



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년06월23일

(11) 등록번호 10-1411153

(24) 등록일자 2014년06월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08F 20/06 (2006.01) C08F 6/00 (2006.01)

C08F 2/48 (2006.01) B29D 11/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-7019719

(22) 출원일자(국제) 2007년01월29일

심사청구일자 2012년01월27일

(85) 번역문제출일자 2008년08월12일

(65) 공개번호 10-2008-0092951

(43) 공개일자 2008년10월16일

(86) 국제출원번호 PCT/US2007/002397

(87) 국제공개번호 WO 2007/094953

국제공개일자 2007년08월23일

(30) 우선권주장

11/276,068 2006년02월13일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP2002293851 A\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터

(72) 발명자

루, 잉-유

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

시아, 지안후이

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

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김영, 양영준

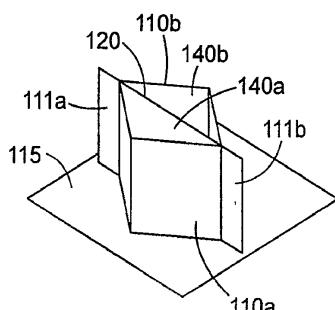
전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 김선아

(54) 발명의 명칭 광학 용품용 경화성 조성물

**(57) 요 약**

복수의 웨던트 및/또는 말단 에틸렌계 불포화, 자유-라디칼 중합성 작용기를 갖는 올리고머, 자유-라디칼 중합성 가교결합체, 및/또는 희석 단량체, 및 광개시제를 포함하는 경화성 조성물이 제공된다. 경화될 때 본 조성물은 황변되지 않으며, 낮은 수축성과 낮은 복굴절성을 나타내어 광학 렌즈, 광섬유, 프리즘, 도광체, 광학 접착제 및 광학 필름과 같은 많은 광학적 응용에 적합해지게 된다.

**대 표 도** - 도2

(72) 발명자

올로프슨, 피터, 엠.

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

쳉, 맹

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

엘리스, 마크, 에프.

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

---

가담, 바부, 엔.

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

레완도우스키, 케빈, 엠.

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

룰, 조셉, 디.

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

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

A)와 B) 100 중량부를 기준으로,  
 A) 복수의 자유-라디칼 중합성 펜던트 작용기 및 20°C 이상의  $T_g$ 를 갖는 (메트)아크릴로일 올리고머 50 내지 99 중량부;

B) 자유-라디칼 중합성 가교결합체, 희석 단량체 또는 이들의 조합 1 중량부 이상 40 중량부 미만; 및

C) 광개시제 0.001 내지 5 중량부를 포함하고,

상기 올리고머는 하기를 포함하는 중합된 단량체 단위로 구성되고:

a)와 b) 100 중량부를 기준으로,

a) 유리 전이 온도가 20°C 이상인 중합체로 단일중합가능한 (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체 단위 50 내지 99 중량부,

b) 자유-라디칼 중합성 펜던트 작용기를 갖는 단량체 단위 1 내지 50 중량부, 및

c) 유리 전이 온도가 20°C 미만인 중합체로 단일중합가능한 단량체 단위 40 중량부 미만,

상기 올리고머는 상기 a) 내지 c)의 단량체들의 총 중량을 기준으로 다작용성 사슬 전달제 0.1 내지 10 중량부를 추가로 포함하는 것인 경화성 조성물.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 (메트)아크릴레이트 에스테르는 유리 전이 온도가 50°C 이상인 중합체로 단일중합가능한 조성물.

### 청구항 3

제1항에 있어서, 가교결합체는 비스(하이드록시메틸)-트라이사이클로[5.2.1.0<sup>2.6</sup>]-데칸의 다이(메트)아크릴산 에스테르 및 비스알릴 에테르로부터 선택되는 조성물.

### 청구항 4

경화된 제1항의 조성물.

### 청구항 5

삭제

### 청구항 6

삭제

### 청구항 7

삭제

### 청구항 8

삭제

### 청구항 9

삭제

### 청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

## 명세서

### 기술분야

[0001]

본 발명은 쉽게 중합되어 광학 용품 및 코팅을 생성하는 (메트)아크릴로일 올리고머를 함유하는 경화성 조성물을 제공한다.

### 배경기술

[0002]

광학 재료 및 광학 제품은 빛의 흐름 및 세기를 조절하는 데 유용하다. 유용한 광학 제품의 예에는 프레넬 렌즈(Fresnel lens)와 같은 광학 렌즈, 프리즘, 광학적 광 섬유, 광 파이프, 내부 전반사 필름을 포함하는 광학 필름, 재귀반사성 시트류, 및 휘도 향상 필름 및 보안 제품과 같은 미세복제 제품(microreplicated product)이 포함된다. 몇몇의 이를 제품의 예는, 특히 미국 특허 제4,542,449호, 미국 특허 제5,175,030호, 미국 특허 제5,591,527호, 미국 특허 제5,394,255호에 개시된다.

[0003]

중합체성 물질은 광학 용품에서 다양하게 유용하며, 중합체성 물질이 경량이고 생산 비용이 저렴하기 때문에 간 유리(ground glass)로 만든 광학 용품 대신 널리 이용된다. 예를 들어, 폴리카르보네이트는 탁월한 투명성

(clarity), 변색에 대한 내성, 높은 강도, 및 높은 내충격성을 특징으로 한다. 그러나, 단량체를 열중합하여 중합체를 형성하는 것은 일반적으로 경화 동안 높은 수축률(예를 들어, 11 내지 20%) 및 연장된 경화 시간(예를 들어, 5 내지 16시간 또는 그 이상)을 수반한다. 높은 수축 수준으로 인해 이러한 물질로 정밀 광학 기기(예를 들어, 렌즈 또는 프리즘)를 제조하는 데에, 특히 보다 큰 두께를 갖거나 또는 용품의 중심과 에지 사이의 두께 차이가 큰 용품을 제조하는 데에 어려움이 생긴다. 연장된 경화 시간에 의해 생산 설비가 속박되며, 용품이 성형되는 다이가 비효율적으로 이용되게 된다. 또한, 단량체를 중합하기 위해 이용되는 열 경화 사이클은 다량의 에너지를 소비하며, 다이에 바람직하지 않게 열 응력을 가한다.

[0004] 광학 제품은 고굴절률(메트)아크릴레이트 단량체, 할로겐화 단량체 등과 같은 단량체, 및 광학 제품 분야에서 알려진 다른 그러한 고굴절률 단량체를 포함하는 고굴절률 물질로부터 제조될 수 있다. 예를 들어, 미국 특허 제4,568,445호, 미국 특허 제4,721,377호, 미국 특허 제4,812,032호, 및 미국 특허 제5,424,339호를 참고한다. 이들 중합체 중 몇몇은 유리하게는 사출 성형될 수 있으나, 그러한 성형 작업은 생성된 용품에서 복굴절률이 높아지게 하며, 후속 어닐링(annealing) 단계를 필요로 할 수도 있다. 또한, 폴리(메틸 메타크릴레이트) 중합체는 수분에 민감한 경향이 있으며, 수분 또는 습기에 노출시 팽윤하여 추가로 복굴절에 이르게 될 것이다.

[0005] 여러 개시 내용은 일반적으로 두께가 2 mil (50.8 마이크로미터) 미만인 광학 코팅에 관한 것이다. 이들 개시 내용은 그 조성물들이 프레넬 렌즈를 포함하는 렌즈 및 프리즘과 같은 정밀 광학 부품의 제조에 필요한 낮은 중합 수축성, 낮은 점도, 착색의 부재, 높은 경도, 응력 균열에 대한 내성, 수분 또는 습기 민감성 및 낮은 복굴절성과 같은 유용한 특성들의 요구되는 균형을 갖는지의 여부를 설명하지 못한다. 또한, 이들은 주조 정밀 광학 용품을 제공하는 데 유용한 특성들의 요구되는 균형을 제공하는 수지를 얻는 방법을 교시하지 못하고 있다. 게다가, 중합체 조성물의 다수는 일반적으로 너무 높은 점성을 가진 광학적 주조 목적에 유용하지 않다.

#### 발명의 개요

[0007] 본 발명은 복수의 에틸렌계 불포화 자유-라디칼 중합성 펜던트 작용기를 가지며  $T_g \geq 20^\circ\text{C}$ 인 (바람직하게는  $T_g \geq 50^\circ\text{C}$ 인) (메트)아크릴로일 올리고머, 자유-라디칼 중합성 가교결합체 및/또는 희석 단량체, 및 광개시제를 포함하는 경화성 조성물을 포함한다. 본 조성물은 경화될 때 황변되지 않으며, 낮은 수축률 및 낮은 복굴절률과 수분에 대한 낮은 민감성을 나타내어, 광학 렌즈, 광섬유, 프리즘, 희석 렌즈, 마이크로렌즈, 마이크로렌즈 어레이, 프레넬 렌즈, 도광체(light guide), 및 광학 필름 및 코팅을 포함하지만 이에 한정되지 않는 많은 광학적 응용에 적합하게 된다. 본 조성물은 점성이 낮아 광학 접착제로서 그리고 종래의 성형 작업에 이용될 수 있으며, 사출 성장 부가 공정에 의해 분자량을 증가시킨다. 또한, 용품이 주조 및 경화 공정에 의해 제조될 수 있으며, 그럼으로써 사출 성형 공정에 의해 유발되는 복굴절을 피한다.

[0008] 일반적으로, 상당량의 용매, 단량체 및 반응성 희석제를 함유하는 경화성 시스템은 비경화 상태로부터 경화 상태로 전환될 때 밀도가 상당히 증가되게 하여 부피의 순 수축을 야기할 수 있다. 잘 알려진 바와 같이, 수축으로 인해 렌즈와 같은 광학 요소의 제조시 필요로 하는 것과 같은 정밀 성형 작업에서 예측할 수 없는 정합(registration)이 야기될 수 있다. 또한, 수축은 그러한 광학 용품에 잔류 응력을 생성할 수 있고, 이는 그 후 높은 복굴절을 비롯한 광학적 결함에 이르게 될 수 있다.

[0009] 본 발명은 또한 광학 용품을 포함하는 성형품, 및 이를 제조하는 방법을 제공하며, 일 실시 형태에서 본 방법은

[0010] (1) 성분들을 혼합하여 광학 주조 조성물을 형성하는 단계,

[0011] (2) 선택적으로 조성물을 탈기시키는 단계,

[0012] (3) 선택적으로 조성물을 가열하는 단계,

[0013] (4) 조성물을 적합한 주형 내로 도입하는 단계, 및

[0014] (5) 조성물의 중합, 바람직하게는 광중합을 행하는 단계를 포함한다.

[0015] 본 발명은 전자 디스플레이, 카메라, 쌍안경, 팩스기, 바코드 스캐너, 및 광통신 장치에서의 응용을 위해 낮은 복굴절률을 갖는 광학 렌즈, 도광체, 프리즘 등과 같은 두꺼운 정밀 광학 기기를 제조하기 위하여 신속히 경화하는 무용매 경화성 조성물을 제공함으로써 당해 산업계의 필요성에 대처한다. 본 발명은 광학 이미저 시스템(optical imager system) 및 광학 판독기 시스템(optical reader system)에서 사용되는 편광 빔 스플리터(polarizing beam splitter, PBS)에 사용되는 것과 같은 프리즘을 제조하는 데 특히 유용하다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "광학 이미저 시스템"은 관찰자가 보기 위한 이미지를 생성하는 광범위한 광학 시스템

을 포함하는 것을 의미한다. 본 발명의 광학 이미저 시스템은 예컨대 전면 및 후면 프로젝션 시스템, 프로젝션 디스플레이, 헤드 마운트 디스플레이, 가상 뷰어(virtual viewers), 헤드-업(heads-up) 디스플레이, 광학 컴퓨팅 시스템, 광학 상관 시스템(optical correlation system), 및 다른 광학 관찰 및 디스플레이 시스템에 이용될 수 있다.

[0016] PBS는 입사광선을 제1 편광 성분과 제2 편광 성분으로 분할하는 광학 부품이다. 종래의 PBS는 광의 입사면, 즉 입사광선과 편광 표면에 대한 법선에 의해 한정되는 평면에 기초하여 기능한다. 또한, 입사면은 반사광선과 반사 표면에 대한 법선에 의해 한정되는 반사면으로도 불린다. 종래의 편광기의 작동에 기초하면, 광은 두 개의 편광 성분, 즉 p-성분 및 s-성분을 갖는 것으로 설명되었다. p-성분은 입사면에서 편광된 광에 해당한다. S-성분은 입사면에 수직으로 편광된 광에 해당한다.

[0017] 광학 이미징 시스템에서 가능한 최대 효율을 얻기 위하여, 낮은  $f/\#$  시스템이 바람직하다 (문헌[F.E. Doany et al., Projection display throughput; Efficiency of optical transmission and light-source collection, IBM J. Res. Develop. V42, May/July 1998, pp. 387-398] 참조).  $f/\#$ 는 광학 렌즈의 집광 능력을 나타내며 다음 식으로 정의된다:

[0018]  $f/\# = f$  (초점 길이)  $\div D$  (렌즈의 직경 또는 광학 구경(clear aperture)).  $f/\#$  (또는  $F$ )는 광학 요소를 조명하기 위해 이용될 수 있는 광 원뿔(cone of light)의 크기를 나타낸다.  $f/\#$ 가 낮을수록, 그 광학 요소와 함께 이용될 수 있는 광 원뿔이 커지고 렌즈가 밝아진다. 더 큰 광 원뿔은 일반적으로 더 높은 광 처리량을 의미한다. 따라서, 더 빠른(fast) (더 낮은  $f/\#$ ) 조명 시스템은 더 넓은 범위의 입사각을 갖는 광선을 수용할 수 있는 PBS를 필요로 한다. 최대 입사각  $\Theta_{\max}$  (광 원뿔의 외부 광선)은  $f/\#$ 로부터 수학적으로 유도될 수 있다:

$$\Theta_{\max} = \tan^{-1}((2F)^{-1})$$

[0019] 종래의 접힌 광경로(folded light path) 광학 이미징 시스템은 맥네일(MacNeille) 편광기로 알려진 광학 요소를 이용하였다. 맥네일 편광기는 굴절률( $n$ )이 다른 두 매질 사이의 계면으로부터 p-편광된 광이 반사되지 않는, 브루스터 각(Brewster's angle)으로 불리는 각도가 존재한다는 사실을 이용한다. 브루스터 각은 하기의 식:

$$\Theta_B = \tan^{-1} (n_1/n_0),$$

[0020] [0022] 으로 주어지며, 여기서  $n_0$ 은 일 매질의 굴절률이며,  $n_1$ 은 다른 매질의 굴절률이다. 입사광선의 입사각이 브루스터 각에 도달하면, 반사 빔 부분은 입사면에 수직인 평면에서 편광된다. 투과 빔 부분은 우선적으로(그러나 완전하지는 않음) 입사면에 평행한 평면에서 편광된다. s-편광된 광의 효율적인 반사를 이루기 위하여, 맥네일 편광기는 원하는 각에 대한 브루스터 각 조건을 충족하는 물질들의 다층 박막으로 구성된다. 필름 두께는 필름 층의 쌍이 1/4 파장 스택(quarter wave stack)을 형성하도록 선택된다.

[0023] 브루스터 각 조건이 파장에 의존하지 않는다(물질 내에서의 분산 제외)는 점에서 이러한 구성에 유리하다. 그러나, 맥네일 편광기는 한 쌍의 물질에 대한 브루스터 각 조건이 단지 하나의 입사각에서만 엄격하게 충족된다는 사실로 인해 넓은 각도 성능을 이루기가 어렵다. 입사각이 이러한 각도로부터 벗어나면 불균일한 스펙트럼 누설이 발생한다. 이러한 누설은 필름 스택 상의 입사각이 브루스터 각보다 더 수직하게 됨에 따라 특별히 심해진다. 이하에서 설명되는 바와 같이, 각 광선에 대한 반사면을 기준으로 할 때, p- 및 s-편광의 사용과 관련된 접힌 광경로 프로젝터에서는 콘트라스트 단점도 있다.

