고머를 포함할 수 있다:

반응식 A

[0077] 

[0078] 상기 식에서,

[0079] R은 CH_3, CH_3CO, C_1-C_{10} 알킬, 사이클로알킬, 아릴 알킬 또는 알킬-CO일 수 있고;

[0080] Y'는 C_1-C_{10} 알킬, 사이클로알킬, C_6-C_{14} 아릴, $(CH_2)_{p'}(S)_{m'}(CH_2)_{q'}$, $(CH_2)_{p'}(Se)_{m'}(CH_2)_{q'}$, $(CH_2)_{p'}(Te)_{m'}(CH_2)_{q'}$일 수 있고;

[0081] m'는 1 내지 5의 정수일 수 있고;

[0082] p' 및 q'는 각각 1 내지 10의 정수일 수 있고;

[0083] n'"는 1 내지 20의 정수일 수 있고;

[0084] x는 0 내지 10의 정수일 수 있다.

[0085] 다이클로로 유도체와 다이머캅토알킬설파이드의 반응은 염기의 존재 하에서 실시될 수 있다. 적합한 염기는 앞서 개시된 것과 더불어 당해 분야의 숙련자에게 공지된 임의의 것을 포함한다.

[0086] 다이클로로 유도체와 다이머캅토알킬설파이드의 반응은 상 전달 촉매의 존재 하에서 실시될 수 있다. 본 발명에 사용하기 적합한 상 전달 촉매는 공지되어 있으며 변한다. 비제한적인 예는 테트라알킬암모늄 염 및 테트라알킬포스포늄 염을 포함할 수 있지만 이에 국한되지 않는다. 이 반응은 흔히는 상 전달 촉매로서 테트라뷰틸포스포늄 브로마이드의 존재 하에서 실시된다. 상 전달 촉매의 양은 광범위하게, 예컨대 다이머캅토설파이드 반

응물에 비해 0 내지 50당량%, 0 내지 10당량%, 또는 0 내지 5당량%로 변할 수 있다.

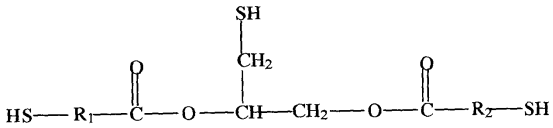
[0087] 2개 이상의 싸이올 작용기를 갖는 화합물(a)는 하이드록실 작용기를 추가로 함유할 수 있다. 하이드록실 및 다수의(하나 초과의) 싸이올 기 모두를 갖는 적합한 물질의 비제한적인 예는 글라이세린 비스(2-머캅토아세테이트), 글라이세린 비스(3-머캅토프로피온에이트), 1,3-다이머캅토-2-프로판올, 2,3-다이머캅토-1-프로판올, 트라이메틸올프로페인 비스(2-머캅토아세테이트), 트라이메틸올프로페인 비스(3-머캅토프로피온에이트), 펜타에리트리톨 비스(2-머캅토아세테이트), 펜타에리트리톨 트리스(2-머캅토아세테이트), 펜타에리트리톨 비스(3-머캅토프로피온에이트), 펜타에리트리톨 트리스(3-머캅토프로피온에이트) 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있지만 이에 국한되지 않는다.

[0088] 앞서 개시된 다이싸이올과 더불어, 화합물(a)로서 또는 이를 제조하는데 사용하기 적합한 다이싸이올의 특정 예는, 1,2-에테인다이싸이올, 1,2-프로페인다이싸이올, 1,3-프로페인다이싸이올, 1,3-뷰테인다이싸이올, 1,4-뷰테인다이싸이올, 2,3-뷰테인다이싸이올, 1,3-펜테인다이싸이올, 1,5-펜테인다이싸이올, 1,6-헥세인다이싸이올, 1,3-다이머캅토-3-메틸뷰테인, 다이펜텐다이머캅탄, 에틸사이클로헥실다이싸이올(ECHDT), 다이머캅토다이에틸설파이드(DMDS), 메틸-치환된 다이머캅토다이에틸설파이드, 다이메틸-치환된 다이머캅토다이에틸설파이드, 3,6-다이옥사-1,8-옥테인다이싸이올, 1,5-다이머캅토-3-옥사펜테인, 2,5-다이머캅토메틸-1,4-다이싸이엔(DMMD), 에틸렌 글라이콜 다이(2-머캅토아세테이트), 에틸렌 글라이콜 다이(3-머캅토아세테이트) 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0089] 화합물(a)로서 또는 이를 제조하는데 사용하기 적합한 삼작용성 또는 더 높은 작용성 폴리싸이올은 당해 분야에 공지된 다양한 것들로부터 선택될 수 있다. 비제한적인 예는 펜타에리트리톨 테트라키스(2-머캅토아세테이트), 펜타에리트리톨 테트라키스(3-머캅토프로피온에이트), 트라이메틸올프로페인 트리스(2-머캅토아세테이트), 트라이메틸올프로페인 트리스(3-머캅토프로피온에이트) 및/또는 싸이오글라이세롤 비스(2-머캅토아세테이트)를 포함할 수 있다.

[0090] 예를 들면, 폴리싸이올은 하기 화학식 VIII로 표시되는 물질들로부터 선택될 수 있다:

화학식 VIII

[0091] 

[0092] 상기 식에서,

[0093] R_1 및 R_2는 각각 독립적으로 직쇄형 또는 분지형 쇄 알킬렌, 사이클릭 알킬렌, 페닐렌 및 C_1-C_9 알킬 치환된 페닐렌으로부터 선택될 수 있다.

[0094] 직쇄형 또는 분지형 쇄 알킬렌의 비제한적인 예는 메틸렌, 에틸렌, 1,3-프로필렌, 1,2-프로필렌, 1,4-뷰틸렌, 1,2-뷰틸렌, 펜틸렌, 헥실렌, 헵틸렌, 옥틸렌, 노닐렌, 데실렌, 운데실렌, 옥타데실렌 및 아이코실렌을 포함할 수 있다. 사이클릭 알킬렌의 비제한적인 예는 사이클로펜틸렌, 사이클로헥실렌, 사이클로헵틸렌, 사이클로옥틸렌, 및 이들의 알킬-치환된 유도체를 포함할 수 있다. 이가 연결기 R_1 및 R_2는 메틸렌, 에틸렌, 페닐렌, 및 알킬-치환된 페닐렌, 예컨대 메틸, 에틸, 프로필, 아이소프로필 및 노닐 치환된 페닐렌으로부터 선택될 수 있다.

[0095] 특정 실시양태에서, 2개 이상의 싸이올 작용기를 갖는 화합물(a)는 앞서 언급된 임의의 다이싸이올(1)을 2개 이상의 이중결합을 갖는 화합물(2)(예컨대 다이엔)과 반응시킴으로써 제조될 수 있다. 2개 이상의 이중결합을 갖는 이러한 화합물은 반응 방법들에서와 같이 이하 더 상세하게 설명된다.

[0096] 본 발명의 올리고머 폴리싸이올을 제조하는데 사용되는, 삼중결합 작용기를 갖는 화합물(b)는 당해 분야의 숙련자에게 공지되어 있는 임의의 알킨을 포함할 수 있다. 펜던트 하이드록실 작용기를 갖는 싸이오에터-작용성 올리고머 폴리싸이올의 제조에서, 화합물(b)는 당해 분야에 공지되어 있는 임의의 하이드록실 작용성 알킨, 예컨대 이하 곧바로 설명되는 바와 같은 것들을 포함할 수 있다. 삼중결합이 싸이올 작용기와 2회 반응할 수 있기 때문에, 본 발명의 목적을 위해서는 삼중결합이 반응 화학량론을 결정하는 경우 이중결합의 2 당량에 해당하는 것으로 생각된다.

[0097] 삼중결합 작용기를 갖는 하이드록실 작용성 화합물의 적합한 비제한적인 예는 프로파길 알코올, 2-뷰틴-1,4-다

이올, 3-뷰틴-2-올, 3-헥신-2,5-다이올 및/또는 이들의 혼합물을 포함한다. 화합물(b)의 하이드록실 작용기의 부분은 에스터화될 수 있다. 예를 들면, 화합물(b)의 일부는 C_1-C_{12} 카복실산의 알킨-작용성 에스터, 예컨대 프로파길 아세테이트, 프로파길 프로피온에이트, 프로파길 벤조에이트 등을 포함할 수 있다. 더욱이, 펜던트 하이드록실 기를 갖는 싸이오에터-작용성 올리고머 폴리싸이올의 제조에서, 삼중결합-함유 화합물(b)의 일부는 하이드록실 작용성 삼중결합-함유 화합물과 더불어 하이드록실 작용기를 갖지 않는 삼중결합-함유 화합물, 예컨대 이후 본원에서 기재되는 것들을 포함할 수 있다.

[0098] 본 발명의 올리고머 폴리싸이올의 제조에서, 화합물(a)의 싸이올 작용기 대 화합물(b)의 삼중결합의 비율은 전형적으로 1.01:1 내지 2.0:1, 1.01:1 내지 5.0:1, 예컨대 1:3:1 내지 2.0:1, 1.5:1 내지 2.0:1이다. 일부 경우, 과도한 싸이올 작용기의 존재는 미반응된 화합물(a)로서 반응 생성물 내에서 뿐만 아니라 반응 도중 요구될 수 있다. 예를 들면, 반응 도중 존재하는 과도한 싸이올의 존재는 반응률을 향상시킬 수 있다. 또한, 예컨대 미반응된 화합물(a) 형태의 미반응된 싸이올은 최종 반응 생성물 내에 존재할 수 있으며, 따라서 예컨대 활성 수소와 반응하는 작용기를 갖는 반응성 화합물과 반응할 수 있게 된다(예컨대 이하 기재되는 것들). 따라서, 본 발명의 실시양태에서, 화합물(a)의 싸이올 작용기 대 화합물(b)의 삼중결합의 반응률은 1.01:1 내지 20:1, 예컨대 1.01:1 내지 10:1, 또는 1.01:1 내지 5:1, 또는 1.5:1 내지 5:1, 또는 1.5:1 내지 3:1일 수 있다.

[0099] 본 발명의 올리고머 폴리싸이올을 제조하기 위해, 화합물(a)와 삼중결합-함유 화합물(b)의 반응은 라디칼 개시제의 존재 하에서 실시될 수 있다. 본 발명에 사용하기 적합한 라디칼 개시제는 광범위하게 변할 수 있으며, 당해 분야의 숙련자에게 공지된 것들을 포함할 수 있다. 라디칼 개시제의 비제한적인 예는 아조비스알칼렌나이트릴과 같은 아조 또는 퍼옥사이드형 자유-라디칼 개시제를 포함할 수 있지만 이에 국한되지 않는다. 자유-라디칼 개시제는 바조(VAZO™)라는 상표명으로 듀퐁(DuPont)에서 시판 중인 아조비스알칼렌나이트릴일 수 있다. 바조-52, 바조-64, 바조-67, 바조-88 및 이들의 혼합물이 라디칼 개시제로서 사용될 수 있다.

[0100] 자유-라디칼 개시제의 선택은 반응 온도에 따라 달라질 수 있다. 반응 온도는 예컨대 실온 내지 120℃로 변할 수 있다. 바조 52는 50 내지 60℃의 온도에서 사용될 수 있다. 바조 64 및 바조 67은 60 내지 100℃의 온도에서 사용될 수 있고, 바조 88은 70 내지 120℃의 온도에서 사용될 수 있다.

[0101] 본 발명의 반응에 사용되는 자유-라디칼 개시제의 양은 광범위하게 변할 수 있으며, 선택된 자유-라디칼 개시제에 따라 달라질 수 있다. 전형적으로, 자유-라디칼 개시제는 반응 혼합물의 0.01 내지 5중량%의 양으로 존재한다.

[0102] 화합물(a)와 삼중결합-함유 화합물(b)의 반응은 여러 반응 조건 하에서 실시될 수 있다. 이러한 조건들은 삼중결합-함유 화합물의 반응 정도 및 생성된 폴리싸이올 올리고머의 목적하는 구조에 따라 달라질 수 있다. 하나의 반응식에서, 반응물 및 라디칼 개시제는 혼합물을 가열하면서 함께 조합될 수 있다. 다르게는, 삼중결합-함유 화합물은 시간 경과에 따라 비교적 적은 양으로 폴리싸이올과 라디칼 개시제의 혼합물에 특정 온도에서 첨가될 수 있다. 또한, 삼중결합-함유 화합물은 라디칼 개시 하에서 단계적 방식으로 2개 이상의 싸이올 작용기를 갖는 화합물(a)와 조합될 수 있다. 또한, 라디칼 개시제는 삼중결합-함유 화합물(b) 중에 용해될 수 있고, 생성된 용액은 화합물(a)에 적가될 수 있다.

[0103] 본 발명은 또한 앞서 기재된 바와 같은 싸이오에터-작용성 올리고머 폴리싸이올을 포함하는 조성물, 예컨대 코팅 조성물에 관한 것이다. 상기 조성물은 활성 수소와 반응하는 작용기를 갖는 물질을 포함하는 반응성 화합물, 예컨대 이후 상세하게 기재되는 임의의 화합물을 추가로 포함할 수 있다.

[0104] 또한, 본 발명은, (a) 2개 이상의 싸이올 작용기를 갖는 화합물(화합물(a)), 예컨대 앞서 기재된 바와 같은 임의의 것; (b) 삼중결합 작용기를 갖는 화합물(화합물(b)), 예컨대 앞서 기재된 바와 같은 임의의 것; 및 (c) 2개 이상의 이중결합을 갖는 화합물(화합물(c))을 함께 반응시킴으로써 제조된, 펜던트 하이드록실 작용기를 갖는 싸이오에터-작용성 올리고머 폴리싸이올에 관한 것이다.

[0105] 2개 이상의 싸이올 작용기를 갖는 화합물(a)는 본 발명에 따라 제조되는 앞서 기재된 바와 같은 것들을 비롯한 앞서 언급된 임의의 싸이오에터-작용성 올리고머 폴리싸이올일 수 있다. 본 발명의 한 실시양태에서, 화합물(a)는, 화합물(c)와 동일하거나 상이할 수 있는, 앞서 언급된 임의의 다이싸이올(1)과 2개 이상의 이중결합을 갖는 화합물(2)의 반응 생성물을 포함한다. 화합물(b)는 삼중결합 작용기를 갖는 하이드록실 작용성 화합물을 비롯해 삼중결합 작용기를 갖는 앞서 언급된 임의의 화합물들일 수 있다.

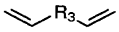
[0106] 2개 이상의 이중결합을 갖는 화합물(c)는, 직쇄 및/또는 분지형 지방족 비-사이클릭 다이엔을 비롯한 비-사이클릭 다이엔; 이중결합이 고리 내에 함유되거나 고리 내에 함유되지 않고, 비-방향족 고리-함유 다이엔이 비-방향

족 모노사이클릭 기 또는 비-방향족 폴리사이클릭 기 또는 이들의 조합을 함유할 수 있는 비-방향족 고리-함유 다이엔 또는 이들의 임의의 조합을 비롯한 비-방향족 고리-함유 다이엔; 방향족-고리 함유 다이엔; 또는 헤테로사이클릭 고리-함유 다이엔; 또는 이러한 비-사이클릭 및/또는 사이클릭 기의 임의의 조합을 함유하는 다이엔으로부터 선택될 수 있다. 상기 다이엔은 선택적으로 싸이오에터, 다이설파이드, 폴리설파이드, 설폰, 에스터, 싸이오에스터, 카본에이트, 싸이오카본에이트, 유레테인 또는 싸이오유레테인 연결기 또는 할로젠 치환기 또는 이들의 조합을 함유할 수 있으나, 단 다이엔은 폴리싸이올의 SH 기와 반응할 수 있고 공유 C-S 결합을 형성할 수 있는 이중결합을 적어도 부분적으로 함유할 수 있다. 흔히, 2개 이상의 이중결합을 갖는 화합물(c)는 서로 상이한 다이엔의 혼합물을 포함한다.

[0107] 2개 이상의 이중결합을 갖는 화합물(c)는 비사이클릭 비-공액 다이엔, 비사이클릭 폴리바이닐 에터, 알릴-(메트)아크릴레이트, 바이닐-(메트)아크릴레이트, 다이올의 다이(메트)아크릴레이트 에스터, 다이싸이올의 다이(메트)아크릴레이트 에스터, 폴리(알킬렌글라이콜) 다이올의 다이(메트)아크릴레이트 에스터, 모노사이클릭 비-방향족 다이엔, 폴리사이클릭 비-방향족 다이엔, 방향족 고리-함유 다이엔, 방향족 고리 다이카복실산의 다이알릴 에스터, 방향족 고리 다이카복실산의 다이바이닐 에스터, 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0108] 비사이클릭 비-공액 다이엔의 비제한적인 예는 하기 화학식 IX로 표시되는 것들을 포함할 수 있다:

화학식 IX

[0109] 

[0110] 상기 식에서,

[0111] R_3은 C_1 내지 C_{30} 선형 또는 분지형 2가 포화 알킬렌 라디칼, 또는 C_2 내지 C_{30} 2가 유기 라디칼, 예컨대 비제한적으로 에터, 싸이오에터, 에스터, 싸이오에스터, 케톤, 폴리설파이드, 설폰 및 이들의 조합을 함유하는 것들을 나타낼 수 있다.

[0112] 비사이클릭 비-공액 다이엔은 1,5-헥사다이엔, 1,6-헵타다이엔, 1,7-옥타다이엔 및 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있다.

[0113] 적합한 비사이클릭 폴리바이닐 에터의 비제한적인 예는 하기 화학식 X로 표시되는 화합물을 포함할 수 있지만 이에 국한되지는 않는다:

화학식 X

[0114] $CH_2=CH--O--(--R_4--O--)_{m"}--CH=CH_2$

[0115] 상기 식에서,

[0116] R_4는 C_2 내지 C_6 n-알킬렌, C_2 내지 C_6 분지형 알킬렌 기, 또는 $--[(CH_2--)_{p"}--O--]_{q"}--(--CH_2--)_{r'}--$일 수 있고,

[0117] m"는 0 내지 10의 유리수, 흔히는 2일 수 있고,

[0118] p"는 2 내지 6의 정수일 수 있고,

[0119] q"는 1 내지 5의 정수일 수 있고,

[0120] r'는 2 내지 10의 정수일 수 있다.

