



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0027120
 (43) 공개일자 2015년03월11일

- | | |
|--|--|
| (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
<i>C08F 130/02</i> (2006.01) <i>C08F 230/02</i> (2006.01)
<i>C08K 3/10</i> (2006.01) | (71) 출원인
가부시키가이샤 니콘
일본 도쿄도 지요다구 유라쿠쵸 1쵸메 12방 1고
에셀로아 인터내셔널(콩파니에 제네랄 도프티크)
프랑스, 94220 샤랭통 르 풍트, 뤼 드 파리, 147 |
| (21) 출원번호 10-2014-7036338 | (72) 발명자
쾨이야드 마티유
일본 213-0012 가와사키-시 카나가와-肯 타카츠-
구 사카도 3-2-1 카나가와 사이언스 파크 (케이에
스피) |
| (22) 출원일자(국제) 2013년06월26일
심사청구일자 없음 | (73) 찬타그렐 기음
일본 213-0012 가와사키-시 카나가와-肯 타카츠-
구 사카도 3-2-1 카나가와 사이언스 파크 (케이에
스피) |
| (85) 번역문제출일자 2014년12월24일 | (74) 대리인
방해철, 김용인 |
| (86) 국제출원번호 PCT/EP2013/063423 | |
| (87) 국제공개번호 WO 2014/001404
국제공개일자 2014년01월03일 | |
| (30) 우선권주장
PCT/IB2012/001382 2012년06월26일
국제사무국(IB)(IB) | |

전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 미네랄 나노입자를 포함하는 액체 중합성 조성물 및 광학 물품을 제조하기 위한 이의 용도

(57) 요약

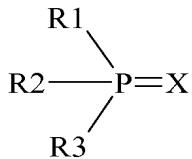
본 발명은 포스핀 옥사이드 또는 포스핀 설파이드 모노머 조성물을 이 안에 균일하게 분산된 미네랄 나노입자와 함께 포함하는 액체 중합성 조성물뿐만 아니라, 굴절률이 높은 투명 중합체 물질의 제조를 위한 이의 용도 및 광학 분야에서 이의 용도에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

- 화학식 I의 모노머:

[화학식 I]



(상기 식에서:

X는 산소 원자 또는 황 원자, 바람직하게는 산소 원자이고,

동일 또는 상이한 R1, R2 및 R3 중 적어도 하나는 P에 직접 연결되거나 또는 C1-C20 알킬렌을 통해 P에 연결되는 중합성 작용기를 나타내고, 이의 하나 또는 몇몇 탄소 원자는

-O-, -S-, -NH- 또는 -NR-(여기서 R은 C1-C10 알킬기임),

할로겐 원자, C1-C6 알킬, C1-C6 알콕시 또는 C1-C6 알킬티오 중에서 독립적으로 선택되는 1개 내지 4 개의 기로 선택적으로 치환되는, 5개 내지 9개의 탄소 원자를 포함하는 2가 모노사이클로알킬 또는 바이사이클로알킬, 또는

할로겐 원자, C1-C6 알킬, C1-C6 알콕시 또는 C1-C6 알킬티오 중에서 독립적으로 선택되는 1개 내지 4 개의 기로 선택적으로 치환되는 페닐 또는 나프틸

로 대체될 수 있으며,

동일 또는 상이한 R1, R2 및 R3 중 나머지(들)는 수소 원자, C1-C10 알콕시, C1-C10 알킬티오, 페닐, 아릴옥시, 아릴티오, 아릴 C1-C10 알킬옥시, 또는 아릴 C1-C10 알킬티오를 나타냄), 또는

- 함께 반응하고 화학식 I의 모노머를 형성할 수 있는 2종의 상이한 모노머 M1과 M2의 혼합물(여기서, M1 또는 M2 또는 M1과 M2 둘 다는 작용기 P=X를 함유하고, M1과 M2는 함께 반응하여 중합체를 형성할 수 있는 작용기를 추가로 함유함) 및

- 상기 모노머 조성물에 균일하게 분산된 미네랄 나노입자

를 포함하는 액체 중합성 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 미네랄 나노입자는 ZnS, ZrO₂, TiO₂ 또는 BaTiO₃ 중에서 선택되는 액체 중합성 조성물.

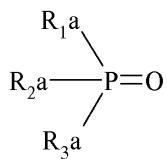
청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 중합성 작용기는 비닐, 알릴, 이소시아네이트, 티오이소시아네이트, 아크릴레이트, 티오아크릴레이트, 메타크릴레이트, 티오메타크릴레이트, 에테르, 티오에테르, 알코올, 에폭시, 티올 및 에피설파이드, 바람직하게는 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 에피설파이드 또는 티올로 이루어진 군으로부터 선택되는 액체 중합성 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 중합성 작용기를 보유하지 않는 동일 또는 상이한 R1, R2 및 R3 중 나머지(들)는 페닐, 아릴옥시, 아릴티오, 아릴C1-C10 알킬옥시, 또는 아릴 C1-C10 알킬티오를 나타내는 액체 중합성 조성물이며, 상기 포스핀 옥사이드 모노머는 화학식 Ia을 갖는 액체 중합성 조성물:

[화학식 Ia]



(상기 식에서

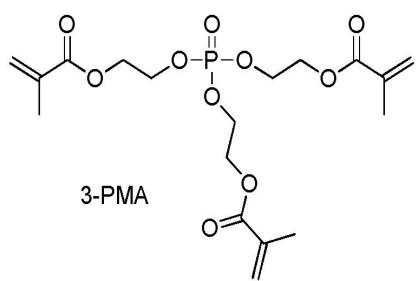
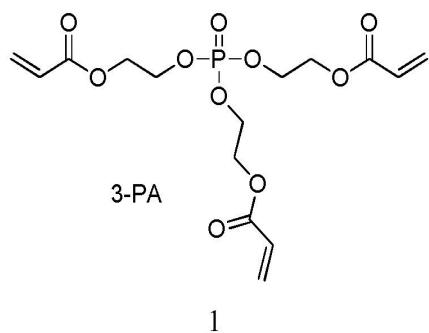
동일 또는 상이한 R_1a , R_2a 및 R_3a 중 적어도 하나는 $-(\text{R}_4)_n-\text{X}-(\text{R}_5-\text{Y})_m-(\text{R}_6)_p-\text{Q}$

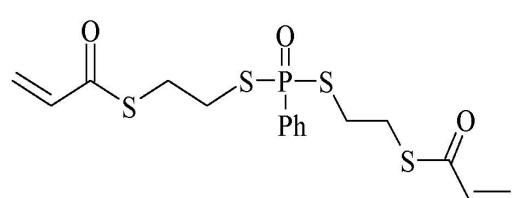
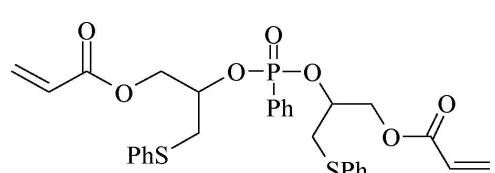
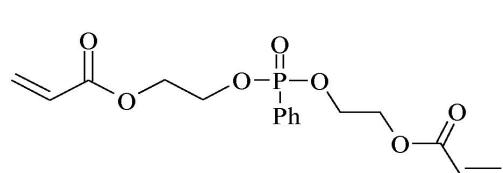
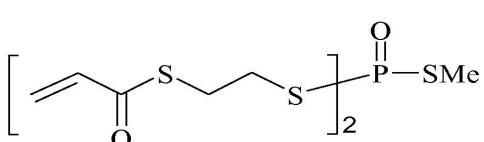
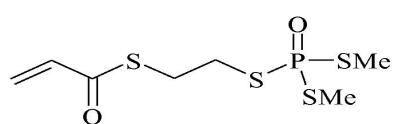
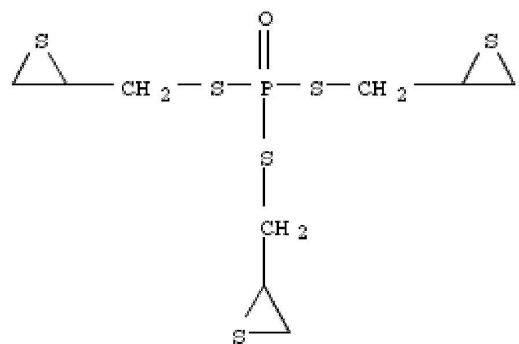
를 나타내는데, 상기 식에서

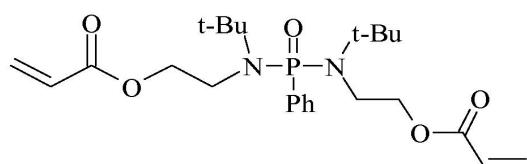
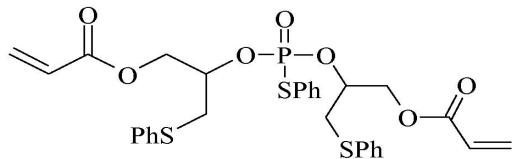
동일 또는 상이한 R_4 , R_5 및 R_6 은 C1-C6 알킬렌기를 나타내며, 이의 하나 또는 몇몇 탄소 원자는 페닐렌기로 대체될 수 있고,동일 또는 상이한 X 및 Y 는 O, S 또는 $-\text{NR}-$ 을 나타내며, 여기서 R은 C1-C6 알킬기이고,동일 또는 상이한 n , m 및 p 는 0 내지 4, 바람직하게는 0 내지 2, 더 바람직하게는 0 또는 1의 정수를 나타내며, Q 는 중합성 작용기, 바람직하게는 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 에피설파이드 또는 티올로부터 선택되는 중합성 작용기를 나타내고,동일 또는 상이한 R_1a , R_2a 및 R_3a 중에서 나머지(들)는 수소 원자, 페닐, C1-C6 알콕시, C1-C6 알킬티오, 아릴옥시, 아릴티오, 아릴 C1-C6 알콕시, 또는 아릴 C1-C6 알킬티오를 나타냄).

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 Ia의 상기 포스핀 옥사이드는 하기로 이루어진 군으로부터 선택되는 액체 중합성 조성물.





**청구항 6**

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 나노입자는 입자 크기가 50 nm 미만, 바람직하게는 30 nm 내지 5 nm인 액체 중합성 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 나노입자는 하나 이상의 티올 함유 화합물로 코팅된 ZnS 나노입자 중에서 선택되는 액체 중합성 조성물.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 ZnS 나노입자는 메르캅토에탄올, 티오페놀, 메르캅토페놀, 또는 이들의 혼합물로 코팅된 액체 중합성 조성물.