[0024] 전형적으로, 맥네일 PBS는 유리 큐브(glass cube)에 포함되며, 여기서 PBS 박막 스택은 큐브의 대각선 평면을 따라 적용된다. 큐브 내의 유리의 굴절률을 적절히 선택함으로써, PBS는 큐브의 면(face)에 대하여 수직으로 입사하는 광이 PBS의 브루스터 각으로 입사하도록 구성될 수 있다. 그러나, 큐브의 사용은 소정의 단점을 야기하며, 이러한 단점은 부품의 편광 성능을 저해하는 열 응력에 의해 야기된 복굴절의 생성과 주로 관련된다. 고가의 사전 어닐링된 큐브 조차도 이러한 어려움을 겪을 수 있다. 또한, 큐브는 소형 시스템에 상당한 무게를 더한다.

[0025] 순수 s- 또는 순수 p-편광의 입사 빔 사이에서 100:1 초파의 소광 수준(extinction level)을 제공하면서  $f/2.5$  만큼 낮은  $f/\#$ 에서 s- 및 p-편광된 광을 구별할 수 있는 맥네일-타입 PBS가 개발된 것으로 보고되었다. 불행하게도, 후술하는 바와 같이, 맥네일-타입 PBS가 반사 이미저와 함께 접힌 광 경로에 이용될 경우, 주 광선의 반사면에 대하여 회전된 반사면을 갖는 광선의 편광 소멸(depolarization)로 인하여 콘트라스트가 저하된다. 이하에서 사용되는 바와 같이, 용어 "편광 소멸"은 주 광선의 편광 상태로부터 광선의 편광 상태가 벗어남을 의미

한다. 프로젝션 시스템에서 광은 일반적으로 원뿔과 같이 투사되므로, 대부분의 광선은 주 광선에 완벽하게 평행하지는 않다. 편광 소멸은  $f/#$ 가 감소함에 따라 증가하며, 색상 선택 필름(color selective film)으로부터의 후속 반사에서 확대된다. 이러한 "편광 소멸 캐스케이드(cascade)"는 일부 광학 이미징 시스템 설계자에 의해 계산되어 맥네일 PBS계 프로젝터의  $f/#$ 를 약 3.3으로 효율적으로 제한하였고, 이럼으로써 이들 시스템의 광 처리량 효율을 제한하였다. 문헌[A.E. Rosenbluth et al., Contrast properties of reflective liquid crystal light valves in projection displays, IBM J. Res. Develop. V42, May/July 1998, pp. 359-386]을 참조한다.

[0026] 본 명세서에 사용되는 바와 같이,

[0027] "화학 방사선(Actinic radiation)"은 광화학적으로 활성인 방사선 및 입자빔을 의미한다. 화학 방사선은 가속 입자, 예를 들어, 전자빔; 및 전자기 방사선; 예를 들어, 극초단파, 적외선, 가시광, 자외광, X-선, 및 감마선을 포함하지만, 이에 한정되는 것은 아니다. 화학 방사선은 단색성 또는 다색성, 간섭성(coherent) 또는 비간섭성(incoherent)일 수 있으며, 화학 방사선 경화성 조성물에서 상당한 개수의 자유 라디칼을 생성하기에 충분히 강해야 한다.

[0028] "(메트)아크릴로일기"는 아크릴로일 및 메타크릴로일 기 둘 모두를 의미하며, 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 아크릴아미드 및 메타크릴아미드 기를 포함한다.

[0029] "에틸렌계 불포화기"는 비닐, 비닐옥시, (메트)아크릴로일 등을 포함하지만, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0030] "용융 처리성"은 통상적인 성형 또는 코팅 장비를 이용하여, 100°C 이하의 온도에서 코팅하거나 성형하기에 적합한 낮은 점성을 보유하거나 이를 달성하는 올리고며 조성물을 지칭하기 위하여 사용된다.

[0031] 본 출원에서, "광경화" 및 "광중합"은 상대적으로 단순한 문자가 조합하여 사슬 또는 망상 거대분자를 형성하는 화학 방사선 유도 화학 반응을 나타내기 위해 서로 바꾸어서 사용될 수 있다.

[0032] "100% 고체"는 용매와 같은 미반응성 화학종이 없는 조성물을 의미한다.

[0033] 복사 에너지의 "투과율"은 복사 에너지가 물질을 통과하는 통과율을 말한다.

[0034] "투명도"는 통상의 투과 정도로 간주될 수도 있으며, 따라서 물체가 물질의 시트를 통하여 보일 수도 있는 물질의 특성으로서 간주될 수도 있다. 투명한 물질은 유의한 확산 또는 산란 없이 광을 투과시킨다.

### 발명의 상세한 설명

[0035] 본 발명은 복수의 자유-라디칼 중합성 펜던트 작용기를 가지며  $T_g \geq 20^\circ\text{C}$  (바람직하게는  $T_g \geq 50^\circ\text{C}$ )를 갖는 하나 이상의 (메트)아크릴로일 올리고며; 자유-라디칼 중합성 가교결합제 및/또는 희석 단량체, 및 광개시제를 포함하는 경화성 물질을 제공한다. 많은 실시 형태에서, 본 발명은 정밀 광학제품 및 전자 디스플레이에서의 응용을 위한, 광학적으로 투명하고 황변되지 않는, 낮은 수축성, 잔류 응력 및 복굴절성을 갖는 경화성 물질을 제공한다.

[0036] 본 발명의 조성물은 최적 분자량의 (메트)아크릴로일 올리고며 및 가교결합제 및/또는 반응성 희석제의 로딩으로 인하여 수축과 복굴절을 최소화한다. 본 발명의 저 수축성 조성물은 특히 성형 응용 또는 정화한 성형 및/또는 정합이 필요한 임의의 응용에서 유용하다. 본 발명은 100% 고체로서 조제되고, 자유-라디칼 수단에 의해 경화될 수 있으며, 당해 분야의 특성들을 충족하거나 그를 초과하는 특성을 나타내는 새로운 조성물을 제공한다. 본 발명은 5% 미만, 그리고 바람직하게는 3% 미만의 수축률을 나타내는 조성물을 제공한다. 본 조성물은 점성이 낮으며 정밀 성형 공정을 포함하는 성형 공정에 적합하다. 본 조성물은 일반적으로 100°C 이하의 적용 온도에서 점도가 20 Pa·s(20,000 센티푸아즈) 미만, 15 Pa·s(15,000 센티푸아즈) 미만, 또는 10 Pa·s(10,000 센티푸아즈) 미만이다. 본 조성물은 일반적으로 100°C 이하의 온도에서 점도가 적어도 0.1 Pa·s(100 센티푸아즈), 또는 적어도 0.5 Pa·s(500 센티푸아즈)이다.

[0037] 본 발명의 용품은 약 0.5 밀리미터보다 큰 두께, 일반적으로  $1 \times 10^{-6}$  미만의 복굴절률(절대), 약 85%보다 큰, 바람직하게는 90%보다 큰 광 투과율, 및 4.8 밀리미터의 두께를 갖는 샘플에 있어서 약 1.5 단위 미만, 바람직하게는 약 1.0 단위 미만의 CIELAB  $b^*$ 를 가질 수 있다.

[0038] 본 조성물은 일반적으로 하기를 포함한다:

[0039] 복수의 자유-라디칼 중합성 펜던트 작용기를 가지며  $T_g \geq 20^\circ\text{C}$ , 바람직하게는  $T_g \geq 50^\circ\text{C}$ 를 갖는 50 내지 99 중

량부, 바람직하게는 60 내지 95 중량부, 그리고 가장 바람직하게는 70 내지 95 중량부의 올리고며;

[0041] 1 내지 50 중량부, 바람직하게는 5 내지 40 중량부, 그리고 가장 바람직하게는 5 내지 30 중량부의 자유-라디칼 중합성 가교결합체 및/또는 희석 단량체;

[0042] 및 올리고며 및 가교결합체 및/또는 반응성 희석 단량체 100 중량부를 기준으로, 0.001 내지 5 중량부, 바람직하게는 0.001 내지 1 중량부, 가장 바람직하게는 0.01 내지 0.1 중량부의 광개시제.

[0043] 몇몇 바람직한 실시 형태에서, 가교결합체는 1 내지 40 중량부, 바람직하게는 1 내지 30 중량부, 그리고 가장 바람직하게는 1 내지 20 중량부로 포함된다. 몇몇 실시 형태에서, 반응성 희석제는 25 중량부 미만, 바람직하게는 15 중량부 미만, 그리고 가장 바람직하게는 10 중량부 미만으로 포함된다.

[0044] 올리고머는 일반적으로 하기를 포함하는 중합된 단량체 단위를 포함한다:

[0045] a) 20°C 이상, 바람직하게는 50°C 이상의 유리 전이 온도를 갖는 중합체로 단일중합가능한 50 내지 99 중량부, 바람직하게는 60 내지 97 중량부, 가장 바람직하게는 80 내지 95 중량부의 (메트)아크릴로일 단량체 단위 - 바람직하게는 (메트)아크릴로일 단량체 단위는 (메트)아크릴레이트 단량체 단위임 - ,

[0046] b) 자유-라디칼 중합성 펜던트 작용기를 갖는 1내지 50 중량부, 바람직하게는 3 내지 40 중량부, 가장 바람직하게는 5 내지 20 중량부의 단량체 단위,

[0047] c) 20°C 미만의 유리 전이 온도를 갖는 중합체로 단일중합가능한, a)와 b) 100 중량부를 기준으로, 40 중량부 미만, 바람직하게는 30 중량부 미만, 가장 바람직하게는 20 중량부 미만의 단량체 단위.

[0048] 제1 성분 올리고머는 하나 이상의 고  $T_g$  단량체를 포함하며, 이 단량체는 단일중합될 경우  $T_g > 20^\circ\text{C}$ , 바람직하게는  $T_g > 50^\circ\text{C}$ 를 갖는 중합체를 생성한다. 바람직한 고  $T_g$  단량체는 적어도 6개의 탄소 원자를 갖는 단환식 및 이환식 지방족 알코올의, 그리고 방향족 알코올의 1작용성 (메트)아크릴레이트 에스테르이다. 지환족 및 방향족 기 둘 모두는 예를 들어,  $\text{C}_{1-6}$  알킬, 할로겐, 황, 시아노 등에 의해 치환될 수 있다. 특히 바람직한 고  $T_g$  단량체는 3,5-다이메틸아다만틸 (메트)아크릴레이트; 아이소보르닐 (메트)아크릴레이트; 4-바이페닐 (메트)아크릴레이트; 페닐 (메트)아크릴레이트; 벤질 메타크릴레이트; 및 2-나프틸 (메트)아크릴레이트; 다이사이클로펜타디에닐 (메트)아크릴레이트를 포함한다. 고  $T_g$  단량체의 혼합물이 또한 이용될 수도 있다. 만약 당해 단량체가 (메트)아크릴레이트 단량체를 포함하는 나머지 단량체들과 중합될 수 있다면, 스티렌, 비닐에스테르 등을 포함하는 임의의 고  $T_g$  단량체가 이용될 수 있다. 그러나, 고  $T_g$  단량체는 전형적으로 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 에스테르이다.

[0049] 다른 고  $T_g$  단량체는  $\text{C}_{1-20}$  알킬 (메트)아크릴레이트, 예를 들어 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 아이소프로필 메타크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, 아이소부틸 메타크릴레이트, t-부틸 (메트)아크릴레이트, 스테아릴 메타크릴레이트, 사이클로헥실 메타크릴레이트, 3,3,5-트라이메틸사이클로헥실 메타크릴레이트, 테트라하이드로푸르포릴 메타크릴레이트, 알릴 메타크릴레이트, 브로모에틸 메타크릴레이트; 스티렌; 비닐 톨루엔; 비닐 에스테르, 예를 들어 비닐 프로피오네이트, 비닐 아세테이트, 비닐 피발레이트, 및 비닐 네오노나노에이트; 아크릴아미드, 예를 들어 N,N-다이메틸 아크릴아미드, N,N-다이에틸 아크릴아미드, N-아이소프로필 아크릴아미드, N-옥틸 아크릴아미드, 및 N-t-부틸 아크릴아미드, 및 (메트)아크릴로니트릴을 포함한다. 고  $T_g$  단량체의 블렌드가 이용될 수도 있다.

[0050] 가장 바람직한 고  $T_g$  단량체는 환경(열 및 광) 안정성을 위해, 선형, 분지형, 사이클로, 및 가교된 지환족 (메트)아크릴레이트, 예를 들어, 아이소보르닐 (메트)아크릴레이트, 사이클로헥실 메타크릴레이트, 3,3,5-트라이메틸사이클로헥실 메타크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 아이소프로필 메타크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, 아이소부틸 메타크릴레이트, t-부틸 (메트)아크릴레이트, 스테아릴 메타크릴레이트, 및 그 혼합물로부터 선택된다.

[0051] 본 조성물의 제1 성분 올리고머는 자유-라디칼 중합성 불포화체를 포함하는 하나 이상의 펜던트기를 포함한다. 바람직한 펜던트 불포화 기는 (메트)아크릴옥시를 포함한 (메트)아크릴로일, 및 (메트)아크릴아미도를 포함한다. 그러한 펜던트기는 적어도 두 가지 방법으로 중합체 내로 혼입될 수 있다. 가장 직접적인 방법은 에틸렌의 단량체 단위 중에 다이(메트)아크릴레이트, 1,6-헥산다이올 다이아크릴레이트(HDDA), 또는 비스페놀-A 다이(메트)아크릴레이트를 포함시키는 것이다. 유용한 다중불포화 단량체는 알릴, 프로파르길, 및 크로틸 (메

트)아크릴레이트, 트라이메틸올프로판 트라이아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트라이아크릴레이트, 및 알릴 2-아크릴아미도-2,2-다이메틸아세테이트를 포함한다.

[0052] 자유-라디칼 중합성 펜던트 작용기를 혼입시키는 "직접적 방법"을 이용할 때, 유용한 작용성 단량체는, 비닐, 비닐옥시, (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴아미도, 및 아세틸렌계 작용기를 비롯한 탄소-탄소 이중 결합을 함유한 기와 같은 자유 라디칼 부가를 할 수 있는 작용기를 포함하는 최대 약 36개의 탄소 원자를 갖는 불포화 지방족, 지환족, 및 방향족 화합물을 포함한다.

[0053] 이용될 수 있는 폴리에틸렌계 불포화 단량체의 예는 폴리아크릴-작용성 단량체, 예를 들어, 에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 프로필렌 글리콜 다이메타크릴레이트, 트라이메틸올프로판 트라이아크릴레이트, 1,6-헥사메틸렌다이올다이아크릴레이트, 펜타에리트리톨 다이-, 트라이-, 및 테트라아크릴레이트, 및 1,12-도데칸다이올다이아크릴레이트; 올레핀-아크릴-작용성 단량체, 예를 들어, 알릴 메타크릴레이트, 22-알릴옥시카르보닐아미도에틸메타크릴레이트, 및 2-알릴아미노에틸 아크릴레이트; 알릴 2-아크릴아미도-2,2-다이메틸아세테이트; 다이비닐벤젠; 비닐옥시기-치환된 작용성 단량체, 예를 들어, 2-(에테닐옥시)에틸 (메트)아크릴레이트, 3-(에티닐옥시)-1-프로펜, 4-(에티닐옥시)-1-부텐, 및 4-(에테닐옥시)부틸-2-아크릴아미도-2,2-다이메틸아세테이트 등을 포함하지만, 이에 한정되는 것은 아니다. 펜던트 불포화체를 갖는 중합체를 제조하기 위해 이용될 수 있는 유용한 다중불포화 단량체, 및 유용한 반응성/공반응성(co-reactive) 화합물은 미국 특허 제5,741,543호(Winslow 등)에 보다 상세히 개시된다.