[0121] 사용하기 적합한 폴리바이닐 에터 단량체의 비제한적인 예는 다이바이닐 에터 단량체, 예컨대 에틸렌 글라이콜 다이바이닐 에터, 다이에틸렌 글라이콜 다이바이닐 에터, 트라이에틸렌글라이콜 다이바이닐 에터 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0122] 선형 다이올의 다이(메트)아크릴레이트 에스터는 에테인다이올 다이(메트)아크릴레이트, 1,3-프로페인다이올 다이메트아크릴레이트, 1,2-프로페인다이올 다이(메트)아크릴레이트, 1,4-뷰테인다이올 다이(메트)아크릴레이트, 1,3-뷰테인다이올 다이(메트)아크릴레이트, 1,2-뷰테인다이올 다이(메트)아크릴레이트 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0123] 다이싸이올의 다이(메트)아크릴레이트 에스터는 예컨대 1,2-에테인다이싸이올의 다이(메트)아크릴레이트(이들의 올리고머 포함), 다이머캅토다이에틸 설파이드의 다이(메트)아크릴레이트(즉, 2,2-싸이오에테인다이싸이올 다이

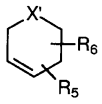
(메트)아크릴레이트)(이들의 올리고머 포함), 3,6-다이옥사-1,8-옥테인다이싸이올의 다이(메트)아크릴레이트(이들의 올리고머 포함), 2-머캅토에틸 에터의 다이(메트)아크릴레이트(이들의 올리고머 포함), 4,4'-싸이오다이벤젠싸이올의 다이(메트)아크릴레이트, 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0124] 적합한 다이엔의 추가 비제한적인 예는 모노사이클릭 지방족 다이엔, 예컨대 하기 화학식 XI로 표시되는 것; 및 하기 화학식 XII로 표시되는 것을 포함할 수 있다:

화학식 XI

[0125] 

화학식 XII

[0126] 

[0127] 상기 식에서,

[0128] X' 및 Y'는 각각 독립적으로 C_{1-10} 2가 포화 알킬렌 라디칼; 또는 탄소 및 수소 원자와 더불어 황, 산소 및 규소로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 원소를 함유하는 C_{1-5} 2가 포화 알킬렌 라디칼이고;

[0129] R_5는 H 또는 C_1-C_{10} 알킬일 수 있다.

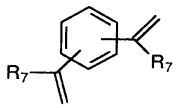
[0130] R_6은 C_2-C_{10} 알켄일일 수 있다.

[0131] 모노사이클릭 지방족 다이엔은 1,4-사이클로헥사다이엔, 4-바이닐-1-사이클로헥센, 다이펜텐 및 터피넨을 포함할 수 있다.

[0132] 폴리사이클릭 지방족 다이엔의 비제한적인 예는 5-바이닐-2-노보넨; 2,5-노보나다이엔; 다이사이클로펜타다이엔 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0133] 방향족 고리-함유 다이엔의 비제한적인 예는 하기 화학식 XIII로 표시되는 것을 포함할 수 있다:

화학식 XIII

[0134] 

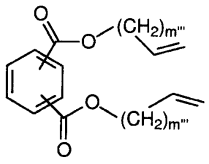
[0135] 상기 식에서,

[0136] R_4는 수소 또는 메틸일 수 있다.

[0137] 방향족 고리-함유 다이엔은 다이아이소프로펜일 벤젠, 다이바이닐 벤젠 및 이들의 혼합물과 같은 단량체를 포함할 수 있다.

[0138] 방향족 고리 다이카복실산의 다이알릴 에스터의 예는 하기 화학식 XIV로 표시되는 것을 포함할 수 있지만 이에 국한되지 않는다:

화학식 XIV

[0139] 

[0140] 상기 식에서,

[0141] m"'는 각각 독립적으로 0 내지 5의 정수일 수 있다.

[0142] 방향족 고리 다이카복실산의 다이알릴 에스터는 o-다이알릴 프탈레이트, m-다이알릴 프탈레이트, p-다이알릴 프탈레이트 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0143] 흔히, 2개 이상의 이중결합을 갖는 화합물(c)는 5-바이닐-2-노보넨, 에틸렌 글라이콜 다이바이닐 에터, 다이에틸렌 글라이콜 다이바이닐 에터, 트라이에틸렌 글라이콜 다이바이닐 에터, 뷰테인 다이올 다이바이닐 에터, 바이닐사이클로헥센, 4-바이닐-1-사이클로헥센, 다이펜텐, 터피넨, 다이사이클로펜타다이엔, 사이클로도데카다이엔, 사이클로옥타다이엔, 2-사이클로펜텐-1-일-에터, 2,5-노보나다이엔, 다이바이닐벤젠, 예컨대 1,3-다이바이닐벤젠, 1,2-다이바이닐벤젠 및 1,4-다이바이닐벤젠, 다이아이소프로펜일벤젠, 예컨대 1,3-다이아이소프로펜일벤젠, 1,2-다이아이소프로펜일벤젠 및 1,4-다이아이소프로펜일벤젠, 알릴(메트)아크릴레이트, 에테인다이올 다이(메트)아크릴레이트, 1,3-프로페인다이올 다이(메트)아크릴레이트, 1,2-프로페인다이올 다이(메트)아크릴레이트, 1,3-뷰테인다이올 다이(메트)아크릴레이트, 1,2-뷰테인다이올 다이(메트)아크릴레이트, 에틸렌 글라이콜 다이(메트)아크릴레이트, 다이에틸렌 글라이콜 다이(메트)아크릴레이트, 다이머캅토다이에틸설파이드 다이(메트)아크릴레이트, 1,2-에테인다이싸이올 다이(메트)아크릴레이트, 및/또는 이들의 혼합물을 포함한다.

[0144] 적합한 다이(메트)아크릴레이트 단량체의 다른 비제한적인 예는 에틸렌 글라이콜 다이(메트)아크릴레이트, 1,3-뷰틸렌 글라이콜 다이(메트)아크릴레이트, 1,4-뷰테인다이올 다이(메트)아크릴레이트, 2,3-다이메틸-1,3-프로페인다이올 다이(메트)아크릴레이트, 1,6-헥세인다이올 다이(메트)아크릴레이트, 프로필렌 글라이콜 다이(메트)아크릴레이트, 다이프로필렌 글라이콜 다이(메트)아크릴레이트, 트라이프로필렌 글라이콜 다이(메트)아크릴레이트, 테트라프로필렌 글라이콜 다이(메트)아크릴레이트, 에톡실화된 헥세인다이올 다이(메트)아크릴레이트, 프로폭실화된 헥세인다이올 다이(메트)아크릴레이트, 네오펜틸 글라이콜 다이(메트)아크릴레이트, 알콕실화된 네오펜틸 글라이콜 다이(메트)아크릴레이트, 헥실렌 글라이콜 다이(메트)아크릴레이트, 다이에틸렌 글라이콜 다이(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌 글라이콜 다이(메트)아크릴레이트, 싸이오다이에틸렌글라이콜 다이(메트)아크릴레이트, 트라이메틸렌 글라이콜 다이(메트)아크릴레이트, 트라이에틸렌 글라이콜 다이(메트)아크릴레이트, 알콕실화된 헥세인다이올 다이(메트)아크릴레이트, 알콕시올화된 네오펜틸 글라이콜 다이(메트)아크릴레이트, 펜테인다이올 다이(메트)아크릴레이트, 사이클로헥세인 다이메탄올 다이(메트)아크릴레이트 및 에톡실화된 비스-페놀 A 다이(메트)아크릴레이트를 포함할 수 있다.

[0145] 반응물(a), 반응물(b) 및 반응물(c)를 포함하는 임의의 올리고머 폴리싸이올의 제조시 본 발명의 목적을 위해, 반응물(a), 반응물(b) 및 반응물(c)는 모두 동시에 ("단일 용기(one pot)" 공정에서와 같이) 함께 반응시키거나, 또는 함께 여러 조합으로 증분적으로 혼합할 수 있다. 예를 들면, 2개 이상의 싸이올 작용기를 갖는 화합물(a)는 우선 제 1 반응 용기 내에서 삼중결합 작용기를 갖는 화합물(b)와 반응되어 제 1 반응 생성물을 생성시킨 후, 2개 이상의 이중결합을 갖는 화합물(c)를 상기 반응 혼합물에 첨가하여 제 1 반응 생성물과 반응시키고, 본 발명의 올리고머 폴리싸이올을 수득할 수 있다(또는 제 1 반응 생성물을 화합물(c)가 함유된 제 2 반응 용기에 첨가한다). 대안으로서, 화합물(a)는 우선 2개 이상의 이중결합을 갖는 화합물(c)와 반응되어서 제 1 반응 생성물을 생성시킨 후, 화합물(b)를 첨가하여 올리고머 폴리싸이올을 수득할 수 있다. 이 실시양태에서, 화합물(a)와 초기에 반응된 것과 동일하거나 상이할 수 있는, 2개 이상의 이중결합을 갖는 추가 화합물(c)를 화합물(b)와 동시에 또는 이후에 선택적으로 첨가하여서 제 1 반응 생성물을 생성시킬 수 있다.

[0146] 화합물(a)가 우선 화합물(c)와 조합되는 경우, 화합물(a)의 SH 기와 화합물(c)의 이중결합 기의 싸이올-엔 유형의 반응을 통해 이들이 반응하는 것으로 생각된다. 이러한 반응은 전형적으로 앞서 언급된 바와 같이 라디칼 개시제의 존재 하에서 또는 염기 촉매의 존재 하에서 특히 화합물(c)가 하나 이상의 (메트)아크릴레이트 유형의 이중결합을 갖는 화합물을 포함하는 경우 일어날 수 있다. 이 반응에 사용하기 적합한 염기 촉매는 광범위하게 변할 수 있으며, 당해 분야에 공지되어 있는 것들로부터 선택될 수 있다. 비제한적인 예는 1,8-다이아자바이사이클로[5.4.0]운데크-7-엔(DBU) 및 N,N-다이메틸벤질아민과 같은 3급 아민 염기를 포함할 수 있다. 사용되는 염기 촉매의 양은 광범위하게 변할 수 있지만, 전형적으로는 화합물(a)와 화합물(c)의 혼합물의 중량을 기준으로 0.001 내지 5.0%의 양으로 존재한다.

[0147] 존재하는 모든 폴리싸이올의 싸이올의 당량의 수의 합(화합물(a)) 대 존재하는 모든 이중결합의 당량의 수의 합(앞서 논의된 바와 같이 2개의 이중결합 당량으로서 효과적인 알킨 작용기를 포함함)의 화학량론적 비율은 1:1보다 크다. 비제한적인 실시양태에서, 상기 비율은 1:1 초과 내지 3:1, 또는 1.01:1 내지 3:1, 또는 1.01:1 내지 5:1, 또는 1.01:1 내지 2:1, 또는 1.05:1 내지 2:1, 또는 1.1:1 내지 1.5:1, 또는 1.25:1 내지 1.5:1일 수

있다.

[0148] 폴리바이닐 에터 단량체를 하나 이상의 다이싸이올 물질과 반응시키는 여러 방법이 미국 특허 제 6,509,418 B1 호의 칼럼 4 라인 52 내지 칼럼 8 라인 25에 상세하게 기재되어 있으며, 이는 본원에 참고로 인용하고 있다. 알릴 설파이드를 다이머캅토다이에틸설파이드를 반응시키는 여러 방법이 WO 03/042270 호의 페이지 2 라인 16 내지 페이지 10 라인 7에 상세하게 기재되어 있으며, 이는 본원에 참고로 인용하고 있다. 다이싸이올을 지방족 고리-함유 비-공액 다이엔과 자유-라디칼 개시제의 존재 하에서 반응시키는 여러 방법이 WO 01/66623 A1 호의 페이지 3 라인 19 내지 페이지 6 라인 11에 상세하게 기재되어 있으며, 이는 본원에 참고로 인용하고 있다.

[0149] 화합물(a)를 화합물(c)와 반응시킬 때, 하나 이상의 자유-라디칼 개시제를 사용하는 것이 유리할 수 있다. 적합한 자유-라디칼 개시제의 비제한적인 예는 아조 화합물, 예컨대 앞서 기재된 것; 유기 과산화물, 예컨대 비제한적으로 벤조일 퍼옥사이드 및 t-뷰틸 퍼옥사이드; 무기 과산화물; 및 유사 자유-라디칼 발생제를 포함할 수 있다.

[0150] 다르게는, 화합물(a)와 화합물(c)의 반응은 광 개시 잔기를 사용하거나 또는 없이 자외선 광으로 조사함으로써 실시될 수 있다.

[0151] 화합물(a)와 화합물(c)의 혼합물은 1시간 내지 5일 동안 20 내지 100℃의 온도에서 반응시킬 수 있다. 흔히, 상기 혼합물은 SH 함량에 대한 미리 결정된 이론적인 값이 달성될 때까지 가열된다.

[0152] 화합물(b)의 삼중결합 작용기의 당량의 수의 합 대 화합물(c)의 이중결합의 당량의 수의 합의 화학량론적 비율은 흔히는 0.01:0.99 내지 1.00:0, 또는 0.10:0.90 내지 1.00:0, 또는 0.20:0.80 내지 1.00:0이다.

[0153] 또한 본 발명은, 화합물(a), 화합물(b) 및 화합물(c)를 포함하는, 앞서 바로 기재된 임의의 싸이오에터-작용성 올리고머 폴리싸이올을 포함하는 조성물, 예컨대 코팅 조성물에 관한 것이다. 상기 조성물은 이후 본원에서 상세하게 기재되는 바와 같이 활성 수소와 반응하는 작용기를 갖는 임의의 화합물을 추가로 포함할 수 있다.

[0154] 싸이오에터-작용성 올리고머 폴리싸이올을 포함하는 조성물 및 제품

[0155] 앞서 언급된 바와 같이, 본 발명은, (A) 활성 수소와 반응하는 작용기를 갖는 물질을 포함하는 반응성 화합물(화합물(A)), 예컨대 이후 본원에서 기재되는 것; (B) (1) 2개 이상의 싸이올 작용기를 갖는 화합물(화합물(1)), 예컨대 앞서 기재된 임의의 것, (2) 삼중결합 작용기를 갖는 화합물(화합물(2)), 예컨대 앞서 및 이후 본원에서 기재되는 임의의 것, 및 선택적으로 (3) 2개 이상의 이중결합을 갖는 화합물(화합물(3)), 예컨대 앞서 기재된 임의의 것을 함께 반응시킴으로써 제조된 싸이오에터-작용성 올리고머 폴리싸이올(화합물(B)); 및 선택적으로 (C) 상기 화합물(B)와 상이한, 하기에 기재된 활성 수소 함유 화합물(화합물(C))의 반응 생성물을 포함하는 조성물을 제공한다.

[0156] 삼중결합 작용기를 갖는 화합물은 임의의 공지된 알킨, 예컨대 프로파길 알코올, 프로파길 클로라이드, 프로파길 브로마이드, 프로파길 아세테이트, 프로파길 프로피온에이트, 프로파길 벤조에이트, 페닐 아세틸렌, 페닐 프로파길 설파이드, 1,4-다이클로로-2-뷰틴, 2-뷰틴-1,4-다이올, 3-뷰틴-2-올, 2-펜틴, 1-헥신, 2-헥신, 3-헥신, 3-헥신-2,5-다이올 및/또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0157] 상기 조성물은 이후 본원에서 기재되는 임의의 제품, 예컨대 필름 및 시트를 비롯한 광학 제품; 비-광학적 용도를 위한 제품, 예컨대 태양 전지판, 방탄복, 실내 및 실외 항공 및 자동차 부품, 예컨대 문, 계기판 및 프로펠러, 포켓용 전자 디바이스용 하우징, 예컨대 핸드폰, 및 풍차 날개; 및 다양한 코팅, 접착제 및/또는 밀봉제를 형성하는데 사용되는 코팅 조성물을 제조하는데 사용될 수 있다. 특정 실시양태에서, 상기 조성물은 탁월한 성질, 그 중 특히 내충격성, 내약품성, 가요성, 항균성 및 항진균성, 및 탄도저항성(anti-ballistic) 및 난연성을 갖는 코팅을 제공할 수 있는 코팅 조성물을 포함한다.

[0158] 활성 수소와 반응하는 작용기를 갖는 반응성 화합물과 반응되는 경우 본원에 기재된 임의의 싸이오에터-작용성 올리고머 폴리싸이올은 1.50 이상, 또는 1.52 이상, 또는 1.55 이상, 또는 1.60 이상, 또는 1.65 이상, 또는 1.67 이상의 굴절률을 갖는 중합체를 생성시킬 수 있다. 활성 수소와 반응하는 작용기를 갖는 반응성 화합물과 반응되는 경우 본 발명의 싸이오에터-작용성 올리고머 폴리싸이올은 30 이상, 또는 35 이상, 또는 38 이상, 또는 39 이상, 또는 40 이상, 또는 44 이상의 아베수(Abbe number)를 갖는 중합체를 생성시킬 수 있다. 굴절률 및 아베수는 다양한 공지된 기기를 사용하는 미국 표준 시험 방법(ASTM) 번호 D 542-00과 같은 당해 분야에 공지되어 있는 방법에 의해 결정될 수 있다. 또한, 하기 예외사항으로,ASTM D 542-00에 따라 굴절률 및 아베수를 결정할 수 있다: (i) 섹션 7.3에 명시된 최소 3개의 시편 대신 1 내지 2개의 샘플/시편을 시험하고; (ii) 섹션

8.1에 명시된 바와 같이 시험하기 전에 샘플/시편을 컨디셔닝하는 대신 컨디셔닝시키지 않은 샘플을 시험한다. 또한, 아타고(Atago) 모델 DR-M2 다파장 디지털 아베 굴절계(DR-M2 Multi-Wavelength Digital Abbe Refractometer)를 사용하여 샘플/시편의 굴절률 및 아베수를 측정할 수 있다.

[0159] 또한, 활성 수소와 반응하는 작용기를 갖는 반응성 화합물과 반응되는 경우 본원에 기재된 임의의 싸이오에터-작용성 올리고머 폴리싸이올은 20 N/mm^2 이상, 또는 흔히는 50 N/mm^2 이상, 더 흔히는 70 내지 200 N/mm^2의 마틴 경도를 갖는 중합체를 생성시킬 수 있다. 이러한 중합체는 전형적으로 탄성적이지 않다. 즉, 이들은 이들의 강성으로 인해 실질적으로 가역적인 변형 가능하지(예컨대 연신 가능하지) 않고, 전형적으로 고무 및 다른 엘라스토머성 중합체의 성질을 나타내지 않는다.

[0160] 앞서 논의된 바와 같은 이러한 중합체는 본 발명에 따라 앞서 기재된 바와 유사한 성질을 갖는 제품, 예컨대 필름, 코팅 및 성형 품목, 예컨대 광학 제품을 제조하는데 사용될 수 있다.

[0161] 또한 본 발명은, (A) 활성 수소와 반응하는 작용기를 갖는 물질을 포함하는 반응성 화합물(화합물(B)); (B) 앞서 논의된 바와 같은, 펜던트 하이드록실 작용기를 갖는 싸이오에터-작용성 올리고머 폴리싸이올(화합물(B)); 및 선택적으로 (C) 상기 화합물(B)와 상이한, 활성 수소 함유 화합물(화합물(C))의 반응 생성물을 포함하는 강성 제품, 예컨대 강성 광학 제품에 관한 것이다.