청구항 9

제7항 또는 제8항에 있어서, 상기 ZnS의 나노입자는 메르캅토에탄올과 티오페놀의 혼합물로 코팅되며, 바람직하게는 Zn에 대한 메르캅토에탄올과 티오페놀의 몰비가 2.0 내지 0.1, 바람직하게는 0.4 내지 0.2로 포함되는 액체 중합성 조성물.

청구항 10

제7항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 ZnS의 나노입자는 메르캅토에탄올로 코팅되며, 바람직하게는 ZnS에 대한 메르캅토에탄올의 몰비가 1.3 내지 1.6으로 포함되는 액체 중합성 조성물.

청구항 11

제7항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 ZnS의 나노입자는 결정 크기가 3 nm 내지 10 nm로 포함되고, 상기 티올 함유 화합물(들)로 코팅된 ZnS의 나노입자의 입자 크기는 4 nm 내지 80 nm로 포함되는 액체 중합성 조성물.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 중합성 조성물 중 상기 미네랄 나노입자의 양은 액체 중합성 조성물의 전체 중량을 기준으로 5% w/w 내지 50% w/w, 바람직하게는 10% w/w 내지 40% w/w, 더 바람직하게는 30% w/w 내지 35% w/w로 포함되는 액체 중합성 조성물.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항의 액체 조성물로 코팅된 광학 기판.

청구항 14

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항의 액체 조성물의 경화된 광학 물품.

청구항 15

- (a) 광학 기판, 및
- (b) 제1항 내지 제12항 중 어느 한 항의 액체 중합성 조성물의 열 및/또는 UV 경화에 의해 얻어지는 코팅을 포함하는 광학 물품.

청구항 16

제13항에 있어서, 물품은 안경 렌즈 또는 광학 기기용 광학 렌즈인 광학 기판.

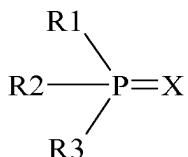
청구항 17

제14항에 있어서, 물품은 안경 렌즈 또는 광학 기기용 광학 렌즈인 광학 물품.

청구항 18

- 화학식 I의 모노머:

[화학식 I]



(상기 식에서:

X는 산소 원자 또는 황 원자, 바람직하게는 산소 원자이고,

동일 또는 상이한 R1, R2 및 R3 중 적어도 하나는 P에 직접 연결되거나 또는 C1-C20 알킬렌을 통해 P에 연결되는 중합성 작용기를 나타내고, 이의 하나 또는 몇몇 탄소 원자는

-O-, -S-, -NH- 또는 -NR-(여기서 R은 C1-C10 알킬기임),

할로겐 원자, C1-C6 알킬, C1-C6 알콕시 또는 C1-C6 알킬티오 중에서 독립적으로 선택되는 1개 내지 4개의 기로 선택적으로 치환되는, 5개 내지 8개의 탄소 원자를 포함하는 2가 모노사이클로알킬 또는 바이사이클로알킬, 또는

할로겐 원자, C1-C6 알킬, C1-C6 알콕시 또는 C1-C6 알킬티오 중에서 독립적으로 선택되는 1개 내지 4개의 기로 선택적으로 치환되는 페닐 또는 나프틸

로 대체될 수 있으며,

동일 또는 상이한 R1, R2 및 R3 중 나머지(들)는 수소 원자, C1-C10 알콕시, C1-C10 알킬티오, 페닐, 아릴옥시, 아릴티오, 아릴 C1-C10 알킬옥시, 또는 아릴 C1-C10 알킬티오를 나타냄), 또는

- 함께 반응하고 화학식 I의 모노머를 형성할 수 있는 2종의 상이한 모노머 M1과 M2의 혼합물(여기서, M1 또는 M2 또는 M1과 M2 둘 다는 작용기 P=X를 함유하고, M1과 M2는 함께 반응하여 중합체를 형성할 수 있는 작용기를 추가로 함유함)

을 함유하는 액체 모노머 조성물의 열 및/또는 UV 경화에 의해 얻어지는 중합체 물질의 굴절률을 증가시키기 위한 미네랄 나노입자의 용도로서,

상기 미네랄 나노입자는 상기 모노머 조성물 중에 균일하게 분산되는, 미네랄 나노입자의 용도.

청구항 19

제18항에 있어서, 상기 미네랄 나노입자는 ZnS, ZrO₂, TiO₂ 또는 BaTiO₃ 중에서 선택되는 용도.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 고굴절률을 갖는 투명 중합체 물질의 제조를 위한 액체 중합성 조성물 및 광학 분야에서 이의 용도에 관한 것이다.

[0002] 본 발명의 액체 중합성 조성물은 포스핀 옥사이드 또는 포스핀 설파이드 모노머 조성물을 이 안에 균일하게 분산된 미네랄 나노입자와 함께 포함하며, 상기 미네랄 나노입자는 ZnS, ZrO₂, TiO₂ 또는 BaTiO₃ 중에서 선택된다.

배경기술

[0003] 최근 10년 동안, 순수 유기 모노머로부터 굴절률이 1.6 초과일뿐만 아니라 광학 분야에서 필요한 기타 다른 특성(투명도, 즉 헤이즈(haze) 수준이 낮은 고투과성, 초크 저항성 및 내마모성과 같은 기계적 특성, 광학적 뒤틀림 없음 및 고콘트라스트를 포함하는 광학적 특성, 내열성, 적은 수축성, 내화학성 등)을 갖는 물질을 합성하는 것은 점점 더 어렵게 되었다.

[0004] 이 문제를 극복하기 위한 한 가지 해결책은 모노머 조성물의 굴절률을 증가시키기 위하여 모노머 조성물 내로 미네랄 나노입자를 도입하는 것이다. 통상적으로, 굴절률이 2.1 내지 3인 나노입자는 ZrO₂, TiO₂, BaTiO₃ 또는 ZnS 중에서 선택될 수 있다. 그러나, 굴절률이 약 1.5 내지 1.6인 고전적인 모노머(예컨대, 메틸메타크릴레이트 또는 스티렌)를 이용하여, 고굴절률을 달성하는데 필요한 나노입자의 양은 50% w/w 초과일 수 있는데, 이는 나노입자의 응집을 초래하고 생성된 물질의 투명도에 나쁜 영향을 미칠 수 있다. 더 나아가, 물질이 매우 쉽게 부서지게 한다. 모노머 조성물 내로 나노입자의 양호한 분산성을 보장하기 위해, 나노입자는 캡핑제(예컨대, 헥산산, 메타크릴산 또는 메타크릴옥시 트리메톡시실란)로 코팅될 필요가 있을 수 있다. 그러나, 캡핑제는 일반적으로 굴절률이 1.5 이하이며, 이에 의해 굴절률에 관한 나노입자 그 자체에 의해 만들어진 이점을 감소시킨다.

[0005] 그러므로, 필요하다면 1) 모노머 조성물 중 나노입자의 시간 경과에 따른 양호한 안정성 및 2) 모노머 조성물 내로 나노입자의 양호한 분산성을 보장하는 한편, 증가된 굴절률뿐만 아니라 기타 다른 이점, 예컨대 초크 저항성 및 내마모성과 같은 기계적 특성을 나타내는 투명한 물질을 초래할, 모노머 조성물, 나노입자 및 캡핑제의 올바른 조합의 선택에 어려움이 있다. 더 나아가, 모노머, 나노입자 및 캡핑제를 혼합한 후에 얻어진 중합성 조성물은 필요하다면 그것이 코팅되는 기판 또는 지지체와 양립될 수 있어야 하고, 그러므로 상기 기판 또는 지지체 상에서 양호한 접착 특성을 나타내어야 한다.

[0006] Lu C. et al.(Advanced material, 2006, 18, 1188-1192)은 N,N-디메틸아크릴아미드(DMAA)를 포함하는 중합성 조성물(고함량의 메르캅토에탄올-캡핑 ZnS 나노입자가 분산되어 있음)을 개시한다. 그러나, 폴리 N,N-DMAA의 굴절률은 낮으며(메트리콘(Metricron) 9010/M 프리즘 결합기 $\lambda = 594 \text{ nm}$, 10분 동안 4 mW.cm^{-2} , 3중량% Irrg 184로 측정하여 $n = 1.511$), 이는 굴절률이 높은 물질을 생산하는 것을 어렵게 한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명자들은 포스핀 옥사이드 작용기(P=0) 또는 포스핀 설파이드 작용기(P=S)를 갖는 모노머를 포함하는 새로운 중합성 조성물을 발견하였는데, 이의 구조는 폴리 N,N-DMAA의 굴절률보다 높은 고굴절률을 가지게 하며, 미네랄 나노입자, 예컨대 ZnS ZrO₂, TiO₂ 및 BaTiO₃은 균일하게 분산되어 물질의 굴절률을 증가시킬 수 있다.

[0008] 일 실시형태에서, 나노입자는 통상적인 캡핑제를 이용한 나노입자보다 더 높은 굴절률에 도달할 수 있는 하나 이상의 티올 함유 화합물로 코팅된 ZnS 나노입자이다. 더 나아가, 다량의 이와 같은 코팅된 ZnS 나노입자는 매우 양호한 분산성을 가지는 포스핀 옥사이드 작용기 또는 포스핀 설파이드 작용기 함유 모노머 조성물 내로 도입될 수 있다.

[0009] 다른 실시형태에서, 나노입자는 임의의 캡핑제 없이 포스핀 옥사이드 작용기 또는 포스핀 설파이드 작용기 함유 -모노머 조성물에서 균일하게 분산될 수 있는 ZrO₂, TiO₂ 및 BaTiO₃ 나노입자이다.

[0010] 따라서 본 발명자들은 미네랄 나노입자가 균일하게 분산된 포스핀 옥사이드 모노머 또는 포스핀 설파이드 모노

며에 기반한 중합성 조성물을 개발하였다. 상기 나노입자는 매우 양호한 분산성 및 안정성을 가져서 다향으로 (50% w/w까지) 조성물 내에 첨가될 수 있다는 이점을 가진다. 조성물 내로 상기 나노입자의 존재는 상기 중합성 조성물을 경화시킴으로써 얻어질 수 있는 물질의 굴절률을 증가시킬 수 있다. 상기 물질은 우수한 광학적 특성, 예컨대 80% 초과, 심지어 90% 초과의 투과를 나타낼 수 있다.

