(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 1976963 B
(45)授权公告日 2011.01.12

(21)申请号 200580021495.5

(22)申请日 2005.04.29

(30)优先权数据
2004902302 2004.04.30 AU

(85)PCT申请进入国家阶段日
2006.12.27

(86)PCT申请的申请数据
PCT/AU2005/000611 2005.04.29

(87)PCT申请的公布数据
WO2005/105874 EN 2005.11.10

(73)专利权人 澳大利亚聚合物有限公司
地址 澳大利亚维多利亚

(72)发明人 理查德·A·埃文斯
梅利莎·A·斯基德莫尔
戴维·A·刘易斯

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所 11105
代理人 封新琴 巫肖南

(51)Int.Cl.
C08F 220/30(2006.01)
C08F 220/06(2006.01)
C08G 63/00(2006.01)
C08G 65/00(2006.01)
C08G 69/00(2006.01)
C08G 71/00(2006.01)
C08G 64/02(2006.01)
C08G 64/04(2006.01)
G02C 7/10(2006.01)
G02C 7/04(2006.01)
G02C 7/02(2006.01)
G02B 3/00(2006.01)

(56)对比文件
WO 0015629 A1,2000.03.23, 全文.
WO 2004041961 A1,2004.05.21, 全文.
JP 平3-091578 A,1991.04.17, 全文.
CN 1242009 A,2000.01.19, 全文.
CN 1170462 A,1998.01.14, 全文.
CN 1169187 A,1997.12.31, 全文.

审查员 褚战星

权利要求书 7 页 说明书 47 页

(54)发明名称

含聚醚低聚物的光致变色组合物和制品

(57)摘要

本发明涉及一种用于形成固化时玻璃化转变温度为至少50℃的光致变色制品的可聚合的组合物,该组合物包括:(a)包含单体组份的可聚合的组合物;和(b)光致变色染料单体,该染料单体含有光致变色部分和至少一个含有至少一个在固化期间对单体组份具有反应性的基团的低聚物基团,其中低聚物基团包括至少七个选自于亚烷氧基和卤代亚烷氧基的聚醚单体单元。

CN 1976963 B

1. 一种用于形成在固化组合物时玻璃化转变温度为至少 50℃的光致变色制品的可聚合的组合物，该组合物包括：

(a) 包含单体组份的可聚合的组合物；和

(b) 光致变色染料单体，该染料单体含有光致变色部分和至少一个低聚物基团，所述低聚物基团含有至少一个在固化期间对单体组份具有反应性的基团，其中低聚物基团包括至少七个选自于亚烷氧基和卤代亚烷氧基的聚醚单体单元。

2. 根据权利要求 1 的可聚合的组合物，其中该可聚合的组合物包括小于 20wt％的、由至少一个低聚物基团构成的主要为亚烷氧基或卤代亚烷氧基的单体单元。

3. 根据权利要求 1 的可聚合的组合物，其中固化组合物的 Tg 为至少 50℃，且固化组合物的 t1/2 比不存在低聚物且具有相等电子排列的光致变色材料的相应组合物的 t1/2 小至少 30％。

4. 根据权利要求 1 的可聚合的组合物，其中光致变色染料单体为式 I 化合物：

$(PC)_q-(L(R)_n)_m$ I

其中：

PC 为光致变色部分；

L 为键或连接基；

m 和 n 独立地选自于整数 1 ～ 3；

q 为 1 或 2；

R 独立地选自于含有至少 7 个选自于亚烷基氧和氟代亚烷基氧的单体单元的低聚物；和

其中至少一个低聚物 R 包含至少一个在固化可聚合组合物时对单体组合物具有反应性的基团。

5. 根据权利要求 1 的可聚合的组合物，其中所述至少一个反应性基团选自于氨基；烷基氨基；羟基；硫代；巯基；环氧基；氨基甲酸酯；烷基卤；不饱和基团；马来酰亚胺；式 $-SiX^1X^2X^3$ 基团，其中 X^1、X^2 和 X^3 独立地选自于氢、卤素、烃基和烃氧基，并且其中 X^1、X^2 和 X^3 的至少一个选自于氢、卤素和烃氧基；二硫代羧酸酯；三硫代碳酸酯；二硫代氨基甲酸酯；黄原酸酯；羧酸；羧酸酯；和由选自于羟基、硫代、氨基、烷基氨基、羧基、(C_1 ～ C_6 烷氧基）羧基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基、丙烯酰氧基和甲基丙烯酰氧基的基团取代的 C_1 ～ C_6 烷基。