[0054] 바람직한 다중불포화 단량체는 불포화기가 불균등 반응성을 갖는 것들이다. 당업자라면 불포화기에 부착된 특정 부분이 이를 불포화기의 상대적인 반응성에 영향을 미침을 인식하고 있다. 예를 들어, 균등한 반응성의 불포화기를 갖는 다중불포화 단량체(예를 들어, HDDA)가 이용될 경우, 조성물의 조기 젤화는 예를 들어, 라디칼 제거제로 작용하는 산소의 존재에 의해 방지되어야 한다. 역으로, 상이한 반응성의 불포화기를 갖는 다중불포화 단량체가 이용될 경우, 덜 반응성인 불포화기(예를 들어, 비닐, 알릴, 비닐옥시, 또는 아세틸렌)가 반응하여 조성물을 가교결합시키기 전에 더 반응성인 기(예를 들어, (메트)아크릴아미도와 같은 (메트)아크릴레이트)가 우선적으로 중합체 골격 내로 혼입된다. 직접적 방법은 일반적으로 분자화의 조절의 어려움 및 조기 젤화로 인하여 바람직하지 않다.

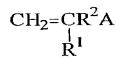
[0055] 중합성 불포화체를 포함하는 펜던트기를 제1 중합체 내로 혼입시키는 간접적이지만 바람직한 방법은 중합체의 단량체 단위 중에 반응성 작용기를 포함하는 일부를 포함시키는 것이다. 유용한 반응성 작용기는 하이드록실, 아미노(특히 2차 아미노), 옥사졸로닐, 옥사졸리닐, 아세토아세틸, 카르복실, 아이소시아나토, 에폭시, 아지리디닐, 아실 할라이드, 및 사이클릭 언하이드라이드(cyclic anhydride) 기를 포함하지만, 이에 한정되는 것은 아니다. 이들 중 바람직한 것은 카르복실, 하이드록실 및 아지리디닐 기이다. 이들 반응성 펜던트 작용기는 반응성 펜던트 작용기와 공-반응성인 작용기를 포함하는 불포화 화합물과 반응한다. 두 작용기가 반응할 때, 펜던트 불포화체를 갖는 올리고머가 생성된다.

[0056] 자유-라디칼 중합성 펜던트 작용기를 혼입하는 "간접적 방법"을 이용할 때, 유용한 반응성 작용기는 하이드록실, 2차 아미노, 옥사졸리닐, 옥사졸로닐, 아세틸, 아세토닐, 카르복실, 아이소시아나토, 에폭시, 아지리디닐, 아실 할라이드, 비닐옥시, 및 사이클릭 언하이드라이드 기를 포함한다. 반응성 펜던트 작용기가 아이소시아나토 작용기인 경우, 공-반응성 작용기는 바람직하게는 2차 아미노 또는 하이드록실 기를 포함한다. 반응성 펜던트 작용기가 하이드록실기를 포함하는 경우, 공-반응성 작용기는 바람직하게는 카르복실, 아이소시아나토, 에폭시, 언하이드라이드, 또는 옥사졸리닐 기를 포함한다. 반응성 펜던트 작용기가 카르복실기를 포함하는 경우, 공-반응성 작용기는 바람직하게는 하이드록실, 아미노, 에폭시, 아이소시아네이트, 또는 옥사졸리닐 기를 포함한다. 가장 일반적으로는, 반응은 치환 또는 축합 메커니즘에 의해 반응하는 친핵 및 친전자 작용기 사이에서 일어난다.

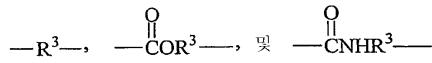
[0057] 유용한 공-반응성 화합물의 대표적인 예는 하이드록시알킬 (메트)아크릴레이트, 예를 들어, 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 4-하이드록시부틸 (메트)아크릴레이트, 및 2-(2-하이드록시에톡시)에틸 (메트)아크릴레이트; 아미노알킬 (메트)아크릴레이트, 예를 들어, 3-아미노프로필 (메트)아크릴레이트 및 4-아미노스티렌; 옥사졸리닐 화합물, 예를 들어, 2-에테닐-1,3-옥사졸린-5-온 및 2-프로페닐-4,4-다이메틸-1,3-옥사졸린-5-온; 카르복시-치환 화합물, 예를 들어, (메트)아크릴산 및 4-카르복시벤질 (메트)아크릴레이트; 아이소시아나토-치환 화합물, 예를 들어, 아이소시아나토에틸 (메트)아크릴레이트 및 4-아이소시아나토사이클로헥실 (메트)아크릴레이트; 에폭시-치환 화합물, 예를 들어, 글리시딜 (메트)아크릴레이트; 아지리디닐-치환 화합물, 예를 들어, N-아크릴로일아지리딘 및 1-(2-프로페닐)-아지리딘; 및 아크릴로일 할라이드, 예를 들어, (메트)아크릴로일 클로라

아이드를 포함한다.

[0058] 바람직한 작용성 단량체는 하기 일반식을 갖는다:



[0059] [0060] 여기서,  $\text{R}^1$ 은 수소,  $\text{C}_1$  내지  $\text{C}_4$  알킬기, 또는 페닐기이며, 바람직하게는 수소 또는 메틸기이고;  $\text{R}^2$ 는 단일 결합 또는 에틸렌계 불포화기를 중합성 또는 반응성 작용기  $\text{A}$ 에 결합시키며 바람직하게는 최대 34개, 바람직하게는 최대 18개, 더욱 바람직하게는 최대 10개의 탄소, 및 선택적으로 산소 및 질소 원자를 함유하는 2가 연결기이고,  $\text{R}^2$ 가 단일 결합이 아닐 때에는 바람직하게는



[0061] [0062]로부터 선택되며, 여기서,  $\text{R}^3$ 은 탄소 원자수 1 내지 6의 알킬렌기, 탄소 원자수 5 내지 10의 5- 또는 6-원 사이클로알킬렌기, 또는 각 알킬렌이 1 내지 6개의 탄소 원자를 포함하거나 탄소 원자수가 6 내지 16인 2가 방향족 기인 알킬렌-옥시알킬렌이며;  $\text{A}$ 는 자유-라디칼 중합성 작용기의 혼입을 위해 공-반응성 작용기와 반응할 수 있는 반응성 작용기, 또는 탄소-탄소 이중 결합에 자유-라디칼 부가될 수 있는 작용기이다.

[0063] 제1 성분 올리고머에 대한 상기 설명의 맥락에서, 자유-라디칼 중합성 기를 보유한 에틸렌계-불포화 단량체는 가교결합제 및 반응성 희석제와 자유-라디칼 중합가능하도록 선택됨이 이해될 것이다. 작용기들 사이의 반응은 성분들 사이의 에틸렌계 불포화 기의 자유-라디칼 부가 반응에 의해 공유 결합을 형성함으로써 가교결합을 제공한다. 본 발명에서 펜던트 작용기는 부산물 분자가 생성되지 않는 부가 반응에 의해 반응하며, 예시된 반응 파트너는 이 바람직한 모드에 의해 반응한다.

[0064] 경화성 조성물이 고온을 이용하여 처리되며 펜던트 불포화체를 포함시키는 직접적 방법이 이용된 경우, 상기 펜던트기를 활성화시켜 조기 젤화를 야기하지 않도록 주의해야 한다. 예를 들어, 고온-용융 처리 온도는 상대적으로 낮게 유지될 수 있으며 중합 억제제가 당해 혼합물에 첨가될 수 있다. 따라서, 열을 이용하여 조성물을 처리할 경우, 상기에 설명된 간접적 방법이 펜던트 불포화기를 혼입시키는 바람직한 방법이다.

[0065] 올리고머는 선택적으로  $20^\circ\text{C}$  미만의  $T_g$ 를 갖는 중합체로 단일중합될 수 있는, 보다 낮은  $T_g$ 의 알킬 (메트)아크릴레이트 에스테르 또는 아미드를 추가로 포함할 수 있다. 본 발명에 유용한 알킬 (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체는  $\text{C}_1$  -  $\text{C}_{20}$  알킬기를 함유하는 알킬 에스테르의 직쇄, 사이클릭, 및 분지쇄 이성체를 포함한다.  $T_g$  및 측쇄 결정성 상의 고려 사항으로 인하여, 바람직한 보다 낮은  $T_g$ 의 알킬 (메트)아크릴레이트 에스테르는  $\text{C}_1$  -  $\text{C}_8$  알킬기를 갖는 것들이다. 유용한 알킬 (메트)아크릴레이트 에스테르의 구체예는 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, n-프로필 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 아이소-아밀 (메트)아크릴레이트, n-헥실 (메트)아크릴레이트, n-헵틸 (메트)아크릴레이트, n-옥틸 (메트)아크릴레이트, 아이소-옥틸 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 아이소-노닐 (메트)아크릴레이트, 및 데실 (메트)아크릴레이트를 포함한다. 가장 바람직한 (메트)아크릴레이트 에스테르는 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 아이소옥틸 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 사이클로헥실 아크릴레이트를 포함한다. 보다 낮은  $T_g$ 의 알킬 (메트)아크릴레이트 에스테르는 생성된 올리고머가  $20^\circ\text{C}$  이상의  $T_g$ 를 갖도록 하는 양으로 첨가된다. 일반적으로, 그러한 낮은  $T_g$ 의 단량체는 40 중량부 이하, 바람직하게는 30 중량부 이하, 가장 바람직하게는 20 중량부 이하의 양으로 이용된다.

[0066] 올리고머의 이론적  $T_g$ 는 예를 들어 문헌[L. H. Sperling, "Introduction to Physical Polymer Science", 2nd Edition, John Wiley & Sons, New York, p. 357 (1992)] 및 문헌[T. G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc., 1, 123 (1956)]에 개시된 바와 같이, 예를 들어, 폭스(Fox) 식,  $1/T_g = (w^1/T_g^1 + w^2/T_g^2)$ 을 이용하여 계산될 수 있으며, 여기서  $w^1$  및  $w^2$ 는 두 성분의 중량 분율을 말하고,  $T_g^1$  및  $T_g^2$ 는 두 성분의 유리 전이 온도를 말한다. 성분 단량체의  $T_g$  및 올리고머 중의 그의 중량 분율의 개산치를 이용하여, 생성된 올리고머의  $T_g$ 를 계산할 수 있다. 당업자에 의해 이해되는 바와 같이, 폭스 식은 두 가지 초과의 성분을 가진 시스템에 이용될 수도 있다.

- [0067] 올리고머는 사슬 전달제의 존재 하에서 개시제와 단량체를 조합함으로써 라디칼 중합 기술을 이용하여 제조될 수 있다. 이 반응에서, 사슬 전달제는 하나의 성장 사슬 상의 활성 부위를 다른 분자에 전달하고, 상기 다른 분자는 그 후 새로운 사슬을 시작할 수 있어서 중합도가 조절될 수 있다. 생성된 올리고머의 중합도는 10 내지 300, 바람직하게는 15 내지 200, 더욱 바람직하게는 20 내지 200일 수 있다. 중합도가 너무 높으면, 조성물의 점도가 너무 높아져서 쉽게 용융 처리할 수 없다. 역으로, 중합도가 너무 낮으면, 경화된 조성물의 수축성이 과도해져 경화된 조성물에서 복굴절성이 높아지게 된다.
- [0068] 사슬 전달제는 본 발명에서 개시된 단량체를 중합할 때 생성된 올리고머의 분자량을 조절하기 위하여 이용될 수 있다. 적합한 사슬 전달제는 할로겐화 탄화수소(예를 들어, 사브롬화탄소) 및 황화합물(예를 들어, 라우릴 머캅탄, 부틸 머캅탄, 에탄티올, 및 2-머캅토에틸 에테르, 아이소옥틸 티오글리콜레이트, t-도데실머캅탄, 3-머캅토-1,2-프로판다이올)을 포함한다. 유용한 사슬 전달제의 양은 원하는 올리고머의 원하는 분자량 및 사슬 전달제 유형에 의존한다. 사슬 전달제는 전형적으로 단량체의 총 중량을 기준으로 약 0.1부 내지 약 10부, 바람직하게는 0.1내지 약 8부, 그리고 더욱 바람직하게는 약 0.5부 내지 약 6부의 양으로 이용된다.
- [0069] 몇몇 실시 형태에서, 2개 이상의 작용기를 갖는 다작용성 사슬 전달제를 이용하여 2개 이상의 올리고머 기를 갖는 화합물을 생성할 수 있다. 다작용성 사슬 전달제의 사용에 의해 경화 후 파괴 인성이 더 높아지게 된다. 다작용성 사슬 전달제의 예는 트라이메틸올프로판 트리스(2-머캅토아세테이트), 트라이메틸올프로판 트리스(3-머캅토프로피오네이트), 웨타에리트리톨 테트라카이스(2-머캅토아세테이트), 웨타에리트리톨 헥사카이스(3-머캅토프로피오네이트), 에틸렌 글리콜 비스(3-머캅토프로피오네이트), 다이웨타에리트리톨 헥사카이스(3-머캅토프로피오네이트), 1,4-부탄다이올 비스(3-머캅토프로피오네이트), 트리스[2-(3-머캅토프로피오닐옥시)에틸]아이소시아누레이트, 테트라에틸렌 글리콜 비스(3-머캅토프로피오네이트), 에틸렌 글리콜 비스티오글리콜레이트, 트라이메틸올에탄 트라이티오글리콜레이트, 1,4-부탄다이올 비스머캅토아세테이트, 및 글리세릴 티오글리콜레이트, 또는 이들 물질의 조합을 포함한다. 다작용성 사슬 전달제는 또한 당업계에 알려진  $\alpha$ ,  $\omega$ -머캅토알칸 또는  $\alpha$ ,  $\omega$ -알릴 알칸으로부터 유도될 수 있으며, 1, 10-다이머캅토데칸, 1, 14-다이머캅토 테트라데칸, 1, 10-다이알릴 데칸을 포함한다. 다른 사슬 전달제는  $\alpha$ ,  $\omega$ -할로겐 치환 알칸, 예를 들어,  $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\omega$ ,  $\omega$ ,  $\omega$ -헥사브로모데칸을 포함한다. 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제6,395,804호 및 미국 특허 제6,201,099호(피터슨(Peterson) 등)를 참고할 수 있다.
- [0070] 이 올리고머화 반응에 적합한 개시제는 예를 들어, 열 및 광 개시제를 포함한다. 유용한 열 개시제는 아조화합물 및 과산화물을 포함한다. 유용한 아조화합물의 예는 2,2'-아조비스(2,4-다이메틸펜탄니트릴), (바조(Vazo) 52, 이. 아이. 듀퐁 드 네드와 앤드 컴퍼니(E. I. duPont de Nemours & Co.)로부터 구매가능함); 2,2'-아조비스(아이소부티로니트릴), (바조 64, 이. 아이. 듀퐁 드 네드와 앤드 컴퍼니로부터 구매가능함); 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴), (바조 67, 이. 아이. 듀퐁 드 네드와 앤드 컴퍼니로부터 구매가능함); 1,1'-아조비스(시아노사이클로헥산), (바조 88, 이. 아이. 듀퐁 드 네드와 앤드 컴퍼니로부터 구매가능함); 1,1'-아조비스(1-사이클로헥산-1-카르보니트릴), (V-40, 와코 퓨어 케미칼 인더스트리즈, 리미티드(Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)로부터 구매가능함); 및 다이메틸 2,2'-아조비스(아이소부티레이트), (V-601, 와코 퓨어 케미칼 인더스트리즈, 리미티드로부터 구매가능함)를 포함한다. 유용한 과산화물의 예는 벤조일 퍼옥사이드; 디이- $t$ -아밀 퍼옥사이드,  $t$ -부틸 퍼옥시 벤조에이트, 2,5-다이메틸-2,5-다이-( $t$ -부틸퍼옥시)헥산, 2,5-다이메틸-2,5-다이-( $t$ -부틸퍼옥시)헥신-3, 라우로일 퍼옥사이드, 및  $t$ -부틸 퍼옥시 피발레이트를 포함한다. 유용한 유기 하이드로과산화물은  $t$ -아밀 하이드로퍼옥사이드 및  $t$ -부틸 하이드로퍼옥사이드와 같은 화합물을 포함하지만, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0071] 유용한 광개시제는 벤조인 에테르, 예를 들어, 벤조인 메틸 에테르 및 벤조인 부틸 에테르; 아세토페논 유도체, 예를 들어, 2,2-다이메톡시-2-페닐-아세토페논 및 2,2-다이에톡시 아세토페논; 및 아실포스핀 옥사이드 유도체 및 아실포스포네이트 유도체, 예를 들어, 다이페닐-2,4,6-트라이메틸벤조일포스핀 옥사이드, 아이소프로록시(페닐)-2,4,6-트라이메틸벤조일포스핀 옥사이드, 및 다이메틸 피발로일포스포네이트를 포함한다. 이들 중, 2,2-다이메톡시-2-페닐-아세토페논이 바람직하다. 당해 개시제는 전형적으로 단량체(들) 100 중량부 당 0.001 내지 5 중량부 수준으로 이용된다.
- [0072] 본 조성물은 복수의 에틸렌계 불포화 자유-라디칼 중합성 펜던트 작용기를 갖는 가교결합제를 추가로 포함한다. 유용한 가교결합제는 1보다 큰, 그리고 바람직하게는 2 이상인 평균 작용체(분자 당 에틸렌계 불포화 자유-라디칼 중합성 작용기의 평균 개수)를 갖는다. 작용기는 제1 성분 올리고머 상의 에틸렌계 불포화 자유-라디칼 중합성 펜던트 작용기와 공중합가능하도록 선택된다. 유용한 작용기는 제1 성분 올리고머에 대하여 설명된 것들을 포함하며, 비닐, 비닐옥시, (메트)아크릴로일 및 아세틸렌 작용기를 포함하지만, 이에 한정되는 것은

아니다.