[0162] 본 발명의 광학 제품은 안과용 제품, 예컨대 다중초점 렌즈(이중초점, 삼중초점 및 프로그레시브(progressive) 렌즈를 비롯한 (광학 전력 없는) 플레이노(plano) 렌즈 및 시력 교정 (처방) 렌즈(완성 제품 및 반완성 제품); 및 접안 디바이스, 예컨대 콘텍트 렌즈 및 접안내(intraocular) 렌즈, 선(sun) 렌즈, 패션 렌즈, 스포츠 마스크, 안면 차폐물 및 고글을 포함한다. 또한, 광학 제품은 창유리, 예컨대 건물 창 및 차량 투명부, 예컨대 자동차 또는 항공기 바람막이창 및 측창으로부터 선택될 수 있다.

[0163] 본 발명의 광학 제품을 제조하는데 사용되는 반응 생성물을 제조하는데 있어서, 반응물(A), 반응물(B) 및 반응물(C)는 모두 동시에 ("단일 용기"로) 함께 반응시키거나, 또는 함께 ("1 또는 2개의 용기(one or two pot)") 여러 조합으로 증분적으로 혼합할 수 있다. 다르게는, 반응성 화합물(A)는 우선 올리고머 폴리싸이올(B)과 반응되어서 예비중합체, 예컨대 황-함유 아이소사이안에이트-작용성 폴리유레테인을 생성시킨 후, 활성 수소 함유 화합물(C)를 상기 예비중합체와 후반응시켜서 본 발명의 반응 생성물을 수득할 수 있다. 다른 대안으로서, 반응성 화합물(A)는 폴리아이소사이안에이트를 본원에서 개시된 임의의 싸이오에터-작용성 올리고머 폴리싸이올과 반응시킴으로써 제조된 아이소사이안에이트-작용성 폴리유레테인 예비중합체(예컨대 2개 이상의 싸이올 작용기를 갖는 화합물, 삼중결합 작용기를 갖는 화합물, 및 선택적으로는 2개 이상의 이중결합을 갖는 화합물의 반응 생성물), 및 선택적으로는 다른 활성 수소 함유 물질을 포함할 수 있다. 이 대안에서, 반응성 화합물(A)는 올리고머 폴리싸이올(B) 및 활성 수소 함유 화합물(C)와 임의의 조합 또는 순서로 반응될 수 있다. 임의의 반응물들이 2개 이상의 상이한 화합물을 포함하는 실시양태에서, 상이한 화합물들은 혼합물로서 반응되거나, 또는 개별적으로 첨가되거나, 또는 반응의 여러 시간/단계로서도 첨가될 수 있다. 예를 들면, 반응 생성물은 폴리아이소사이안에이트 및/또는 폴리아이소싸이오사이안에이트, 폴리싸이올 올리고머, 선택적으로 제 1 활성 수소 함유 물질, 및 선택적으로 유레테인화 촉매를 좋바시켜 황-함유 폴리유레테인 예비중합체를 형성시킨 후, 제 2 상이한 활성 수소 함유 물질 및 선택적으로 유레테인화 촉매를 황-함유 폴리유레테인 예비중합체에 첨가하고, 생성된 혼합물을 중합시킴으로써 제조될 수 있다.

[0164] 폴리유레테인 예비중합체가 다이설파이드 연결기를 함유할 수 있는데, 이는 폴리싸이올 및/또는 폴리싸이올 올리고머 내에 함유된 다이설파이드 연결기가 폴리유레테인 예비중합체를 제조하는데 사용되었기 때문임을 주지한다.

[0165] 각각의 반응물(A), 반응물(B) 및 반응물(C)는 이들을 혼합하고 중합를 실시하기 전에 (예컨대 진공 하에서) 탈기될 수 있다. 반응물들은 다양한 방법과 장비, 예컨대 비제한적으로 임펠러 또는 압출기를 사용하여 혼합될 수 있다.

[0166] 활성 수소와 반응하는 작용기를 갖는 물질을 포함하는 반응성 화합물(A)는 예컨대 폴리아이소사이안에이트, 블록킹된 폴리아이소사이안에이트, 폴리아이소싸이오사이안에이트, 폴리에폭사이드, 폴리에피설파이드, 다가산, 무수물, 다가무수물, 폴리에틸렌성 불포화 물질, 예컨대 폴리바이닐 에터 또는 폴리(메트)아크릴레이트 및/또는 상기한 것들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0167] 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "폴리아이소사이안에이트"는 블록킹된 (또는 캐핑된) 폴리아이소사이안에이트 및 비블록킹된 폴리아이소사이안에이트를 포함하는 것이다. 반응성 화합물(A)에 유용한 폴리아이소사이안에이

트 및 폴리아이소싸이오사이안에이트는 다양하며 광범위하게 변한다. 본 발명에 사용하기 적합한 폴리아이소사이안에이트는 중합체 및 C_2-C_{20} 선형, 분지형, 사이클릭 및 방향족 폴리아이소사이안에이트를 포함할 수 있지만 이에 국한되지는 않는다. 본 발명에 사용하기 적합한 폴리아이소싸이오사이안에이트는 중합체 및 C_2-C_{20} 선형, 분지형, 사이클릭 및 방향족 폴리아이소싸이오사이안에이트를 포함할 수 있지만 이에 국한되지는 않는다.

[0168] 적합한 폴리아이소사이안에이트 및 폴리아이소싸이오사이안에이트의 비제한적인 예는 2개 이상의 아이소사이안에이트 기를 갖는 폴리아이소사이안에이트; 2개 이상의 아이소싸이오사이안에이트 기를 갖는 폴리아이소싸이오사이안에이트; 이들의 혼합물; 이들의 조합, 예컨대 아이소사이안에이트 및 아이소싸이오사이안에이트 작용기를 갖는 물질을 포함할 수 있다.

[0169] 폴리아이소사이안에이트의 비제한적인 예는 지방족 폴리아이소사이안에이트, 지환족 폴리아이소사이안에이트(여기서, 하나 이상의 아이소사이아나토 기는 지환족 고리에 직접 부착되지 않는다), 지환족 폴리아이소사이안에이트(여기서, 하나 이상의 아이소사이아나토 기는 지환족 고리에 직접 부착된다), 방향족 폴리아이소사이안에이트(여기서, 하나 이상의 아이소사이아나토 기는 방향족 고리에 직접 부착된다), 및 방향족 폴리아이소사이안에이트(여기서, 하나 이상의 아이소사이아나토 기는 방향족 고리에 직접 부착되지 않는다)를 포함할 수 있다. 방향족 폴리아이소사이안에이트가 사용되는 경우, 일반적으로 최종 반응 생성물을 (예컨대 황색으로) 착색시키지 않는 물질을 선택하도록 유의해야 한다.

[0170] 적합한 폴리아이소사이안에이트의 예는, 바이엘 코포레이션(Bay Corporation)으로부터 시판 중인, 데스모두르(DESMODUR) N 3300(헥사메틸렌 다이아이소사이안에이트 삼량체) 및 데스모두르 N 3400(60% 헥사메틸렌 다이아이소사이안에이트 이량체 및 40% 헥사메틸렌 다이아이소사이안에이트 삼량체)를 포함할 수 있지만 이에 국한되지 않는다.

[0171] 폴리아이소사이안에이트는 다이사이클로헥실메테인 다이아이소사이안에이트 및 이들의 이성질체 혼합물을 포함할 수 있다. 본원 및 청구의 범위에서 사용되는 바와 같이, 용어 "이성질체 혼합물"은 폴리아이소사이안에이트의 시스-시스, 트랜스-트랜스, 및 시스-트랜스 이성질체의 혼합물을 지칭한다. 본 발명에 사용하기 위한 이성질체 혼합물의 비제한적인 예는 4,4'-메틸렌비스(사이클로헥실 아이소사이안에이트)(이후 본원에서는 "PICM"(파라아이소사이아나토 사이클로헥실메테인)으로서 지칭한다)의 트랜스-트랜스 이성질체, PICM의 시스-트랜스 이성질체, PICM의 시스-시스 이성질체, 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0172] 사용될 수 있는 추가 지방족 및 지환족 다이아이소사이안에이트는 3-아이소사이아나토-메틸-3,5,5-트라이메틸사이클로헥실-아이소사이안에이트("아이소포론 다이아이소사이안에이트" 또는 "IPDI")(이는 아코 케미칼(Arco Chemical)로부터 시판 중이다), 메타-테트라메틸자일릴렌 다이아이소사이안에이트(1,3-비스(1-아이소사이아나토-1-메틸에틸)-벤젠)(이는 사이텍 인더스트리즈 인코포레이티드(Cytec Industries Inc.)로부터 TMXDI(등록상표)(메타) 지방족 아이소사이안에이트로서 시판 중이다) 및 m-자일릴렌 다이아이소사이안에이트(MXDI)를 포함한다. 상기한 것들 중 임의의 혼합물이 또한 사용될 수 있다.

[0173] 본원 및 청구의 범위에서 사용되는 바와 같이, 용어 "지방족 및 지환족 다이아이소사이안에이트"는 2개의 다이아이소사이안에이트 반응성 말단 기를 갖는 직쇄 또는 고리 중에 연결된 6 내지 100개의 탄소원자를 지칭한다. 본 발명에 사용하기위한 지방족 및 지환족 다이아이소사이안에이트는 TMXDI 및 식 $R-(NCO)_2$(여기서, R은 지방족 기 또는 지환족 기이다)의 화합물을 포함할 수 있다.

[0174] 적합한 폴리아이소사이안에이트 및 폴리아이소싸이오사이안에이트의 추가 비제한적인 예는 지방족 폴리아이소사이안에이트 및 폴리아이소싸이오사이안에이트; 에틸렌성 불포화 폴리아이소사이안에이트 및 폴리아이소싸이오사이안에이트; 지환족 폴리아이소사이안에이트 및 폴리아이소싸이오사이안에이트; 방향족 폴리아이소사이안에이트 및 폴리아이소싸이오사이안에이트(여기서, 아이소사이안에이트 기는 방향족 고리에 직접 결합되지 않는다)(예컨대, m-자일릴렌 다이아이소사이안에이트); 방향족 폴리아이소사이안에이트 및 폴리아이소싸이오사이안에이트(여기서, 아이소사이안에이트 기는 방향족 고리에 직접 결합된다)(예컨대, 벤젠 다이아이소사이안에이트); 설파이드 연결기를 함유하는 지방족 폴리아이소사이안에이트 및 폴리아이소싸이오사이안에이트; 설파이드 또는 다이설파이드 연결기를 함유하는 방향족 폴리아이소사이안에이트 및 폴리아이소싸이오사이안에이트; 설폰 연결기를 함유하는 방향족 폴리아이소사이안에이트 및 폴리아이소싸이오사이안에이트; 설포닉 에스터-유형 폴리아이소사이안에이트 및 폴리아이소싸이오사이안에이트, 예컨대 4-메틸-3-아이소사이아나토벤젠설폰일-4'-아이소사이아나토-페놀 에스터; 방향족 설포닉 아마이드-유형 폴리아이소사이안에이트 및 폴리아이소싸이오사이안에이트; 황-함유 헤테로사이클릭 폴리아이소사이안에이트 및 폴리아이소싸이오사이안에이트, 예컨대 싸이오펜-2,5-다이아이소

사이안에이트; 이들의 폴리아이소사이안에이트의 할로젠화된, 알킬화된, 알콕실화된, 나이트레이트화된, 카보다이이미드 개질된, 유레아 개질된 및 바이우레트(biuret) 개질된 유도체; 및 이들의 폴리아이소사이안에이트의 이량체화된 및 삼량체화된 생성물을 포함할 수 있다.

[0175] 본 발명의 특정 실시양태에서, 폴리아이소사이안에이트는 톨루엔 다이아이소사이안에이트, 4,4'-다이페닐메테인 다이아이소사이안에이트, 메타-자일릴렌 다이아이소사이안에이트, 수소화된 메타-자일릴렌 다이아이소사이안에이트(1,3-아이소사이아나토-메틸사이클로헥세인), 3-아이소사이아나토-메틸-3,5,5-트라이메틸 사이클로헥실-아이소사이안에이트, 헥사메틸렌 다이아이소사이안에이트, 메타-테트라메틸자일릴렌 다이아이소사이안에이트(1,3-비스(1-아이소사이아나토-1-메틸에틸)-벤젠), 및/또는 4,4'-메틸렌비스(사이클로헥실 아이소사이안에이트)를 포함할 수 있다.

[0176] 특정 실시양태에서, 반응성 화합물(A)는 2개 초과의 아이소사이안에이트 작용기를 갖는 폴리아이소사이안에이트와 다이아이소사이안에이트의 혼합물, 또는 다이아이소사이안에이트를 포함한다. 이 경우, 폴리아이소사이안에이트는 혼합물의 10중량% 이하의 양으로 존재한다. 한 실시양태에서, 반응성 화합물(A)는 아이소포론 다이아이소사이안에이트, 메타-테트라메틸자일릴렌 다이아이소사이안에이트(1,3-비스(1-아이소사이아나토-1-메틸에틸)-벤젠, 및/또는 바이엘 코포레이션으로부터 데스모두르 W로서 시판 중인 메틸렌 비스(4-사이클로헥실다이아이소사이안에이트)를 포함한다.

[0177] 아이소사이안에이트 및 아이소싸이오사이안에이트 기를 갖는 물질의 비제한적인 예는 지방족, 지환족, 방향족 또는 헤테로사이클릭 기를 가지며 선택적으로는 아이소싸이오사이안에이트 기의 것와 더불어 황 원자를 함유하는 물질을 포함할 수 있다. 이러한 물질의 비제한적인 예는 1-아이소사이아나토-3-아이소싸이오사이아나토프로페인, 1-아이소사이아나토-5-아이소싸이오사이아나토펜테인, 1-아이소사이아나토-6-아이소싸이오사이아나토헥세인, 아이소사이아나토카본일 아이소싸이오사이안에이트, 1-아이소사이아나토-4-아이소싸이오사이아나토사이클로헥세인, 1-아이소사이아나토-4-아이소싸이오사이아나토벤젠, 4-메틸-3-아이소사이아나토-1-아이소싸이오사이아나토벤젠, 2-아이소사이아나토-4,6-다이아이소싸이오사이아나토-1,3,5-트라이아진, 4-아이소사이아나토-4'-아이소싸이오사이아나토-다이페닐 설파이드 및 2-아이소사이아나토-2'-아이소싸이오사이아나토다이에틸 설파이드를 포함할 수 있다.

[0178] 아이소사이안에이트 기는 필요에 따라 블록킹 또는 비블록킹될 수 있다. 폴리아이소사이안에이트가 블록킹되거나 캐핑되는 경우, 당해 분야의 숙련자에게 공지되어 있는 임의의 적합한 지방족, 지환족 또는 지환족 알킬 모노알코올 또는 페놀성 화합물이 폴리아이소사이안에이트의 캐핑제로서 사용될 수 있다.

[0179] 폴리아이소사이안에이트 및 폴리아이소싸이오사이안에이트의 분자량은 광범위하게 변할 수 있다. 각각의 수 평균 분자량(Mn)은 100g/몰 이상, 또는 150g/몰 이상, 또는 15,000g/몰 미만, 또는 5000g/몰 미만일 수 있다. 공지 방법을 이용하여 수 평균 분자량을 결정할 수 있다. 본원 및 청구의 범위에서 인용된 수 평균 분자량 값은 폴리스타이렌 표준물을 사용하는 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 결정되었다.

[0180] 폴리아이소사이안에이트 화합물(A)의 양 및 올리고머 폴리싸이올(B)의 양은, 아이소사이안에이트-종결된 폴리유레테인 예비중합체 또는 황-함유 폴리유레테인 예비중합체를 제조하는데 사용되는 경우, (NCO):(SH+OH)의 당량비가 1.0:1.0보다 크거나, 또는 2.0:1.0 이상, 또는 2.5:1.0 이상, 또는 4.5:1.0 미만, 또는 6.5:1.0 미만일 수 있도록 선택될 수 있다. 이와 같이, 예비중합체의 제조시, 화합물(A)로서 사용되는 폴리아이소싸이오사이안에이트의 양 및 올리고머 폴리싸이올(B)의 양은 (NCS):(SH+OH)의 당량비가 1.0:1.0보다 크거나, 또는 2.0:1.0 이상, 또는 2.5:1.0 이상, 또는 4.5:1.0 미만, 또는 6.5:1.0 미만일 수 있도록 선택될 수 있다. 예비중합체의 제조시, 화합물(a)로서 사용되는 폴리아이소싸이오사이안에이트와 폴리아이소사이안에이트의 조합 양 및 올리고머 폴리싸이올(b)의 양은 (NCS+NCO):(SH+OH)의 당량비가 1.0:1.0보다 크거나, 또는 2.0:1.0 이상, 또는 2.5:1.0 이상, 또는 4.5:1.0 미만, 또는 6.5:1.0 미만일 수 있도록 선택될 수 있다.

[0181] 반응성 화합물(A)가 폴리아이소싸이오사이안에이트 및/또는 폴리아이소사이안에이트를 포함하는 실시양태에서, 흔히는 반응 혼합물 중에 열 안정화제, 예컨대 당해 분야에 잘 공지되는 바와 같이 임의의 열 안정화제가 포함된다. 열 안정화제는 포스파이트, 예컨대 트리스아릴 포스파이트, 특히 안정화제로서 첨가된 트리스노닐페닐 포스파이트을 포함할 수 있다. 열 안정화제는 반응의 임의의 상에서 반응 혼합물에 첨가될 수 있다. 예를 들면, 열 안정화제는 올리고머 폴리싸이올(B)의 제조 동안 첨가될 수 있으며, 폴리아이소사이안에이트 및/또는 폴리아이소싸이오사이안에이트와의 반응에 전송시킬 수 있다. 다르게는, 열 안정화제는 화합물(B)와 화합물(C)의 반응 전에 폴리아이소사이안에이트 및/또는 폴리아이소싸이오사이안에이트와 혼합될 수 있다.

[0182] 폴리에폭사이드 및 폴리에피설파이드는 또한 반응성 화합물(A)에 사용하기 적합하다. 적합한 폴리에폭사이드의 예는 저분자량 폴리에폭사이드, 예컨대 3,4-에폭시사이클로헥실메틸 3,4-에폭시사이클로헥세인카복실레이트 및 비스(3,4-에폭시-6-메틸사이클로헥실-메틸)아디페이트를 포함한다. 다가 페놀 및 알코올의 폴리글라이시딜 에터를 비롯한 고분자량 폴리에폭사이드가 또한 적합하다.