6. 根据权利要求 4 的可聚合的组合物，其中至少一个低聚物 R 包含末端不饱和基团。

7. 根据权利要求 4 的可聚合的组合物，其中至少一个低聚物 R 包含选自于（甲基）丙烯酰基、（甲基）丙烯酰氧基、烯丙基和烯丙氧基的末端不饱和基团。

8. 根据权利要求 1 的可聚合的组合物，其中至少一个低聚物侧基包括至少 7 个选自于 C_2 ～ C_4 亚烷基氧和全氟亚烷基氧的单体单元。

9. 根据权利要求 8 的可聚合的组合物，其中至少一个低聚物选自于式 II 基团：

$-(X)_p(R^1)_q-X^1R^2$ II

其中

X 选自于氧、硫、氨基、取代的氨基和 C_1 ～ C_4 亚烷基；

X^1 为键或用于一个或多个反应性基团的连接基；

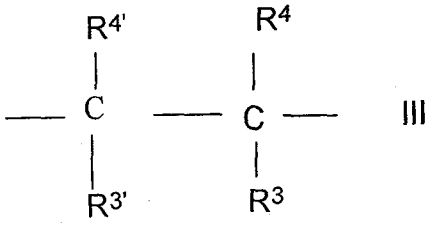
p 为 0 或 1；

q 为单体单元数且至少为 7；

R^1 可以相同或不同，且选自于下列基团：C_2 ～ C_4 亚烷基氧、C_2 ～ C_4 卤代亚烷基氧；和

R^2 选自于羟基；巯基；任选取代的氨基；（甲基）丙烯酰基、（甲基）丙烯酰氧基、烯丙基、烯丙氧基、环氧基和异氰酸基。

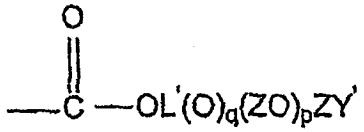
10. 根据权利要求 1 的可聚合的组合物，其中至少一个低聚物包括至少三个式 III 亚烷基单元：



其中，

R^3 选自于氢、卤素、羟基、烷氧基、芳基、芳氧基、杂环、芳基烷基、烷基芳基、羧基、腈、烷氧基羰基、取代的烷氧基羰基、氨基甲酰基、N- 烷基氨基甲酰基、N，N- 二烷基氨基甲酰基、苯氨基甲酰基、烷基苯基氨基羰基、烷氧基苯基氨基羰基、酰基、取代的酰基和下式基团：

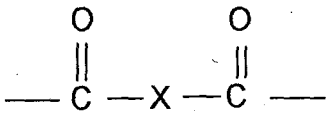
$-L'-(O)_q-(Z-O)_p-ZY$；和



其中，

p 为 (ZO) 单元的数目且为 1 ～ 20，q 为 0 或 1，Z 选自于 C_2 ～ C_4 亚烷基、二烷基甲硅烷基、二芳基甲硅烷基和二芳氧基甲硅烷基；L' 为键或连接基；且 Y' 为选自于氢、烷基、羟基和烷氧基、烷氧基烷氧基、羟基烷氧基和芳氧基、三 -(C_1 ～ C_6 烷基）硅烷、二 -(C_1 ～ C_6 烷基）苯基硅烷的端基；

$R^{3'}$ 为氢或卤素，且 R^3 和 $R^{3'}$ 可以一起形成下式基团：



其中，

X 选自于氧和基团 NR^7R^8，其中 R^7 和 R^8 独立地选自于氢、烷基、芳基、取代的烷基和取代的芳基；和

R^4 选自于氢、卤素、烷基、羟基、羟基烷基、腈基和烷氧基，

Y 选自于 C_1 ～ C_6 烷基，由选自于羟基、C_1 ～ C_6 烷氧基、羧基的基团取代的 C_1 ～ C_6 烷基，(C_1 ～ C_6 烷氧基）羧基，(C_1 ～ C_6 烷基）二甲基甲硅烷基和苯基二甲基甲硅烷基。