[0073] 유용한 가교결합제는 하기 일반식을 갖는다:

[0074]  $R-(Z)_n$

[0075] 여기서, Z는 탄소-탄소 이중 결합과 같은 자유-라디칼 중합성 작용기이며, n은 1 보다 크고, R은 n의 원자가를 갖는 유기 라디칼이다. 바람직하게는 R은 선형 또는 분지형일 수 있는 n의 원자가의 지방족 알킬 라디칼이다.

[0076] 그러한 가교결합제의 예는  $C_2-C_{18}$  알킬렌다이올 다이(메트)아크릴레이트,  $C_3-C_{18}$  알킬렌트라이올 트라이(메트)아크릴레이트, 예를 들어, 1,6-헥산다이올 다이(메트)아크릴레이트, 트라이메틸올프로판 트라이(메트)아크릴레이트, 프로폭실화 트라이메틸올프로판 트라이아크릴레이트, 예를 들어, 미국 웬실베니아주 엑스톤 소재의 사르토머 컴퍼니(Sartomer Co.)로부터의 CD501, 트라이에틸렌글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 웬타에리트리톨 트라이(메트)아크릴레이트, 및 트라이프로필렌글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 및 다이-트라이메틸올프로판 테트라아크릴레이트, 폴리알킬렌글리콜 다이메타크릴레이트, 예를 들어, 코그니스 컴퍼니(Cognis Co.)로부터의 바이소머(Bisomer)™ EP100DMA를 포함한다. 혼합의 용이함을 위하여, 바람직한 가교결합제는 적용 온도에서 고체 물질이 아니다.

[0077] 몇몇 실시 형태에서, 조성물은 경화된 조성물에 더 높은 유리 전이 온도를 부여하기 위하여 가교결합제를 포함하는 것이 바람직하다. 영국 특히 제1,567,080호에 개시된 바와 같이, 비스(하이드록시메틸)-트라이사이클로[5.2.1.0<sup>2.6</sup>]-데칸의 다이(메트)아크릴산 에스테르, 및 비스알릴 에테르와, 1 내지 3개의 에틸렌 옥사이드 및/ 또는 프로필렌 옥사이드 단위로 연장된 비스(하이드록시메틸)-트라이사이클로[5.2.1.0<sup>2.6</sup>]-데칸의 화합물의 다이(메트)아크릴산 에스테르가 또한 인성의 유의한 손실 없이 경화된 조성물의  $T_g$ 를 상승시키는 데 특히 유용하다. 몇몇 실시 형태에서, 그러한 가교결합제의 사용은 인성을 증가시킨다. 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특히 제4,795,823호에 개시된 (메트)아크릴산 에스테르, 예를 들어, 트라이글리콜산 비스[3(4)-메타크릴옥시메틸-8(9)-트라이사이클로[5.2.1.0<sup>2.6</sup>]-데실메틸에스테르가 또한 적합하다.

[0078] 본 발명에 따른 조성물은 적어도 하나의 반응성 희석제를 포함할 수 있다. 반응성 희석제는 조성물의 점도를 조정하기 위하여 이용될 수 있다. 따라서, 반응성 희석제들은 각각 화학 방사선에 노출될 때 중합가능한 작용기를 적어도 하나 함유한 저 점도 단량체일 수 있다. 예를 들어, 비닐 반응성 희석제 및 (메트)아크릴레이트 단량체 희석제가 이용될 수 있다.

[0079] 반응성 희석제 상에 존재하는 작용기는 경화성 (메트)아크릴레이트 올리고머에서 이용되는 것과 동일할 수 있다. 바람직하게는, 반응성 희석제에 존재하는 방사선-경화성 작용기는 방사선-경화성 올리고머 상에 존재하는 방사선-경화성 작용기와 공중합가능하다. 반응성 희석제는 일반적으로 분자량이 약 550 이하이거나 실온에서 점도가 약 500 mPascal · sec (100% 희석제로서 측정) 미만이다.

[0080] 반응성 희석제는 (메트)아크릴로일 또는 비닐 작용체 및  $C_1-C_{20}$  알킬 부분을 갖는 단량체를 포함할 수 있다. 그러한 반응성 희석제의 예로는 에틸 (메트)아크릴레이트, 아이소프로필 (메트)아크릴레이트, t-부틸 (메트)아크릴레이트, n-부틸 (메트)아크릴레이트, 사이클로헥실 (메트)아크릴레이트, 아이소보르닐 (메트)아크릴레이트, 아이소옥틸 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 스테아릴 (메트)아크릴레이트, 페녹시에틸 (메트)아크릴레이트, 벤질 (메트)아크릴레이트 등이 있다. 저휘발성 알킬 (메트)아크릴레이트, 예를 들어, 아이소보르닐 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 사이클로헥실 (메트)아크릴레이트, 아이소옥틸 (메트)아크릴레이트, 스테아릴 (메트)아크릴레이트, 페녹시에틸 (메트)아크릴레이트, 벤질 (메트)아크릴레이트 및 (메트)아크릴산이 바람직한 반응성 희석제이다.

[0081] 반응성 희석제는 바람직하게는 본 명세서에서 개시된 시험 방법으로 측정할 때 경화된 조성물의 수축률이 약 5%를 초과하지 않도록, 바람직하게는 약 3% 이하가 되도록 하는 양으로 첨가된다. 반응성 희석제의 적합한 양은 약 25 중량부 미만, 바람직하게는 약 0 내지 약 15 중량부, 그리고 더욱 바람직하게는 약 0 내지 약 10 중량부인 것으로 밝혀졌다. 바람직하게는, 반응성 희석제와 가교결합제의 양의 합계는 40 중량부 미만이다.

[0082] 본 조성물의 성분은 광개시제와 조합되어 경화될 수 있다. 광개시제는 경화성 조성물의 경화 속도 및 전환율을 향상시키지만, 광개시제가 샘플 두께 방향으로 침투되는 투과 광을 약화시킬 수도 있기 때문에 경화의(보다 두꺼운 코팅 또는 성형품의) 깊이가 유해하게 영향을 받을 수도 있다. 광개시제는 1.0 중량% 미만, 바람직하게

는 0.1 중량% 미만, 가장 바람직하게는 0.05 중량% 미만의 양으로 사용된다.

[0083] 통상적인 광개시제가 사용될 수 있다. 예는 벤조페논, 아세토페논 유도체, 예를 들어,  $\alpha$ -하이드록시알킬페닐 케톤, 벤조인 알킬 에테르 및 벤질 케탈, 모노아실포스핀 옥사이드, 및 비스-아실포스핀 옥사이드를 포함한다. 바람직한 광개시제는 미국 뉴저지주 마운트 올리브 소재의 바스프(BASF)로부터 입수 가능한 에틸 2,4,6-트라이메틸벤조일페닐 포스피네이트(루시린(Lucirin)<sup>TM</sup> TPO-L), 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-프로판-1-온(이르가큐어 (IRGACURE) 1173<sup>TM</sup>, 시바 스페셜티스(Ciba Specialties)), 2,2-다이메톡시-2-페닐 아세토페논(이르가큐어 651<sup>TM</sup>, 시바 스페셜티스), 페닐 비스-(2,4,6-트라이메틸 벤조일)포스핀 옥사이드(이르가큐어 819, 시바 스페셜티스)이다. 다른 적합한 광개시제는 머캅토벤조티아졸, 머캅토벤조옥사졸 및 헥사릴 비스이미다졸을 포함한다. 흔히, 광개시제의 혼합물이 특성들의 적합한 균형을 제공한다.

[0084] 이어서 본 조성물은 원하는 기재에 적용되거나 주형에 첨가되고 UV 광과 같은 화학 방사선에 노출될 수 있다. 조성물은 가시광 또는 UV 방사선과 같은 임의의 형태의 화학 방사선에 노출될 수 있으나, 바람직하게는 UVA (320 내지 390 nm) 또는 UVB (395 내지 445 nm) 방사선에 노출된다. 일반적으로, 화학 방사선의 양은 비점착성, 치수 안정성 고체 둉어리를 형성하기에 충분해야 한다. 일반적으로, 본 발명의 조성물의 경화에 필요한 에너지의 양은 약 0.2 내지 20.0 J/cm<sup>2</sup> 범위이다.

[0085] 광중합은 탄소 아크등, 저압, 중압 또는 고압 수은 증기 램프, 선회 유동 플라즈마 아크등(swirl-flow plasma arc lamp), 제논 섬광 램프, 자외선 빌광 다이오드, 및 자외선 빌광 레이저를 포함하는 임의의 적합한 광원에 의해 행해질 수 있다. 많은 응용에 있어서, 경화를 행하기 위하여 LED 광원 또는 어레이를 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 그러한 LED 광원은 더 빠른 경화를 일으킬 수 있으며 경화 동안 조성물에 더 적은 열을 제공한다. 한 가지 적합한 LED 광원으로는 노르룩스(Norlux) 대면적 어레이, 시리즈 808 (미국 일리노이주 캐롤 스트립 소재의 노르룩스로부터 입수 가능함)이 있다.

[0086] 올리고머의 바람직한 제조 방법은 단열 중합 방법(예를 들어, 미국 특허 제5,986,011호 (엘리스(Ellis)) 또는 미국 특허 제5,753,768호 (엘리스) 참고)에 의한 것이다. 그러한 중합에서는, 중합 개시제(들)는 중합체 내로 혼입되는 개시제 프래그먼트(fragment)로 인한 색을 감소시키기 위하여 낮은 수준으로 이용될 수 있다. 또한, 단열 중합 동안, 부분적으로는 낮은 개시제 수준 때문에, 그리고 부분적으로는 중합에 수반되는 증가하는 온도 프로파일 때문에, 개시제가 본질적으로 중합 동안 또는 중합의 마지막에 완전히 소모되도록 조건이 선택될 수 있다. 모든 열 중합 개시제가 소모되도록 하는 것은 유리하게는 자유-라디칼 중합성 펜던트 작용기(본 발명에서 개시됨)를 혼입시키는 "간접적 방법"을 이용하는 올리고머의 작용화 단계 동안 원치 않는 중합 및 가교결합을 감소시키거나 방지한다. 또한, 유의한 미량의 열 개시제가 존재하지 않음에 의해, 성형 및 추가의 경화 이전에, 보관 및 수송 동안, 작용화된 올리고머의 안정성이 유익하게 향상된다.

[0087] 단열 중합 방법은 하기의 단계를 포함한다:

[0088] (a) 배치 반응기 내에 본 발명의 올리고머 조성물을 제공하는 단계;

[0089] (b) 혼합물을 탈산소화시키는 단계 - 여기서, 단계 (b)는 선택적으로 단계 (c)와 적어도 부분적으로 중복될 수 있음 - ;

[0090] (c) 중합을 개시하기 위하여, 적어도 하나의 열적 자유 라디칼 개시제로부터 충분한 개시제 자유 라디칼을 생성하기에 충분한 온도로 혼합물을 가열하는 단계;

[0091] (d) 본질적 단열 조건 하에서 혼합물을 중합시켜 적어도 부분적으로 중합된 혼합물을 생성하는 단계;

[0092] (e) 선택적으로 혼합물을 가열하여 개시제 자유 라디칼을 생성하지 않은 임의의 개시제의 일부 또는 전부로부터 자유 라디칼을 생성하고, 이어서 본질적 단열 조건 하에서 혼합물을 중합시켜 추가의 중합된 혼합물을 생성하는 단계; 및

[0093] (f) 선택적으로 단계 (e)를 1회 이상 반복하는 단계;

[0094] (g) 선택적으로, 반복 사이에 냉각하면서 단계 (a) 내지 (e)를 1회 이상 반복하는 단계.

[0095] 너무 뜨거워지지 않고서 하나의 단열 중합 단계에서 올리고머로의 원하는 전환을 달성하는 것이 어렵도록 단량체가 반응열을 가질 경우, 단계 (g)가 유용하다. 반복 사이에 적절한 온도(들)로 냉각하면서 단계 (a) 내지 (e)를 다수 반복하고, 이어서 한 번 이상의 반복에서 추가로 단열 중합시키는 것은 최종 중합 온도를 원하는 수준으로 조절하는 데 유익할 수 있다. 이것은 중합열의 결과로서 중합체가 분해되는 것으로 인한 황변을 방지할

수 있다.

[0096] 단계 (a)에서 개시제(들) 및 양을 적절히 선택하고 단계 (g)를 선택적으로 사용함으로써, 유리하게는 종합체로의 전환률이 충분히 높게 조절되어 낮은 수축률, 잔류 응력 및 복굴절률을 갖는 경화성 물질이 제공될 수 있다. 또한, 몇몇 예에서, 그 후 반응성 희석제의 작용화 및 첨가가, 동일한 반응 설비에서 최종 경화성 제형의 오염과 산화를 최소화하면서 실시될 수 있다.

[0097] 본 발명의 광학 제품을 제조하기 위한 조성물 및 방법은, 예를 들어, 광학 렌즈, 예를 들어, 프레넬 렌즈, 프리즘, 광학 필름, 예를 들어, 고굴절률 필름, 비-워핑(non-warping) 및 저복굴절성 필름, 예를 들어, 미세복제 필름, 예를 들어, 내부 전반사 필름, 또는 휘도 향상 필름, 평판 필름, 다층 필름, 재귀반사성 시트류, 광학적 광섬유 또는 튜브, 및 기타를 포함하는 광학 요소를 필요로 하는 다양한 응용에 적용가능하다. 그러한 광학 제품은 광학 조립체, 광학 프로젝션 시스템(optical projection system), 예를 들어, 프로젝션 텔레비전과, 광학 조립체를 포함하는 디스플레이 및 기타 장치에서 유용하다. 본 발명의 광학 제품은 현재 간유리, 또는 사출 성형 플라스틱으로부터 제조되는 용품을 포함한다.

[0098] 그러한 용품은 두께가 약 0.5 이상일 수도 있으며, 적합한 용기에서 임의의 편리한 순서로 올리고며, 가교결합제 및/또는 반응성 희석제, 및 광개시제를 혼합함으로써 만들어지는 본 발명의 경화성 조성물로부터 제조될 수 있다. 혼합은 조성물의 성분들이 단일 상 형태가 될 때까지 계속된다. 본 발명의 조성물 및 경화 공정을 이용하여 25  $\text{mm}$  두께의 용품이 성취되었다.