[0183] 폴리에폭사이드 물질의 다른 특정 예는 미국 특허 제 5,369,141 호 및 미국 특허 제 5,374,668 호 등에 개시되어 있다. 흔히 에폭사이드-함유 물질은, 미국 특허 제 2,324,483 호 및 미국 특허 제 5,807,975 호에 개시된 절차들을 포함하지만 이에 국한되지 않는 당해 분야의 임의의 공지 방법을 사용하여, 활성 수소 함유 화합물을 에피할로하이드린(예: 에피클로로하이드린 또는 에피브로모하이드린)과 반응시킴으로써 제조된다. 에피할로하이드린으로 쇄-연장될 수 있는 활성 수소 함유 화합물 군의 비제한적인 예는 2개 이상의 싸이올 기를 갖는 화합물, 하나 이상의 아미노 기를 갖는 화합물, 2개 이상의 하이드록실 기를 갖는 화합물, 이러한 기들의 조합을 갖는 화합물, 또는 이러한 기들을 함유하는 화합물들의 혼합물, 비스페놀, 염소화된 비스페놀, 브롬화된 비스페놀, 다가 페놀 및 노볼락(Novolac) 수지를 포함한다. 에폭사이드-함유 물질은 또한 에틸렌성 불포화 화합물을 적절한 산화제, 예컨대 과산화 수소 또는 메타-클로로퍼벤조산과 반응시킴으로써 제조될 수 있다. 이 유형의 적합한 에폭사이드-함유 물질은 4-바이닐-1-사이클로헥센으로부터 유도된 다이에폭사이드를 포함할 수 있지만 이에 국한되지 않는다.

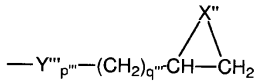
[0184] 지방족 비-사이클릭 에폭사이드-함유 물질의 비제한적인 예는 에틸렌 글라이콜, 뷰테인다이올, 다이에틸렌 글라이콜, 1,2-에테인다이싸이올 및 2-머캅토에틸 설파이드의 다이글라이시딜 에터들을 포함한다.

[0185] 비-방향족 고리를 함유하는 에폭시-함유 물질의 비제한적인 예는 4-바이닐-1-사이클로헥센의 비스-에폭사이드를 포함하지만 이에 국한되지 않는 사이클릭 폴리엔의 폴리-에폭사이드이다.

[0186] 방향족 고리를 함유하는 에폭사이드-함유 물질의 비제한적인 예는 비스페놀 A, 테트라브로모-비스페놀 A, 비스페놀 F, 비스페놀 S, 레소르시놀, 하이드로퀴논 및 노볼락 수지의 폴리글라이시딜 에터들을 포함한다.

[0187] 적합한 에피설파이드-함유 물질은 변할 수 있으며, 2개 이상의 에피설파이드 작용기를 갖는 물질을 포함할 수 있지만 이에 국한되지는 않는다. 예를 들면, 에피설파이드-함유 물질은 하기 화학식 XV로 표시되는 2개 이상의 잔기를 가질 수 있다:

화학식 XV

[0188] 

[0189] 상기 식에서,

[0190] X"는 S 또는 O일 수 있고;

[0191] Y"는 C_1-C_{10} 알킬, O 또는 S일 수 있고;

[0192] p"'는 0 내지 2의 정수일 수 있으며;

[0193] q"'는 0 내지 10의 정수일 수 있다.

[0194] 비제한적인 실시양태에서, S의 수치 비는 평균적으로 3원 고리를 구성하는 S 및 O의 총량의 50% 이상이다.

[0195] 화학식 VIII로 표시되는 2개 이상의 잔기를 갖는 에피설파이드-함유 물질은 비사이클릭 및/또는 사이클릭 골격에 부착될 수 있다. 비사이클릭 골격은 분지형 또는 비-분지형일 수 있고, 이는 설파이드 및/또는 에터 연결기를 함유할 수 있다. 황, 싸이오유레아, 트라이페닐포스핀 설파이드 또는 당해 분야에 공지되어 있는 이러한 다른 시약을 사용하여 에폭시 고리-함유 물질의 산소를 대체함으로써 에피설파이드-함유 물질을 수득할 수 있다. 알칼리의 존재 하에 다양한 공지의 폴리싸이올을 에피클로로하이드린과 반응시켜 알킬설파이드-유형 에폭시 물질을 수득한 후, 앞서 기재된 바와 같이 에폭시 고리의 산소를 대체함으로써, 알킬설파이드-유형 에피설파이드-함유 물질을 수득할 수 있다.

[0196] 다른 비제한적인 실시양태에서, 사이클릭 골격은, (a) 사이클릭 골격이 지환족 골격일 수 있는 에피설파이드-함유 물질(화합물(a)); (b) 사이클릭 골격이 방향족 골격일 수 있는 에피설파이드-함유 물질(화합물(b)); 및 (c) 사이클릭 골격이 헤테로원자로서 황 원자를 포함하는 헤테로사이클릭 골격일 수 있는 에피설파이드-함유 물질

(화합물(c))을 포함할 수 있다.

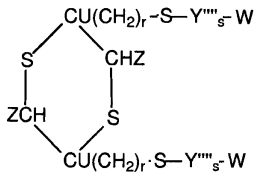
[0197] 상기 물질 각각은 설파이드, 에터, 설폰, 케톤 및/또는 에스터의 연결기를 함유할 수 있다.

[0198] 지환족 골격을 갖는 적합한 에피설파이드-함유 물질의 비제한적인 예는 1,3- 및 1,4-비스(β-에피싸이오프로필싸이오)사이클로헥세인, 1,3- 및 1,4-비스(β-에피싸이오프로필싸이오메틸)사이클로헥세인, 비스[4-(β-에피싸이오프로필싸이오)사이클로헥실]메테인, 2,2-비스[4-(β-에피싸이오프로필싸이오)사이클로헥실]프로페인, 비스[4-(β-에피싸이오프로필싸이오)사이클로헥실]설파이드, 4-바이닐-1-사이클로헥센 다이에피설파이드, 4-에피싸이오에틸-1-사이클로헥센 설파이드, 4-에폭시-1,2-사이클로헥센 설파이드, 2,5-비스(β-에피싸이오프로필싸이오)-1,4-다이싸이에인, 및 2,5-비스(β-에피싸이오프로필싸이오에틸싸이오메틸)-1,4-다이싸이에인을 포함할 수 있다.

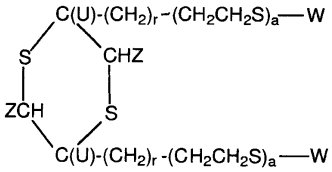
[0199] 방향족 골격을 갖는 적합한 에피설파이드-함유 물질의 비제한적인 예는 1,3- 및 1,4-비스(β-에피싸이오프로필싸이오)벤젠, 1,3- 및 1,4-비스(β-에피싸이오프로필싸이오메틸)벤젠, 비스[4-(β-에피싸이오프로필싸이오)페닐]메테인, 2,2-비스[4-(β-에피싸이오프로필싸이오)페닐]프로페인, 비스[4-(β-에피싸이오프로필싸이오)페닐]설파이드, 비스[4-(β-에피싸이오프로필싸이오)페닐]설폰, 및 4,4-비스(β-에피싸이오프로필싸이오)바이페닐을 포함할 수 있다.

[0200] 헤테로원자로서 황 원자를 포함하는 헤테로사이클릭 골격을 갖는 적합한 에피설파이드-함유 물질의 비제한적인 예는 하기 화학식 XVI, XVII, XVIII로 표시되는 물질을 포함할 수 있다:

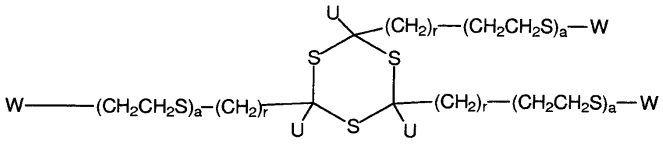
화학식 XVI

[0201] 

화학식 XVII

[0202] 

화학식 XVIII

[0203] 

[0204] 상기 식에서,

[0205] r은 1 내지 5의 정수일 수 있고;

[0206] s는 0 내지 4의 정수일 수 있으며;

[0207] a는 0 내지 5의 정수일 수 있고;

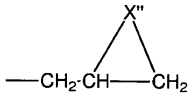
[0208] U는 수소 원자, 또는 1 내지 5개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기일 수 있고;

[0209] Y""는 -(CH2CH2S)-일 수 있고;

[0210] Z는 수소 원자, 1 내지 5개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기, 또는 -(CH2)rSY""sW일 수 있고;

[0211] W는 하기 화학식 XIX로 표시되는 에피싸이오프로필 기일 수 있다.

화학식 XIX

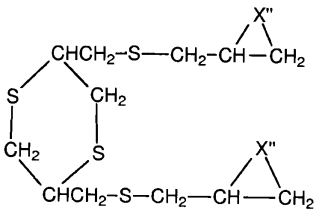
[0212] 

[0213] [상기 식에서,

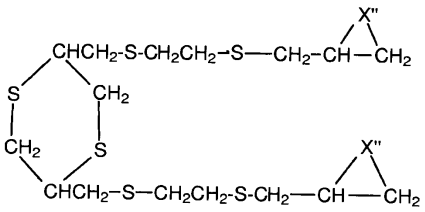
[0214] X"는 O 또는 S일 수 있다.]

[0215] 적합한 에피설파이드-함유 물질의 추가적인 비제한적인 예는 2,5-비스(β-에피싸이오프로필싸이오메틸)-1,4-다이싸이에인; 2,5-비스(β-에피싸이오프로필싸이오에틸싸이오메틸)-1,4-다이싸이에인; 2,5-비스(β-에피싸이오프로필싸이오에틸)-1,4-다이싸이에인; 2,3,5-트라이(β-에피싸이오프로필싸이오에틸)-1,4-다이싸이에인; 2,4,6-트리스(β-에피싸이오프로필메틸)-1,3,5-트라이싸이에인; 2,4,6-트리스(β-에피싸이오프로필싸이오에틸)-1,3,5-트라이싸이에인; 2,4,6-트리스(β-에피싸이오프로필싸이오메틸)-1,3,5-트라이싸이에인; 2,4,6-트리스(β-에피싸이오프로필싸이오에틸싸이오에틸)-1,3,5-트라이싸이에인; 하기 화학식 XX, XXI, XXII 및 XXIII로 표시되는 물질을 포함할 수 있다:

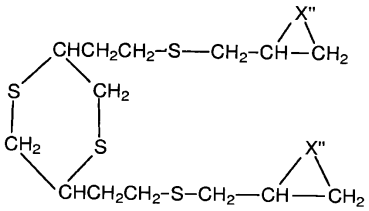
화학식 XX

[0216] 

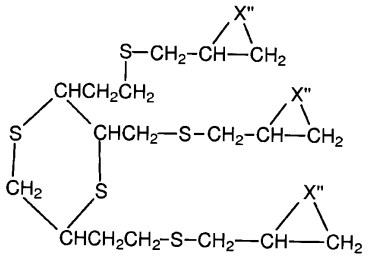
화학식 XXI

[0217] 

화학식 XXII

[0218] 

화학식 XXIII



[0219]

[0220] 상기 식에서,

[0221] X"는 앞서 정의된 바와 같을 수 있다.

[0222] 다가산, 특히 폴리카복실산이 또한 반응성 화합물(A)에 사용하기 적합하다. 불포화 폴리카복실산, 예컨대 다이카복실산의 비제한적인 예는 말레산, 퓨마르산, 시트라콘산, 이타콘산 및 메콘산, 이들의 무수물 및 이들의 저급 알킬 에스터 또는 산 할라이드를 포함한다. 포화 폴리카복실산의 비제한적인 예는 지방족 다이카복실산, 예컨대 말론산, 석신산, 글루타르산, 아디프산, 수베르산, 아젤라산, 피멜산 및 세박산; 방향족 산, 예컨대 오르쏘프탈산, 테레프탈산, 아이소프탈산 및 이들 방향족 산들의 무수물, 예컨대 프탈산 무수물 및 말레산 무수물, 및 이들 산의 저급 알킬 에스터 또는 산 할라이드 및 이들의 혼합물을 포함한다. 적합한 사이클릭 무수물의 비제한적인 예는 테트라하이드로프탈산 무수물, 헥사하이드로프탈산 무수물, 메틸 헥사하이드로프탈산 무수물, 사이클로펜타다이엔의 말레산 무수물 부가물, 메틸사이클로펜타다이엔의 말레산 무수물 부가물, 클로렌드산 무수물, 피로멜리트산 이무수물, 및 미국 특허 제 5,369,141 호에 개시된 기타의 것들을 포함한다.

[0223] 산 및/또는 무수물의 혼합물이 또한 사용될 수 있다.

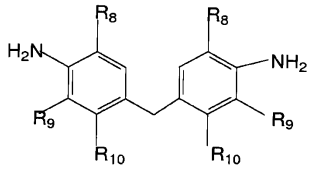
[0224] 폴리에틸렌성 불포화 반응성 화합물; 즉 다수의 에틸렌성 불포화 기(이중결합)을 갖는 물질은 화학선을 사용하여 경화되는 조성물, 예컨대 UV 경화성 조성물에 특히 유용하다. 2개 이상의 이중결합을 갖는 앞서 개시된 임의의 물질이 적합하다. 적합한 반응성 화합물의 예는 폴리바이닐 에터이다. 폴리(메트)아크릴레이트 반응성 화합물은 에틸렌 글라이콜 다이(메트)아크릴레이트, 테트라에틸렌 글라이콜 다이(메트)아크릴레이트, 글라이세롤 다이(메트)아크릴레이트, 글라이세롤 트라이(메트)아크릴레이트, 1,3-프로필렌 글라이콜 다이(메트)아크릴레이트, 다이프로필렌 글라이콜 다이(메트)아크릴레이트, 1,4-뷰테인다이올 다이(메트)아크릴레이트, 1,2,4-뷰테인트라이올 트라이(메트)아크릴레이트, 1,6-헥세인다이올 다이(메트)아크릴레이트, 1,4-사이클로헥세인다이올 다이(메트)아크릴레이트, 1,4-벤젠다이올 다이(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트, 1,5-펜테인다이올 다이(메트)아크릴레이트, 트라이메틸올프로페인 다이(메트)아크릴레이트, 및 트라이메틸올프로페인 트라이(메트)아크릴레이트를 포함한다.

[0225] 본 발명의 임의의 조성물과 제품을 제조하는데 사용되는, 활성 수소 함유 화합물(C)(이는 화합물(B)와 상이함)는, 활성 수소(예컨대, 하이드록실, 싸이올 또는 아미노 기의 활성 수소)를 함유하는 임의의 화합물 또는 화합물들의 혼합물일 수 있다. 화합물(C)는 1급 아민 기, 2급 아민 기, 하이드록실 기, 싸이올 기, 및/또는 이들의 조합을 포함하는 2개 이상의 활성 수소를 갖는 화합물을 포함할 수 있다. 단일 유형의 작용기를 갖는 단일 다작용성 화합물이 사용될 수 있으며; 이와 같이 혼합된 작용기(예컨대 하이드록실 기와 아미노 기)를 갖는 단일 다작용성 화합물이 사용될 수 있다. 동일하거나 상이한 작용기를 갖는 혼합물 중에 사용될 수 있는 일부 상이한 화합물들; 예컨대 2개의 상이한 폴리아민이 사용될 수 있거나, 폴리아민과 혼합된 폴리싸이올이 사용될 수 있거나, 또는 하이드록실 작용성 폴리싸이올과 혼합된 폴리아민이 적합하다.

[0226] 화합물(C)는 2개 이상의 1급 및/또는 2급 아민 기를 가질 수 있다(폴리아민). 적합한 폴리아민의 비제한적인 예는, 질소원자에 부착된 라디칼이 포화 또는 불포화, 지방족, 지환족, 방향족, 방향족-치환된-지방족, 지방족-치환된-방향족, 및 헤테로사이클릭일 수 있는 1급 또는 2급 다이아민 또는 폴리아민을 포함한다. 적합한 지방족 및 지환족 다이아민의 비제한적인 예는 1,2-에틸렌 다이아민, 1,2-프로필렌 다이아민, 1,8-옥테인 다이아민, 아이소포론 다이아민, 프로페인-2,2-사이클로헥실 아민 등을 포함한다. 적합한 방향족 다이아민의 비제한적인 예는 페닐렌 다이아민 및 톨루엔 다이아민, 예컨대 o-페닐렌 다이아민 및 p-톨릴렌 다이아민을 포함한다. 다핵 방향족 다이아민, 예컨대 4,4'-바이페닐 다이아민, 4,4'-메틸렌 다이아닐린, 및 4,4'-메틸렌 다이아닐린의 모노클로로- 및 다이클로로-유도체가 또한 적합하다.

[0227] 본 발명에 사용하기 적합한 폴리아민은 하기 화학식 XXIV를 갖는 물질을 포함할 수 있지만 이에 국한되지 않는다:

화학식 XXIV

[0228] 

[0229] 상기 식에서,

[0230] R_8 및 R_9는 각각 독립적으로 메틸, 에틸, 프로필 및 아이소프로필 기로부터 선택될 수 있고;

[0231] R_{10}은 수소 및 염소로부터 선택될 수 있다.

[0232] 본 발명에 사용하기 위한 폴리아민의 비제한적인 예는 론자 리미티드(Lonza Ltd.)(스위스 바젤)에 의해 제조된 화합물, LONZACURE.RTM. M-DIPA(R_8=C_3H_7; R_9=C_3H_7; R_{10}=H); LONZACURE.RTM. M-DMA(R_8=CH_3; R_9=CH_3; R_{10}=H); LONZACURE.RTM. M-MEA(R_8=CH_3; R_9=C_2H_5; R_{10}=H); LONZACURE.RTM. M-DEA(R_8=C_2H_5; R_9=C_2H_5; R_{10}=H); LONZACURE.RTM. M-MIPA(R_8=CH_3; R_9=C_3H_7; R_{10}=H); LONZACURE.RTM. M-CDEA(R_8=C_2H_5; R_9=C_2H_5; R_{10}=Cl)를 포함한다(여기서, R_8, R_9 및 R_{10}은 상기 화학식에 상응한다).

[0233] 폴리아민은 다이아민 반응성 화합물, 예컨대 4,4'-메틸렌비스(3-클로로-2,6-다이에틸아닐린), (론자큐어(Lonzacure)(등록상표) M-CDEA)(이는 미국에서 에어 프로덕츠 앤드 케미칼 인코포레이티드(Air Products and Chemical, Inc.)(펜실베니아주 알렌타운); 2,4-다이아미노-3,5-다이에틸-톨루엔, 2,6-다이아미노-3,5-다이에틸-톨루엔 및 이들의 혼합물(총체적으로 "다이에틸톨루엔다이아민" 또는 "DETDA")(이는 알베말 코포레이션(Albemarle Corporation)으로부터 상품명 에타큐어(Ethacure) 100으로 시판 중임); 다이메틸싸이오톨루엔다이아민(DMTDA)(이는 알베말 코포레이션으로부터 상품명 에타큐어 300으로 시판 중임); 4,4'-메틸렌-비스-(2-클로로아닐린)(이는 킹요커 케미칼즈(Kingyorker Chemicals)로부터 MOCA로서 시판 중임)을 포함할 수 있다. DETDA는 25℃에서 156 cPs의 점도로 실온에서 액체일 수 있다. DETDA는 이성질체일 수 있되, 2,4-이성질체는 75 내지 81%인 반면, 2,6-이성질체는 18 내지 24%일 수 있다. 에타큐어 100의 칼라 안정화 버젼(즉, 첨가제를 함유하여 황색도를 감소시키는 배합물)(명칭 에타큐어 100S로서 입수 가능함)이 본 발명에 사용될 수 있다.