11. 根据权利要求 10 的可聚合的组合物，其中式 III 单体单元形成嵌段共聚物。

12. 根据权利要求 4 的可聚合的组合物，其中低聚物 R 选自于下列式 (i) ～ (vii) 基团：

(i)—— $(X)_p(CH_2CH_2O)_xR^2$

(ii) $(X)_pCH_2CH(CH_3)O)_xR^2$

(iii) $(X)_p(CH_2CH_2O)_v(CH_2CH(CH_3)O)_yR^2$

其中，单体单元以无规或嵌段形式分布

(iv)-$(X)_p$ $CH_2O(CF_2CF_2O)_xR^2$；

(v) $-(X)_pCH_2O(CH_2CH_2O)_x(SiO(OCH_3))_ySi(CH_3)_2R^2$

(vi)-$X_p(CF_2CF_2O)_z-(CF_2)_nR^2$

其中，X 选自于氧、硫、氨基、取代的氨基和 C_1 ～ C_4 亚烷基；

和 R^2 选自于羟基；巯基；任选取代的氨基；（甲基）丙烯酰基、（甲基）丙烯酰氧基、烯丙基、烯丙氧基、环氧基和异氰酸基；和

p 为 0 或 1，并且 x、v 和 y 为重复单元的数目，且其中存在至少一个低聚物基团，该低聚物基团中亚烷氧基和氟代亚烷氧基单体单元的总数至少为 7。

13. 根据权利要求 4 的可聚合的组合物，其中染料单体为式 IA ～ IF 化合物：

$(PC)-(X)_pR(X')_pOC(=O)C(J)=CH_2$ IA

$(PC)-(X)_pR(X')_p-CH=CH_2$ IB

$(PC)-(X)_pR(X')_p-N$（含两个羰基的五元环） IC

$(PC)-(X)_pR(X')_p-$（降冰片烯基） ID

$(PC)-(X)_pR(X')_p(YH)_w$ IE

$(PC)-X_pR(X')_p(NR'R'')_w$ IF

其中：

X 为用于低聚物的连接基；

X’为键或用于一个或多个反应性基团的连接基；

其中 Y 为氧或硫；

w 为低聚物末端上羟基或硫醇基的数目且为 1 ～ 3；

p 独立地选自于 0 和 1；

PC 为光致变色部分；

J 为氢或 C_1 ～ C_4 烷基；

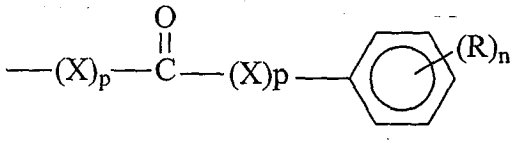
R 独立地选自于含有至少 7 个选自于亚烷基氧和氟代亚烷基氧的单体单元的低聚物；和