[0099] 사용시에, 본 조성물은 바람직하게는 약 3.3  $\text{kPa}$ (25 Torr) 미만의 진공을 이용하여 또는 조성물을 박막에서 적합한 경계를 지나 유동시킴으로써 탈기시킨다. 탈기된 조성물은 선택적으로 약 2 내지 400  $\text{kg/cm}^2$ 의 압력을 이용하여 제조를 원하는 용품의 형상에 상응하는 주형 내로 도입된다. 그러한 주형은 일반적으로 플라스틱, 유리 또는 금속, 또는 그 조합으로 만들어진다.

[0100] 일 실시 형태에서, 경화성 조성물은 필요한 형상을 가진 주형의 표면에 또는 렌즈와 같은 원하는 광학 용품에 상응하는 주형 요소에 적용될 수 있다. 주형 또는 주형 요소로 유입되는 경화성 조성물의 부피는 주형 표면을 가로질러 스퀴지(squeegee)를 슬라이딩시킴으로써 조절할 수 있다. 경화성 조성물의 양은 또한 룰러의 사용에 의해서와 같은 다른 공기의 코팅 기술에 의해 적용될 수 있다. 원활 경우, 조성물의 점도를 감소시키고 보다 효율적인 성형을 제공하기 위하여 가열을 이용할 수 있다. 설명된 바와 같이, 본 발명의 많은 실시 형태는 용융-처리가능하며, 즉, 100°C 이하의 온도에서의 성형 또는 코팅에 적합한 낮은 점도를 보유하거나 달성한다.

[0101] 주형 요소는 완전히 충전될 수도 있고 부분적으로 충전될 수도 있다. 광중합성 조성물이 100% 고체의 비-수축성 경화성 물질이면, 경화된 조성물의 형상은 주형 요소의 형상과 동일하게 남아있을 것이다. 그러나, 광중합성 조성물이 경화함에 따라 수축한다면, 당해 액체는 수축되어 신뢰할 수 없는 정합을 생성하여 광학적 결함이 도입될 것이다. 바람직하게는, 광중합성 조성물은 경화 동안 약 5 부피% 미만, 그리고 바람직하게는 약 3 부피% 미만으로 수축되는 물질을 포함한다.

[0102] 광중합을 개시하기 위하여, 주형은 충전되고, 주형 내에 담긴 조성물의 본질적으로 완전한(80%초과) 중합을 제공하는 노출의 지속 시간 및 강도를 갖는 고-에너지 자외선 공급원과 같은 화학 방사선의 공급원 하에 두어진다. 원활 경우, 필터를 이용하여 반응성 성분 또는 광중합에 유해하게 영향을 미칠 수 있는 파장을 배제할 수 있다. 광중합은 경화성 조성물의 노출된 표면을 통하여, 또는 중합을 행하는 데에 필요한 파장에서 필요한 투과율을 갖는 주형 물질의 적절한 선택에 의해 "주형에 의해(through-mold)" 행해질 수도 있다.

[0103] 광개시 에너지 공급원은 화학 방사선, 즉, 본 발명의 광학 주조 수지의 부가 중합 및 사슬 성장 중합을 개시할 수 있는 자유 라디칼을 직접적으로 또는 간접적으로 생성할 수 있는 700 나노미터 이하의 파장을 갖는 방사선을 방출한다. 바람직한 광개시 에너지 공급원은 자외 방사선, 즉, 약 180 내지 460 나노미터의 파장을 갖는 방사선을 방출하며, 이는 탄소 아크등, 저압, 중압 또는 고압 수은 증기 램프, 선화 유동 플라즈마 아크등, 제논 섬광 램프, 자외선 발광 다이오드, 및 자외선 발광 레이저와 같은 광개시 에너지 공급원을 포함한다. 특히 바람직한 자외선 광원은 미국 매사추세츠주 월번 소재의 제논 코포레이션(Xenon Corp)으로부터 입수 가능한 제논 섬광 램프, 예를 들어, 모델 RC-600, RC-700 및 RC-747 펄스식(pulsed) UV-가시광 경화 시스템, 및 LED 광원, 예를 들어, 노르록스 시리즈 808 대면적 어레이(미국 일리노이주 캐롤 스트립 소재의 노르록스로부터 입수 가능)이다. 바람직하지는 않지만, 경화성 조성물은 또한 이전에 개시된 종래의 열개시제를 이용할 수도 있다.

[0104] 일부 실시 형태에서, 광학 제품은 평평하거나 굽은 표면(볼록 표면 및 오목 표면 포함), 또는 복제 또는 미세복제된 표면(예를 들어, 프레넬 렌즈)과 같은 하나 이상의 특징부(feature)를 포함할 수 있으며, 이들은 각각 본

발명의 조성물 및 적합한 주형으로부터 얻을 수 있다. 구조 보유 용품은 일련의 교변하는 텁과 흄을 갖는 복수의 선형 프리즘형 구조를 포함하는 것들을 비롯하여 다양한 형태로 구성될 수 있다. 그러한 필름의 예는 대칭적인 텁과 흄의 규칙적인 반복 패턴을 갖는 BEF이다. 다른 예는 텁과 흄이 대칭적이지 않으며 텁과 흄의 크기, 배향, 또는 그 사이의 간격이 균일하지 않은 패턴을 포함한다. 휘도 향상 필름으로서 유용한 표면 구조 보유 용품의 몇가지 예가 미국 특허 제5,175,030호(루(Lu) 등) 및 제5,183,597호(루)에 기재되어 있다.

[0105] 루 및 루 등의 명세서에 따르면, 구조 보유 광학 제품은 (a) 중합성 조성물을 제조하는 단계, (b) 중합성 조성물을 미세구조화된 마스터 음각 성형면 상에 마스터의 공동을 충전시키기에 겨우 충분한 양으로 침적시키는 단계, (c) 사전 형성된 기부와 마스터 - 이들 중 적어도 하나는 가요성임 - 사이로 중합성 조성물의 비드를 이동시킴으로써 공동을 충전시키는 단계, 및 (d) 조성물을 경화시키는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조될 수 있다. 마스터는 금속, 예를 들어 니켈, 니켈 도금 구리 또는 황동일 수 있거나, 중합 조건 하에서 안정하고 바람직하게는 마스터로부터 중합된 물질이 깨끗이 제거되게 하는 표면 에너지를 갖는 열가소성 물질일 수 있다.

[0106] 바람직한 실시 형태에서, 광학 용품은 편광 빔 스플리터를 포함하며, 여기서 입사광은 이미지 디스플레이 시스템에서 사용될 수 있는 실질적으로 편광된 제1 및 제2 빔 상태로 분할된다. 도 1에 도시된 바와 같이, 빔 스플리터는 제1 프리즘(60a), 제2 프리즘(60b), 및 그 사이에 배치된 통과 축(pass axis)을 갖는 편광층(20)을 포함한다. 적어도 하나의 프리즘은 본 발명의 경화된 조성물을 포함한다. 프리즘의 각각은 편광층과 일치하는 제1 표면 및 둘 이상의 외부 표면을 갖는다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "프리즘"은 편광층을 통한 입사광의 각방향 투과, 및 용품을 빠져 나오는 광의 각방향 특성을 조절하는 광학 요소를 말한다. 프리즘은 삼각 프리즘과 같은 규칙적인 다각형이거나, 또는 용품에 광학능을 부여하는 하나 이상의 특징부, 예를 들어 굽은 면 또는 미세복제 특징부, 예를 들어 마이크로렌즈 (및 그 어레이) 또는 프레넬 렌즈를 가질 수 있다. 또한, 프리즘은 하나 이상의 표면 상에 증착된 금속 코팅과 같은 미러형 요소를 추가로 포함할 수 있다.

[0107] 2개의 삼각 프리즘을 포함하는 것으로 도시되지만(도 1 및 2 참조), 프리즘은 PBS의 원하는 목적을 이루기 위하여 편광층의 일측 또는 양측에 배치된 임의의 적합한 형상일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 제1 및 제2 프리즘의 외부 표면 중 하나 이상, 즉 편광층에 인접하지 않은 표면 중 하나는 볼록하거나 또는 오목하게 굽어질 수 있으며, 또는 프레넬 렌즈 표면과 같은 구조화된 표면을 포함할 수 있다. 그러한 굽은 표면은 편광 빔 스플리터에 광학능을 제공하며, 즉 이들은 통과하는 광을 수렴시키거나 발산시킨다. 렌즈 또는 미러가 광을 수렴시키거나 발산시키는 정도는 대개 장치의 초점 길이의 역수와 동일하다.

[0108] 또한, 제1 표면(즉, 편광층에 인접한 표면) 중 하나 이상은 굽어지거나 미세복제될 수 있다. 예를 들어, 제1 프리즘은 볼록한 제1 표면을 가질 수 있으며, 제2 프리즘은 그에 맞는 오목한 제1 표면을 가질 수 있으며, 편광층이 그 사이에 배치된다. 또한, 제1 및 제2 프리즘의 외부 표면 중 하나 이상(즉, 편광층에 인접하지 않은 표면 중 하나)는 완전히 또는 부분적으로 반사성이어서, 즉 증착된 금속 코팅을 포함한다.

[0109] 본 발명에 따라 구성된 예시적인 PBS에서 반사 편광층은 통과 축을 갖는 선형 반사 편광기를 포함한다. 일 실시 형태에서, 편광층은 관련 부분이 참고로 본 명세서에 포함되는 문헌[Schnabel et al., "Study on Polarizing Visible Light by Subwavelength-Period Metal-Stripe Gratings", Optical Engineering 38(2), pp. 220-226, February 1999]에 기재된 것과 같은 와이어 그리드 편광기일 수 있다. 와이어 그리드 편광기는 유리 또는 기타 투명 기판에 코팅된 금속의 아주 미세한 평행선 또는 리본의 어레이로 구성된다. 와이어 어레이에는 폭과 간격이 입사 광장(들)에 비하여 작을 때 입사광을 효율적으로 편광시킨다. 와이어 그리드 어레이를 위한 일반적인 금속으로는 본 기술 분야에 알려진 것들 중에서 금, 은 및 알루미늄이 포함된다.

[0110] 일 실시 형태에서, 편광 빔 스플리터는 제1 표면 및 적어도 2개의 외부 표면을 갖는 제1 프리즘, 제1 표면 및 적어도 2개의 외부 표면을 갖는 제2 프리즘, 및 제1 및 제2 프리즘의 제1 표면들 사이에 배치된 와이어 그리드 편광기를 포함할 수 있다. 바람직하게는, 유리와 같은 기판을 포함하는 와이어 그리드 편광기는 광학 접착제에 의해 제1 표면에 접합된다. 덜 바람직하게는, 와이어 그리드는 증착 기술에 의해서와 같이 상기 제1 표면 중 하나에 증착되고, 제2 프리즘이 그에 접합된다.

[0111] 와이어 그리드 편광기는 수광된 광의 작은 부분을 흡수한다. 이것은 기판에 열을 발생시키며, 따라서 바람직하지 못하다. 예를 들어, 광의 5-10%가 알루미늄 미러 표면에서와 같은 방식으로 알루미늄 스트라이프(stripe)에 의해 흡수된다. 와이어 그리드 편광기의 성능은 금속 스트라이프의 기하학적 안정성에 민감하므로, 열 팽창으로 인한 기판의 작은 변화가 편광기의 성능을 떨어뜨릴 수 있다.

[0112] 다른 실시 형태에서, 편광층은 하나 또는 두 프리즘의 제1 표면상에 증착된 한 쌍의 무기 박막 물질의 교변하는

반복 층을 포함할 수 있다. 한 쌍의 박막 물질은 하나의 저굴절률 물질과 하나의 고굴절률 물질을 포함한다. 맥네일 쌍으로 불리는 상기 굴절률들은 광 범의 주어진 입사 각도에 대하여 p-편광된 광에 대한 반사 계수( $r_p$ )가 각 박막 계면에서 본질적으로 0이 되도록 선택된다.  $r_p$ 가 0인 각도는 브루스터 각으로 불리며, 브루스터 각을 굴절률의 수치값에 관련시키는 식은 맥네일 조건으로 불린다. s-편광된 광에 대한 반사 계수( $r_s$ )는 각 박막 계면에서 0이 아니다. 따라서, 더 많은 박막 층이 추가되면, s-편광된 광의 전체 반사율은 증가하는 한편 p-편광된 광의 반사율은 본질적으로 0으로 유지된다. 따라서, 박막 스택 상에 입사하는 광의 비편광 범은 s-편광 성분 중 일부 또는 모두는 반사되는 한편 본질적으로 p-편광된 성분의 모두는 투과된다.

[0113] 일 실시 형태에서, 한 쌍의 무기 박막 물질의 반복층(광학 스택)은 일 프리즘의 제1 표면에 증착되고, 광학 접착제를 이용하여 제2 프리즘의 제1 표면에 접합되어 편광 범 스플리터를 형성한다. 편광 범 스플리터는 서로에 비하여 낮고 높은 굴절률을 갖는 물질의 교번 층 쌍들 중 적어도 한 세트를 포함한다. 층들의 두께는 1/4 파장 기준이 시준된 입사 광 범의 파장에 대해 저굴절률 및 고굴절률 물질의 층들 각각에 의해 충족되도록 선택된다. 프리즘 물질의 광학 특성 및 복합 광학 스택의 특성은 모두 조합되어 입사광 범을 두 개의 편광 성분으로 나눈다.

[0114] 박막용으로 적합한 물질에는 관심 스펙트럼에서 투명한 (낮은 흡수도를 나타내는) 임의의 물질이 포함된다. 광 대역 가시광의 경우, 적합한 박막 물질은 이산화규소 ( $n=1.45$ ) ; 비결정성 수소화 질화규소 ( $n=1.68-2.0$ ) ; 이산화티탄 ( $n=2.2-2.5$ ) ; 불화마그네슘 ( $n=1.38$ ) ; 빙정석 ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ,  $n=1.35$ ) ; 황화아연 ( $n=2.1-2.4$ ) ; 산화지르코늄 ( $n=2.05$ ) ; 산화하프늄 ( $n=2.0$ ) ; 및 질화알루미늄 ( $n=2.2$ )이다.

[0115] 열 및 전자 범 증발, 및 이온 범 스퍼터링 및 마그네트론 스퍼터링을 포함하는 몇가지 박막 증착 기술은 프리즘 상에 복합 광학 스택을 증착시키기 위해 이용될 수 있다. 그러나, 열 및 전자 범 증발은 허용할만한 제조 속도에 대해 우수한 박막 품질과 충분히 높은 증착 속도를 제공해야 한다. 보다 중요하게는, 불화마그네슘 및 빙정석과 같은 저굴절률 필름은 이러한 방법에 의해 증착될 수 있다. 전자 범 증착은 이산화티탄, 산화지르코늄, 산화하프늄, 및 질화알루미늄과 같은 고굴절률 물질을 위한 코팅 업계에서 일반적으로 이용된다.

[0116] 바람직하게는, 편광층은 다층 광학 필름일 수 있다. 본 발명의 실시 형태에서 편광 필름으로 사용하기에 적합한 반사 편광 필름의 예로는 미국 특허 제 5,882,774호 (존자(Jonza) 등); 미국 특허 제6,609,795호 (웨버(Weber) 등); 및 미국 특허 제6,719,426호 (마가릴(Magarill) 등)에 개시된 것과 같은 미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 코포레이션(3M Corporation)에 의해 제조된 복굴절 물질을 포함하는 반사 편광기를 포함한다. 편광 필름용으로 적합한 반사 편광 필름은 또한 상이한 중합체성 물질의 다수의 층을 포함하는 중합체성 반사 편광 필름을 포함한다. 예를 들어, 편광 필름은 제1 및 제2 층을 포함할 수 있으며, 여기서 제1 및 제2 층의 중합체성 물질은 상이하며 제1 및 제2 층 중 적어도 하나는 복굴절성이다. 본 발명의 일 실시 형태에서, 편광 필름은 미국 특허 제6,609,795호(웨버 등)에 개시된 바와 같이 상이한 중합체성 물질의 제1 및 제2 교번 층들의 다층 스택을 포함할 수 있다. 다층 반사 편광기를 제조하기에 적합한 다른 물질은 예를 들어 존자 등의 미국 특허 제5,882,774호 및 웨버 등의 미국 특허 제6,609,795호에서 열거된다. 본 발명의 다른 실시 형태에서, 다수의 반사 편광 필름이 이용될 수 있다.