[0234] 폴리아민의 다른 예는 에틸렌아민을 포함할 수 있다. 적합한 에틸렌아민은 에틸렌다이아민(EDA), 다이에틸렌트라이아민(DETA), 트라이에틸렌테트라민(TETA), 테트라에틸렌펜타민(TEPA), 펜타에틸렌헥사민(PEHA), 피페라진, 모폴린, 치환된 모폴린, 피페리딘, 치환된 피페리딘, 다이에틸렌다이아민(DEDA) 및 2-아미노-1-에틸피페라진을 포함할 수 있지지만 이에 국한되지 않는다. 특정 실시양태에서, 폴리아민은 C_1-C_3 다이알킬 톨루엔다이아민의 하나 이상의 이성질체들, 예컨대 비제한적으로 3,5-다이메틸-2,4-톨루엔다이아민, 3,5-다이메틸-2,6-톨루엔다이아민, 3,5-다이에틸-2,4-톨루엔다이아민, 3,5-다이에틸-2,6-톨루엔다이아민, 3,5-다이아이소프로필-2,4-톨루엔다이아민, 3,5-다이아이소프로필-2,6-톨루엔다이아민, 및 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있다. 메틸렌 다이아닐린 및 트라이메틸렌글라이콜 다이(파라-아미노벤조에이트)가 또한 적합하다.

[0235] 적합한 폴리아민의 추가 예는 메틸렌 비스 아닐린, 아닐린 설파이드 및 바이아닐린을 포함하며, 여기서 임의의 것은 헤테로-치환될 수 있되, 치환기는 반응물들 사이에서 발생하는 임의의 반응들을 간섭하지 않는다. 특정 예는 4,4'-메틸렌-비스(2,6-다이메틸아닐린), 4,4'-메틸렌-비스(2,6-다이에틸아닐린), 4,4'-메틸렌-비스(2-에틸-6-메틸아닐린), 4,4'-메틸렌-비스(2,6-다이아이소프로필아닐린), 4,4'-메틸렌-비스(2-아이소프로필-6-메틸아닐린) 및 4,4'-메틸렌-비스(2,6-다이에틸-3-클로로아닐린)을 포함한다.

[0236] 다이아미노 톨루엔, 예컨대 다이에틸 톨루엔 다이아민(DETDA)이 또한 적합하다.

[0237] 반응성 화합물(A)가 아이소사이안에이트 작용기를 포함하는 특정 실시양태에서, 화합물(A), 화합물(B) 및 화합물(C)의 양은 (NH+SH+OH):(NCO)의 당량비가 0.80:1.0 내지 1.1:10, 또는 0.85:1.0 내지 1.0:1.0, 또는 0.90:1.0 내지 1.0:1.0, 또는 0.90:1.0 내지 0.95:1.0, 또는 0.95:1.0 내지 1.0:1.0일 수 있도록 선택될 수 있

다.

[0238] 반응성 화합물(A)가 폴리아이소사이안에이트 및/또는 폴리아이소싸이오사이안에이트를 포함하는 실시양태에서, 화합물(A), 화합물(B) 및 화합물(C)의 양은 (NH+SH+OH):(NCO+NCS)의 당량비가 0.80:1.0 내지 1.1:1.0, 또는 0.85:1.0 내지 1.0:1.0, 또는 0.90:1.0 내지 1.0:1.0, 또는 0.90:1.0 내지 0.95:1.0, 또는 0.95:1.0 내지 1.0:1.0일 수 있도록 선택될 수 있다.

[0239] 활성 수소 함유 화합물(C)는 2개 이상의 1급 및/또는 2급 하이드록실 기(폴리올)를 가질 수 있다. 적합한 폴리올은 다이올, 예컨대 글라이콜 및 고급 폴리올을 포함한다. 당해 분야의 숙련자에게 공지되어 있는 하이드록실 작용성 폴리에스터도 또한 화합물(C)로서 사용하기에 적합하다. 다른 비제한적인 실시양태에서, 본 발명에 사용하기 위한 활성 수소 함유 물질은 200g/몰 이상, 또는 300g/몰 이상, 또는 750g/몰 이상, 또는 1,500g/몰 이하, 또는 2,500g/몰 이하, 또는 4,000g/몰 이하의 수 평균 분자량을 갖는 폴리에터 글라이콜 및 폴리에스터 글라이콜로부터 선택될 수 있다.

[0240] 하이드록실 작용기를 갖는 폴리싸이올을 비롯한 앞서 개시된 임의의 폴리싸이올이 화합물(C)로서 사용하기에 적합하다.

[0241] 여러 화합물(A), 화합물(B) 및 화합물(C)의 반응은 당해 분야의 숙련자에 의해 결정될 수 있는 촉매의 사용으로 향상시킬 수 있다. 적합한 촉매는 당해 분야에 공지되어 있는 것들로부터 선택될 수 있다. 비제한적인 예는 여러 반응성 성분들의 속성에 따라 3급 아민 촉매, 오르가노포스포러스 화합물, 주석 화합물 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 다른 실시양태에서, 촉매는 다이메틸 사이클로헥실아민 또는 다이뷰틸 틴 다이라우레이트 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 촉매를 첨가하기 전 또는 후에 탈기를 실시할 수 있다.

[0242] 반응성 화합물(A)가 폴리아이소사이안에이트를 포함하는 경우, 유레테인화 촉매를 본 발명에 사용하여 폴리유레테인-형성 물질의 반응을 향상시킬 수 있다. 적합한 유레테인화 촉매는 변할 수 있으며; 예를 들어 적합한 유레테인화 촉매는 NCO 및 OH-함유 물질의 반응 및/또는 NCO 및 SH-함유 물질의 반응에 의해 유레테인을 형성시키는데 유용한 촉매를 포함할 수 있다. 적합한 촉매의 비제한적인 예는 문헌 [Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, 1992, Volume A21, pp. 673 to 674]에 기재되어 있는 루이스 염기, 루이스 산 및 삽입 촉매의 군으로부터 선택될 수 있다. 촉매는 유기 산의 주석 염, 예를 들어 스타너스 옥토에이트, 다이뷰틸 틴 다이라우레이트, 다이뷰틸 틴 다이아세테이트, 다이뷰틸 틴 머캅타이드, 다이뷰틸 틴 다이말레에이트, 다이메틸 틴 다이아세테이트, 다이메틸 틴 다이라우레이트, 다이뷰틸 틴 다이클로라이드, 1,4-다이아자바이사이클로[2.2.2]옥테인 및 이들의 혼합물일 수 있지만 이에 국한되지 않는다. 다르게는, 촉매는 징크 옥토에이트, 비스무트 또는 페릭 아세틸아세톤에이트일 수 있다.

[0243] 적합한 촉매의 추가적인 비제한적인 예는 다이뷰틸 틴 다이라우레이트와 같은 주석 화합물, 포스핀, 3급 암모늄 염 및 3급 아민(예를 들어, 트라이에틸아민, 트라이아이소프로필아민, 다이메틸 사이클로헥실아민, N,N-다이메틸벤질아민 및 이들의 혼합물, 이에 국한되지는 않음)을 포함할 수 있다. 이러한 적합한 3급 아민은 본원에 참고로 인용되어 있는 미국 특허 제 5,693,738 호의 칼럼 10 라인 6 내지 38에 개시되어 있다.

[0244] 사용되는 경우, 촉매 수준은 광범위하게 변할 수 있으며, 본 발명의 조성물과 제품을 제조하는데 사용되는 반응성 화합물의 유형과 양, 및 반응 조건, 반응 속도 및 요구되는 반응 정도와 같은 다양한 요인들에 따라 달라질 수 있다.

[0245] 광학 제품이 렌즈인 본 발명의 실시양태에서, 선택적으로 탈기될 수 있는 혼합물을 몰드 내로 도입하고, 당해 분야에 공지되어 있는 다양한 통상적인 기법을 이용하여(즉, 열 경화 사이클을 이용하여) 몰드를 가열할 수 있다. 열 경화 사이클은 반응물의 반응성 및 몰비, 및 촉매(들)의 존재에 따라 달라질 수 있다. 특정 실시양태에서, 열 경화 사이클은 폴리유레테인 예비중합체(화합물(A), 화합물(B))와 아민-함유 경화제 화합물(C)의 혼합물(여기서, 경화제는 1급 다이아민, 또는 1급 다이아민과 삼작용성 또는 더 높은 작용성의 폴리아민 및 선택적으로는 폴리올 및/또는 폴리싸이올 및/또는 폴리싸이올 올리고머의 혼합물을 포함할 수 있음); 또는 폴리아이소사이안에이트 및/또는 폴리아이소싸이오사이안에이트, 폴리올 및/또는 폴리싸이올 및/또는 올리고머 폴리싸이올 및 아민-함유 물질의 혼합물을, 0.5시간 내지 120시간에 걸쳐 실온으로부터 200℃까지, 또는 5시간 내지 72시간에 걸쳐 80℃로부터 150℃까지 가열함을 포함할 수 있다.

[0246] 또한 본 발명은, (A) 활성 수소와 반응하는 작용기를 갖는 물질(화합물(A)); (B) (1) 2개 이상의 싸이올 작용기를 갖는 화합물(화합물(1))과 (2) 삼중결합 작용기를 갖는 화합물(화합물(2))을 반응시킴으로써 제조된 싸이오에터-작용성 올리고머 폴리싸이올(화합물(B)); 및 선택적으로 (C) 상기 화합물(B)와 상이한, 활성 수소 함유 화

합물(화합물(C))의 반응 생성물을 포함하는 강성 제품, 예컨대 광학 제품에 관한 것이다.

[0247] 이러한 제품은 앞서 언급된 임의의 물리적 성질을 갖도록 앞서 기재된 바와 같이 제조될 수 있다.

[0248] 또한 본 발명에 따라, (A) 활성 수소와 반응하는 작용기를 갖는 물질을 포함하는 반응성 화합물(화합물(A)); (B) (1) 2개 이상의 싸이올 작용기를 갖는 화합물(화합물(1)), (2) 삼중결합 작용기를 갖는 화합물(화합물(2)), 및 선택적으로 (3) 2개 이상의 이중결합을 갖는 화합물(화합물(3))을 함께 반응시킴으로써 제조된 싸이오에터-작용성 올리고머 폴리싸이올(화합물(B)); 및 선택적으로 (C) 상기 화합물(B)와 상이한, 활성 수소 함유 화합물(화합물(C))의 반응 생성물을 포함하는 제품이 제공된다.

[0249] 화합물(A), 화합물(B) 및 화합물(C)에 대한 앞서 개시된 임의의 물질은 본 발명에 따른 제품을 제조하는데 사용될 수 있다. 이러한 제품은 본 발명에 따른 필름, 코팅 및 성형 품목, 예컨대 광학 제품을 포함할 수 있다.

[0250] 본 발명의 특정의 비제한적인 실시양태에서, 황-함유 폴리유레테인을 포함하는 반응 생성물은 다음과 같이 제조될 수 있다.

[0251] 1. 황-함유 폴리유레테인 예비중합체는 A) 폴리아이소사이안에이트, 폴리아이소싸이오사이안에이트 또는 이들의 혼합물을 포함하는 하나 이상의 물질; B) 본 발명의 임의의 올리고머 폴리싸이올을 포함하는 하나 이상의 폴리싸이올; 및 선택적으로 C) 폴리올, 폴리싸이올 또는 이들의 혼합물을 포함하는 다른 활성 수소 함유 물질의 반응에 의해 제조된다.

[0252] 2. 상기 황-함유 폴리유레테인 예비중합체는 에피설파이드 기, 에폭사이드 기 또는 이들 기의 혼합물을 함유하는 하나 이상의 물질과 혼합된다.

[0253] 3. 그 다음, 황-함유 폴리유레테인은 a) 상기 단계 2.로부터의 생성물과 b) 폴리올, 폴리싸이올 또는 이들의 혼합물을 포함하는 하나 이상의 활성 수소 함유 물질의 반응에 의해 제조된다.

[0254] 본 발명의 다른 특정의 비제한적인 실시양태에서, 황-함유 폴리유레테인유레아를 포함하는 반응 생성물은 다음과 같이 제조될 수 있다.

[0255] 1. 황-함유 폴리유레테인 예비중합체는 A) 폴리아이소사이안에이트, 폴리아이소싸이오사이안에이트 또는 이들의 혼합물을 포함하는 하나 이상의 물질; B) 본 발명의 임의의 올리고머 폴리싸이올을 포함하는 하나 이상의 폴리싸이올; 및 선택적으로 C) 폴리올, 폴리싸이올 또는 이들의 혼합물을 포함하는 다른 활성 수소 함유 물질의 반응에 의해 제조된다.

[0256] 2. 상기 황-함유 폴리유레테인 예비중합체는 에피설파이드 기, 에폭사이드 기 또는 이들 기의 혼합물을 함유하는 하나 이상의 물질과 혼합된다.

[0257] 3. 그 다음, 황-함유 폴리유레테인유레아는 a) 상기 단계 2.로부터의 생성물; b) 2개 이상의 아민 기를 갖는 화합물; 및 c) 폴리올, 폴리싸이올 또는 이들의 혼합물을 포함하는 활성 수소 함유 물질의 반응에 의해 제조된다.

[0258] 다른 비제한적인 실시양태에서는, 다양한 공지의 첨가제를 본 발명의 제품 내로 혼입할 수 있다. 이러한 첨가제는 광 안정화제, 열 안정화제, 항산화제, 자외선 흡수제, 몰드 이형제, 정적 (비-광색성) 염료, 안료 및 가요성화 첨가제, 예컨대 비제한적으로, 알콕실화된 페놀 벤조에이트 및 폴리(알킬렌 글라이콜) 다이벤조에이트를 포함할 수 있지만 이에 국한되지는 않는다. 황변 방지 첨가제의 비제한적인 예는 3-메틸-2-뷰텐올, 오르가노 피로카본에이트 및 트라이페닐 포스파이트(CAS 등록 번호: 101-02-0)를 포함할 수 있다. 이러한 첨가제는 첨가제가 반응 생성물의 총 중량에 기초하여 10중량% 미만, 또는 5중량% 미만, 또는 3중량% 미만을 구성하도록 하는 양으로 존재할 수 있다. 전술한 선택적인 첨가제를 폴리아이소사이안에이트 및/또는 폴리아이소싸이오사이안에이트와 혼합할 수 있다. 다르게는, 선택적인 첨가제를 활성 수소 함유 물질과 혼합할 수 있다.

[0259] 특정 실시양태에서, 본 발명의 제품은 광-영향성을 제공하는 물질을 추가로 포함할 수 있다. 이러한 물질은 무기 또는 유기일 수 있고, 기판 내에 존재할 수 있고/있거나 이후 기재되는 바와 같은 중첩된 코팅 또는 필름 내에 존재할 수 있다.

[0260] 다양한 편광 및/또는 광색성 물질은 광-영향성을 제공하는 본 발명의 제품, 예컨대 광학 제품에 사용될 수 있다. 광색성 물질은 다양한 형태로 제공될 수 있다. 그 예로는 단일 광색성 화합물; 광색성 화합물들의 혼합물; 광색성 화합물을 함유하는 물질, 예컨대 단량체성 또는 중합체성 비겔화된 용액; 광색성 화합물이 화학적으로 결합된 단량체 또는 중합체와 같은 물질; 광색성 화합물에 화학적으로 결합되는 것을 포함하고/하거나 갖는 것으로서, 그의 외면이 예컨대 중합체 수지 또는 보호 코팅, 예컨대 광색성 물질이 외부 물질(예컨대, 산소, 수

분 및/또는 화학물질)(이는 광색성 물질에 대해 부정적인 영향을 갖는다)과 접촉하는 것을 방지하는 금속 산화물로 캡슐화되는(캡슐화는 코팅의 형태이다) 물질; 이러한 물질은 미국 특허 제 4,166,043 호 및 미국 특허 제 4,367,170 호에 기재된 바와 같이 보호 코팅을 적용하기 전에 미립자 내에 형성될 수 있음; 광색성 중합체, 예컨대 함께 결합된 광색성 화합물을 포함하는 광색성 중합체; 또는 이들의 혼합물이 포함된다.

[0261] 무기 광색성 물질은 은 할라이드, 카드뮴 할라이드 및/또는 구리 할라이드의 크리스탈라이트(crystallite)를 함유할 수 있다. 다른 무기 광색성 물질은 유로퓸(II) 및/또는 세륨(III)을 미네랄 유리(예컨대 소다-실리카 유리)에 첨가함으로써 제조될 수 있다.

[0262] 광색성 물질은 300 내지 1000 나노미터의 활성화된 최대 흡수도(activated absorption maxima)를 갖는 유기 광색성 물질일 수 있다. 한 실시양태에서, 유기 광색성 물질은 (a) 400 내지 550 나노미터 미만의 가시성 최대 람다를 갖는 유기 광색성 물질과 (b) 550 내지 700 나노미터의 가시성 최대 람다를 갖는 유기 광색성 물질의 혼합물을 포함한다.

[0263] 다르게는, 광색성 물질은 피란, 옥사진, 풀가이드, 풀기마이드, 다이아릴에텐 및 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있는 유기 광색성 물질을 포함할 수 있다.