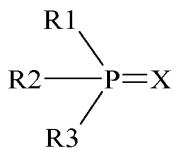
과제의 해결 수단

[0011] 그러므로, 본 발명의 목적은,

[0012] - 하기를 포함하는 액체 모노머 조성물:

[0013] - 화학식 I의 모노머:

[0014] [화학식 I]



[0015] [0016] (상기 식에서:

[0017] X는 산소 원자 또는 황 원자, 바람직하게는 산소 원자이고,

[0018] 동일 또는 상이한 R1, R2 및 R3 중 적어도 하나는 P에 직접 연결되거나 또는 C1-C20 알킬렌을 통해 P에 연결되는 중합성 작용기를 나타내고, 이의 하나 또는 몇몇 탄소 원자는

[0019] -O-, -S-, -NH- 또는 -NR-(여기서 R은 C1-C10 알킬기임),

[0020] 할로겐 원자, C1-C6 알킬, C1-C6 알콕시 또는 C1-C6 알킬티오 중에서 독립적으로 선택되는 1개 내지 4개의 기로 선택적으로 치환되는, 5개 내지 9개의 탄소 원자를 포함하는 2가 모노사이클로알킬 또는 바이사이클로알킬, 또는

[0021] 할로겐 원자, C1-C6 알킬, C1-C6 알콕시 또는 C1-C6 알킬티오 중에서 독립적으로 선택되는 1개 내지 4개의 기로 선택적으로 치환되는 페닐 또는 나프틸

[0022] 로 대체될 수 있으며,

[0023] 동일 또는 상이한 R1, R2 및 R3 중 나머지(들)는 수소 원자, C1-C10 알콕시, C1-C10 알킬티오, 페닐, 아릴옥시, 아릴티오, 아릴 C1-C10 알킬옥시, 또는 아릴 C1-C10 알킬티오를 나타냄), 또는

[0024] - 함께 반응하고 화학식 I의 모노머를 형성할 수 있는 2종의 상이한 모노머 M1과 M2의 혼합물(여기서, M1 또는 M2 또는 M1과 M2 둘 다는 작용기 P=X를 함유하고, M1과 M2는 함께 반응하여 중합체를 형성할 수 있는 작용기를 추가로 함유함) 및

[0025] - 상기 모노머 조성물에 균일하게 분산된 미네랄 나노입자

[0026] 를 포함하는 액체 중합성 조성물이다.

[0027] 중합성 작용기는, 예를 들어 열 및/또는 UV 처리에 의해 화학식 I의 모노머가 고체 중합체를 형성할 수 있게 하는 화학적 작용기이다.

[0028] 적합한 중합성 작용기는 비닐, 알릴, 이소시아네이트, 티오이소시아네이트, 아크릴레이트, 티오아크릴레이트, 메타크릴레이트, 티오메타크릴레이트, 에테르, 티오에테르, 알코올, 에폭시, 티올, 및 에피설파이드를 포함한다.

[0029] 바람직하게, 중합성 작용기는 아크릴레이트, 티오아크릴레이트, 메타크릴레이트, 티오메타크릴레이트, 티올, 에피설파이드, 또는 에폭시로 이루어진 군으로부터, 더 바람직하게는 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 티올, 또는 에피설파이드 중에서 선택된다.

[0030] C1-C20 알킬렌 및 C1-C6 알킬렌은 각각 1개 내지 20개의 탄소 원자를 포함하는 선형 또는 분지형 알킬렌기 및 1개 내지 6개의 탄소 원자를 포함하는 선형 또는 분지형 알킬렌기를 의미하는데, 이는 $-(CH_2)_n-R'$ 으로 치환될 수

있고, 여기서 n은 0 내지 5의 정수이며, R'은 아릴, 아릴옥시, 아릴아민 또는 아릴티오이다. 바람직하게, C1-C20 알킬렌은 C1-C6 알킬렌, 더 바람직하게는 C2-C4 알킬렌, 예컨대 메틸렌, n-프로필렌 또는 n-부틸렌이다.

[0031] C1-C6 알킬 및 C1-C10 알킬은 각각 1개 내지 6개의 탄소 원자를 포함하는 선형 또는 분지형 알킬기 및 1개 내지 10개의 탄소 원자를 포함하는 선형 또는 분지형 알킬기를 의미한다. 알킬기는, 예를 들어 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, 펜틸 및 헥실을 포함한다.

[0032] C1-C6 알콕시는 C1-C6 알킬-O-기를 의미하는데, C1-C6 알킬은 상기와 같이 정의된다. C1-C6 알콕시기는, 예를 들어 메톡시 또는 에톡시를 포함한다.

[0033] C1-C6 알킬티오는 C1-C6 알킬-S-기를 의미하는데, C1-C6 알킬은 상기와 같이 정의된다. C1-C6 알킬티오는, 예를 들어 메틸티오 또는 에틸티오를 포함한다.

[0034] 모노사이클로알킬 및 바이사이클로알킬은 각각 포화된 고리 또는 부분적으로 포화된 고리를 포함하는, 단일 비방향족 고리 및 2개의 융합된 비방향족 고리를 의미한다. 예시적인 모노사이클로알킬은 사이클로펜틸 및 사이클로헥실을 포함한다. 예시적인 바이사이클로알킬은 노르보닐 및 아다만틸을 포함한다.

[0035] 할로겐 원자는 플루오로, 클로로, 브로모 또는 요오도 원자를 포함한다.

[0036] 아릴옥시는 폐닐-O-기를 의미하는데, 폐닐은 상기 정의한 바와 같은 C1-C6 알킬, C1-C6 알콕시, C1-C6 알킬티오 또는 할로겐 원자 중에서 독립적으로 선택되는 1개 내지 3개의 기로 선택적으로 치환된다. 아릴옥시는, 예를 들어 폐녹시 또는 메틸폐녹시를 포함한다.

[0037] 아릴티오는 폐닐-S-기를 의미하는데, 폐닐은 상기 정의한 바와 같은 C1-C6 알킬, C1-C6 알콕시, C1-C6 알킬티오 또는 할로겐 원자 중에서 독립적으로 선택되는 1개 내지 3개의 기로 선택적으로 치환된다. 아릴티오는, 예를 들어 폐닐 티오 또는 메틸폐닐티오를 포함한다.

[0038] 아릴아민은 폐닐-NH-기를 의미하는데, 폐닐은 상기 정의한 바와 같은 C1-C6 알킬, C1-C6 알콕시, C1-C6 알킬티오 또는 할로겐 원자 중에서 독립적으로 선택되는 1개 내지 3개의 기로 선택적으로 치환된다. 아릴옥시는, 예를 들어 폐녹시 또는 메틸폐녹시를 포함한다.

[0039] 아릴 C1-C10 알킬옥시는 라디칼 RR'-O-를 의미하는데, R은 상기 정의한 바와 같은 C1-C6 알킬, C1-C6 알콕시, C1-C6 알킬티오 또는 할로겐 원자 중에서 독립적으로 선택되는 1개 내지 3개의 기로 선택적으로 치환된 폐닐이고, R'은 상기 정의한 바와 같은 C1-C10 알킬이다.

[0040] 아릴 C1-C10 알킬티오는 라디칼 RR'-S-를 의미하는데, R은 C1-C6 알킬, C1-C6 알콕시, C1-C6 알킬티오 또는 할로겐 원자 중에서 독립적으로 선택되는 1개 내지 3개의 기로 선택적으로 치환된 폐닐이고, R'은 상기 정의한 바와 같은 C1-C10 알킬이다.

[0041] 화학식 I의 모노머에 있어서, R1, R2 및 R3 중에서 적어도 하나는 중합성 작용기를 포함한다. 이런 이유로, 화학식 I의 모노머는 동일 또는 상이한, 바람직하게는 동일한 1개, 2개 또는 3개의 중합성 작용기를 함유할 수 있다.

[0042] 일 실시형태에서, R1 및 R2는 동일하고 둘 다 중합성 작용기, 바람직하게는 동일한 중합성 작용기를 보유한다.

[0043] 일 특정 실시형태에서, R1, R2 및 R3은 동일하고, 모두 중합성 작용기, 바람직하게는 동일한 중합성 작용기를 보유한다.

[0044] 바람직하게, 동일 또는 상이한 R1, R2 및 R3은 P에 직접 연결되거나 또는 C1-C20 알킬렌을 통해 P에 연결되는 중합성 작용기를 나타내고, 이의 하나 또는 몇몇 탄소 원자는 -O-, -S- 또는 -NR-로 대체되고, 여기서 R은 C1-C6 알킬기이다.

[0045] 임의의 이론에 의해 구속되고자 하지 않지만, 화학식 I에서, 포스핀 옥사이드 작용기 P=O 또는 포스핀 설파이드 작용기 P=S는 나노입자를 분산시키는 것을 도울 뿐만 아니라 중합성 조성물을 경화시킴으로써 얻어질 수 있는 물질의 굴절률을 증가시키는 것을 돋는 것으로 여겨진다.

[0046] 나노입자는 용매화에 의해 화학식 I의 모노머 중에 균일하게 분산된다. 용매화는 수소 결합, 이온-쌍극자, 쌍극자-쌍극자 인력 또는 반데르발스힘과 같은 상이한 유형의 분자간 상호작용을 수반한다.

[0047] 바람직한 실시형태에서, 중합성 작용기를 보유하지 않는 동일 또는 상이한 R1, R2 및 R3 중 나머지(들)는 고굴절률 모이어티를 포함하는데, 상기 고굴절률 모이어티는 중합성 조성물을 경화시킴으로써 얻어질 수 있는 물질

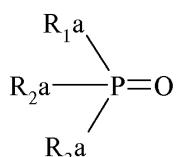
의 굴절률을 증가시키는 것을 돋는다. 이와 같은 고굴절률 모이어티는 폐닐, 아릴옥시, 아릴티오, 아릴 C1-C10 알킬옥시, 또는 아릴 C1-C10 알킬티오, 특히 아릴 C1-C6 알킬옥시, 또는 아릴 C1-C6 알킬티오로부터 선택될 수 있다.

[0048] 황 원자 및 방향족 고리는 고분극률을 가지고, 외부장의 작용 하에서 용이하게 변형되는데, 이는 물질이 고굴절률을 가지게 한다.

[0049] 고굴절률 모이어티는 또한 중합성 작용기를 보유하는 R1, R2 또는 R3에 의해 수행될 수 있다. 해당 경우에, 고굴절률은 할로겐 원자, C1-C6 알킬, C1-C6 알콕시 또는 C1-C6 알킬티오 중에서 독립적으로 선택되는 1개 내지 4개의 기로 선택적으로 치환되는 폐닐 또는 나프틸일 수 있다.