其中至少一个低聚物 R 包含至少一个在固化可聚合组合物时对单体组合物具有反应性的基团；

R' 为氢、C_1 ～ C_6 烷基或取代的 (C_1 ～ C_6) 烷基；和

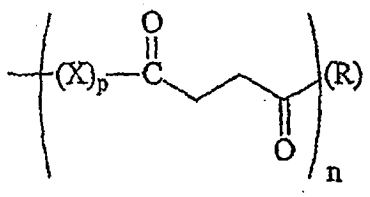
R" 为氢、C_1 ～ C_6 烷基或取代的 (C_1 ～ C_6) 烷基。

14. 根据权利要求 4 的可聚合的组合物，其中低聚物 R 通过选自于下列 IIa ～ IIp 中任一式的连接基连接于光致变色部分 (PC)：

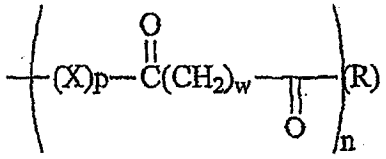


IIa

其中 n 为 1 ～ 3；

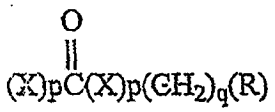


IIb

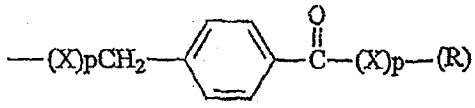


IIc

$-(X)p(CH_2)_nCHR^4(R)$ IId

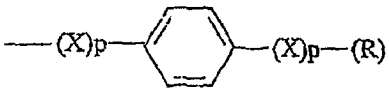


IIe

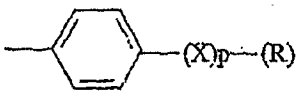


IIf

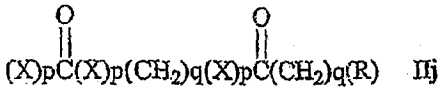
$-(X)p(C_2-C_6$ 亚烷基 $)-(X)p-(R)$ IIg



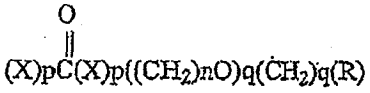
IIh



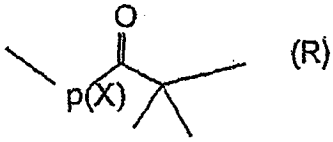
IIi



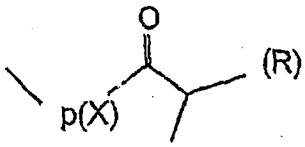
IIj



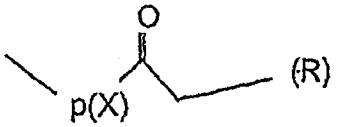
IIk



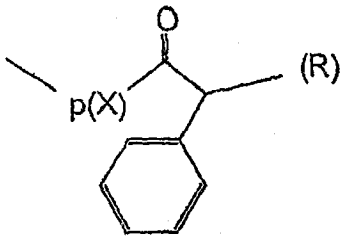
III



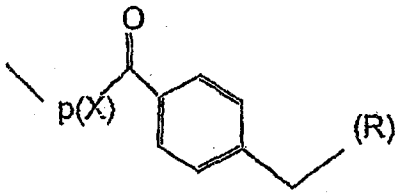
IIm



IIn



IIo



IIp

其中在式 IIa ～ IIp 中：

X 可以相同或不同，且选自于氧、硫、氨基、取代的氨基和 C_1 ～ C_4 亚烷基；

R^4 选自于羟基、烷氧基、氨基和取代的氨基；

n 为整数 1 ～ 3；

w 为整数 1 ～ 4；

q 为整数 0 ～ 15；

p 不止一个时可以相同或不同，且为 0 或 1 ；和

(R) 表示用于连接低聚物 R 的基团。

15. 根据权利要求 1 的可聚合的组合物，其中单体组份包括至少一种交联单体。

16. 根据权利要求 1 的可聚合的组合物，其中所获聚合物含有选自于聚酯、聚氨酯、聚碳酸酯、聚酰胺、环氧化物和硫醇烯烃聚合物中的至少一种。

17. 根据权利要求 1 的可聚合的组合物，其中可聚合基质包括选自于下列的单体 :（烯丙基碳酸）多元醇酯单体，多官能丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯单体，丙烯酸酯，烷基丙烯酸酯如甲基丙烯酸甲酯，乙酸纤维素，三乙酸纤维素，乙酸丙酸纤维素，硝酸纤维素、乙酸丁酸纤维素，聚（乙酸乙烯酯），乙烯醇，氯乙烯，偏二氯乙烯，聚氨酯，聚碳酸酯，聚（对苯二甲酸乙二醇酯），聚苯乙烯，共聚（苯乙烯 - 甲基丙烯酸甲酯），共聚（苯乙烯 - 丙烯腈），聚（乙烯醇缩丁醛），和二亚酰基季戊四醇的均聚物和共聚物。

18. 根据权利要求 1 的可聚合的组合物，其中光致变色部分选自于色烯、螺吡喃、螺 - 噁嗪、俘精酸酐、俘精酰亚胺 (fulgimide)、缩苯胺、萘嵌间二氮杂苯螺环己二烯酮、芘、硫靛、偶氮染料和二芳基乙烯与二芳基全氟环戊烯。

19. 根据权利要求 4 的可聚合的组合物，其中光致变色部分选自于萘并吡喃、苯并吡喃、茚并萘并吡喃、菲并吡喃、螺（苯并二氢吲哚）萘并吡喃、螺（二氢吲哚）苯并吡喃、螺（二氢吲哚）萘并吡喃、螺喹啉并吡喃、螺（二氢吲哚）吡喃、螺（二氢吲哚）吩噁嗪、螺（二氢吲哚）吡啶并苯并噁嗪、螺（苯并二氢吲哚）吡啶并苯并噁嗪、螺（苯并二氢吲哚）吩噁嗪、螺（二氢吲哚）苯并噁嗪、俘精酸酐、俘精酰亚胺和二芳基全氟环戊烯。

20. 根据权利要求 4 的可聚合的组合物，其中单体组份包含二（烯丙基碳酸）二甘醇酯。

21. 根据权利要求 1 的可聚合的组合物，其中单体包括选自于烯丙基二甘醇碳酸酯单体（一种或多种）、聚碳酸酯形成单体、用于形成聚脲氨基甲酸酯的单体、和多官能度异氰酸酯与多元硫醇或多环硫化物单体中的至少一种。