[0117] 적합한 반사 편광 필름은 전형적으로 필름의 평면 상의 제1 방향을 따른 제1 및 제2 중합체성 물질 사이의 큰 굴절률 차이 및 제1 방향과 직교하는 필름 평면 상의 제2 방향을 따른 제1 및 제2 중합체성 물질 사이의 작은 굴절률 차이를 특징으로 한다. 일부 예시적인 실시 형태에서, 반사 편광 필름은 또한 필름의 두께 방향을 따른 제1 및 제2 중합체성 물질 사이의 (예를 들어, 상이한 중합체성 물질의 제1 및 제2 층 사이의) 작은 굴절률 차이를 특징으로 한다. 신장된 방향(즉, x-방향)에서의 제1 및 제2 중합체성 물질 사이의 적합한 굴절률 차이의 예는 약 0.15 내지 약 0.20 범위이다. 비신장 방향(즉, y-방향 및 z-방향)에서의 굴절률은 바람직하게는 주어진 물질 또는 층에 대해 서로의 약 5% 이내이며, 상이한 물질 또는 인접한 층의 상응하는 비-신장 방향의 약 5% 이내이다.

[0118] 예시적인 다층 편광 필름의 층을 위해 선택된 중합체성 물질로는 낮은 광흡수 수준을 나타내는 물질이 포함될 수 있다. 예를 들어, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)는  $1.0 \times 10^{-5}$  센티미터<sup>-1</sup> 미만의 흡수 계수를 나타낸다. 따라서, PET를 포함하고 두께가 약 125 마이크로미터인 반사 편광 필름의 경우, 계산된 흡수도는 약 0.000023%이며, 이것은 필적할만한 와이어 그리드 편광기의 흡수도의 약 1/200,000이다.

[0119] PBS에서 사용되는 편광기는 편광기 고장으로 이어질 수 있는 매우 높은 광 밀도에 노출되므로 낮은 흡수도가 바

람직하다. 예를 들어, 흡수 편광 필름은 원하지 않는 편광을 가진 모든 광을 흡수한다. 이것은 상당한 열을 발생시킨다. 따라서, 사파이어와 같은 높은 열 전도성을 갖는 기판은 편광 필름으로부터 열을 전도시키는 것이 필요하다. 더욱이, 기판은 높은 열 부하(heat load)에 노출되며, 이는 상응하게 기판에서 열적 복굴절을 발생시킨다. 기판에서의 열 복굴절은 이미지 디스플레이 시스템과 같은 광학 시스템의 콘트라스트 및 콘트라스트 균일성을 저하시킨다. 그 결과, 단지 몇 개의 물질(예를 들어, 사파이어, 석영, 납 함유 유리, 및 세라믹)만이 전통적인 PBS를 가진 기판에 적합하다.

[0120] 본 발명은 다층 광학 필름 및 이 광학 필름의 하나 또는 둘 모두의 주 표면 상의 경화된 광학 코팅을 포함하는 다층 용품을 제공한다. 그러한 코팅을 제공함으로써 환경적 압력(environmental stress)으로부터 다층 광학 필름을 보호하고 이 필름에 강도 및 강성을 더하게 된다. 다층 용품은 다층 광학 필름을 제공하고, 다층 광학 필름의 적어도 하나의 주 표면을 경화성 조성물로 코팅하고, 경화시킴으로써 제조될 수 있다. 다른 실시 형태에서, 경화된 조성물을 포함하는 별도로 제조된 필름들이 본 명세서에 추가로 설명되는 광학 접착제에 의해 다층 광학 필름의 하나 또는 둘 모두의 주 표면에 접착될 수 있다.

[0121] 본 발명은 편광 빔 스플리터를 제조하는 방법을 제공한다. 본 방법은 경화성 조성물을 적합한 주형 내로 도입하고 조성물을 경화시켜 프리즘을 형성하는 단계를 포함한다. 주형은 임의의 적합한 구성의 것일 수 있으며, 하나 이상의 표면은 굽어질 수 있다. 이어서, 편광층은 본 기술 분야에서 공지된 것과 같은 임의의 광학 접착제에 의해 생성된 프리즘(들)에 접합, 접착 또는 다르게는 고정될 수 있다. 일 실시 형태에서, 제1 프리즘은 편광층의 제1 표면에 접합될 수 있으며, 제2 프리즘은 편광층의 노출 표면에 이어서 접합될 수 있다. 다른 실시 형태에서, 제1 및 제2 프리즘은 편광층의 반대 표면에 동시에 접합된다.

[0122] 유용한 광학 접착제는 연장된 방향족 구조 또는 공액 이중 결합과 같은 UV-흡수 발색단이 실질적으로 없다. 유용한 접착제로는, 예를 들어 놀랜드 컴퍼니(Norland Company)(미국 뉴저지주 크랜베리 소재)로부터 입수가능한 UV 경화된 티올-엔계 접착제인 노아(NOA) 61; 미국 코네티컷주 06067 록키힐 트라우트 브룩 크로싱 1001 소재의 헨켈 록타이트 코포레이션(Henkel Loctite Corp) ([www.loctite.com](http://www.loctite.com))으로부터 입수가능한 UV 경화된 아크릴 접착제인 록타이트(Loctite) 시리즈(예를 들어, 3492, 3175); 미국 코네티컷주 토링تون 소재의 다이맥스 코포레이션(Dymax Corporation)으로부터 입수가능한 UV 경화된 아크릴 접착제인 OP 시리즈(예를 들어, 21, 4-20632, 54, 44)가 포함된다.

[0123] 한 가지 유용한 접착제는 미국 특허 출원 공개 제20040202879호(시아(Xia) 등)에 기술된 조성물을 포함하며, 이 조성물은 감압 접착제를 형성하는 산 또는 염기 작용체를 가진 적어도 하나의 중합체, 산 또는 염기 작용성을 가진 100,000보다 큰 중량 평균 분자량을 갖는 고  $T_g$  중합체, 및 가교결합제를 포함하며, 여기서 감압 접착제 및 고  $T_g$  중합체 상의 작용체는 산-염기 상호작용을 야기하고, 상기 상호작용에 의해 양립가능 블렌드 (compatibilized blend)가 형성된다. 80°C 및 90% 상대 습도에서 오븐 내에서 약 500시간 동안 접착 조성물의 가속 에이징 후, 접착 혼합물은 반투명하게 되거나 광학적으로 투명하게 된다.

[0124] 다른 유용한 접착제는 미세구조화된 접착제를 포함하며, 이는 미세구조화된 표면을 갖는 감압 접착제의 연속층을 포함하며, 여기서 미세구조화된 표면은 일련의 특징부를 포함하며 이 특징부의 측면 종횡비는 약 0.1 내지 약 10의 범위이며, 특징부의 간격 종횡비는 약 1 내지 약 1.9의 범위이며, 각 특징부는 약 2.5 내지 약 375 마이크로미터의 높이를 갖는다. 그러한 접착제는 미국 특허 제5,650,215호, 제6,123,890호, 제6,315,851호, 제6,440,880호 및 제6,838,150호(각각 벤손(Benson) 등)에 개시된다.

[0125] 다른 유용한 접착제는 소肯(Soken)™ 1885 PSA (일본의 소肯 케미칼 & 엔지니어링 컴퍼니, 리미티드(Soken Chemical & Engineering Co., Ltd)로부터 입수가능함), NEA PSA (미국 출원 공개 제20040202879호(루 등)의 실시예 1에 기술됨), 렌즈 본드(Lens Bond)™ 타입 C59(이엠에스 애퀴지션 코포레이션(EMS Acquisition Corp.)의 디비전인 미국 펜실베니아주 헛필드 소재의 서머스 옵티컬(Summers Optical)로부터 입수가능한 열 경화된 스티렌계 접착제), 및 노아61™ (미국 뉴저지주 크랜베리 소재의 놀랜드 컴퍼니로부터 입수가능한 UV 경화된 티올-엔계 접착제)를 포함한다.

[0126] 다른 실시 형태에서, 편광기는 도 1에 개략적으로 도시된 바와 같이 제조될 수 있다. 여기서, 개방된 제1 표면 또는 면 및 선택적인 탭(11a, 11b)을 갖는 프리즘 주형(10a)은 편광층(20) 및 강성 측면 플레이트(30)와 조합된다. 주형 면들 사이의 각도는 원하는 대로 변할 수 있으며, 외부 면(12a/12b) 중 어느 하나 또는 둘 모두는 굽어질 수 있거나 또는 회절 패턴과 같은 임의의 원하는 패턴이 부여될 수 있으며, 프레넬 렌즈가 일체로 성형될 수 있다. 제1 및 제2 프리즘의 각각의 제1 표면(편광층(20)과 일치하는 것들) 또한 굽어지거나, 또는 일체형

복제 패턴을 가질 수 있다. 유리하게는, 제1 및 제2 프리즘의 곡면의 제1 표면은 그 사이에 편광층(20)이 배치된 상태로 볼록 및 오목 표면처럼 정합되도록 구성될 수 있다.

[0127] 부품(10a, 20, 30)은 텁(11a/11b) 상의 클램프를 통해 또는 다른 적합한 수단에 의해 고정될 수 있다. 인장 수단(도시 안함)은 편광층(20)을 평평하게 유지하기 위하여 이용될 수 있다. 조립된 주형은 유리와 같은 매끄럽고 단단한 표면(15) 상에 놓일 수 있거나, 또는 일체형 저면(도시 안함)이 주형(10a)에 제공될 수 있다. 이 조립체는 프리즘 형상의 공동(40a)을 형성하며, 그 안에 경화성 조성물이 도입되어 UV 에너지를 가함으로써 경화될 수 있다. 원한다면, 제2 경질 표면(도시 안함)이 대기 산소로부터 주형을 보호하기 위하여 주형의 상부를 덮을 수 있다. 바람직하게는, 경질 표면(15) 또는 제2 경질 표면은 유리 또는 경화용으로 이용되는 입사광원이 투과할 수 있는 다른 적합한 물질로 만들어진다. 제2 경질 표면과 대안적으로, 주형 조립체는 산소를 배제시키기 위하여 불활성 유리로 덮일 수 있다.

[0128] 경화시, 경질 측면 플레이트(30)가 제거되고, 이에 제2 프리즘 주형(10b)이 고정되어 제2 챔버(40b)를 형성하고, 편광층(20)은 주형(10a, 10b) 사이의 공통 면을 형성하며, 따라서 제1 및 제2 프리즘의 제1 표면은 각각 편광층에 인접하게 될 것이다. 경화 결과, 편광층은 이제 제1 프리즘 형상의 경화된 조성물의 제1 표면에 일체로 된다. 제2 주형은 또한 곡면의 외부 면 또는 다른 원하는 성형된 형상(도시 안함)을 가질 수 있다. 이러한 제2 챔버(40b)는 경화성 조성물로 충전되고, 경화되고, 주형 조립체가 제거되어, 두 개의 프리즘 및 이들 프리즘의 각각의 제1 표면 상에서 두 프리즘 사이에 배치된 일체형 편광층을 갖는 편광 빔 스플리터(60a)를 제공한다. 원한다면, 각각의 프리즘은 적절히 구성된 주형에 의하여 제1 및 제2 프리즘을 함께 고정하기 위한 또는 빔 스플리터를 디스플레이 장치 내의 마운트(mount)로 고정하기 위한 일체형 맞물림 텁을 구비할 수 있다. 또한, 제1 및 제2 프리즘은 제1 및 제2 프리즘을 서로에 대하여, 편광층에 대하여 또는 디스플레이 장치 내의 마운트로 정렬하기 위한 텁 또는 인디케이터(indicator)와 같은 정렬 수단을 구비할 수 있다.

[0129] 정렬 수단은 서로 연결되는 대응하는 암수형 부분을 포함할 수 있다. 편광 빔 스플리터는 제1 프리즘 및 제2 프리즘을 포함할 수 있으며, 여기서 제1 프리즘은 수형 부분을 포함하고 제2 프리즘은 암형 부분을 포함한다. 수형 부분은 반사 편광 필름에 인접한 제1 프리즘의 표면의 일부를 둘러싸며 그로부터 돌출한 직사각형 표면일 수 있다. 유사하게는, 암형 부분은 반사 편광 필름에 인접한 제2 프리즘의 대부분의 표면 내에 배치된 직사각형 함몰부일 수 있다.

[0130] 수형 부재와 암형 부분은, 하나의 프리즘이 대향 프리즘에 위치한 각각의 암형 부분과 결합하도록 구성된 적어도 하나의 수형 부재를 포함하도록 다른 결합 메커니즘으로 대체될 수 있다. 당업자는 또한 본 명세서에 예시된 것과 상이한 개수의 수형 부재 및 암형 부분이 본 발명에 따라 이용될 수 있음을 쉽게 이해할 것이다. 예를 들어, 예시적인 PBS는 3개 이상의 암형 부분 내에 수납된 3개 이상의 수형 부재를 포함할 수 있다.

[0131] 전술한 수형 부재와 암형 부분은 각각의 제1 및 제2 프리즘과 함께 성형될 수 있다. 이어서, 제1 및 제2 프리즘은 편광 빔 스플리터를 형성하기 위하여 수형 부분과 암형 부분의 도움으로 상호 고정될 수 있다. 이러한 기술은 제1 프리즘과 제2 프리즘 사이에 반사 편광 필름을 두는 것을 포함할 수 있다. 이어서, 제1 프리즘은 수형 부분(들)이 대응 암형 부분(들)과 정렬되도록 제2 프리즘에 대하여 배향될 수 있다. 이러한 정렬은 제1 프리즘이 제2 프리즘에 대하여 정확하게 위치하는 것을 보장하는 데 유익하다. 이어서, 제1 프리즘은 수형 부분을 대응 암형 부분 내로 동시에 삽입함으로써 제2 프리즘과 결합될 수 있다. 이는 제1 프리즘과 제2 프리즘의 입사 표면 사이의 반사 편광 필름을 압착하여 매끄러운 평면 계면을 제공한다. 수형 부분(들)은 접착제로 대응 암형 부분에 고정될 수 있다. 추가로, 제1 프리즘은 대응 암형 부분에 수형 부재를 퍼팅 및/또는 용접(예를 들어, 초음파, 적외선, 열 스테이킹(heat staking), 스냅 끼움(snap fit), 압력 끼움(press fit), 및 화학적 접합)시킴으로써 제2 프리즘에 고정될 수 있다.

[0132] 대안적인 과정이 도 2에 개략적으로 도시된다. 여기서, (생성된 프리즘의 제1 표면에 대응하는) 개방 면을 갖는 두 개의 프리즘 주형(110a, 110b)은 편광층(120)이 주형(110a, 110b)의 공통의 제1 면 사이에 배치된 상태로 선택적인 텁(111a, 111b)(또는 임의의 적합한 수단)을 통해 함께 고정된다. 원한다면, 인장 수단을 이용하여 편광층(120)을 평평하게 유지할 수 있다. 이럼으로써 경화성 조성물로 충전되고 경화되어 일체형 편광층을 가진 편광 빔 스플리터를 한 단계로 제조할 수 있는 두 개의 챔버(140a/b)가 생성된다. 다시, 이 주형은 임의의 적합한 모양과 크기일 수 있으며, 외부 면은 굽을 수 있다.

## 실시 예

[0133] 이들 실시예는 단지 예시 목적만을 위한 것이며, 첨부된 청구의 범위의 범주를 제한하려는 것이 아니다. 달리

지시되지 않는 한, 실시예 및 나머지 명세서에서의 모든 부, 백분율, 비 등은 중량 기준이다. 달리 지시되지 않는 한, 사용한 용매 및 기타 시약은 미국 위스콘신주 밀워키 소재의 시그마-알드리치 케미칼 컴퍼니(Sigma-Aldrich Chemical Company)로부터 획득하였다.