[0050] 일 실시형태에서, 모노머는 화학식 Ia의 포스핀 옥사이드 모노머이며,

[화학식 Ia]



[0052]

상기 식에서

[0054] 동일 또는 상이한 R_{1a}, R_{2a} 및 R_{3a} 중 적어도 하나는

[0055] -(R4)_n-X-(R5-Y)_m-(R6)_p-Q

[0056] 를 나타내는데, 상기 식에서

[0057] 동일 또는 상이한 R4, R5 및 R6은 C1-C6 알킬렌기를 나타내며, 이의 하나 또는 몇몇 탄소 원자는 폐닐렌기로 대체될 수 있고,

[0058] 동일 또는 상이한 X 및 Y는 O, S 또는 -NR-을 나타내며, 여기서 R은 C1-C6 알킬기이고,

[0059] 동일 또는 상이한 n, m 및 p는 0 내지 4, 바람직하게는 0 내지 2, 더 바람직하게는 0 또는 1의 정수를 나타내며,

[0060] Q는 중합성 작용기, 바람직하게는 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 에피솔파이드 또는 티올로부터 선택되는 중합성 작용기를 나타내고,

[0061] 동일 또는 상이한 R_{1a}, R_{2a} 및 R_{3a} 중에서 나머지(들)는 수소 원자, 폐닐, C1-C6 알콕시, C1-C6 알킬티오, 아릴옥시, 아릴티오, 아릴 C1-C6 알콕시, 또는 아릴 C1-C6 알킬티오를 나타낸다.

[0062] 바람직하게, 동일 또는 상이한 R4, R5 및 R6은 C1-C2 알킬렌을 나타낸다.

[0063] 일 실시형태에서, n 및 m은 0이고, p는 1이며, R6은 -C2H4-이고, X는 0, S 또는 -NR-이며, 여기서 R은 C1-C6 알킬기이고 Q는 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트로부터 선택된다.

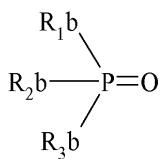
[0064] 일 실시형태에서, R_{1a} 및 R_{2a}는 동일하며, 둘 다 중합성 작용기, 바람직하게는 동일한 중합성 작용기를 보유한다.

[0065] 일 특정 실시형태에서, R_{1a}, R_{2a} 및 R_{3a}는 동일하며, 모두 중합성 작용기, 바람직하게는 동일한 중합성 작용기를 보유한다.

[0066] 바람직한 실시형태에서, 중합성 작용기를 보유하지 않는 동일 또는 상이한 R_{1a}, R_{2a} 및 R_{3a} 중의 나머지(들)는 고굴절률 모이어티를 포함하는데, 상기 고굴절률 모이어티는 중합성 조성물을 경화시킴으로써 얻어질 수 있는 물질의 굴절률을 증가시키는 것을 돋는다. 이와 같은 고굴절률 모이어티는 폐닐, 아릴옥시, 아릴티오, 아릴 C1-C10 알킬옥시, 또는 아릴 C1-C10 알킬티오, 특히 아릴 C1-C6 알킬옥시, 또는 아릴 C1-C6 알킬티오로부터 선택될 수 있다.

[0067] 일 실시형태에서, 모노머는 화학식 Ib의 포스핀 옥사이드 모노머이며,

[0068] [화학식 Ib]



[0069]

[0070]

상기 식에서

[0071]

동일 또는 상이한 R_1b , R_2b 및 R_3b 중 적어도 하나는 하기를 나타낸다:

[0072]

 $-(CHR')_n-X-(CHR'')_m-Q$

[0073]

를 나타내는데, 상기 식에서

[0074]

 X 는 O, S 또는 $-NR-$ 을 나타내고, 여기서 R 은 C1-C6 알킬기이며,

[0075]

동일 또는 상이한 n 및 m 은 0 내지 4, 바람직하게는 0, 1 또는 2의 정수를 나타내고,

[0076]

동일 또는 상이한 R' 및 R'' 은 수소 원자, C1-C6 알킬, 폐닐, 아릴티오 또는 아릴티오- CH_2- 를 나타내며,

[0077]

 Q 는 중합성 작용기, 바람직하게는 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 에파설파이드, 티올 또는 티오아크릴레이트로부터 선택되는 중합성 작용기를 나타내고,

[0078]

동일 또는 상이한 R_{1a} , R_{2a} 및 R_{3a} 중에서 나머지(들)는 수소 원자, 폐닐, C1-C6 알콕시, C1-C6 알킬티오, 아릴옥시, 아릴티오, 아릴 C1-C6 알콕시, 또는 아릴 C1-C6 알킬티오를 나타낸다.

[0079]

일 실시형태에서, R_{1b} 및 R_{2b} 는 동일하며, 둘 다 중합성 작용기, 바람직하게는 동일한 중합성 작용기를 보유한다.

[0080]

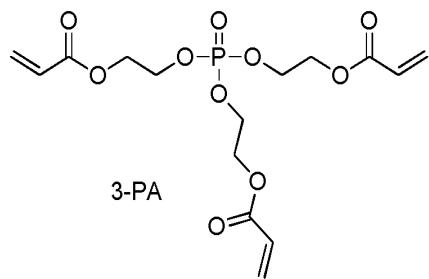
일 특정 실시형태에서, R_{1b} , R_{2b} 및 R_{3b} 는 동일하고, 모두 중합성 작용기, 바람직하게는 동일한 중합성 작용기를 보유한다.

[0081]

바람직한 실시형태에서, 중합성 작용기를 보유하지 않는 동일 또는 상이한 R_{1b} , R_{2b} 및 R_{3b} 중의 나머지(들)는 고굴절률 모이어티를 포함하는데, 상기 고굴절률 모이어티는 중합성 조성물을 경화시킴으로써 얻어질 수 있는 물질의 굴절률을 증가시키는 것을 돋는다. 이와 같은 고굴절률 모이어티는 폐닐, 아릴옥시, 아릴티오, 아릴 C1-C10 알킬옥시, 또는 아릴 C1-C10 알킬티오, 특히 아릴 C1-C6 알킬옥시, 또는 아릴 C1-C6 알킬티오로부터 선택될 수 있다.

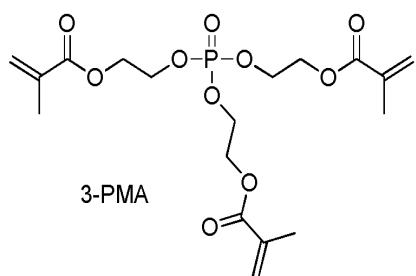
[0082]

화학식 Ia 또는 화학식 Ib의 모노머는 다음의 화합물을 포함한다:



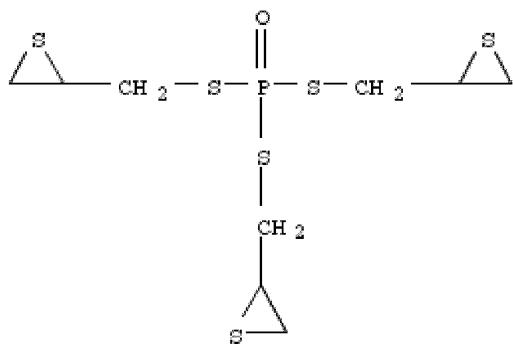
[0083]

또는

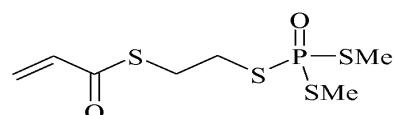


[0084]

화학식 Ia 또는 화학식 Ib의 모노머는 또한 다음의 화합물을 포함한다:

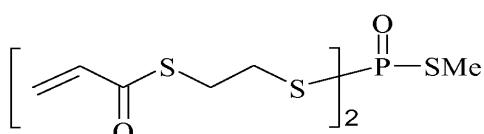


[0086]

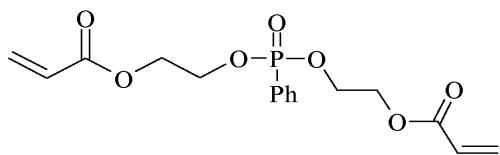


[0087]

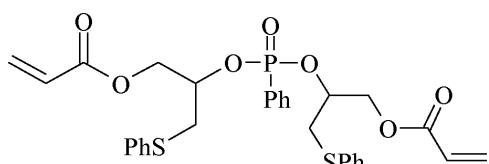
또는



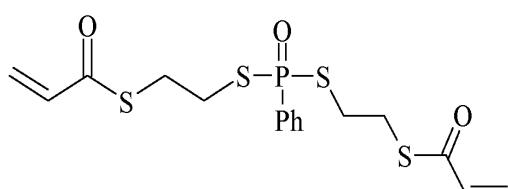
[0088]



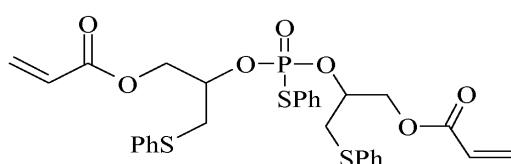
[0089]

6

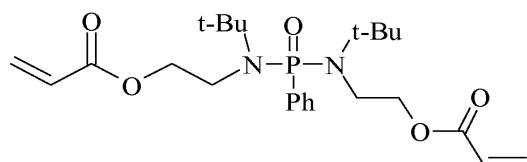
[0090]

7

[0091]

8

[0092]

9

[0093]

10

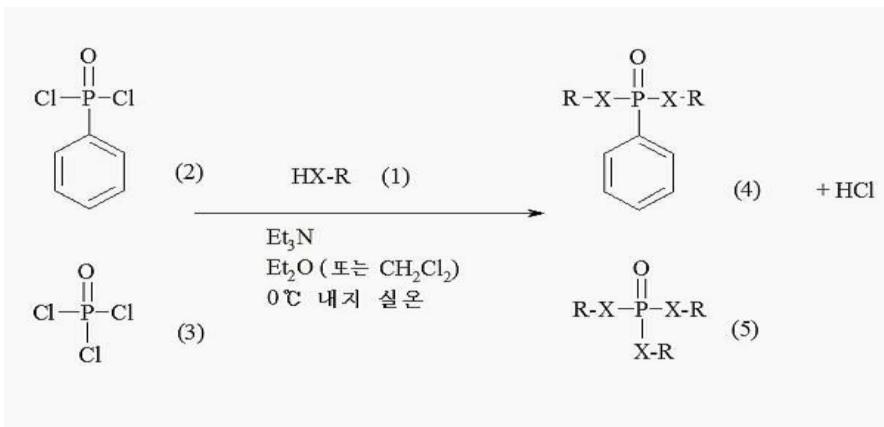
화학식 I의 모노머는, 예를 들어 US 제2009/0192288호, JP 제05-320181호 또는 JP 제04-330083호에 개시된 바와 같이 P=O 또는 P=S 작용기를 함유하는 할라이드 화합물을 친핵성 화합물, 예컨대 유기금속 화합물, 하이드록실 화합물, 티올 화합물 또는 2차 아민 화합물과 반응시킴으로써 친핵성 첨가 반응을 통해 합성될 수 있다.