22. 根据权利要求 1 的可聚合的组合物，其中光致变色化合物包括一个或多个含活性氢基团的反应性基团，且单体组合物包括多异氰酸酯或环氧交联单体。

23. 根据权利要求 1 的可聚合的组合物，固化时其形成 Tg 为至少 70℃的聚合物。

24. 根据权利要求 5 的可聚合的组合物，其中烷基氨基包括单和二 - 烷基氨基。

25. 根据权利要求 5 的可聚合的组合物，其中所述不饱和基团选自丙烯酰基、甲基丙烯酰基、丙烯酰氧基、烯丙基、烯丙氧基和甲基丙烯酰氧基。

26. 根据权利要求 10 的可聚合的组合物，其中 p 为 2-15。

27. 根据权利要求 10 的可聚合的组合物，其中连接基团选自 C_1 ～ C_6 亚烷基、芳基、烷芳基和芳烷基。

28. 根据权利要求 13 的可聚合的组合物，其中 J 为氢或甲基。

29. 根据权利要求 13 的可聚合的组合物，其中 X’ 选自于 C_1 ～ C_4 亚烷基。

30. 根据权利要求 14 的可聚合的组合物，其中所述取代氨基为烷基氨基。

31. 根据权利要求 17 的可聚合的组合物，其中所述二亚酰基季戊四醇的共聚物为与（烯丙基碳酸）多元醇酯单体和丙烯酸酯单体的共聚物。

32. 根据权利要求 31 的可聚合的组合物，其中所述（烯丙基碳酸）多元醇酯单体为二

（烯丙基碳酸）二甘醇酯。

33. 根据权利要求 22 的可聚合的组合物，其中所述活性氢基团选自羟基、胺和烷基胺。

34. 由根据权利要求 1 的组合物形成的光致变色制品，所述光致变色制品的 Tg 为至少 50℃。

35. 根据权利要求 1 的可聚合的组合物，其中褪色半衰期相对于无低聚物且含有电子上相等的光致变色染料的相应组合物降低至少 30％。

36. 根据权利要求 1 的可聚合的组合物，其中褪色半衰期相对于无低聚物且含有电子上相等的光致变色化合物的相应组合物降低至少 40％。

37. 根据权利要求 1 的可聚合的组合物，其中 t3/4 相对于无低聚物且含有电子上相等的光致变色染料的相应组合物降低至少 30％。

38. 根据权利要求 1 的可聚合的组合物，其中 t3/4 相对于无低聚物且含有电子上相等的光致变色染料的相应组合物降低至少 50％。

39. 一种用于制备光致变色制品的方法，其包括：

(a) 形成根据权利要求 1 的可聚合的组合物；

(b) 将该可光聚合的组合物流延或者将其作为涂料施用到基底上；和

(c) 聚合该可聚合的组合物，获得结合有光致变色单体单元的聚合物基质，该单体单元包括借助于含有至少 7 个选自于亚烷基氧、氟化亚烷基氧的单体单元的低聚物共价连接于聚合物基质的光致变色部分。

含聚醚低聚物的光致变色组合物和制品

发明领域

[0001] 本发明涉及一类功能化光致变色染料，含该功能化染料的组合物，和形成聚合物组合物的方法，和显示光致变色响应的聚合物制品。

[0002] 发明背景

[0003] 光致变色是多年用于生产可传输光的制品的一种性能。若一种化合物在被照射时改变颜色且停止照射时恢复其原来颜色，则认为其是光致变色的。在生产眼镜镜片中利用光致变色是特别有益的，因为它能够使过滤辐射的效率随辐射强度而变化。光致变色材料(photochromics)也可以用于在产品或应用中的其它聚合物组合物领域，如窗户、汽车挡风玻璃、汽车和飞机透明物、涂料组合物、光学开关和数据存储器件。光致变色材料还可以用于改进文件和货币的安全性，例如通过提供在紫外光下的安全检查或通过在影印期间显示曝光。

[0004] 尽管光致变色化合物已用于诸如镜片的应用中，但仍存在降低该技术的通用性和潜力的许多问题。

[0005] 控制光致变色聚合物组合物在曝露于照射下时着色和停止该照射时褪色的效率是有利的。在许多情形下，重要的是提供快速着色和褪色动力学，尤其是对于镜片和眼镜。然而，在一些情况中，着色和褪色速率较低，以至于需要对基底的组份和性能进行折衷以增强着色和褪色速率。例如，在软质材料中很多光致变色材料着色和褪色更快速，然而对于诸如眼镜或结构板的应用，耐磨性和硬度很重要。这种在转化速率和硬度之间的权衡，对于制造商产生了在韧性与光致变色效率之间的困境。在聚合物镜片中，很多光致变色材料显示褪色速率比所期望的更慢。期望能够控制光致变色化合物在多种介质中的褪色动力学。

[0006] 光致变色聚合物组合物的另一问题是，光致变色染料倾向于在基质内迁移或者“浮现(bloom)”到基质表面。这点可能导致随着时间的推移光致变色的丧失或显著降低。为了将光致变色材料固定在基质上，可以用不饱和 基团来官能化光致变色材料。如果不饱和基团被引入到形成基质的聚合反应中，那么这样将导致光致变色染料被连接到基质上。但是，除非所获的基质是相对软的，否则褪色速率受到不利的影响。Hu 等在 Pure Appl. Chem. AA(6) 第 803-810 页 (1996) 中也报道了连接光致变色材料导致随染料浓度增加褪色速率保持几乎恒定。相反，未连接的染料的速率随浓度变化明显。另外，当这种光致变色材料在低于 15wt％的浓度时被连接时，观察到的褪色明显较慢。由于商业应用通常颜料浓度低于 15wt％，因此预计将染料连接到聚合物基质上将降低褪色速率。