[0264] 본원에 사용될 수 있는 광색성 피란의 비제한적인 예는 벤조피란, 및 나프토피란, 예컨대 나프토[1,2-b]피란, 나프토[2,1-b]피란, 인데노-융합된 나프토피란 및 헤테로사이클릭-융합된 나프토피란, 스피로-9-플루오레노[1,2-b]피란, 펜안트로피란, 퀴놀리노피란; 플루오로안테노피란 및 스피로피란, 예컨대 스피로(벤즈인돌린)나프토피란, 스피로(인돌린)벤조피란, 스피로(인돌린)나프토피란, 스피로(인돌린)퀴놀린피란 및 스피로(인돌린)피란 및 이들의 혼합물을 포함한다. 벤조피란 및 나프토피란의 비제한적인 예는 미국 특허 제 5,645,767 호 칼럼 2, 라인 16 내지 칼럼 12, 라인 57; 미국 특허 제 5,723,072 호 칼럼 2, 라인 27 내지 칼럼 15, 라인 55; 미국 특허 제 5,698,141 호 칼럼 2, 라인 11 내지 칼럼 19, 라인 45; 미국 특허 제 6,022,497 호 칼럼 2, 라인 21 내지 칼럼 11, 라인 46; 미국 특허 제 6,080,338 호 칼럼 2, 라인 21 내지 칼럼 14, 라인 43; 미국 특허 제 6,136,968 호 칼럼 2, 라인 43 내지 칼럼 20, 라인 67; 미국 특허 제 6,153,126 호 칼럼 2, 라인 26 내지 칼럼 8, 라인 60; 미국 특허 제 6,296,785 호 칼럼 2, 라인 47 내지 칼럼 31, 라인 5; 미국 특허 제 6,348,604 호 칼럼 3, 라인 26 내지 칼럼 17, 라인 15; 미국 특허 제 6,353,102 호 칼럼 1, 라인 62 내지 칼럼 11, 라인 64; 미국 특허 제 6,630,597 호 칼럼 2, 라인 16 내지 칼럼 16, 라인 23; 및 미국 특허 제 6,736,998 호 칼럼 2, 라인 53 내지 칼럼 19, 라인 7에 개시되어 있으며, 이들의 인용 부분은 본원에 참고로 인용하고 있다. 나프토피란 및 보충적인 유기 광색성 물질의 추가 비제한적인 예는 미국 특허 제 5,658,501 호 칼럼 1, 라인 64 내지 칼럼 13, 라인 17에 기재되어 있으며, 이의 개시내용은 본원에 참고로 인용하고 있다. 스피로(인돌린)피란도 또한 문헌 [Techniques in Chemistry, Volume III, "Photochromism", Chapter 3, Glenn H. Brown, Editor, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1971]에 기재되어 있다.

[0265] 사용될 수 있는 광색성 옥사진의 예는 벤즈옥사진, 나프토옥사진, 및 스피로-옥사진, 예컨대 스피로(인돌린)나프트옥사진, 스피로(인돌린)피리도벤즈옥사진, 스피로(벤즈인돌린)피리도벤즈옥사진, 스피로(벤즈인돌린)나프트옥사진, 스피로(인돌린)벤즈옥사진, 스피로(인돌린)플루오르안텐옥사진, 스피로(인돌린)퀸옥사진 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0266] 사용될 수 있는 광색성 풀가이드 또는 풀기마이드의 예는 미국 특허 제 4,685,783 호 칼럼 1, 라인 57 내지 칼럼 5, 라인 27, 및 미국 특허 제 4,931,220 호 칼럼 1, 라인 39 내지 칼럼 22, 라인 41에 개시된 풀가이드 또는 풀기마이드를 포함하며, 이러한 풀가이드 또는 풀기마이드의 개시내용은 본원에 참고로 인용하고 있다. 다이아릴에텐의 비제한적인 예는 미국 특허 출원 제 2003/0174560 호 단락 [0025] 내지 [0086]에 개시되어 있다.

[0267] 중합 가능한 유기 광색성 물질들, 예컨대 미국 특허 제 5,166,345 호 칼럼 3, 라인 36 내지 칼럼 14, 라인 3에 개시된 중합 가능한 나프트옥사진; 미국 특허 제 5,236,958 호 칼럼 1, 라인 45 내지 칼럼 6, 라인 65에 개시된 중합 가능한 스피로벤조피란; 미국 특허 제 5,252,742 호 칼럼 1, 라인 45 내지 칼럼 6, 라인 65에 개시된 중합 가능한 스피로벤조피란 및 스피로벤조싸이오피란; 미국 특허 제 5,359,085 호 칼럼 5, 라인 25 내지 칼럼 19, 라인 55에 개시된 중합 가능한 풀가이드; 미국 특허 제 5,488,119 호 칼럼 1, 라인 29 내지 칼럼 7, 라인 65에 개시된 중합 가능한 나프트아센다이온; 미국 특허 제 5,821,287 호 칼럼 3, 라인 5 내지 칼럼 11, 라인 39에 개시된 중합 가능한 스피로옥사진; 미국 특허 제 6,113,814 호 칼럼 2, 라인 23 내지 칼럼 23, 라인 29에 개시된 중합 가능한 폴리알콕실화된 나프토피란; 및 미국 특허 제 6,555,028 호 칼럼 2, 라인 40 내지 칼럼 24, 라인 56의 중합 가능한 매트릭스 상용화된 나프토피란이 사용될 수 있다. 중합 가능한 유기 광색성 물질에 대한 상기 특허의 개시내용은 본원에 참고로 인용하고 있다.

[0268] 광색성 물질은 다양한 수단에 의해 제품(예컨대 광학 제품) 내에 혼입될 수 있다. 예를 들면, 광색성 물질은 조성물 내에 혼입, 예컨대 용해 및/또는 분산될 수 있거나, 또는 조성물의 다른 성분과 중합될 수 있다. 다르게는, 광색성 물질은 흡인(imbibition), 투과, 또는 당해 분야의 숙련자에게 공지된 다른 전달 방법에 의해 조성물 내에 혼입될 수 있다.

[0269] 전형적으로, 광색성 물질은 광색성 양으로 제품 내에 존재한다. 즉, 방사선에 노출됨에 따라 육안에 의해 칼라 변화가 구별되는 양으로 존재한다. 결화성 필름-형성 조성물 내에 혼입된 광색성 물질의 양은 경화성 필름-형성 조성물 중의 고체의 중량을 기준으로 0.5 내지 40중량%일 수 있다. 광색성 물질의 양은 1 내지 30중량%, 3 내지 20중량%, 또는 3 내지 10중량%일 수 있다. 광학 제품 내의 광색성 물질의 양은 상기 인용된 범위를 비롯해 이들 값들의 임의의 조합 내일 수 있다.

[0270] 본 발명의 제품은 그 위에 적어도 일부 중첩된 필름 또는 코팅을 추가로 포함할 수 있다. 이러한 코팅 또는 필름은 그 중에서도 광색성 코팅, 틴트 코팅, 편광 코팅 및/또는 내마모성 또는 다른 보호 코팅을 포함할 수 있다.

[0271] 필름 또는 코팅에 사용되는 물질의 유형은 광범위하게 변할 수 있으며, 이후 본원에서 기재되는 기판 및 보호 필름의 중합체 유기 물질들로부터 선택될 수 있다. 더욱이, 필름 또는 코팅은 싸이오에터-작용성 올리고머 폴리싸이올을 포함하는 앞서 언급된 반응 생성물을 포함할 수 있다. 중합체 유기 물질의 필름의 두께는 광범위하게 변할 수 있다. 상기 두께는 예컨대 0.1 내지 40 mil, 및 상기 인용된 값들을 비롯한 이들 값들 사이의 임의의 두께일 수 있다. 그러나, 필요하다면, 더 두꺼운 것이 사용될 수 있다.

[0272] 중합체 유기 물질은 열경화성 물질, 열가소성 물질 및 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있다. 중합체 유기 물질의 필름의 예는 미국 특허 제 2004/0096666 호 단락 [0082] 내지 [0098]에 개시되어 있으며, 이러한 중합체 필름의 개시내용은 본원에 참고로 인용하고 있다.

[0273] 특정 실시양태에서, 필름 또는 코팅은 열가소성 중합체 유기 물질, 예컨대 나일론, 폴리(바이닐 아세테이트), 바이닐 클로라이드-바이닐 아세테이트 공중합체, 폴리(C_1-C_8 알킬) 아크릴레이트, 폴리(C_1-C_8 알킬) 메트아크릴레이트, 스타이렌-뷰타다이엔 공중합체 수지, 폴리(유레아-유레테인), 폴리유레테인, 폴리테레프탈레이트, 폴리카본에이트, 폴리카본에이트-실리콘 공중합체 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0274] 선택적으로, (화학적으로 및 칼라 면에서) 상용성 고정 틴트 염료가 광학 제품 및/또는 중첩된 필름에 첨가 또는 적용되어서 의료 목적 또는 패션 목적으로 더 미적인 결과를 달성할 수 있다. 예를 들면, 염료는 활성화된 광색성 물질로부터의 칼라를 보충하도록, 예컨대 더 중성인 칼라를 달성하거나, 또는 입사 광의 특정 파장을 흡수하도록 선택될 수 있다. 다른 실시양태에서, 염료는 광색성 물질이 비활성화된 상태로 존재하는 경우 호스트 물질에 목적하는 색감을 제공하도록 선택될 수 있다.

[0275] 흔히, 보호 필름은 예컨대 마찰 및 마모로부터 긁힘을 방지하기 위해 제품 표면에 적용될 수 있다. 본 발명의 광학 제품과 연결된 보호 필름은 전형적으로 적어도 부분적으로 내마모성인 필름이다. 문구 "적어도 부분적으로 내마모성인 필름"은 표준 기준 물질, 즉 진동 샌드 방법을 사용하는 투명 플라스틱 및 코팅의 내마모성(Abrasion Resistance of Transparent Plastics and Coatings Using the Oscillating Sand Method)에 대한 ASTM F-735 표준 시험 방법(Standard Test Method)에 필적할만한 방법에 따라, 피피지 인더스트리즈 인코포레이티드(PPG Industries, Inc.)로부터 입수 가능한 CR-39(등록상표) 단량체로 제조된 전형적인 플라스틱보다 높은 내마모성을 나타내는, 보호 중합체 물질의 적어도 부분적으로 경화된 코팅 또는 시트의 적어도 부분적인 필름을 지칭한다.

[0276] 보호 필름은 보호 시트 물질, 보호 구배 필름(이는 또한 이들이 중첩되는 것들 사이의 필름에 대해 경도에서의 구배를 제공한다), 보호 코팅 및 이들의 조합으로부터 선택될 수 있다. 하드코트와 같은 보호 코팅이 중합체 필름, 기판 및/또는 임의의 적용된 필름의 표면 위, 예컨대 보호 변형(transitional) 필름 위에 적용될 수 있다.

[0277] 보호 필름이 보호 시트 물질로부터 선택되는 경우, 예컨대 본원에 참고로 인용하고 있는 미국 특허 공개 제 2004/0096666 호의 단락 [0118] 내지 [0126]에 개시된 보호 중합체 시트 물질로부터 선택될 수 있다. 또한, 보호 필름은 본 발명의 임의의 싸이오에터-작용성 올리고머 폴리싸이올을 포함하는 앞서 언급된 임의의 반응 생성물을 포함하는 필름 또는 시트 물질을 포함할 수 있다.

[0278] 보호 구배 필름은 적어도 부분적으로 내마모성인 필름을 제공하며, 후속적으로 다른 보호 필름으로 코팅될 수

있다. 보호 구배 필름은 선적 도중 또는 추가 보호 필름의 적용 전 후속적인 처리 도중 제품을 보호할 수 있다. 추가 보호 필름을 적용한 후, 보호 구배 필름은 하나의 적용된 필름으로부터 다른 것까지의 경도에서의 구배를 제공한다. 이러한 필름의 경도는 당해 분야의 숙련자에게 공지된 방법에 의해 결정될 수 있다. 보호 필름은 또한 보호 구배 필름 위에 존재할 수 있다. 이러한 구배 성질을 제공하는 보호 필름의 비제한적인 예는, 본원에 참고로 인용하고 있는 미국 특허출원 공개 제 2003/0165686 호 단락 [0010] 내지 [0023] 및 [0079] 내지 [0173]에 기재된 방사성 경화된 (메트)아크릴레이트계 코팅을 포함한다.

[0279] 보호 필름은 또한 보호 코팅을 포함할 수 있다. 내마모성 및 내긁힘성을 제공하는 당해 분야에 공지된 보호 코팅의 예는 다작용성 아크릴릭 하드코팅, 멜라민계 하드코팅, 유레테인계 하드코팅, 알키드계 코팅 및 오르가노실레인 유형 코팅으로부터 선택된다. 이러한 내마모성 코팅의 비제한적인 예는 미국 특허출원 제 2004/0096666 호 단락 [0128] 내지 [0149], 및 미국 특허출원 제 2004/0207809 호 단락 [0205] 내지 [0249]에 개시되어 있으며, 이들 모든 개시내용은 본원에 참고로 인용하고 있다.

[0280] 본 발명의 광학 제품은 적어도 부분적으로 편광성인 표면 처리, 코팅 또는 필름을 선택적으로 추가로 포함할 수 있다. 문구 "적어도 부분적으로 편광성인"은 광파의 전계 벡터의 일부 또는 모든 진동이 표면 처리에 의한 한 방향 또는 평면에 한정되는 것을 의미한다. 이러한 편광 효과는, 전송된 방사선을 적어도 부분적으로 편광시키도록, 정렬된 이색성 물질을 갖는 필름을 광학 소자에 적용함으로써 달성될 수 있다. 하나의 비제한적인 실시양태에서, 중합체 시트는 상기 중합체 시트에 적용된 이색성 물질을 정렬시키도록 연신된다. 다른 비제한적인 실시양태에서, 코팅은 배향 방식으로 예컨대 편광된 자외선을 사용하여 경화되어 코팅 내의 이색성 물질을 정렬시킨다.

[0281] 광학 제품은 적어도 부분적으로 반사방지성인 표면 처리를 추가로 포함할 수 있다. 문구 "적어도 부분적으로 반사방지성인 표면" 처리는 적용되는 광학 소자의 반사방지 속성에서 적어도 부분적으로 개선되는 것을 의미한다. 비제한적인 실시양태에서, 비처리된 광학 소자와 비교하면, 처리된 광학 소자의 표면에 의해 반사된 광휘의 양에서의 감소 및/또는 처리된 광학 소자를 통한 전송률(%)에서의 증가가 존재할 수 있다.

[0282] 다른 비제한적인 실시양태에서, 적어도 부분적으로 반사방지성인 표면 처리, 예컨대 금속 산화물, 금속 플루오라이드 또는 다른 물질의 단층 또는 다층은, 진공 증발, 스퍼터링 또는 임의의 다른 방법을 통해 본 발명의 광학 제품(예: 렌즈)의 표면에 연결될 수 있다.

[0283] 본 발명의 광학 제품은 적어도 부분적으로 소수성인 표면 처리를 추가로 포함할 수 있다. 문구 "적어도 부분적으로 소수성인 표면"은, 비처리된 기판과 비교하면, 기판에 부착될 수 있는 표면으로부터의 물의 양을 감소시킴으로써, 적용되는 기판의 물 기피 속성을 적어도 부분적으로 개선시키는 것을 의미한다.

[0284] 광학 제품이 렌즈인 경우, 반응물들의 혼합물은 몰드 내에 도입될 수 있으며, 상기 몰드는 당해 분야에 공지된 다양한 통상의 기법을 사용하여 가열될 수 있다. 열 경화 사이클은 반응물들의 반응성 및 몰비, 및 촉매(들)의 존재에 따라 변할 수 있다. 한 실시예에서, 열 경화 사이클은 반응물들을 0.5 내지 72시간에 걸쳐 실온으로부터 200℃까지 가열시키는 것을 포함할 수 있다.

[0285] 본 발명은 다수의 변형 및 변경이 발명의 취지와 범위로부터 벗어남 없이 당해 분야의 숙련자에게 분명하기 때문에 오직 예시로서의 하기 실시예에서 더 구체적으로 설명된다.

실 시 예

[0286] 하기 실시예에서는, 달리 명시되지 않는 한, 아타고 캄파니 리미티드(ATAGO Co., Ltd.)에서 제조된 다파장 아베 굴절계 모델 DR-M2 상에서, D-라인(nD) 및/또는 E-라인(nE)으로서 기록되는 굴절률, 및 아베수를 측정하였고; ASTM-D1218에 따라 액체의 굴절률 및 아베수를 측정하였고; ASTM-D542에 따라 고체의 굴절률 및 아베수를 측정하였다.

[0287] 브룩필드(Brookfield) CAP 2000+ 점도계를 사용하여 점도를 측정하였다.

[0288] 피셔 테크놀로지 인코포레이티드(Fischer Technology, Inc.)에 의해 공급된 피셔 스코프(Fischer Scope) H-100 장비를 사용하여 ISO 표준 시험 방법 BS EN ISO 14577-1:2002에 따라 경도를 측정하고, 마틴 경도(HM 0.3/15/0)로서 뉴톤(N)/mm^2의 단위로 기록하였다. 상기 표준 시험 방법에서 요구되는 바와 같이, 하기 시험 파라미터를 특정화하였다. 샘플에 적용된 최대 총 하중은 0.3 뉴톤(N)이고, 최대 총 하중이 샘플에 적용된 시간

은 15초이고, 이후 상기 최대 총 하중이 샘플에 적용된 시간은 0초이었다. 따라서, 시험 결과는 이들 3개 시험 파라미터를 반영하기 위해 용어 "HM 0.3/15/0"를 사용하여 지정하였다.

[0289] 본원에 기재된 바와 같이 충격 에너지 시험에 따라 충격 시험을 달성하였고, 결과를 에너지 단위(주울)로 기록한다. 충격 에너지 시험은 3 mm의 두께를 갖고 약 4 cm × 4 cm의 정사각형 조각으로 절단된 중합체의 편평한 시트 샘플을 시험하는 것으로 이루어진다. 상기 중합체의 편평한 시트 샘플을, 이하 정의되는 바와 같이 강 홀더의 받침대(pedestal) 상부에 부착된 편평한 O-고리 상에 지지시킨다. 상기 O-고리는 40 ± 5 쇼어 A 경도계(durometer)의 경도, 8.3 MPa의 최소 인장 강도 및 400%의 최소 극한 신장률을 갖는 네오프렌으로 구성되고, 25 mm의 내경, 31 mm의 외경 및 2.3 mm의 두께를 갖는다. 상기 강 홀더는 약 12 kg의 질량을 갖는 강 기부, 및 상기 강 기부에 고정된 강 받침대으로 구성된다. 상기 강 받침대의 형상은 75 mm의 외경 및 10 mm의 높이를 갖는 원주의 상부에 75 mm의 하부 직경, 25 mm의 상부 직경 및 8 mm의 높이를 갖는 직립 원뿔대를 부착시킴으로써 생성되는 속이 꽉 찬 형상과 유사하되, 상기 원뿔대의 중심은 상기 원주의 중심과 일치한다. 상기 강 받침대의 하부는 상기 강 기부에 고정되고, 네오프렌 O-고리는 강 받침대의 상부 중심에 위치하고 그에 고정시킨다. 중합체의 편평한 시트 샘플의 중심이 상기 O-고리의 중심과 일치하도록 하여 상기 편평한 시트 샘플을 O-고리 위에 놓는다. 50 인치(1.27 미터) 거리에서 증가되는 중량의 강 볼을 편평한 시트 샘플의 중심으로 낙하시킴으로써, 충격 에너지 시험을 수행한다. 시트가 파쇄되지 않으면 시트가 시험에 통과한 것으로 결정된다. 시트가 파쇄되면 시트가 시험에 통과하지 못한 것으로 결정된다. 본원에 사용되는 용어 "파쇄"는, 시트의 전체 두께를 통해 2개 이상의 별도의 조각으로 균열이 생기거나, 또는 시트의 배면(즉, 충격 면 반대쪽 시트 면)으로부터 하나 이상의 물질 조각이 탈착됨을 말한다. 시트의 충격 강도는 시트가 시험에 통과하는 최고 수준(즉, 최대 볼)에 상응하는 충격 에너지로서 기록되며, 이는 하기 식에 따라 계산된다.