약어에 대한 표

약어 또는 상표명	설명
IBOA	아이소보르닐 아크릴레이트, 미국 웬실베니아주 액스톤 소재의 사토머 컴퍼니 인크.(Sartomer Company Inc.)로부터 입수가능
MMA	메틸 메타크릴레이트
HBA	4-하이드록시부틸 아크릴레이트, 미국 뉴욕 소재의 산 에스터스 코포레이션(San Esters Corporation)으로부터 입수가능
PETMP	펜타에리트리톨 테트라마captופ로파이드
TMPTMP	트라이메틸올 프로판 트리스마captופ로파이드
루페록스(Luper ox) 130XL45	2,5-다이(t-부틸페옥시)-2,5-다이메틸-3헥신, 미국 웬실베니아주 웰라엘피아 소재의 아르케마 인코포레이티드(Arkema Inc.)로부터 입수가능
T-아크릴레이트	트라이사이클로 [5.2.1.0 <sup>2.6</sup> ] 테칸 다이메탄올 다이아크릴레이트
바이소머 EP100DMA	폴리암킬렌 글리콜 다이메타크릴레이트, 미국 오하이오주 신시내티 소재의 코그니스 코포레이션으로부터 입수가능
인가독스(Ingano x) 1076	옥타데실 3,5-다이-(tert)-부틸-4-하이드록시하이드로신나메이트, 미국 뉴욕주 테리타운 소재의 시바 스페셜티 케미칼스 코포레이션으로부터 입수가능
HEA	하이드록시에틸 아크릴레이트
HEMA	하이드록시에틸 메타크릴레이트
IOTG	아이소옥틸 티오글리콜레이트, 미국 오래곤주 포틀랜드 소재의 티씨아이 아메리카(TCI America)로부터 입수가능
MCE	머캅토에탄올
IEM	아이소시아나토에틸 메타크릴레이트, 일본 소재의 쇼와 덴카(Showa Denka)로부터 입수가능
MAnh	메타크릴산 무수물
HDDMA	1,6-헥산다이올 다이메타크릴레이트, SR239, 미국 웬실베니아주 액스톤 소재의 사토머 컴퍼니 인크.로부터 입수가능
마조 52	2,2'-아조비스(2,4-다이메틸발레로나트릴), 미국 델라웨어주 월밍تون 소재의 듀퐁 컴퍼니(DuPont Company)로부터 입수가능
마조 88	1,1'-아조비스(시아노사이클로헥산), 미국 델라웨어주 월밍تون 소재의 듀퐁 컴퍼니로부터 입수가능
DBDL	다이부틸주석 다이라우레이트

약어 또는 상표명	설명
A31 이형 라이너	미국 델라웨어주 월밍تون 소재의 듀Pont 테이진 필름스 유.에스.리미티드 파트너쉽(DuPont TeiJin Films U.S. Limited Partnership)으로부터 입수 가능한 설리콘 라이너
루시린 TPO-L	에틸 2,4,6-트라이메틸페조일 페닐 포스피네이트, 미국 뉴저지주 마운트 올리브 소재의 마스프로부터 입수 가능
CN945A60	SR306 (트라이프로필렌글리콜 디아크릴레이트)과 약 60:40의 비로 블렌딩된 3작용성 지방족 우레탄 아크릴레이트, 미국 펜실베니아주 앤스톤 소재의 사토며 컴퍼니 인크.로부터 입수 가능
CN1963	TMPTMA (트라이메틸올프로판 트라이메타크릴레이트)와 약 75:25의 비로 블렌딩된 지방족 우레탄 디아크릴레이트, 미국 펜실베니아주 앤스톤 소재의 사토며 컴퍼니 인크.로부터 입수 가능
에베크릴(Ebecryl 1) 600	비스페놀-A 에폭시 다이아크릴레이트, 미국 조지아주 스미르나 소재의 서퍼스 스페셜티스 유씨비(Surface Specialties UCB)로부터 입수 가능
에베크릴 830	폴리에스테르 헥사아크릴레이트, 미국 조지아주 스미르나 소재의 서퍼스 스페셜티스 유씨비로부터 입수 가능
PBS 필름	미국 미네소타주 세인트폴 소재의 쓰리엠 코포레이션에 의해 제조된 다중 반사 편광 필름, 미국 특허 제5,882,774호(존자 등); 미국 특허 제6,609,795호(웨버 등); 및 미국 특허 제6,719,426호(마가릴(Magarill) 등)에 개시

[0135]

시험 방법

[0136]

SEC(size exclusion chromatography)에 의한 분자량 측정

[0138]

분자량 및 분자량 분포를 위한 크기 배제 크로마토그래피(size exclusion chromatography, SEC)를 워터스 (Waters) 717플러스(Plus) 오토샘플러, 1515 HPLC 펌프, 2410 차동(differential) 검출기, 및 하기 워터스 컬럼, 즉, 스티라겔(Styragel) HR 5E, 스티라겔 HR 1을 이용하여 실시하였다. 모든 샘플은 1.0 mL/분의 유량으로 35°C에서 THF에서 진행시켰다. 보정을 위하여 선형 폴리스티렌 표준을 이용하였다.

[0139]

동적 기계적 분석법(Dynamic Mechanical Analysis, DMA)에 의한 측정

[0140]

경화된 조성물의 Tg 및 모듈러스 결정을 위한 DMA를 비틀림 모드에서 LC-ARES 시험 스테이션(미국 뉴저지주 피스카타웨이 소재의 레오미트릭 사이언티픽(Rheometric Scientific))을 이용하여 실시하였다. 샘플 크기는 약 25 밀리미터 X 10 밀리미터 X 1밀리미터였다. 샘플의 길이를 시험 스테이션으로 측정하였으며, 샘플의 폭과 두께를 캘리퍼스로 측정하였다. 온도를 25°C로부터 180°C로 분 당 5°C로 증가시켜 시험을 실시하였다. 사용한 주파수는 1 Hz였다.

[0141]

황변 내성 시험

[0142]

3.2 센티미터(1.25 인치) 직경 X 0.5 센티미터(0.19 인치) 두께의 경화된 샘플의 420 나노미터 파장에서의 % 투과율 (%T)을 120°C 오븐에서 7일간 에이징하기 전과 후에 측정하였다. %T는 TCS 플러스 분광 광도계 (미국 미주리주 실버 스프링 소재의 비와이케이-가드너 유에스에이(BYK-Gardner USA))를 이용하여 측정하였다. 일반적으로, 420 나노미터에서 85% 미만의 %T를 가진 샘플은 황색을 나타낸다. 에이징 후 420 나노미터에서의 %T가 85%보다 크면 샘플은 우수한 황변 내성을 갖는 것으로 간주된다.

[0143]

부피 수축률 결정

[0144]

경화성 조성물 및 경화된 물질의 밀도를 비중병으로 측정하였다. 경화성 물질의 경화 동안의 밀도 변화에 기초하여 부피 수축 %를 계산하였다. 부피 수축 % = 100 X (경화된 물질의 밀도 - 경화 전 경화성 물질의 밀도)/경화 전 경화성 물질의 밀도.

[0145]

수분 흡수율 측정

[0146]

칭량된 3.2 센티미터(1.25 인치) 직경 X 0.5 센티미터(0.19 인치) 두께의 경화된 디스크 샘플을 14일 동안 23°C의 물에 둔다. 수분 흡수 % = 100 X (물에서 14일 후 샘플 중량 - 물 침지 전 샘플 중량)/물 침지 전 샘플 중량.

[0147] 복굴절률 측정

[0148] 샘플의 지연 특성(retardance)을 측정하기 위하여 투과 분광 편광 해석법(Transmission Spectral Ellipsometry) (TSE)을 이용하였다. 샘플 두께로 지연 특성을 나누어 샘플의 복굴절률을 결정하였다. 샘플은 3.2 센티미터(1.25 인치) 직경 및 0.5 센티미터(0.19 인치) 두께의 둥근 디스크이다. 샘플을 회전 스테이지에 장착하고, 제이.에이. 윌람(J.A. Woollam) M2000 가변각 분광 편광 해석기(Variable Angle Spectral Ellipsometer)를 이용하여 일련의 위치에서 TSE 지연 특성 데이터를 측정하였다. 총 8번의 평면내 측정을 위하여, 두 직각 방향으로 6 밀리미터 떨어진 4개 위치에서 평면내 측정을 하였다. 측정된 지연 특성은  $\lambda$ 가 545 nm 내지 555 nm 나노미터인 파장 범위에서 평균하였다.

[0149] 파괴 인성(Fracture Toughness)

[0150] ASTM D 5045-99에 기술된 편측 노치가 형성된 보 파괴 시험(single-edge-notched beam fracture tests)을 이용하여 파괴 인성을 측정하였다. 이 물질의 4.5 mm 두께의 디스크를 다이아몬드 톱으로 9 mm 공칭 폭을 가진 두 개의 보로 잘랐다. 이어서, 보를 다이아몬드 톱을 이용하여 일 측에 노치를 만들어 4.5 mm 공칭 두께, 9 mm 폭, 및 37 mm 내지 47 mm 길이를 가진 편측 노치가 형성된 보 시편을 생성하였다. 노치에 면도날로 칼집을 냅(tapping)으로써 각 시편에 크랙(crack)이 생기게 하였다. 이어서, 표준에 기술된 구성에서 36 mm 이격된 지지 롤러를 갖는 신텍(Sintech)/MTS 로드 프레임(load frame)으로 시편을 파손될 때까지 시험하였다. 시험 온도는 22°C이었으며, 재하 속도/loading rate는 10 mm/min이었다. 모든 경우에, 하중 변위 곡선은 파국적인 신속 파괴가 뒤따르는 선형적인 탄성 하중 인가(linear elastic loading)를 나타냈다. 이어서, 파괴 인성을 표준에 기술된 바와 같이 계산하였다.

[0151] 실시예 1-7:[0152] 올리고머 시립의 제조:

[0153] 실시예 1-7에서, 표 1에 따라 IBOA, HEA, 사슬 전달제 IOTG 또는 MCE, 및 열 개시제 바조 52 및 88의 첫 번째 충전분을 환류 응축기, 온도계, 기계적 교반기, 및 질소 가스 유입구를 구비한 4목 플라스크에 첨가하였다. 혼합물을 교반하고 질소 하에서 60°C로 가열하였다. 중합 동안 반응 혼합물의 온도는 약 150°C에서 최대가 되었다. 반응 피크 후, 잔류 단량체를 감소시키고 개시제를 제거하기 위하여, 두 번째의 개시제 바조 88을 첨가하여 30분 동안 140°C에서 배치를 추가로 중합시켰다. SEC에 의해 올리고머 분자량을 측정하기 위하여 이 반응 기간의 마지막에 샘플을 취하였다. 그 후, 배치를 100°C로 냉각시켰다. HDDMA 반응성 희석제를 반응기에 첨가하여 배치의 점성을 감소시켰다. 이어서 IEM 중의 DBDL 촉매의 용액을 배치에 첨가하여 IBOA/HEA 중합체 사슬상의 하이드록실과 반응시켜, 메타크릴레이트 작용기를 중합체에 혼입시켰다. 반응은 2시간 내에 완료되었다.

[0154] 경화된 샘플의 제조:

[0155] 반응 완료 후, 표 1의 반응성 올리고머 시립을 0.02 중량%의 TPOL 광개시제를 이용하여 조제하고, 시험 샘플 제조 색션에 개시된 절차에 따라 제논 섬광 램프로 경화시켰다. 경화된 샘플을 상기 시험 방법 색션에 개시된 방법을 이용하여 부피 수축 %, 복굴절률, Tg, 수분 흡수율, 투과 %, 및 에이징 안정성에 대해 시험하였다.

## 표 1

실시예	1	2	3	4	5	6	7
IBOA* (g)	190.0	190.0	190.0	190.0	180.0	180.0	190.0
HEA (g)	10.0	10.0	10.0	10.0	20.0	20.0	10.0
IOTG (g)	1.0	2.0	4.0	16.0	16.0	---	4.0
MCE (g)	---	---	---	---	---	20.0	---
바조 52/ (g)	0.025/	0.025/	0.025/	0.025/	0.025/	0.025/	0.025/
바조 88 (g)	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025
바조 88 (g)	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050
HDDMA* (g)	66.7	50.0	50.0	22.2	22.2	22.2	22.2
IEM* (g)	13.36	13.36	13.36	13.36	26.7	53.4	13.36
DBDL (g)	0.0467	0.0467	0.0467	0.0467	0.093	0.18	0.0467

[0156]

[0157] \* 실시예 3, 4, 및 5에서 IBOA 단량체 및 HDDMA 반응성 희석제는 억제제를 제거하기 위하여, 알드리치로부터의, 활성화된 염기성 산화알루미늄 분말, 브록만1(Brokmann1) - 대략 150 메시, 58A°, 155 m³/g - 의 컬럼에 통과

시켜 정제함. 동일한 실시예에서의 IEM 단량체는 억제제를 제거하기 위하여 중류시킴. 실시예 3,4 및 5에서의 다른 성분들 및 실시예 1, 2, 6 및 7에서의 모든 성분은 정제 없이 판매자로부터 수령한 대로 사용함.

[0158] 실시예 8-9 및 비교예 C1:

[0159] 실시예 8-9 및 비교예 C1의 반응성 올리고머 시럽을 제조하기 위하여, 표 2에 따라 HDDMA 반응성 희석제를 실시예 7에서 제조한 반응성 올리고머 시럽 샘플에 첨가하였다. 반응성 올리고머 시럽을 0.02 중량%의 TPOL 광개시제를 이용하여 조제하고, 5분 동안 80°C에서 제논 섬광 램프로 경화시켰다. 경화된 샘플을 상기 시험 방법 섹션에 개시된 방법을 이용하여 부피 수축 %, 복굴절률, Tg, 수분 흡수율, 투과 %, 및 에이징 안정성에 대해 시험하였다.

**표 2**

예	8	9	C1
올리고머/HDDMA의 비	80/20	70/30	60/40
실시예 7 (그램)	20.0	20.0	20.0
HDDMA (그램)	2.50	5.71	10.0
루시린 TPOL (그램)	0.0045	0.0051	0.0060

[0160]

[0161] 실시예 10-11:

[0162] 표 3의 실시예 10 및 11의 반응성 올리고머 시럽을 제조하기 위하여, 140°C에서 두 번째 개시제를 첨가한지 30분 후에 MAnh를 첨가하고 이 혼합물을 효율적으로 교반하면서 추가로 3시간 동안 140°C에서 반응시킨 것을 제외하고는, 상기 실시예 1-7에 개시된 동일한 중합 절차를 따랐다. 그 후, 배치를 110°C로 냉각시키고 HDDMA 반응성 희석제를 반응기에 첨가하여 배치의 점성을 추가로 감소시켰다.

**표 3**

실시예	10	11
IBOA (g)	190	160
MMA (g)	0	26
HEA (g)	10	10
HEMA (g)	0	4
IOTG (g)	4	8
바조 52/ (g)	0.025/	0.025/
바조 88 (g)	0.025	0.025
바조 88 (g)	0.050	0.050
MAnh (g)	14.12	19.16
HDDMA (g)	50	35.3

[0163]

[0164] 비교예 C2-C5:

[0165] 시험 샘플의 제조에서 개시된 절차에 따라, 반응성 올리고머 또는 올리고머와 반응성 희석제의 혼합물, CN945A60, CN1963, 에베크릴 600 및 에베크릴 830을 0.02%의 TPOL 광개시제를 이용하여 조제하고, 제논 섬광 램프로 5분 동안 80°C에서 경화시켰다.

**표 4**

비교예	C2	C3	C4	C5
CN945A60 (g)	100	----	----	----
CN1963 (g)	----	100	----	----
에베크릴 600 (g)	----	----	100	----
에베크릴 830 (g)	----	----	----	100
루시린 TPOL (g)	0.02	0.02	0.02	0.02

[0166]

[0167] 실시예 1-11 및 비교예 C1 - C5의 시험 샘플의 제조

[0168] 실시예 및 비교예에서 개시된 올리고머 시럽을 원하는 광개시제 및 기타 첨가제(사용될 경우)와 함께 80°C에서 예비가열하고 DAC-100 혼합기에 의해 백색 일회용 컵에서 혼합시켜(컵 및 혼합기 둘 모두 미국 뉴저지주 랜드럼 소재의 플락 텍 인크.(Flack Tek Inc)로부터 입수가능함) 광개시제 및 기타 첨가제를 포함하는 경화성 조성물을 제조하였다. 진공 챔버에서 조성물을 탈기시키고, 이어서 실온으로 냉각시킨 후 사용하였다.