[0007] 许多其它工作者也已研究了光致变色材料的连接方法。

[0008] 国际出版物 NO. 97/05213(Sola International Holdings Ltd) 描述了一种含有有机间隔基团的光致变色单体，该间隔基团在优选的方式中为 0 ～ 5 个重复单元的聚亚烷基氧化物。

[0009] 国际出版物NO. WO01/15629(PPG Industries)公开了含取代基的萘并吡喃光致变色化合物：

[0010] $-A[(C2H_4O)_x(C_3H_6O)_y(C_4H_8O)Z]D$

[0011] 其中，x、y 和 z 之和为 1 ～ 50 且 D 为可聚合的基团。

[0012] 第 3 页中所公开的“预期的萘并吡喃”的范围限定于含有最高为 4 个环氧乙烷基团的化合物，并且导致了最高 28％的褪色速率降低。使用了聚亚烷基二醇来增加染料树脂与基质的相容性，并且出于相容性来选择树脂和低聚物。褪色速率的轻微降低是因为改变了烷氧基单元的数目。实际上，示例的 1 ～ 4 个单元中最佳褪色速率为 3 个单元。该申请仅仅测量了其中染料未被连接且对基质无反应性的组合物的褪色速率。

[0013] 在它们随后的申请 (US 出版物 2003/0141490) 中，PPG Industries 尝试提供一种较少地依赖于所应用的基质的光致变色材料。该申请目的也在于改性光致变色材料，以使得其可以与主体基质更相容。为了降低半衰期，将国际申请 WO97/05213(Sola) 中所公开的那类可聚合的光致变色化合物和上述 PPG Industries 申请中所公开的可聚合的萘并吡喃，与可共聚的材料反应，以形成玻璃化温度小于 23℃的聚合物。据称，随后将低 Tg 光致变色共聚物（其无可聚合的基团）引入到硬质聚合物基质中，提供了较少依赖于基质特性的褪色速率。

[0014] 与光致变色化合物相关的另一问题是其寿命。许多光致变色化合物在 它们疲劳前会因为化学降解而具有相对短的寿命，并且不再发生可逆的颜色变化或效率变低。例如在更不友善的化学环境如包括含硫聚合物的高指数镜片或纸的表面中，存在这样的问题。

[0015] 期望控制褪色的情形的另一实例是使用了光致变色化合物的混合物。有时必须使用光致变色化合物的混合物以获得期望的颜料如棕色或灰色。但是，为获得这些颜色而组合使用的不同光致变色染料通常其褪色速率稍有不同，以至于混合物在褪色期间产生不引人注意的颜色变化。在其它情形下，可能期望降低褪色速率，以使着色或褪色是逐步的且可控的。例如在光学开关中，可能期望光致变色制品进行恰好逐步的改变。

[0016] 发明概述

[0017] 现已发现，聚合物基底中光致变色染料的光致变色性能可以通过使用可聚合的染料单体来控制，该染料单体在聚合过程期间是反应性的，其中该染料单体包含光致变色部分和一个或多个低聚物侧基 (pendant oligomergroups)，每个侧基具有反应性基团，使得光致变色染料在固化期间变为连接于主体基质。我们已发现，通过使用具有某些聚醚链低聚物的光致变色材料和 / 或选择与聚醚相容性相对较低的试样基质，可以获得褪色特性的显著改进。即使当所获的结合有染料单体的固化聚合物具有相对高的 Tg，也能实现该效果。在不期望受理论束缚下，认为调节链长和 / 或相容性为光致变色部分提供了纳米环境 (nanoenvironment)，由此产生褪色速率的明显变化。当主体基质和低聚物连接基团的化学性质不相同时，这种变化特别显著。

[0018] 一方面，本发明提供了一种用于固化时形成玻璃化转变温度为至少 50℃的光致变色制品的可聚合的组合物，该组合物包括：

[0019] (a) 包含单体组份的可聚合的组合物；和

[0020] (b) 光致变色染料单体，该染料单体含有光致变色部分和至少一个具有至少一个在固化期间对单体组份具有反应性的基团的低聚物基团 (oligomeric group)，其中低聚物基团包括至少 7 个选自于亚烷氧基和卤代亚烷氧基的单体单元。

[0021] 该可聚合的组合物优选地含有小于 20mol％的、由至少一个低聚物基团构成的主要 (predominant) 亚烷氧基或卤代亚烷氧基单体单元。

[0022] 本发明的组合物在使用时，通常在光致变色材料的 $t_{1/2}$ 上，获得相对于不存在低聚物且含有电子上相等的 (electromically equivalent) 光致变色染料的相应组合物的 t1/2 至少 30％降低。