[0290] $E=mgd$

[0291] 상기 식에서,

[0292] E는 충격 에너지(J)이고,

[0293] m은 볼의 질량(kg)이고,

[0294] g는 중력으로 인한 가속도(즉, 9.80665 $m/초^2$)이며,

[0295] d는 볼이 낙하한 거리(m)(즉, 1.27 m)이다.

[0296] 예비중합체(성분 A)의 NCO 농도는, 이하 절차에 따라, 과도한 n-다이뷰틸아민(DBA)과 반응시켜서 상응하는 유레아를 형성시킨 후, 미반응된 DBA를 HCl로 적정시킴으로써 결정하였다.

[0297] 시약

[0298] 1. 테트라하이드로퓨란(THF), 시약 등급.

[0299] 2. 80/20 THF/프로필렌 글라이콜(PG) 혼합물. 4 리터들이 병에서 PG 800 ml를 THF 3.2리터와 혼합함으로써 실험실 내에서 이 용액을 제조하였다.

[0300] 3. ACS 인증된 다이뷰틸아민(DBA).

[0301] 4. DBA/THF 용액. DBA 150 ml를 THF 750 ml와 합치고; 이를 잘 혼합한 후, 황갈색 병에 옮겼다.

[0302] 5. 농축 염산. ACS 인증됨.

[0303] 6. 아이소프로판올, 기술 등급.

[0304] 7. 알코올성 염산, 0.2 N. 자기 교반기로 교반하면서 4리터들이 병에 든 기술 등급 아이소프로판올에 농축 염산 75 ml를 서서히 첨가하였다. 이를 최소 30분간 혼합하였다. 다음과 같이 THAM(트리스 하이드록실 메틸 아미노 메테인)을 사용하여 이 용액을 표준화하였다: 100 ml들이 유리 비커에 $(HOCH_2)_3CNH_2$ 주요 기준물 약 0.6 g을 가장 가까운 0.1 mg까지 칭량해 넣고 중량을 기록하였다. 탈이온수 100 ml를 첨가하고 혼합하여 용해시키고, 제조된 알코올성 HCl로 적정하였다. 이 절차를 최소 1회 반복하고, 하기 계산을 이용하여 값의 평균을 구하였다:

[0305] $$\text{노말 농도 HCl} = \frac{(\text{표준 중량(g)})}{(\text{HCl의 부피(㎖)})\ (0.12114)}$$

[0306] 설비

[0307] 1. 폴리에틸렌 비커, 200 ml들이, 팔콘(Falcon) 시편 비커, 354020번.

[0308] 2. 상기의 폴리에틸렌 뚜껑, 팔콘 354017번.

[0309] 3. 자기 교반기 및 교반 바.

[0310] 4. 분배시키기 위한 브링크만(Brinkmann) 도시미터 또는 10 ml들이 피펫.

[0311] 5. pH 전극이 설치된 자동적정기.

[0312] 용매용 25 ml, 50 ml 디스펜서 또는 25 ml 및 50 ml 피펫.

[0313] 절차

[0314] 1. 블랭크 결정: 220 ml들이 폴리에틸렌 비커에 THF 50 ml, 이어 DBA/THF 용액 10.0 ml를 첨가하였다. 용액에 뚜껑을 닫고, 자기 교반으로 5분간 혼합시켰다. 80/20 THF/PG 혼합물 50 ml를 첨가하고, 표준화된 알코올성 HCl 용액을 사용하여 적정하고, 이 부피를 기록하였다. 이 절차를 반복하고, 블랭크 값으로서 사용하기 위하여 이들 값의 평균을 구하였다.

[0315] 2. 폴리에틸렌 비커에 예비중합체 샘플 1.0 g을 칭량해 넣고, 이 중량을 가장 가까운 0.1 mg까지 기록하였다. THF 50 ml를 첨가하고 샘플에 뚜껑을 닫은 다음 자기 교반으로 용해시켰다.

[0316] 3. DBA/THF 용액 10.0 ml를 첨가하고, 샘플에 뚜껑을 닫고 교반하면서 15분간 반응시켰다.

[0317] 4. 80/20 THF/PG 용액 50 ml를 첨가하였다.

[0318] 5. 적정기 위에 비커를 놓고 적정을 개시하였다. 이 절차를 반복하였다.

[0319] 계산

[0320] $$\%NCO = \frac{(\text{블랭크의 부피(㎖)}-\text{샘플의 부피(㎖)}) \times (\text{노말 농도 HCl}) \times (4.2018)}{\text{샘플 중량(g)}}$$

[0321] $$IEW = \frac{\text{샘플 중량(g)} \times (1000)}{(\text{블랭크의 부피(㎖)}-\text{샘플의 부피(㎖)}) \times (\text{노말 농도 HCl})}$$

[0322] 이하 절차를 이용하여 생성물 내의 SH 기를 결정하였다. 샘플 크기(0.1 g)의 생성물을 테트라하이드로퓨란(THF)/프로필렌 글라이콜 (80/20) 용액 50 ml와 합하고, 샘플이 실질적으로 용해될 때까지 실온에서 교반하였다. 교반하면서, 0.1N 아이오드 용액(알드리치(Aldrich)로부터 시판됨, 8898-1) 25.0 ml를 혼합물에 첨가한 후, 5 내지 10분동안 반응시켰다. 이 혼합물에 진한 HCl 2.0 ml를 첨가하였다. 그 다음, 혼합물을 0.1N 싸이오황산나트륨으로 전위차 적정시켰다(mV 모드). 결과된 적정제의 부피는 아래 수학식에서 "ml 샘플"로 표시된다. 요오드 25.0 ml(진한 염산 1 ml 포함)를 생성물 샘플에서 수행한 것과 동일한 방식으로 싸이오황산나트륨으로 적정시킴으로써 먼저 블랭크 값을 얻었다. 이 결과된 적정제의 부피는 아래 수학식에서 "ml 블랭크"로 표시된다.

[0323] $$\%SH = \frac{(\text{블랭크의 부피(㎖)}-\text{샘플의 부피(㎖)}) \times (\text{}NA_2S_2O_3\text{의 노말 농도}) \times (3.307)}{\text{샘플 중량(g)}}$$

[0324] 실시예 1 - 다이머캅토다이에틸설파이드(DMDS)와 프로파길 알코올(PA)의 2/1(몰/몰) 부가물의 합성

[0325] 자기 교반기가 있는 유리 용기에서, 니쏘 마루젠(Nisso Maruzen)(일본)으로부터의 다이머캅토다이에틸설파이드 154.0 g(1.0 몰) 및 알드리치로부터의 프로파길 알코올(PA) 28.0 g(0.5 몰)을 실온에서 혼합하였다. 그 다음, 오일욕을 사용하여 이 혼합물을 60℃까지 가열하였다. 이 온도에서, 혼합물을 30분 동안 교반하면서 유지시켰다. 발열 반응이 발생하기 시작하였으며, 이로 인해 짧은 시간 동안 80℃까지 혼합물의 온도가 가열되었다. 이 발열 반응은 30분을 초과하고, 반응 온도를 60℃까지 감소시켰으며, 이는 가열 욕조의 온도이다. 혼합물을

60℃에서 교반하면서, 라디칼 개시제 바조 64(50 mg, 275 ppm)를 5시간 간격으로 3회 첨가하였다. 그 다음, 계산치 Mn = 363(이론적 예측치 364)에 기초하여, 181.5 g/당량(이론상 182 g/당량)의 당량을 측정하였다. 바조 64(50 mg, 275 ppm)를 다시 첨가하고, 혼합물을 5시간 더 교반하면서 60℃로 가열하였다. 당량 측정에서는 변화가 없는 것으로 나타났으며, 반응은 완료된 것으로 간주되었다. 이와 같이 수득된 맑은 무색 생성물의 점도는 258 cP(25℃)이었다. nD = 1.627, 아베 36, nE = 1.631, 아베 36.

[0326] 실시예 2 - 다이머캅토다이에틸설파이드(DMDS)와 프로파길 알코올의 3/2(몰/몰) 부가물의 합성

[0327] 자기 교반기가 있는 유리 용기에서, 니쏘 마루젠(일본)으로부터의 DMDS 346.5 g(2.25 몰) 및 알드리치로부터의 프로파길 알코올 84.0 g(1.5 몰)을 실온에서 혼합하였다. 그 다음, 오일욕을 사용하여 이 혼합물을 50℃까지 가열하였다. 이 온도에서, 혼합물을 1.5시간 동안 교반하면서 유지시켰다. 발열 반응이 발생하기 시작하였으며, 이로 인해 짧은 시간 동안 70℃까지 혼합물의 온도가 가열되었고, 이어서 반응 온도를 50℃까지 감소시켰으며, 이는 가열 욕조의 온도이다. 혼합물을 50℃에서 교반하면서, 라디칼 개시제 바조 52(120 mg, 275 ppm)를 15시간 간격으로 2회 첨가하고, 혼합물을 50℃로 가열하였다. 그 다음, SH 당량을 측정하였으며, 이는 214이었다. 바조 52(120 mg, 275 ppm)를 다시 첨가하고, 혼합물을 15시간 더 교반하면서 55℃로 가열하였다. 283 g/당량(이론상 287 g/당량)의 당량이 측정되었다. 이와 같이 수득된 맑은 무색의 점성 생성물의 점도는 115 cP(73℃)이었다. nD = 1.631, 아베 38, nE = 1.635, 아베 38.

[0328] 실시예 3 - 다이머캅토다이에틸설파이드(DMDS)와 페닐 아세틸렌(PHA)의 2/1(몰/몰) 부가물의 합성

[0329] 자기 교반기가 있는 유리 용기에서, 니쏘 마루젠(일본)으로부터의 DMDS 77.0 g(0.5 몰) 및 알드리치로부터의 페닐 아세틸렌 25.5 g(0.25 몰)을 실온에서 혼합하였다. 그 다음, 오일욕을 사용하여 이 혼합물을 70℃까지 가열하였다. 바조 64(20 mg, 200 ppm)를 15시간 간격으로 4회 첨가하고, 혼합물을 70℃에서 교반하였다. 그 다음, SH 당량을 측정하였으며, 이는 173 g/당량이었다. 바조 64(20 mg, 200 ppm)를 다시 첨가하고, 혼합물을 15시간 더 교반하면서 70℃로 가열하였다. 173 g/당량(이론상 205 g/당량)의 SH 당량이 측정되었다. 수득된 생성물은 투명한 황색 점성 액체이었다. nD = 1.635, 아베 26, nE = 1.641, 아베 26.

[0330] 실시예 4 - 다이머캅토다이에틸설파이드(DMDS)와 1,3-다이아이소프로펜일 벤젠(DIPEB)의 2/1(몰/몰) 부가물의 합성

[0331] DMDS 524.6 g(3.4 몰)을 유리 용기에 충전시키고, 내용물을 60℃까지 가열하였다. 상기 용기에 DIPEB 269.0 g(1.7 몰)을 혼합하면서 서서히 첨가하였다. 일단 DIPEB의 첨가가 완료되면, 용기를 2시간 동안 60℃로 가열된 오븐 내에 위치시켰다. 그 다음, 바조 52 0.1 g을 용기의 내용물 중에 용해시키고, 용기를 오븐으로 다시 되돌려보냈다. 20시간 후, 생성된 샘플을 -SH 당량에 대해 적정하였으며, 145 g/몰의 당량을 갖는 것으로 밝혀졌다. 바조 52 0.1 g을 반응 혼합물 중에 용해시킨 후, 이를 오븐으로 다시 되돌려보냈다. 8시간에 걸쳐, 바조 52 0.2 g을 2회 첨가하고, 반응 혼합물을 계획된 시간에 걸쳐 60℃ 오븐 내에 유지시켰다. 바조 52의 최종 첨가가 실시된 지 17시간 후, 생성된 샘플을 238 g/당량(이론상 233 g/당량)의 당량으로 적정하였다. 25℃에서의 물질의 점도를 측정하였으며, 490 cps인 것으로 밝혀졌다. 수득된 생성물은 투명한 액체이었다. nD = 1.611, 아베 35, nE = 1.615, 아베 35.

[0332] 실시예 5 - 다이머캅토다이에틸설파이드(DMDS)와 5-바이닐-2-노르보넨(VNB)의 2/1(몰/몰) 부가물의 합성

[0333] DMDS 77 g(0.5 몰)을 유리 용기에 충전시키고, 내용물을 60℃까지 가열하였다. 상기 용기에 VNB 30 g(0.25 몰)을 혼합하면서 서서히 첨가하였으며, 상기 혼합물의 온도를 약 60℃로 유지시켰다. 첨가가 완료된 후, 혼합물을 30분 더 60℃로 가열한 후, 바조 67 0.2 g을 용기의 내용물 중에 용해시키고, 용기를 20시간 동안 65℃로 가열하였다. 앞서 기재된 바와 같이, 아이오딘을 사용하여 적정함으로써 생성물을 SH 함량에 대해 분석하였다. 216 g/당량(이론상 214 g/당량)의 SH 당량이 밝혀졌다. 25℃에서의 물질의 점도를 측정하였으며, 460 cps인 것으로 밝혀졌다. 수득된 생성물은 투명한 무색 액체이었다. nD = 1.607, 아베 39, nE = 1.610, 아베 39. 수율은 양에 관한 것이었다.

[0334] 실시예 6 - 다이머캅토다이에틸설파이드(DMDS), 1,3-다이아이소프로펜일 벤젠(DIPEB) 및 프로파길 알코올(PA)의 올리고머 폴리싸이올 부가물의 단일 용기 합성

[0335] DMDS 127.6 g(0.828 몰), DIPEB 65.5 g(0.415 몰) 및 PA 6.8 g(0.121 몰)을 유리 용기에 충전시켰다. 혼합물을 30분 동안 실온에서 교반하였다. 이 후, 혼합물을 30분 더 60℃로 가열한 후, 바조 67 0.1 g을 용기의 내용물 중에 용해시키고, 용기를 15시간 동안 65℃로 가열하였다. 바조 67 0.100 g을 2개의 추가 부분으로 6시간 간격으로 첨가하였다. 앞서 기재된 바와 같이, 아이오딘을 사용하여 적정함으로써 생성물을 SH 함량에 대해 분

석하였다. 335 g/당량(이론상 341 g/당량)의 SH 당량이 밝혀졌다. 73℃에서의 물질의 점도를 측정하였으며, 150 cps인 것으로 밝혀졌다. 수득된 생성물은 투명한 무색 액체이었다. nD = 1.6152, 아베 37, nE = 1.620, 아베 36.

[0336] 실시예 7 - 실시예 4의 생성물과 프로파길 알코올(5)의 2/1(몰/몰) 부가물의 합성

[0337] 실시예 4의 생성물 200.0 g(0.42 몰) 및 프로파길 알코올 11.6 g(0.21 몰)을 실온에서 혼합하였다. 그 다음, 이 혼합물을 65℃까지 가열하였다. 혼합물을 65℃에서 교반하면서, 라디칼 개시제 바조 52(42 mg, 200 ppm)를 5시간 간격으로 3회 첨가하였다. 그 다음, SH 당량을 측정하였으며, 이는 499 g/당량이었다. 혼합물을 5시간 더 65℃로 가열하고, SH 당량을 다시 측정하였으며, 이는 계산치 Mn = 998(이론적 예측치 1008)에 기초하여 499 g/당량이었다. 이와 같이 수득된 맑은 무색 올리고머 혼합물의 점도는 463 cP(73℃)이었다. nD = 1.620, 아베 36, nE = 1.624, 아베 35.

[0338] 실시예 8 - 실시예 4의 생성물, 프로파길 알코올 및 5-바이닐-2-노르보르넨(VNB)의 2/0.32/0.68(몰/몰/몰) 부가물의 합성

[0339] 실시예 4의 생성물 238.0 g(0.5 몰), 프로파길 알코올 4.48 g(0.08 몰) 및 5-바이닐-2-노르보르넨 20.4 g(0.17 몰)을 실온에서 혼합하였다. 그 다음, 이 혼합물을 60℃까지 가열하였으며, 그에 따라 점차 균질화되었다. 혼합물을 60℃에서 교반하면서, 라디칼 개시제 바조 52(20 mg, 76 ppm)를 5시간 간격으로 3회 첨가하였다. 그 다음, SH 당량을 측정하였으며, 이는 계산치 Mn = 1022(이론적 예측치 1051)에 기초하여 511 g/당량이었다. 5시간 더 60℃로 가열하고 교반한 후, 당량의 변화가 없었다. 이와 같이 수득된 맑은 무색 올리고머 혼합물의 점도는 468 cP(73℃)이었다. nD = 1.615, 아베 37, nE = 1.619, 아베 36.

[0340] 실시예 9 - 실시예 4의 생성물, 프로파길 알코올 및 1,3-다이아이소프로펜일 벤젠(DIPEB)의 2/0.5/0.5(몰/몰/몰) 부가물의 합성

[0341] 실시예 4의 생성물 238.0 g(0.5 몰), 프로파길 알코올 7.0 g(0.125 몰) 및 1,3-다이아이소프로펜일 벤젠 19.75 g(0.125 몰)을 실온에서 혼합하였다. 그 다음, 이 혼합물을 65℃까지 가열하였으며, 그에 따라 점차 균질화되었다. 혼합물을 65℃에서 교반하면서, 라디칼 개시제 바조 52(20 mg, 76 ppm)를 5시간 간격으로 3회 첨가하였다. 그 다음, SH 당량을 측정하였으며, 이는 계산치 Mn = 1020(이론적 예측치 1059)에 기초하여 510 g/당량이었다. 5시간 더 60℃로 가열하고 교반한 후, 당량의 변화가 없었다. 이와 같이 수득된 맑은 무색 올리고머 혼합물의 점도는 452 cP(73℃)이었다. nD = 1.617, 아베 36, nE = 1.621, 아베 35.

[0342] 실시예 10 - 실시예 7의 생성물을 사용하는 폴리싸이오유레테인 예비중합체의 합성

[0343] 바이엘 코포레이션으로부터의 4,4-다이사이클로헥실메테인 다이아이소사이안에이트(데스모두르 W(Desmodur W))(135.0 g, 1.03 몰 당량) 및 실시예 7의 생성물 70.0 g(0.2102 몰 당량)을 혼합하고, 실온에서 2.5시간 동안 진공 하에서 탈기시켰다. 혼합물을 질소로 플러싱시키고, 120℃에서 18시간 동안 가열하였다. SH 기 분석에서는, SH 기가 완전하게 소비된 것으로 나타났다. 가열을 종결시켰다. 생성된 맑은 혼합물은 928 cP(73℃)의 점도, 1.551(20℃)의 nE, 45의 아베 수; 및 16.73%의 NCO 기를 가졌다.