[0169] 상기 경화성 물질의 경화는 하기 단계로 수행하였다: 1) 약 15 센티미터(6 인치) X 15 센티미터(6 인치) X 0.5

센티미터(0.19 인치)의 파이렉스(Pyrex) 유리 플레이트 상에 51 마이크로미터(2 mil) A31 이형 라이너의 약 15 센티미터(6 인치) X 15 센티미터(6 인치) 조각을 두고, 2) 중앙에 3 센티미터(1.25 인치) 직경의 개구를 갖는 대략 동일한 크기의 유리 또는 실리콘 고무 주형을 이형 라이너 상부에 두고, 3) 이어서 베블이 생기지 않도록 주의하면서 주형에 경화성 조성물을 충전시키고, 4) 이어서 51 마이크로미터(2 mil) A31 이형 라이너의 약 15 센티미터(6 인치) X 15 센티미터(6 인치)의 두 번째 조각을 충전된 주형의 상부에 두고, 5) 약 15 센티미터(6 인치) X 15 센티미터(6 인치) X 0.5 센티미터(0.19 인치)의 다른 파이렉스 유리 플레이트를 이형 라이너 상부에 두고, 6) 마지막으로, 충전된 주형을 챔버 내의 80°C의 가열 스테이션에 두고 평형화시켰다. 경화성 조성물을 5분 동안 RC-747 펄스식 UV/가시광 시스템을 구비한 제논 섬광 램프(모델 #4.2 램프 Hsg, 8 Hz의 펄스율)(미국 매사추세츠주 위번 소재의 제논 코포레이션)로 경화시켰다.

[0170] SEC로 측정한 중량 평균 분자량, 동적 기계적 분석법(DMA)으로 측정한 Tg, 비중병으로 결정한 부피 수축 %, 및 편광 해석법으로 측정한 복굴절률이 표 5에 예시되어 있다. 120°C 오븐에서 7일간 에이징한 후 TCS 플러스 분광 광도계로 측정한 투과 % 및 시각적으로 인지 가능한 색이 또한 표 5에 예시되어 있다. 상기 시험 방법 색션에 개시된 바와 같이 얻어진 수분 흡수 데이터가 표 6에 예시되어 있다.

표 5

예	올리고 MW	올리고/ HDDM A (%)	Tg (°C)	부피 수축률 (%)	복굴절률	7일간 120°C에서 에이징한 후 샘플의 색	7일간 120°C에서 에이징한 후 420 nm에서의 %T
1	30 K	75/25	----	----	$2.59 \times 10^{-7}$	없음	87.3
2	18 K	80/20	----	----	$1.51 \times 10^{-7}$	없음	89.3
3	9.0K	80/20	109	2.8	$5.07 \times 10^{-7}$	----	----
4	3.0K	90/10	----	2.1	$1.32 \times 10^{-7}$	----	----
5	3.2K	90/10	88	2.4	$4.03 \times 10^{-7}$	----	----
6	1.4K	90/10	----	----	$6.33 \times 10^{-7}$	----	----
7	9.0K	90/10	94	0.9	$1.82 \times 10^{-7}$	없음	89.9
8	9.0K	80/20	100	2.7	$1.47 \times 10^{-7}$	없음	90.2
9	9.0K	70/30	94	4.7	$4.39 \times 10^{-7}$	없음	90.1
C1	9.0K	60/40	79	5.5	$1.24 \times 10^{-6}$	없음	89.4
10	9.0K	80/20	----	----	----	없음	91.3
11	6.5K	85/15	----	----	----	없음	90.5
C2	----	----	53	----	----	황색	81.0
C3	1.2K	----	97	6.8	$3.88 \times 10^{-6}$	황색	74.3 (3 일)
C4	----	----	67	----	$7.06 \times 10^{-5}$	황색	80.7
C5	----	----	60	----	$7.81 \times 10^{-6}$	황색	82.8

[0171]

표 6

예	수분 흡수율 (23°C 물에서 14일)
8	0.17%
10	0.22%
C3	0.87%

[0172] [0173] 실시예 12:

[0174] 실시예 12에서는, 표 7에 따라 IBOA, HEA, 사슬 전달제 IOTG, 및 열 개시제 바조 52 및 88의 첫 번째 충전분을 환류 응축기, 온도계, 기계적 교반기, 및 질소 가스 유입구를 구비한 4목 플라스크에 첨가하였다. 혼합물을 교반하고 질소 하에서 60°C로 가열하였다. 중합 동안 반응 혼합물의 온도는 약 180°C에서 최대가 되었다. 반응 피크 후, 잔류 단량체를 감소시키고 개시제를 제거하기 위하여, 두 번째의 개시제 바조 88을 첨가하여 30분 동안 140°C에서 배치를 추가로 중합시켰다. 그 후, 배치를 120°C로 냉각시키고 IBOA 반응성 희석제를 반응기에 첨가하여 배치의 점성을 감소시켰다. 이어서, MAnh를 배치에 첨가하여 올리고머 사슬 상의 하이드록실기와 반응시켜, 메타크릴레이트기를 혼입시켰다. 반응 시간은 약 6시간이었다. 이어서 HDDMA를 첨가하고 용액을 주위 온도로 냉각시켰다. 표 7의 반응성 올리고머 시럽을 0.02 중량% 루시린 TPOL 광개시제를 이용하여 조제하여, 플라스틱 브리즘 및 PBS 브리즘을 제조하기 위한 경화성 물질 조성물을 만들었다.

표 7

실시 예	12
IBOA (g)	185
HEA (g)	15
IOTG (g)	8
바조 52 (g)/ 바조 88 (g)	0.025/ 0.025
바조 88 (g)	0.050
IBOA (g)	10
MAh (g)	21.18
HDDMA (g)	35.3
루시 린 TPOL (g)	0.055

[0175]

실시 예 13: 플라스틱 프리즘의 제조

[0177]

실시 예 13에 있어서 도 1에 개시된 프리즘 주형을 이용하였다. 부품(10a)은 스테인레스 강으로 만들었고, 부품(15)은 유리 플레이트이며, 부품(20)은 이용하지 않았고, 부품(30)은 현미경 유리 슬라이드였다. 부피(40a)를 실시 예 12에서 제조한 조제된 반응성 올리고머 시럽으로 충전시키고, 다른 유리 플레이트를 충전된 부피(40a)의 상부에 두었다. 조립체를 5분 동안 실온에서 제논 섬광 램프로 경화시켰다.

[0178]

실시 예 14: 플라스틱 PBS 프리즘의 제조

[0179]

실시 예 14에 있어서 도 1에 개시된 프리즘 주형을 이용하였다. 부품(10a)은 스테인레스 강으로 만들었고, 부품(15)은 유리 플레이트이며, 부품(20)은 PBS 필름이었고, 부품(30)은 현미경 유리 슬라이드였다. 부피(40a)를 실시 예 12에서 제조한 조제된 반응성 올리고머 시럽으로 충전시키고, 다른 유리 플레이트를 충전된 부피(40a)의 상부에 두었다. 조립체를 5분 동안 실온에서 제논 섬광 램프로 경화시켰다. 유리 슬라이드를 제거하고, 실시 예 13에서 제조한 것과 같은 플라스틱 프리즘을 광학 접착제를 이용하여 PBS 필름 표면에 부착시켜 PBS 프리즘을 생성하였다.

[0180]

실시 예 15: 플라스틱 PBS 프리즘의 제조

[0181]

실시 예 15에 있어서 도 1에 개시된 프리즘 주형을 이용하였다. 부품(10a)은 스테인레스 강으로 만들었고, 부품(15)은 유리 플레이트이며, 부품(20)은 PBS 필름이었고, 부품(30)은 현미경 유리 슬라이드였다. 부피(40a)를 실시 예 12에서 제조한 조제된 반응성 올리고머 시럽으로 충전시키고, 다른 유리 플레이트를 충전된 부피(40a)의 상부에 두었다. 조립체를 5분 동안 실온에서 제논 섬광 램프로 경화시켰다. 이어서 부품(30)을 제거하고 두 번째 주형(10b)을 경화된 주형의 PBS 필름 표면에 인접하게 두었다. 부피(40b)를 실시 예 12에서 제조한 조제된 반응성 올리고머 시럽으로 충전시키고, 유리 플레이트를 충전된 부피(40b)의 상부에 두었다. 조립체를 5분 동안 실온에서 제논 섬광 램프로 경화시켰다.

[0182]

실시 예 16: 플라스틱 PBS 프리즘의 제조

[0183]

실시 예 16에 있어서 도 2에 개시된 프리즘 주형을 이용하였다. 부품들(110a, 110b)은 스테인레스 강으로 만들었고, 부품(15)은 유리 플레이트이며, 부품(120)은 PBS 필름이었다. 부품들(120, 140a, 140b)의 어느 일 측의 부피를 실시 예 12에서 제조한 조제된 반응성 올리고머 시럽으로 충전시키고, 다른 유리 플레이트를 충전된 부피의 상부에 두었다. 조립체를 5분 동안 실온에서 제논 섬광 램프로 경화시켰다.

[0184]

예비 실시 예 17-22

[0185]

예비 실시 예 17-22에서는, 표 1에 따라 IBOA, HBA, 사슬 전달제(IOTG, PETMP, 또는 TMPTMP), 및 열 개시제(바조 52, 바조 88, 루페록스 130XL45)를 환류 응축기, 온도계, 기계적 교반기, 및 질소 가스 유입구를 구비한 4목 플라스틱에 첨가하였다. 혼합물을 교반하고 질소 하에서 60°C로 가열하였다. 중합 동안 반응 혼합물의 온도는 약 180°C에서 최대가 되었다. 반응의 피크 후, 혼합물을 30분 동안 140°C에서 추가로 가열하였다. SEC에 의해 분자량을 측정하기 위해 샘플(1 g)을 이 반응 기간의 마지막에 취하였다. 혼합물의 온도를 120°C로 냉각시키고,

[0186]

MAh 및 이르가녹스 1076을 첨가하였다. 반응 혼합물을 4시간 동안 120°C에서 교반하여 올리고머 혼합물을 진한 액체로서 얻었다.

표 8

예비 실시예	17	18	19	20	21	22
IBOA (g)	180.0	360.0	180.0	360.0	180	360.0
HBA (g)	20.0	40.0	20.0	40.0	20	40.0
IOTG (g)	4.0	20.0				
PETMP (g)				12.0	6.0	20.0
TMPTMP (g)			6.5			
바조 52 (g)	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02
바조 88 (g)	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02
루페록스 130XL45 (g)	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02
MArh (g)	22.8	45.6	22.8	45.6	22.8	45.6
이르가녹스 1076 (g)	0.42	0.42	0.41		0.41	0.82
Mw (g/mol)	8700	4100	7900	10000	8900	9500

[0187]

## 시험 샘플의 제조

[0188]

예비 실시예 17-22에 개시된 올리고머 혼합물, 가교결합제(들)(HDDMA, T-아크릴레이트, 또는 바이소미 EP100DMA), 및 0.06 중량%의 루시린 TPO-L의 블렌드를 80°C에서 사전 가열하고, 이어서 DAC-100 혼합기를 이용하여 백색 일회용 컵(컵과 혼합기 둘 모두 미국 뉴저지주 랜드럼 소재의 플랙 텍 인크.로부터 입수가능함)에서 혼합하여 경화성 조성물을 제조하였다. 조성물을 진공 캠버에서 탈기시켰다. 제형 양은 표 2에 제시되어 있다.

[0189]

조성물의 경화는 하기 단계로 실시하였다: 1) 약 15 센티미터 X 15 센티미터 X 0.5 센티미터의 파이렉스 유리 플레이트 상에 51 마이크로미터 A31 이형 라이너의 약 15 센티미터 X 15 센티미터 조각을 두고, 2) 중앙에 4.7 센티미터 직경의 개구를 가진 대략 동일한 크기의 유리 주형을 이형 라이너의 상부에 두고, 3) 이어서 주형에 경화성 조성물을 충전시키고, 4) 이어서 51 마이크로미터 A31 이형 라이너의 약 15 센티미터 X 15 센티미터의 두 번째 조각을 충전된 주형의 상부에 두고, 5) 약 15 센티미터 X 15 센티미터 X 0.5 센티미터의 다른 파이렉스 유리 플레이트를 이형 라이너 상부에 두고, 6) 마지막으로, 충전된 주형을 80°C의 오븐 내에 넣고 15분간 평형화시켰다. 이어서 조립체를 노르록스 808 375 nm LED 어레이(미국 일리노이주 캐롤 스트립 소재의 노르록스 코포레이션으로부터 입수가능한 NAR375808A003)를 이용하여 1분의 노출 시간으로 경화시켰다. 경화 후, 조성물을 실온으로 냉각시키고, 이어서 주형으로부터 이형시켰다.

[0190]

경화된 조성물의 파괴 인성 및  $T_g$ 는 표 9에 제시되어 있다.

표 9

실시예	예비 실시예	예비 실시예 (pph)	HDDMA (pph)	T-아크릴레이트 (pph)	바이소미 EP100 DMA (pph)	$K_k$ (Mpa m <sup>1/2</sup> )	Tg (°C)	수축률	색 (120°C에서 7일)	투과율 (420nm, 120°C에서 7일)
23	17	80	10		10	0.381	104			
24	18	80	10		10	0.316	93			
25	20	80	10		10	0.411	109	5.0%	없음	88.5%
26	17	80	10	10		0.432	101			
27	22	80	10	10		0.432	128			
28	20	90		10		0.371	114	1.7%	없음	88.2%
29	18	85			15	0.265	81		없음	88.8%
30	17	85			15	0.209	90			
31	19	85			15	0.414	86			
32	19	85			15	0.416	90			

[0191]

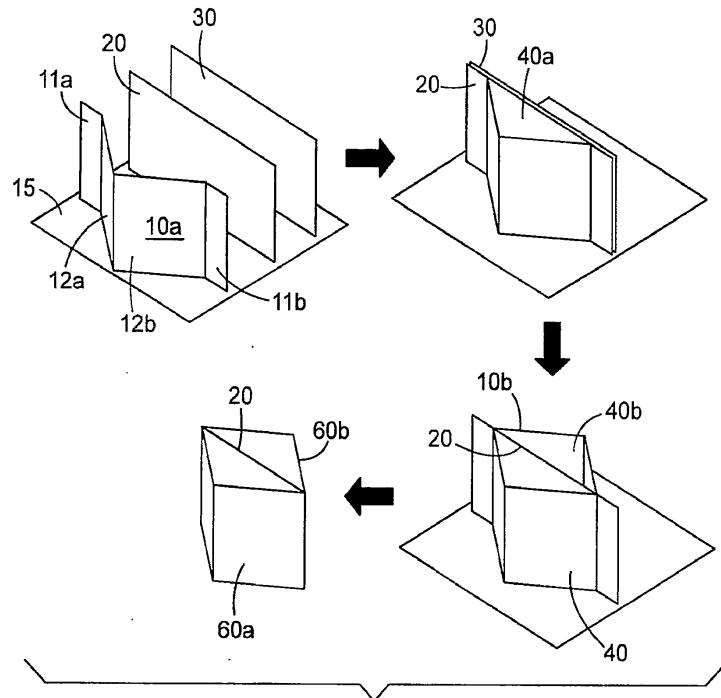
표 9의 데이터는 올리고머 제조를 위한 다작용성 사슬 전달제의 사용에 의해 최종 경화 조성물의 파괴 인성이 증가됨을 보여준다. 다작용성 CTA 및 T-아크릴레이트를 포함하는 올리고머로부터 유도된 경화된 조성물은 최고의  $T_g$  및 파괴 인성을 나타낸다.

## 도면의 간단한 설명

도 1 및 도 2는 본 발명의 방법의 개략도.

## 도면

## 도면1



도면2