[0023] 该可聚合的组合物可以是涂料组合物或流延 (cast) 组合物形式，其中光致变色染料单体为式 I 化合物：

[0024] $(PC)_q-(L(R)_n)_m$ I

[0025] 其中：

[0026] PC 为光致变色部分；

[0027] R 为低聚物；

[0028] m 和 n 独立地选自整数 1 ～ 3；

[0029] q 为 1 或 2；

[0030] R 独立地选自于含有至少 3 个、优选至少 5 个且更优选至少 7 个选自于亚烷基氧 (alkyleneoxy) 和氟代亚烷基氧的单体单元的低聚物；和

[0031] 其中至少一个低聚物 R 包含至少一个在固化该可聚合组合物时对单体组分具有反应性的基团。

[0032] 在特别优选的实施方式中，本发明提供了一种用于形成光致变色可传输光的制品的组合物，该组合物包括：

[0033] 含有包括交联单体的单体组份的可聚合组合物；和

[0034] 固化期间对单体组份具有反应性的式 I 光致变色染料单体。

[0035] 该可聚合的组合物可以包含单体、预聚物、交联单体和基料 (binder) 中的一种或多种。

[0036] 在第二方面，本发明提供了一种光致变色化合物，其为含有光致变色部分和至少一个侧链低聚物的加合物，该侧链低聚物含有对用于形成光致变色聚合物制品的单体组合物具有反应性的官能团。

[0037] 在第三方面，本发明提供了一种 Tg 为至少 50℃的光致变色制品，其包含由单体组合物聚合而形成的聚合物基质，该单体组合物包括含有光致变色部分的光致变色单体，该光致变色部分借助于含有至少 3 个、更优选至少 5 个和最优选至少 7 个选自于亚烷基氧和卤代亚烷基氧的单体单元的侧链低聚物连接于已进行反应的反应性基团，由此变为聚合物的一部分。

[0038] 聚合物取代基可以是均聚物、两种或多种醚的共聚物、或者含有醚单元和衍生自任选取代的烯烃化合物的其它单体单元的一种或多种的共聚 物。低聚物为共聚物时，单体可以是嵌段或无规分布。可以优选在远离光致变色材料的聚合物链端使用特定单体的封端以提高纳米封装 (nanoencapsulation)。例如，亚烷基或取代的亚烷基可以将光致变色部分与醚单元分开。

[0039] 由于低聚物连接，相对于含有电性能相等的染料但无侧链低聚物的相应组合物来说，光致变色材料的褪色速率明显增加。通常，光致变色制品在环境温度下为固体，并且通常其 Tg 为至少 50℃、优选至少 70℃、且最优选至少 80℃。

[0040] 在第四方面，本发明提高了一种用于制备光致变色制品的方法，其包括：

[0041] (a) 形成如上所述的可聚合的组合物；

[0042] (b) 将该可光聚合的组合物流延或者将其作为涂料施用到基底上；和

[0043] (c) 聚合该可聚合的组合物，获得结合有光致变色单体单元的聚合物基质，该单体单元包括借助于含有至少 7 个选自于亚烷基氧和氟代亚烷基氧的单体单元的低聚物共价连接于聚合物基质的光致变色部分。

[0044] 在本发明的优选实施方式中，低聚物显著提高了褪色速率，以至于相对于不存在低聚物且含有电子上相等的光致变色染料的相应组合物来说，褪色半衰期 (fade halflife) 和 / 或达到吸收率降低 3/4 所需时间降低至少 30％，且优选至少 50％。

[0045] 本发明光致变色化合物（含有至少一种具有至少一个反应性官能团的低聚物）的优点为，低聚物链可以缠绕在光致变色基团周围或附近，以提供有利于在开环和闭环方式之间更快速转换的纳米封装。低聚物链可以提供较低的 Tg 纳米环境或者另外有利地改变局部环境。因此对于更快速着色和褪色来说，优选的是连接到本发明光致变色化合物的低聚物具有相对较低的 Tg。例如，Tg 优选小于 25℃。更优选本发明化合物在室温下是非结晶的，且更优选在室温下为液体，这样使得它们更容易分散和溶解于单体组合物中。

[0046] 减慢着色和褪色的一种方法是使用高 Tg 低聚物。这样将通过提供局部刚性的纳米环境来限制转换，以获得较慢的着色和褪色。与低 Tg 低聚物相反，后者提供了获得快速转换的局部软的柔性环境。