[0095]

예를 들어, 포스핀 옥사이드 작용기를 보유하는 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 모노머(4) 및 (5)는 이하의 반응식 1에 표시된 바와 같이 폐닐 포스폰 디클로라이드(2) 및 포스포릭 트리클로라이드(3) 상에 티올(X=S), 알코올(X=O) 또는 2차 아민(X=N-알킬)인 화학식 (1)의 화합물 H-XR(여기서, R은 각각 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 작용기를 함유하는 알킬 또는 아릴임)의 친핵성 첨가에 의해 합성될 수 있다:

[0096]

[반응식 1]



[0097]

[0098]

표 1에 사용될 수 있는 친핵성 화합물 HX-R(X = O, S, N-알킬) 및 대응하는 아크릴레이트 모노머의 일부 예가 열거되어 있다. 대응하는 메타크릴레이트 모노머를 합성하기 위해 대응하는 메타크릴레이트 전구체가 사용될 수 있다.

[0099]

[표 1]

HX-R	전구체	모노머	시뮬레이션한 굴절률
X=O	Cl-P(=O)(Ph)-Cl + HO-CH ₂ -COO-CH=CH ₂		n = 1.51
	Cl-P(=O)(Ph)-Cl + CH ₂ =CH-COO-CH ₂ -SPh		n = 1.60
X=S	Cl-P(=O)(Ph)-Cl + HS-CH ₂ -S-C(=O)-CH=CH ₂		n = 1.61
X=O 및 S	Cl-P(=O)(Cl)-Cl + CH ₂ =CH-COO-CH ₂ -SPh ⁺ PhSH ⁺		n = 1.62
X=NR	Cl-P(=O)(Ph)-Cl + t-Bu-NH-CH ₂ -O-CH=CH ₂		n = 1.52

[0100]

[0101]

표 1에 나타낸 굴절률은 켐스케치(ChemSketch) 소프트웨어를 사용하여 시뮬레이션하였다.

[0102]

합성을 위한 상업적으로 이용가능한 전구체 또는 기준은 표 2a에 나타내어져 있다.

[0103]

[표 2a]

전구체	CAS	회사명/참고문헌
	824-72-6	Aldrich
	10025-87-3	Aldrich
	818-61-1	TCI
	1159203-53-8	Repub. Korean Kongkae Taeho Kongbo (2009), KR 2009045836 A 20090508
	52135-50-9	U.S.S.R (1974), SU 246511 A1 19740325
	14206-21-4	Journal of Organic Chemistry (1957), 22, 787-9.
PhSH	108-98-5	Aldrich

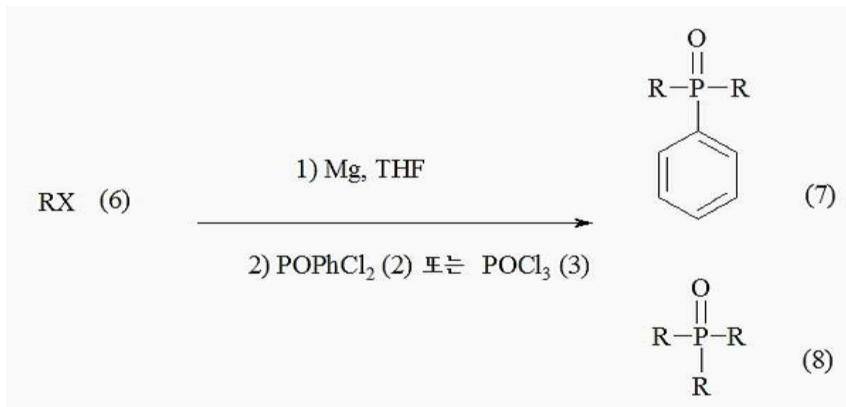
[0104]

[0105]

상기 기재한 바와 같은 합성은 유기금속 친핵체로 연장될 수 있다. 합성 경로 중 하나는 이하의 반응식 2에 나타내어져 있다. 첫 번째 그리냐르 시약(Grignard reagent)은 화합물 R-X(6)(R은 알킬 또는 아릴이고, X는 할로겐임)의 탄소-할로젠 결합에 Mg의 산화적 첨가에 의해 제조된 다음, 할라이드 상에 이 유기금속 화합물의 친핵성 첨가 후에, 대응하는 포스핀 옥사이드(7) 또는 (8)이 얻어진다.

[0106]

[반응식 2]



[0107]

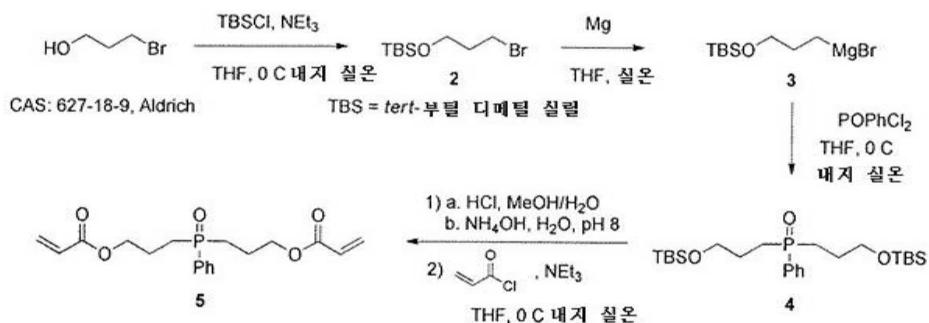
[0108]

유기금속 시약은 매우 반응성이기 때문에, 중합성 단위는 친핵성 첨가 후에 첨가되어야 한다.

[0109]

다음의 예(반응식 3)에서, 브로모-1-프로판올은 출발 물질로서 선택된다. 제1 단계에서, 알코올은 트리에틸아민의 존재 하에서 tert-부틸디메틸실릴 클로라이드를 이용한 처리에 의해 실릴 에테르(2)로서 보호된다. 이어서, 그리냐르 시약(3)은 탄소-브롬 결합 내로 마그네슘의 첨가적 산화에 의해 형성된다(이 단계가 어렵다면, 유기금속 종은, 예를 들어 t-BuLi을 이용한 처리에 의한 할로겐-금속 교환에 의해 만들어질 수 있음). 페닐 포스포닉 디클로라이드와 3의 축합으로 화합물(4)을 제공한다. 산성 처리 하에서 실릴 에테르의 탈보호 후에(Journal of Organic Chemistry, 68 (19), 7249-7253, 2003), 보통의 아크릴화 반응으로 표적 화합물(5)을 제공한다.

[0110] [반응식 3]



[0111]

[0112]

포스핀 설파이드는 유사한 경로에 의해, 예를 들어 표 2b에 나타낸 전구체로부터 합성될 수 있다.

[0113]

[표 2b]

전구체	CAS	공급사
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \\ \text{Cl}-\text{P}-\text{Cl} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$ 티오프스포릴 클로라이드	3982-91-0	Aldrich
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \\ \text{Cl}-\text{P}-\text{Cl} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ 페닐포스포노티오 디클로라이드		Aldrich

[0114]

H₂S를 이용한 4의 처리는 또한 대응하는 포스핀 설파이드를 제공하여야 한다.

[0115]

유사한 경로를 사용하여 기타 다른 중합성 작용기, 예컨대 알코올, 티올 또는 에폭시 작용기를 가지는 모노머를 합성할 수 있다. 예를 들어, 친핵성 치환을 통하여 NaSH를 이용한 할라이드의 처리에 의해 티올 작용기가 모노머에 첨가될 수 있다. 글리시돌을 포스포릴 클로라이드 화합물과 축합시킴으로써 에폭시가 모노머에 첨가될 수 있다. 산성 조건 하에서 (예를 들어, 화합물 4의) 디-실릴 에테르 작용기의 탈보호 후에 알코올 작용기가 모노머에 첨가되어 디올을 형성할 수 있다.

[0116]

화학식 I의 화합물(여기서, R₁ ≠ R₂ ≠ R₃)은 대응하는 화합물(여기서, R₁ = R₂ 또는 R₁ = R₂ = R₃)과의 혼합물에서 상기 언급한 경로에 따라 합성될 수 있으며, 그 다음 당업자에게 잘 공지된 기법에 따라 단리될 수 있다.

[0117]

액체 모노머 조성물은 또한 함께 반응하고 화학식 I의 모노머를 형성할 수 있는 2가지 상이한 모노머 M₁과 M₂의 혼합물을 포함할 수 있는데, 여기서 M₁ 또는 M₂ 또는 M₁과 M₂ 둘 다는 포스핀 옥사이드 또는 설파이드 옥사이드 작용기 P=X를 함유하고, M₁과 M₂는 함께 반응하여 이소시아네이트/알코올, 티오시아네이트/알코올, 엔/티올 또는 티올/에피설파이드와 같은 중합체를 형성할 수 있는 작용기를 추가로 함유한다.

[0118]

3PA(트리스(2-아크릴로일옥시에틸) 포스페이트, CAS:35057-49-9, 상표명 Viscoat 3PA[®]로 Osaka Organic Chemicals에 의해 시판됨) 및 3PMA(트리스(2-메타크릴로일옥시에틸) 포스페이트, CAS:15458-75-0, 상표명 Viscoat 3PMA[®]로 Osaka Organic Chemicals에 의해 시판됨)와 같은 화학식 I의 일부 모노머가 상업적으로 이용 가능할 수 있다.

[0119]

본 발명의 액체 중합성 조성물은 단지 하나의 화학식 I의 모노머 또는 화학식 I의 모노머의 혼합물을 포함할 수 있다. 화학식 I의 모노머가 고체라면, 액체인 다른 화학식 I의 모노머 중에 용해되어 액체 중합성 조성물을 형성할 수 있다.