[0344] 실시예 11 - 실시예 8의 생성물을 사용하는 폴리싸이오유레테인 예비중합체의 합성

[0345] 바이엘 코포레이션으로부터의 4,4-다이사이클로헥실메테인 다이아이소사이안에이트(데스모두르 W)(115.4 g, 0.881 몰 당량), 바이엘 코포레이션으로부터의 아이소포론 다이아이소사이안에이트(IPDI)(12.8 g, 0.115 몰 당량) 및 실시예 8의 생성물 100.0 g(0.226 몰 당량)을 혼합하고, 실온에서 2.5시간 동안 진공 하에서 탈기시켰다. 혼합물에 N,N-다이메틸사이클로헥실 아민(0.06 g, 263 ppm)을 첨가하였다. 혼합물을 질소로 플러싱시키고, 65℃에서 5시간 동안 가열하였다. SH 기 분석에서는, SH 기가 완전하게 소비된 것으로 나타났다. 가열을 종결시켰다. 생성된 맑은 혼합물은 1403 cP(73℃)의 점도, 1.561(20℃)의 nE, 43의 아베 수; 및 13.36%의 NCO 기를 가졌다.

[0346] 실시예 12 - 실시예 9의 생성물을 사용하는 폴리싸이오유레테인 예비중합체의 합성

[0347] 바이엘 코포레이션으로부터의 4,4-다이사이클로헥실메테인 다이아이소사이안에이트(데스모두르 W)(126.5 g, 0.965 몰 당량), 바이엘 코포레이션으로부터의 아이소포론 다이아이소사이안에이트(IPDI)(14.1 g, 0.127 몰 당량) 및 실시예 9의 생성물 100.0 g(0.245 몰 당량)을 혼합하고, 실온에서 2.5시간 동안 진공 하에서 탈기시켰다. 혼합물에 N,N-다이메틸사이클로헥실 아민(0.075 g, 312 ppm)을 첨가하였다. 혼합물을 질소로 플러싱시키고, 65℃에서 5시간 동안 가열하였다. SH 기 분석에서는, SH 기가 완전하게 소비된 것으로 나타났다.

가열을 종결시켰다. 생성된 맑은 혼합물은 1320 cP(73℃)의 점도, 1.558(20℃)의 nE, 44의 아베 수; 및 14.99%의 NCO 기를 가졌다.

[0348] 실시예 13 - 실시예 10의 폴리싸이오유레테인 예비중합체의 쇄 연장

[0349] 실시예 10의 생성물(50 g)을 60℃에서 4시간 동안 진공 하에서 탈기시켰다. 다이에틸톨루엔다이아민(알베말 코포레이션으로부터 에타큐어 100으로서 시판 중임)(DETDA)(9.76 g), 실시예 4의 생성물(19.28 g) 및 N,N-다이메틸사이클로헥실 아민(0.030 g)을 혼합하고, 2시간 동안 60℃에서 진공 하에서 탈기시켰다. 그 다음, 상기 2개의 혼합물을 동일한 온도에서 함께 혼합하고, 예비-가열된 유리판 몰드 사이에 충전시켰다. 상기 물질을 72시간 동안 110℃의 온도에서 예비가열 오븐 내에서 경화시켰다. 경화된 물질은 맑았으며, 1.595(20℃)의 nE, 38의 아베 수; 및 마틴 경도 110을 가졌다.

[0350] 실시예 14 - 실시예 11의 예비중합체의 쇄 연장

[0351] 실시예 11의 생성물(40 g)을 60℃에서 4시간 동안 진공 하에서 탈기시켰다. 다이에틸톨루엔다이아민(알베말 코포레이션으로부터 에타큐어 100으로서 시판 중임)(DETDA)(6.79 g) 및 실시예 4의 생성물(10.77 g)을 혼합하고, 2시간 동안 60℃에서 진공 하에서 탈기시켰다. 그 다음, 상기 2개의 혼합물을 동일한 온도에서 함께 혼합하고, 예비-가열된 유리판 몰드 사이에 충전시켰다. 상기 물질을 72시간 동안 110℃의 온도에서 예비가열 오븐 내에서 경화시켰다. 경화된 물질은 맑았으며, 1.596(20℃)의 nE, 38의 아베 수; 및 마틴 경도 84를 가졌다.

[0352] 실시예 15 - 실시예 12의 예비중합체의 쇄 연장

[0353] 실시예 12의 생성물(40 g)을 60℃에서 4시간 동안 진공 하에서 탈기시켰다. 다이에틸톨루엔다이아민(알베말 코포레이션으로부터 에타큐어 100으로서 시판 중임)(DETDA)(7.63 g) 및 실시예 4의 생성물(12.04 g)을 혼합하고, 2시간 동안 60℃에서 진공 하에서 탈기시켰다. 그 다음, 상기 2개의 혼합물을 동일한 온도에서 함께 혼합하고, 예비-가열된 유리판 몰드 사이에 충전시켰다. 상기 물질을 24시간 동안 120℃의 온도에서 예비가열 오븐 내에서 경화시켰다. 경화된 물질은 맑았으며, 1.596(20℃)의 nE, 38의 아베 수; 및 마틴 경도 97을 가졌다.

[0354] 실시예 16 - 실시예 1의 생성물을 사용하는 폴리유레테인 중합체의 단일 용기 합성

[0355] 실시예 1의 생성물(27.8 g)을 60℃에서 4시간 동안 진공 하에서 탈기시켰다. 바이엘로부터의 4,4-다이사이클로헥실메테인 다이아이소사이안에이트(데스모두르 W)(30.0 g) 및 N,N-다이메틸사이클로헥실 아민(0.020 g)을 혼합한 후, 상기 혼합물을 2시간 동안 60℃에서 진공 하에서 탈기시켰다. 그 다음, 상기 2개의 혼합물을 동일한 온도에서 함께 혼합하고, 예비-가열된 유리판 몰드 사이에 충전시켰다. 상기 물질을 24시간 동안 125℃의 온도에서 예비가열 오븐 내에서 경화시켰다. 경화된 물질은 맑았으며, 1.595(20℃)의 굴절률(e-라인), 41의 아베 수; 및 마틴 경도 109를 가졌다.

[0356] 실시예 17 - 실시예 2의 생성물을 사용하는 폴리유레테인/유레아 중합체의 단일 용기 합성

[0357] 알베말 코포레이션으로부터의 다이에틸톨루엔다이아민(DETDA)(1.7 g) 및 실시예 2의 생성물(24.6 g)을 혼합하고, 75℃에서 4시간 동안 진공 하에서 탈기시켰다. 바이엘로부터의 4,4-다이사이클로헥실메테인 다이아이소사이안에이트(데스모두르 W)(25.0 g) 및 N,N-다이메틸사이클로헥실 아민(0.020 g)을 혼합한 후, 상기 혼합물을 2시간 동안 60℃에서 진공 하에서 탈기시켰다. 그 다음, 상기 2개의 혼합물을 동일한 온도에서 함께 혼합하고, 예비-가열된 유리판 몰드 사이에 충전시켰다. 상기 물질을 48시간 동안 120℃의 온도에서 예비가열 오븐 내에서 경화시켰다. 경화된 물질은 맑았으며, 1.593(20℃)의 nE, 40의 아베 수; 및 마틴 경도 112를 가졌다.

[0358] 실시예 18 - 실시예 1의 생성물을 사용하는 폴리유레테인 중합체의 단일 용기 합성

[0359] 실시예 1의 생성물(29.7 g)을 75℃에서 4시간 동안 진공 하에서 탈기시켰다. 바이엘로부터의 4,4-다이사이클로헥실메테인 다이아이소사이안에이트(데스모두르 W)(30.0 g), 사이텍 인더스트리즈 인코포레이티드로부터의 1,3-비스(1-아이소사이아나토-1-메틸에틸)-벤젠(TMXDI)(3.02 g) 및 N,N-다이메틸사이클로헥실 아민(0.020 g)을 혼합한 후, 상기 혼합물을 2시간 동안 60℃에서 진공 하에서 탈기시켰다. 그 다음, 상기 2개의 혼합물을 동일한 온도에서 함께 혼합하고, 예비-가열된 유리판 몰드 사이에 충전시켰다. 상기 물질을 48시간 동안 125℃의 온도에서 예비가열 오븐 내에서 경화시켰다. 경화된 물질은 맑은 황색이었으며, 1.596(20℃)의 nE, 41의 아베 수; 및 마틴 경도 123을 가졌다.

[0360] 실시예 19 - 실시예 1의 생성물을 사용하는 폴리유레테인 중합체의 단일 용기 합성

[0361] 실시예 1의 생성물(22.90 g)을 75℃에서 4시간 동안 진공 하에서 탈기시켰다. 바이엘로부터의 아이소포론 다이

아이소사이안에이트(IPDI)(21.18 g) 및 N,N-다이메틸사이클로헥실 아민(0.020 g)을 혼합한 후, 상기 혼합물을 2시간 동안 60℃에서 진공 하에서 탈기시켰다. 그 다음, 상기 2개의 혼합물을 동일한 온도에서 함께 혼합하고, 예비-가열된 유리판 몰드 사이에 충전시켰다. 상기 물질을 24시간 동안 125℃의 온도에서 예비가열 오븐 내에서 경화시켰다. 경화된 물질은 맑았으며, 1.595(20℃)의 nE, 40의 아베 수; 및 마틴 경도 141을 가졌다.

[0362] 실시예 20 - 실시예 1의 생성물을 사용하는 폴리유레테인 중합체의 단일 용기 합성

[0363] 실시예 1의 생성물(30.95 g)을 75℃에서 4시간 동안 진공 하에서 탈기시켰다. 바이엘로부터의 아이소포론 다이아이소사이안에이트(IPDI)(15.00 g), 바이엘로부터의 4,4-다이사이클로헥실메테인 다이아이소사이안에이트(데스모두르 W)(15.0 g) 및 N,N-다이메틸사이클로헥실 아민(0.020 g)을 혼합한 후, 상기 혼합물을 2시간 동안 60℃에서 진공 하에서 탈기시켰다. 그 다음, 상기 2개의 혼합물을 동일한 온도에서 함께 혼합하고, 예비-가열된 유리판 몰드 사이에 충전시켰다. 상기 물질을 24시간 동안 125℃의 온도에서 예비가열 오븐 내에서 경화시켰다. 경화된 물질은 맑았으며, 1.595(20℃)의 nE, 40의 아베 수; 및 마틴 경도 127을 가졌다.

[0364] 실시예 21 - 실시예 2 및 4의 생성물을 사용하는 폴리유레테인/유레아 중합체의 단일 용기 합성

[0365] 실시예 2의 생성물(9.75 g)을 실시예 4의 생성물(19.0 g) 및 알베말 코포레이션으로부터의 다이에틸톨루엔다이아민(DETDA)(7.92 g)과 혼합하였다. 상기 혼합물을 75℃에서 4시간 동안 진공 하에서 탈기시켰다. 바이엘로부터의 4,4-다이사이클로헥실메테인 다이아이소사이안에이트(데스모두르 W)(30.0 g) 및 N,N-다이메틸사이클로헥실 아민(0.020 g)을 혼합한 후, 상기 혼합물을 2시간 동안 60℃에서 진공 하에서 탈기시켰다. 그 다음, 상기 2개의 혼합물을 동일한 온도에서 함께 혼합하고, 예비-가열된 유리판 몰드 사이에 충전시켰다. 상기 물질을 24시간 동안 125℃의 온도에서 예비가열 오븐 내에서 경화시켰다. 경화된 물질은 맑았으며, 1.592(20℃)의 nE, 39의 아베 수; 및 마틴 경도 125를 가졌다.

[0366] 실시예 22 - 실시예 6의 생성물을 사용하는 폴리유레테인/유레아 중합체의 단일 용기 합성

[0367] 실시예 6의 생성물(36.7 g)을 60℃에서 4시간 동안 진공 하에서 탈기시켰다. 바이엘로부터의 4,4-다이사이클로헥실메테인 다이아이소사이안에이트(데스모두르 W)(33.3 g) 및 N,N-다이메틸사이클로헥실 아민(0.020 g)을 혼합한 후, 상기 혼합물을 2시간 동안 60℃에서 진공 하에서 탈기시켰다. 알베말 코포레이션으로부터의 다이에틸톨루엔다이아민(DETDA)(9.73 g)을 2시간 동안 실온에서 탈기시켰다. 그 다음, 상기 3개의 혼합물을 함께 혼합하고, 예비-가열된 유리판 몰드 사이에 충전시켰다. 상기 물질을 24시간 동안 110℃의 온도에서 예비가열 오븐 내에서 경화시켰다. 경화된 물질은 맑았으며, 1.595(20℃)의 nE, 38의 아베 수; 및 마틴 경도 109를 가졌다.

[0368] 실시예 23 - 실시예 4 및 7에 기재된 생성물, DETDA 및 데스모두르 W에 기초한 폴리유레테인/유레아 중합체의 단일 용기 합성

[0369] 표 1에 열거된 성분들을 지적된 양으로 사용하여 3.5 mm의 두께를 갖는 중합체 시트를 제조하였으며, 여기서 시험 결과는 표 2에 기록한다. 맥스 머시너리(Max Machinery)로부터의 특수 디자인된 몰딩 기계 내에 주입된 3개의 성분들의 혼합물을 사용하여 상기 중합체 시트를 제조하였다. 제 1 성분은 데스모두르 W이었다. 제 2 성분은 촉매, N,N-다이메틸사이클로헥실 아민과 실시예 4 및 실시예 7의 생성물의 조합이었다. 제 1 성분을 16시간 동안 실온에서 진공 하에서 탈기시켰다. 제 2 성분을 사용 전 16시간 동안 44℃에서 진공 하에서 탈기시켰다. 제 3 성분은 알베말 코포레이션으로부터 입수된 DETDA이었으며, 이 성분을 16시간 동안 실온에서 진공 하에서 탈기시켰다. 몰딩 기계는 유레테인 프로세서(Urethane Processor) 모델 번호 601-000-232이며, 이는 미국 캘리포니아주 헬드스버그 소재의 맥스 머시너리로부터 입수하였다. 그 다음, 블렌딩된 혼합물을 예비-가열된 유리판 몰드 내에 주입하였으며, 이를 외부 몰드 이형제로 처리하였다. 몰드는 110℃의 온도에서 24시간 동안 대류 오븐 내에 위치시켰다. 그 다음, 온도를 이형 전 85℃까지 급감시켰다. 생성된 시트를 이전 본원에서 기재된 시험에 적절한 크기로 절단하고, 표 2에 기록하였다.

표 1

[0370]

실시예 번호	실시예 4(당량)	실시예 7(당량)	촉매(ppm)	데스모두르 W(당량)	DETDA(당량)
23	0.25	0.27	300	1	0.43

표 2

[0371]

실시예 번호	마틴 경도(N/mm^2)	nE(20℃)	아베	밀도(g/cm^3)
23	112	1.5957	37.6	1.17

[0372] 실시예 24A-O - 실시예 1 및 5에 기재된 생성물, DMDS, DETDA 및 데스모두르 W에 기초한 폴리유레테인 및 폴리유레아유레테인 배합물

[0373] 표 3에 열거된 성분들을 지적된 양으로 사용하여 3.5 mm의 두께를 갖는 중합체 시트를 제조하였으며, 여기서 시험 결과는 표 4에 기록한다. 실시예 23에서 기재된 맥스 머시너리로부터의 특수 디자인된 몰딩 기계 내에 주입된 3개의 성분들의 혼합물을 사용하여 상기 중합체 시트를 제조하였다. 제 1 성분은 데스모두르 W이었다. 제 2 성분은 촉매, N,N-다이메틸사이클로헥실 아민과 실시예 1, 5 및/또는 DMDS의 다이싸이올의 조합이었다. 이들 성분 각각을 사용 전 16시간 동안 50℃에서 진공 하에서 탈기시켰다. 제 3 성분은 알베말 코포레이션으로부터 입수된 DETDA이었으며, 이 성분을 사용 전 16시간 동안 실온에서 진공 하에서 탈기시켰다. 그 다음, 블렌딩된 혼합물을 예비-가열된 유리판 몰드 내에 주입하였으며, 이를 외부 몰드 이형제로 처리하였다. 몰드는 110℃의 온도에서 24시간 동안 대류 오븐 내에 위치시켰다. 그 다음, 온도를 이형 전 85℃까지 급감시켰다. 생성된 시트를 이전 본원에서 기재된 시험에 적절한 크기로 절단하고, 표 4에 기록하였다.

표 3

[0374]

실시예 번호	DMDS (당량)	실시예 1 (당량)	실시예 5 (당량)	촉매 (ppm)	데스모두르 W (당량)	DETDA (당량)
23A	0	1.00	0	300	1	0
23B	0	0.70	0.30	300	1	0
23C	0	0.40	0.30	300	1	0.30
23D	0.40	0.40	0	300	1	0.20
23E	0.40	0.40	0.20	300	1	0
23F	0	0.70	0	300	1	0.30
23G	0.20	0.56	0.12	300	1	0.12
23H	0.18	0.40	0.30	300	1	0.12
23I	0.21	0.40	0.09	300	1	0.30
23J	0.30	0.40	0.30	300	1	0
23K	0.30	0.40	0	300	1	0.30
23L	0	0.40	0.30	300	1	0.30
23M	0	0.70	0	300	1	0.30
23N	0	0.70	0.30	300	1	0
23O	0.40	0.60	0	300	1	0

표 4

실시예 번호	마틴 경도 N/mm^2	nE (20ºC)	아베	밀도 g/cm^3
23A	106	1.5988	41.6	1.23
23B	105	1.6008	41.1.	1.22
23C	124	1.5902	40.8	1.19
23D	121	1.5868	40.6	1.20
23E	108	1.5987	40.7	1.22
23F	122	1.5859	40.8	1.19
23G	115	1.5943	40.5	1.21
23H	116	1.5957	40.7	1.21
23I	123	1.5843	40.4	1.19
23J	107	1.5991	40.6	1.22
23K	124	1.5826	40.4	1.18
23L	123	1.5899	40.7	1.19
23M	123	1.5849	40.7	1.19
23N	106	1.5977	41.4	1.22
23O	109	1.5956	41.2	1.23

[0375]

[0376] 앞서 설명을 위해 이 발명의 특정 실시양태들을 기재하였지만, 당해 분야의 숙련자라면 첨부된 청구의 범위에 정의되는 바와 같이 발명으로부터 벗어나지 않고서 본 발명의 상세한 여러 변형이 가능함이 분명할 것이다.