[0120]

본 발명에 따르면, 미네랄 나노입자는 화학식 I의 모노머 중에 균일하게 분산되며, 즉 투과 전자 현미경에 의해 측정하여, 크기가 100 nm보다 큰 응집물을 형성하지 않는다. 나노입자의 균일한 분산물은 일본 공업 규격 K

7136-2000호에 따라 측정하여 경화 후의 헤이즈가 5% 미만인 복합 물질을 얻을 수 있게 한다. 더 나아가, 복합 물질은 투명하다.

[0122] 미네랄 나노입자는 ZnS, ZrO₂, TiO₂ 또는 BaTiO₃ 중에서 선택될 수 있다.

[0123] 나노입자는 당업자에 의해 잘 공지된 방법에 따라 합성될 수 있거나, 또는 분말 또는 메탄올과 같은 용매 중 혼탁액의 형태로 상업적으로 입수 가능할 수 있다.

[0124] 예를 들어, 입자 크기가 60 nm인 메탄올 중 혼탁액 중의 TiO₂ 나노입자는 상표명 SRD-2M으로 Sakai chemical에 의해 시판된다.

[0125] 예를 들어, 입자 크기가 35 nm인 메탄올 중 혼탁액 중의 ZrO₂ 나노입자는 상표명 SZR-M으로 Sakai chemical에 의해 시판된다.

[0126] 예를 들어, 입자 크기가 100 nm(BET) 미만인 분말형태(입방체 결정질상)인 BaTiO₃ 나노입자는 상표명 티탄산바륨(Barium Titanate)(IV)(카탈로그 번호: 12047-27-7)으로 Aldrich에 의해 시판된다.

[0127] 본 발명에 따르면, "입자 크기"는 동적 광 산란(dynamic light scattering: DLS)에 의해 측정된 바와 같은 가장 큰 입자 집단의 직경이다.

[0128] 미네랄 나노입자의 입자 크기는 바람직하게 50 nm 미만, 더 바람직하게는 30 nm 내지 5 nm이다. 이 크기 범위는 최종 중합된 물질에서 헤이즈를 제한시킬 수 있다. 이는 동적 광 산란(DLS)에 의해, 예를 들어 Horiba SZ-100 크기 측정 기기를 사용함으로써 측정될 수 있다.

[0129] ZnS의 나노입자는 바람직하게 하나 이상의 티올 함유 화합물로 코팅된다. 우선적으로, ZnS의 나노입자는 메르캅토에탄올, 티오페놀, 메르캅토페놀, 또는 이들의 혼합물로 코팅된다.

[0130] 통상적으로, 나노입자의 굴절률은 다음과 같다:

[0131] - ZnS, 섬아연석(spharelite), 입방체, $n(589 \text{ nm}) = 2.3691$ (Landolt-Bornstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, III/30A, High Frequency Properties of Dielectric - Crystals. Piezooptic and Electrooptic Constants, Springer-Verlag, Berlin 1996);

[0132] - BaTiO₃, 정방성, 정상 광선: $n(589 \text{ nm}) = 2.4405$ (Shannon, R.D., Shannon, R.C., Medenbach, O., and Fischer, R. X., "Refractive Index and Dispersion of Fluorides and Oxides" J. Phys. Chem. Ref. Data 31, 931, 2002.);

[0133] - TiO₂, 금홍석, 정방성, 정상 광선: $n(589 \text{ nm}) = 2.562$ (Shannon, R.D., Shannon, R.C., Medenbach, O., and Fischer, R. X., "Refractive Index and Dispersion of Fluorides and Oxides" J. Phys. Chem. Ref. Data 31, 931, 2002.);

[0134] - ZrO₂, 정방성, 정상 광선: $n(589 \text{ nm}) = 2.20$ (Polymer Journal, 2008, 40, 1157-1163);

[0135] ZnS 나노입자의 입자 크기는 10 nm 미만, 바람직하게는 3 nm 내지 6 nm이다. 이 크기 범위는 최종 중합 물질에서 헤이즈를 제한시킬 수 있다.

[0136] 티올 함유 화합물(들)과 같은 캡핑제(들)를 이용하여 ZnS 나노입자를 제조하는 방법은 당업자에게 잘 공지되어 있다.

[0137] 예를 들어, Zn(OAc)₂(Zn 공급원), 캡핑제(들) 및 티오유레아(황 공급원)는 DMF(디메틸포름알데히드), N,N 디메틸아세트아미드, 또는 DMSO(디메틸설폐사이드)와 같은 용매 중에 용해된다(예를 들어, 30 ml의 DMF 중 2.5 g의 Zn(OAc)₂). 유리제품 셋업을 10분 동안 질소로 펴지하여 ZnO의 형성을 방지하고 물의 양을 감소시킨다. 이어서, 용액을 환류 하에 가열한다. 가열 과정 후, 투명한 용액이 얻어진다. 에탄올, 아세톤, 아세토니트릴, 톨루엔 또는 물과 같은 용매를 용액에 첨가하여 입자 특성에 따라서 코팅된 ZnS 나노입자의 침전을 유도한다. 침전은 반응되지 않은 캡핑제와 용매로부터 입자를 분리를 가능하게 한다. 용매는 결합제에 따라 선택한다. 통상적으로, 티오페놀이 결합제로서 사용될 때, 물을 사용하여 코팅 입자를 침전시킨다. 입자를 원심분리에 의해 용액으로부터 분리할 수 있고, 메탄올, 아세토니트릴 또는 톨루엔으로 세척한다. 예를 들어, 문현[Changli Lu, Yuanrong Cheng, Yifei Liu, Feng Liu, 및 Bai Yang ("A Facile Route to ZnS-Polymer Nanocomposite Optical Materials with High Nanophase Content via Gamma-Ray Irradiation Initiated Bulk Polymerization" Adv.

Mater., 2006, 18, 1188-1192.)]에 기재된 방법을 참조한다.

[0138] 상기 방법은 유리하게 모노머 조성물 내로 도입 전에 용매 내로 나노입자의 분산을 필요로 하는 기타 다른 방법과 반대로 모노머 조성물에서 분말 형태로 나노입자의 분산을 가능하게 한다.

[0139] 적합한 티올 함유 화합물은 물 질량이 250 g/mol보다 낮고, 하나의 티올 작용기를 함유하며 굴절률(594 nm에서)이 1.5보다 높은 것과 같은 소분자를 포함한다.

[0140] 본 발명의 티올 함유 화합물은 바람직하게 메르캅토에탄올, 티오페놀, 메르캅ТО페놀, 또는 이들의 혼합물 중에서 선택된다.

[0141] ZnS의 코팅 나노입자를 제조할 때, Zn 공급원의 상대적 몰량, 티올 함유 화합물 및 S 공급원은 제조 과정 동안 자가 침전이 일어나지 않도록 선택된다. 통상적으로, Zn에 대한 티올 함유 화합물의 몰비는 0.5 내지 3, 바람직하게는 0.8 내지 2로 포함된다. 몰비는 아세트산아연 1몰에 대한 티올 함유 화합물의 몰수이다.

[0142] 바람직하게, ZnS의 나노입자는 메르캅토에탄올(ME)과 티오페놀(PhS)의 혼합물로 코팅된다. Zn에 대한 ME 및 PhS의 몰비는 2.0 내지 0.1, 더 바람직하게는 0.4 내지 0.2로 포함된다. ZnS 나노입자가 ME로만 코팅될 때, Zn에 대한 ME의 몰비는 1.3 내지 1.6로 포함된다.

[0143] ZnS의 나노입자는 결정 크기가 3 nm 내지 10 nm, 더 바람직하게는 3 nm 내지 6 nm로 포함된다. 결정 크기는 윌리엄슨-홀(Williamson-Hall) 방법에 따른 XR 회절에 의해 결정될 수 있다.

[0144] 상기 티올 함유 화합물(들)로 코팅된 ZnS의 나노입자는 입자 크기가 4 nm 내지 80 nm로 포함된다. 코팅된 나노입자의 입자 크기는 동적 광 산란 기기(Horiba제의 SZ-100)를 이용한 측정에 의해 결정될 수 있고, 이러한 도구로 결정한 가장 높은 집단의 크기에 대응한다.

[0145] 중합성 조성물에서 미네랄 나노입자의 양(필요하다면 코팅되거나 또는 필요하지 않다면 코팅되지 않음)은 액체 중합성 조성물의 전체 중량을 기준으로 5% w/w 내지 50% w/w, 바람직하게는 10% w/w 내지 40% w/w, 더 바람직하게는 30% w/w 내지 35% w/w로 포함된다.

[0146] 본 발명의 액체 중합성 조성물은 중합성 조성물에서 통상적으로 사용되는 기타 다른 성분, 예컨대 이형체, 광안정제, 항산화제, 염료 착색방지제, 충전제, UV 광흡수제 또는 형광 발광제를 포함할 수 있다.

[0147] 본 발명의 다른 목적은 앞서 정의한 바와 같은 액체 중합성 조성물로 코팅된 광학 기판이다.

[0148] 본 발명에서, "코팅" 또는 "코팅하다"는 보통의 코팅뿐만 아니라 비구면 효과를 얻기 위해 구체 또는 비구면 유리 렌즈 상에서 제공되는 비구면 형상을 갖는 수지층도 다루는 것으로 해석되어야 한다. 통상적인 이와 같은 수지층은 US 제7,070,862호에 개시되어 있다.

[0149] 광학 기판은 광학 분야에서 흔히 공지되고 사용되는 임의의 유기 유리일 수 있다. 이는 열가소성 수지, 예컨대 열가소성 폴리카보네이트, 또는 열경화성 또는 광경화 수지, 예컨대 CR[®], 폴리우레탄 또는 폴리티오우레탄일 수 있다.

[0150] 액체 중합성 코팅의 두께는 1μm 내지 1 mm로 포함될 수 있다.

[0151] 본 발명의 다른 목적은 하기를 포함하는 광학 물품이다:

[0152] (a) 광학 기판, 및

[0153] (b) 앞서 정의한 바와 같은 액체 중합성 조성물의 열 및/또는 UV 경화에 의해 얻어지는 코팅.

[0154] 본 발명의 다른 목적은 광학 물품용 벌크 물질로서 액체 중합체를 경화시키는 것이다. 벌크 물질로서 경화된 액체 중합체의 두께는 1 mm 내지 2 cm로 포함될 수 있다.

[0155] 광학 물품은 바람직하게 광학 렌즈, 예컨대 안경 렌즈, 선글라스 렌즈 또는 광학 기기용의 기타 다른 광학 렌즈, 그리고 가장 바람직하게는 안경 렌즈다. 이는 편광층, 반사방지 코팅, 가시광선 및 UV 흡수 코팅, 방수 코팅, 내마모성 코팅, 방오코팅, 흐림방지 코팅, 먼지방지 코팅, 광색성 코팅과 같은 기능성 층을 함유할 수 있으며, 이를 모두는 당업자에게 잘 알려져 있다.

[0156] 액체 중합성 조성물 코팅은 임의의 적합한 코팅 방법, 예컨대 딥-코팅, 바 코팅(bar coating), 분무 코팅 또는 스픬코팅에 의해 광학 기판상에 도포될 수 있다.

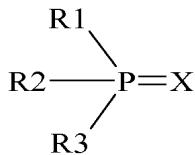
[0157] 생성된 층의 경화는 코팅 기판에 UV 광 및/또는 열을 가함으로써 행해진다. 경화층의 굴절률은, 예를 들어 0.01 내지 0.15로 증가될 수 있다.

[0158] 본 발명의 다른 목적은

[0159] - 하기를 포함하는 액체 모노머 조성물:

[0160] - 화학식 I의 모노머:

[0161] [화학식 I]



[0162]

[0163] (상기 식에서:

[0164] X는 산소 원자 또는 황 원자, 바람직하게는 산소 원자이고,

[0165] 동일 또는 상이한 R1, R2 및 R3 중 적어도 하나는 P에 직접 연결되거나 또는 C1-C20 알킬렌을 통해 P에 연결되는 중합성 작용기를 나타내고, 이의 하나 또는 몇몇 탄소 원자는

[0166] -O-, -S-, -NH- 또는 -NR-(여기서 R은 C1-C10 알킬기임),

[0167] 할로겐 원자, C1-C6 알킬, C1-C6 알콕시 또는 C1-C6 알킬티오 중에서 독립적으로 선택되는 1개 내지 4 개의 기로 선택적으로 치환되는, 5개 내지 9개의 탄소 원자를 포함하는 2가 모노사이클로알킬 또는 바이사이클로알킬, 또는

[0168] 할로겐 원자, C1-C6 알킬, C1-C6 알콕시 또는 C1-C6 알킬티오 중에서 독립적으로 선택되는 1개 내지 4 개의 기로 선택적으로 치환되는 페닐 또는 나프틸

[0169] 로 대체될 수 있으며,

[0170] 동일 또는 상이한 R1, R2 및 R3 중 나머지(들)는 수소 원자, C1-C10알콕시, C1-C10알킬티오, 페닐, 아릴옥시, 아릴티오, 아릴C1-C10알킬옥시, 또는 아릴 C1-C10알킬티오를 나타냄), 또는

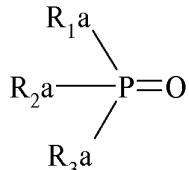
[0171] - 함께 반응하고 화학식 I의 모노머를 형성할 수 있는 2종의 상이한 모노머 M1과 M2의 혼합물(여기서, M1 또는 M2 또는 M1과 M2 둘 다는 작용기 P=X를 함유하고, M1과 M2는 함께 반응하여 중합체를 형성할 수 있는 작용기를 추가로 함유함)

[0172] 을 함유하는 액체 모노머 조성물의 열 및/또는 UV 경화에 의해 얻어지는 중합체 물질의 굴절률을 증가시키는데 화학식 I의 모노머의 굴절률보다 큰, 바람직하게는 2보다 큰 굴절률을 갖는 미네랄 나노입자의 용도이며,

[0173] 상기 미네랄 나노입자는 상기 모노머 조성물 중에 균일하게 분산된다.

[0174] 일 실시형태에서, 미네랄 나노입자의 상기 용도는 화학식 Ia의 포스핀 옥사이드 모노머의 열 및/또는 UV 경화에 의해 얻어지는 중합체 물질의 굴절률을 증가시키기 위한 것이며,

[0175] [화학식 Ia]



[0176]

[0177] 상기 식에서

[0178] 동일 또는 상이한 R₁a, R₂a 및 R₃a 중 적어도 하나는

[0179] $-(R4)_n-X-(R5-Y)_m-(R6)_p-Q$

[0180] 를 나타내는데, 상기 식에서

[0181] 동일 또는 상이한 R4, R5 및 R6은 C1-C6 알킬렌기를 나타내며, 이의 하나 또는 몇몇 탄소 원자는 페닐렌기로 대체될 수 있고,

[0182] 동일 또는 상이한 X 및 Y는 O, S 또는 -NR-을 나타내며, 여기서 R은 C1-C6 알킬기이고,

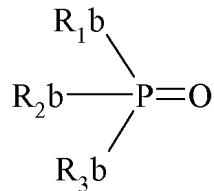
[0183] 동일 또는 상이한 n, m 및 p는 0 내지 4, 바람직하게는 0 내지 2, 더 바람직하게는 0 또는 1의 정수를 나타내며,

[0184] Q는 중합성 작용기, 바람직하게는 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 에피솔파이드 또는 티올로부터 선택되는 중합성 작용기를 나타내고,

[0185] 동일 또는 상이한 R₁a, R₂a 및 R₃a 중에서 나머지(들)는 수소 원자, 페닐, C1-C6 알콕시, C1-C6 알킬티오, 아릴옥시, 아릴티오, 아릴 C1-C6 알콕시, 또는 아릴 C1-C6 알킬티오를 나타낸다.

[0186] 일 특정 실시형태에서, 미네랄 나노입자의 상기 용도는 화학식 Ib의 포스핀 옥사이드 모노머의 열 및/또는 UV 경화에 의해 얻어지는 중합체 물질의 굴절률을 증가시키기 위한 것이며,

[0187] [화학식 Ib]



[0188]

[0189] 상기 식에서

[0190] 동일 또는 상이한 R₁b, R₂b 및 R₃b 중 적어도 하나는 하기를 나타낸다:

[0191] $-(CHR')_n-X-(CHR'')_m-Q$

[0192] 를 나타내는데, 상기 식에서

[0193] X는 O, S 또는 -NR-을 나타내고, 여기서 R은 C1-C6 알킬기이며,

[0194] 동일 또는 상이한 n 및 m은 0 내지 4, 바람직하게는 0, 1 또는 2의 정수를 나타내고,

[0195] 동일 또는 상이한 R' 및 R''은 수소 원자, C1-C6 알킬, 페닐, 아릴티오 또는 아릴티오-CH₂-를 나타내며,

[0196] Q는 중합성 작용기, 바람직하게는 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 에피솔파이드, 티올 또는 티오아크릴레이트로부터 선택되는 중합성 작용기를 나타내고,

[0197] 동일 또는 상이한 R₁a, R₂a 및 R₃a 중에서 나머지(들)는 수소 원자, 페닐, C1-C6 알콕시, C1-C6 알킬티오, 아릴옥시, 아릴티오, 아릴 C1-C6 알콕시, 또는 아릴 C1-C6 알킬티오를 나타낸다.

[0198] 바람직하게, 미네랄 나노입자는 ZnS, ZrO₂, TiO₂ 또는 BaTiO₃ 중에서 선택된다.

발명의 효과

[0199] 본 발명의 내용 중에 포함되어 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0200] 본 발명은 이제 다음의 실시예에서 추가로 기재될 것이다. 이들 실시예는 본 발명을 예시하기 위해 제공되며 본 발명을 어떤 방법으로 제한하는 것으로 여겨져서는 안 된다.

실시예

[0202] 1) 티올 함유 화합물로 코팅된 ZnS 나노입자의 제조.

Zn(OAc)₂, 캡핑제 및 티오유레아(TUA)를 DMF 중에 용해시킨다. 유리제품 셋업을 질소로 10분 동안 퍼지한다. 이어서, 용액을 적은 질소 유동 하에서 160°C의 환류 하에서 가열한다. 가열 과정 후, 투명한 용액이 얻어진다. 용액을 메탄올, 아세토니트릴 또는 물에 부어서 ZnS 나노입자의 침전을 유도한다. ZnS의 나노입자를 원심분리에 의해 용액으로부터 분리시키고, 메탄올 또는 아세토니트릴로 2회 세척한다. 분말을 진공 하에서 10시간 동안 건조시킨다.

[0204] 이 실험 설정에서 사용한 캡핑제는 메르캅토에탄올(ME)(60-24-2), 티오페놀(PhS)(108-98-5), 및 메르캅토페놀(MPhO)(637-89-8)이다.

[0205] Zn(OAc)₂, 캡핑제 및 티오유레아의 상대적 몰량은 표 3에 나타내어져 있다.

[0206] 혼합물의 환류 동안 그리고 냉각 후에 자가 침전이 일어나지 않도록 캡핑제의 양을 선택한다. 안정적인 분산을 가져오는 상대적 몰량의 예는 표 3에 나타내어져 있다. 2가지 상이한 캡핑제의 혼합물은 캡핑제를 더 낮은 양으로 사용할 수 있게 한다.

[표 3]

화합물	상대적 몰량			
	실험 1	실험 2	실험 3	실험 4
ME	2.18	0.6	0.44	0
PhS	0	0.3	0.44	0
MPhO	0	0	0	2.78
Zn(OAc) ₂	1	1	1	1
TUA	1.65	1.65	1.65	1.65

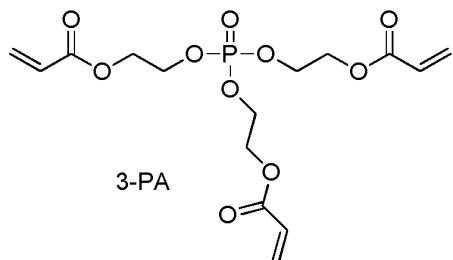
[0208] [0209] 실험 1로부터의 ZnS-ME의 분말에 대해 XRD 분석을 수행하였다. 결과는 ZnS 입자가 섬아연석 구조를 가진다는 것을 나타낸다.

[0210] ZnS 나노입자의 평균 결정 크기(코팅 없음)는 월리엄-홀 방법에 따라 결정하였다. ZnS 나노입자의 평균 결정 크기를 상대적 분산도 4.5%로 3.58 nm에서 평가하였다(XR 회절에 의해 측정함).

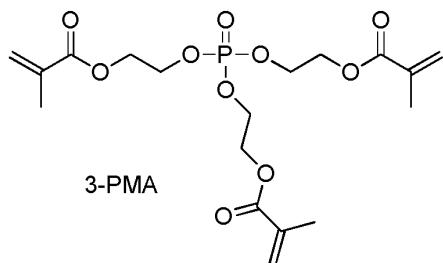
[0211] 실험 3으로부터 얻은 코팅된 ZnS 나노입자의 입자 크기를 DMF 중에서 분산물을 냉각시킨 후에 Horiba SZ-100 측정 기기를 사용하여 측정하였다. 결과는 4 nm로부터 14 nm로 진행하는 좁은 분포 크기로 약 7 nm의 입자 크기를 나타낸다. 이러한 작은 입자 크기 및 좁은 분포 크기는 최종 복합체에서 광 산란을 제한시킬 수 있다.

[0212] 2) 포스핀 옥사이드 함유 모노머에 분산된 티올 함유 화합물로 코팅된 ZnS 나노입자를 포함하는 액체 중합성 조성물의 제조.

[0213] PhS, ME 및/또는 MPhO로 코팅된 ZnS 나노입자를 초음파 하 60°C에서 다음의 포스핀 옥사이드 모노머 1 및 2(각각 상표명 Viscoat 3-PA[®] 및 3-PMA[®]로 Osaka Organic Chemicals에 의해 시판됨)에 도입하였다. 표 4는 모노머 1 및 2에서 균일하게 분산될 수 있는 입자의 최대량을 제공한다.



1 (3PA)



[0215] 2 (3PMA)

[표 4]

ZnS에 대한 캡핑제의 몰량			3PA	3PMA
PhS	ME	MPhO		
0.3	0.6	-	20 중량%까지	N/A
0.88	-	-	20 중량%까지	20 중량%까지
-	2.18	-	6 중량%	4 중량%
-	-	2.78	17 중량%까지	N/A

[0217]

표 4의 데이터는 MPhO, PhS, ME 또는 PhS와 ME의 혼합물로 캡핑된 ZnS 입자가 3PA 또는 3PMA 모노머 조성물 중에서 상대적으로 고량으로(20중량%까지) 균일하게 분산될 수 있다는 것을 나타낸다.

[0218] 중합성 조성물을 200 μm 의 스페이서(spacer)로 분리한 2개의 유리 플레이트 사이에 도포하였다. 라디칼 광개시제(Irgacure184, BASF)의 첨가 및 10분 동안 Hg 램프를 이용한 발광(4 mW.cm^{-2}) 후에 광중합을 수행하였다. 2개의 유리 기판 간에 광중합을 유도하여 산소에 의한 저해를 피하였다. 200 μm 의 텤플론 스페이서를 2개의 유리 기판 사이에 사용하였다. 생성된 경화 물질의 두께는 220 μm 였다.

[0219] 일본 공업 규격 표준 7136-2000호에 따라 분광 광도계 UV-Vis(Hitachi U-4100)로 이형시킨 후에 헤이즈를 측정하였다.

[0220] Metricon 2010M(프리즘 결합 방법)을 사용하여 이형시킨 후에 경화 물질의 굴절률(n)을 측정하였다. 결과는 표 5에 나타내어져 있다.

[표 5]

	과장	3PA(180 μm)의 굴절률	3PA + 코팅 입자 ZnS(220 μm)의 굴절률 [입자의 20 중량%]	δn
ZnS PhS ME 0.3:0.6	654 nm	1.505	1.551	0.046
	594 nm	1.508	1.554	0.046
	473 nm	1.516	1.566	0.05
	아베수	52	41	
T (400 nm)	86%	80%		
헤이즈 Haze				
392 nm	0.31%	4.5%		
436 nm	0.27%	4.2%		
544 nm	0.25%	4.0%		
653 nm	0.25%	3.8%		

[0221] 표 5의 데이터는 20중량%의 코팅된 ZnS 입자를 함유하는 중합체의 굴절률이 입자가 없는 동일한 중합체에 비해 473 nm에서 0.05만큼 증가된다는 것을 나타낸다.

[0222] 더 나아가, 표 5의 데이터는 복합물질이 광학 물질에 적합하다는 것을 나타낸다(5% 미만의 헤이즈).

[0223] 3) 포스핀 옥사이드 함유 모노머 중에 분산된 ZrO₂ 나노입자를 포함하는 액체 중합성 조성물의 제조.

[0227] ZrO_2/MeOH 의 혼탁액(MeOH 중 30중량%, Sakai chemical로부터 상업적으로 입수 가능)으로부터의 ZrO_2 를 각각 10중량%, 20중량%, 30중량%, 40중량% 및 50중량%로 포스핀 옥사이드 모노머 1(상표명 Viscoat 3-PA[®]로 Osaka Organic Chemicals에 의해 시판됨)에 첨가함으로써 5가지 조성물을 준비한 다음, Irgacure 184(BASF에 의해 시판되는 라디칼 광개시제) 3중량%를 이 혼합물에 첨가하였다. 생성된 조성물의 메탄올을 감압 하에서 증발시켰다.

[0228] 이어서, 각각의 조성물을 500 μm 의 스페이서로 분리한 2개의 유리 플레이트 사이에 도포하였다. 10분 동안 Hg 램프를 이용한 발광(4 mW.cm^{-2})에 의해 광중합을 수행하였다. 2개의 유리 기판 사이에 광중합을 유도하여 산소에 의한 저해를 피하였다. 500 μm 의 실리콘 스페이서를 2개의 유리 기판 사이에 사용하였다.

[0229] 굴절률 및 헤이즈를 실시해 2에 대해서와 같이 측정하였다.

[0230] 생성된 물질의 594 nm에서의 굴절률, 아베수 및 헤이즈는 6에 나타내어져 있다.

[표 6]

광학 특성	0 중량%	10 중량%	20 중량%	30 중량%	40 중량%	50 중량%
594 nm	1.506	1.520	1.539	1.555	1.569	1.592
δn	-	0.014	0.033	0.049	0.063	0.086
아베수	57	51	48	52	46	45
T(400 nm)	86%	85%	75%	75%	71%	77%
헤이즈	0 중량%	10 중량%	20 중량%	30 중량%	40 중량%	50 중량%
392 nm	0.31%	0.95%	1.3%	1.3%	2.1%	3.8%
436 nm	0.27%	0.86%	1.2%	1.2%	1.9%	3.5%
544 nm	0.25%	0.75%	1.0%	1.0%	1.5%	3.1%
653 nm	0.25%	0.70%	0.92%	0.94%	1.3%	2.8%

[0232]

표 6의 데이터는 중합체의 굴절률이 나노입자가 없는 동일한 중합체에 비해 ZrO_2 나노입자의 50중량%의 첨가로 594 nm에서 0.086만큼 증가될 수 있다는 것을 나타낸다.

[0234] 더 나아가, 표 6의 데이터는 복합물질이 광학 물질에 적합하다는 것을 나타낸다(5% 미만의 헤이즈).

[0235] 이하의 표 7에, 3-PA 및 20중량%의 ZrO_2 나노입자 또는 0.3:0.6 PhS:ME로 코팅된 20중량%의 Zns 나노입자를 함유하는 조성물로부터 상기 기재된 방법에 따라 얻어진 물질이 비교되어 있다.

[표 7]

광학 특성	3-PA	20 중량% 코팅 ZnS	20 중량% ZrO_2
두께 594 nm	500 μm 1.506	220 μm 1.554	500 μm 1.539
δn	-	0.046	0.033
아베수 T(400 nm)	57 91%	41 80%	48 75%
헤이즈	3-PA	20 중량% 코팅 ZnS	20 중량% ZrO_2
두께 392 nm	500 μm 0.31%	220 μm 4.5%	500 μm 1.3%
436 nm	0.27%	4.2%	1.2%
544 nm	0.25%	4.0%	1.0%
653 nm	0.25%	3.8%	0.92%

[0237]

표 7의 데이터는 중합체의 굴절률 증가가 ZrO_2 나노입자보다 Zns 나노입자를 이용하는 것이 더 높다는 것을 나타낸다.

[0238] 4) 포스핀 옥사이드 함유 모노머 중에 분산된 TiO_2 나노입자를 포함하는 액체 중합성 조성물의 제조.

[0240] TiO_2/MeOH 의 혼탁액(MeOH 중 15중량%, Sakai chemical로부터 상업적으로 입수가능)으로부터의 TiO_2 를 각각 10중량%, 20중량% 및 30중량%로 포스핀 옥사이드 모노머 1(상표명Viscoat 3-PA[®]로 Osaka Organic Chemicals에 의해 시판됨)에 첨가함으로써 3가지 조성물을 준비한 다음, Irgacure 184(BASF에 의해 시판되는 라디칼 광개시제) 1중량%를 이 혼합물에 첨가하였다. 생성된 조성물의 메탄올을 감압 하에서 증발시켰다.

[0241] 이어서, 각각의 조성물을 500 μm 의 스페이서로 분리한 2개의 유리 플레이트 사이에 도포하였다. 10분 동안 Hg 램프를 이용한 발광(1.7 J.cm^{-2})에 의해 광중합을 수행하였다. 500 μm 의 실리콘 스페이서를 2개의 유리 기판 사이에 사용하였다.

[0242] 굴절률 및 헤이즈를 실시해 2에 대해서와 같이 측정하였다.

[0243] 생성된 물질의 594 nm에서의 굴절률, 아베수 및 전면 산란은 8에 나타내어져 있다.

[0244] [표 8]

광학 특성	0 중량%	10 중량%	20 중량%	30 중량%
594 nm	1.506	1.524	1.566	1.617
δn	-	0.018	0.006	0.111
아베수	57	44	33	27
T(400 nm)	86%	23%	1%	1%

[0245]

[0246] 이하의 표 9에, 3-PA 및 30중량%의 ZrO_2 나노입자 또는 30중량%의 TiO_2 나노입자를 함유하는 조성물로부터 상기 기재된 방법에 따라 얻어진 물질이 비교되어 있다.

[0247] [표 9]

30 중량%	Zr02	Ti02
594 nm	1.555	1.617
δn	0.049	0.111
아베수	52	27
T(400 nm)	75%	1%

[0248]

[0249] 표 9의 데이터는 TiO_2 나노입자를 함유하는 3PA 물질의 투과율이 ZrO_2 나노입자를 함유하는 동일한 물질의 투과율보다 훨씬 더 낮다는 것을 나타낸다. 그러나, 이 물질을 준비하기 위해 사용한 TiO_2 의 입자 크기는 ZrO_2 의 입자 크기보다 더 크다는 것을 주목하여야 한다. 따라서, TiO_2 나노입자를 함유하는 3-PA 조성물의 투과율은 더 낮은 입자 크기의 TiO_2 나노입자를 사용함으로써, 그리고 굴절률이 3-PA보다 더 높은 모노머를 선택함으로써 증가되어야 한다.