[0047] 优选地，低聚物将具有足够的长度，以对于该光致变色材料提供明显 大于无低聚物的电子上相等的相应光致变色染料的褪色速率（也就是，更快速地产生褪色）。

[0048] 低聚物链与主体基质的相容性也可以影响褪色速率。

[0049] 许多情形中，低聚物与聚合物基质的相容性趋势与极性相一致。由此，极性与聚合物基质相似的低聚物被认为是相容的。例如，聚亚烷基二醇低聚物基团与极性聚合物主体如丙烯酸酯和聚亚烷基相容，并且聚（芳基亚烷基）低聚物与非极性树脂如聚烯烃和苯乙烯类聚合物（例如聚苯乙烯、SBR 等）相容。

[0050] 与现有技术中可以预期的结果相反的是，我们已发现，当组成单体与主体基质相容性较差时，对于低聚物来说半衰期降低通常也较大。

[0051] 我们也已发现，当与未取代的光致变色化合物相比时，通过一个或多个低聚物链的存在而提供的纳米环境明显改进了本发明化合物的光致变色寿命。

[0052] 详细说明

[0053] 本发明涉及包括光致变色部分和至少一个低聚物侧基的染料单体，该低聚物侧基选自于聚亚烷基氧和卤代聚亚烷基氧。

[0054] 聚亚烷基氧和氟代聚亚烷基氧的实例包括一种或多种选自于环氧乙烷、环氧丙烷、全氟环氧乙烷、全氟环氧丙烷的单体的聚合物及其共聚物。

[0055] 该低聚物也可以包含衍生自亚烷基氧或氟代亚烷基氧之外的其它单体的单体单元。例如，该化合物可以包括二烷基硅氧烷单元、亚烷基单元和取代的亚烷基单元。但是，至少存在 7 个选自于亚烷基氧和氟代亚烷基氧的单元。

[0056] 单元和基质的相对相容性将影响为实现半衰期显著降低所需的单元数。可能要求其中单体和相对相容的较长链，但是当单体与基质相对不相容时，短链可以足以获得相同的降低。

[0057] 至少一个低聚物具有至少一个对用于形成聚合物基质的单体组合物具有反应性

的基团。这样，该染料通过一个或多个反应性低聚物变为连接于聚合物基质的主链，并且当与染料和反应性基团之间无低聚物且含有电子上相等的光致变色化合物的相应组合物比较时，褪色速率仍得到增强。

[0058] 该染料可以包含其它非反应性或反应性低聚物基团，并且可以在低聚 物链中含有一个、两个、三个或多个反应性基团。优选至少一个反应性基团为反应性端基，和为了优化纳米封装，多数情形中优选使用单一的反应性端基。

[0059] 本发明的改性光致变色材料通常为式 I：

[0060] $(PC)_v-(L(R)_n)_m$ I

[0061] 其中：

[0062] PC 为光致变色部分；

[0063] L 为键或连接基；

[0064] R 为含有至少一个在固化期间对单体组合物具有反应性的基团的低聚物链；

[0065] n 为整数 1 ～ 3；

[0066] m 为整数 1 ～ 3；

[0067] q 为 1 或 2；和

[0068] 其中低聚物基团 (R) 中单体单元总数为至少 7 个。

[0069] 优选地，R 独立地选自于含有至少 7 个选自于亚烷基氧或氟代亚烷基氧的单体单元的低聚物；和其中至少一个低聚物 R 包含至少一个用于在固化该可聚合组合物时与单体组合物聚合的基团。

[0070] 可以考虑聚合物基质和用于制备聚合物基质的单体的特性来选择可聚合物基团的性质。优选该基团将在所需的固化条件下对于用于制备聚合物基质的单体组合物具有反应性。

[0071] 反应性基团可以通过任意的反应类型如自由基聚合、离子聚合、逐步生长加成反应 (step growth additon reaction)、缩聚反应或溶胶-凝胶类反应来与聚合物基质聚合。

[0072] 最佳的反应类型和反应性基团将取决于主体基质和改性光致变色材料的基质。

[0073] 有时（尤其是当要求逐步加成聚合反应时），优选本发明的光致变色单体包含多个反应性基团。多个反应性基团能使大量的光致变色单体共聚或反应到主链中，而不会终止聚合物生长。例如，反应性端基可以一起提供多个含活性氢的基团，如醇、硫醇、胺或酸根 (acid group)，以能使链通过加聚或缩聚生长，由此制得聚酰胺、聚氨酯、聚酯、硫醇烯烃 (thiolene) 聚合物、环氧化物聚合物和酚醛树脂。

[0074] 光致变色单体可以结合到现有聚合物中，例如通过在挤出或其它处理步骤期间反应性处理聚合物。反应性处理的实例包括接枝和酯交换。

[0075] 优选的可聚合反应性基团的实例可以选自于氨基；烷基氨基（包括单和二-烷基氨基）；羟基；硫代 (thio)；巯基；环氧基；氨基甲酸酯；烷基卤；不饱和基团（如丙烯酰基、甲基丙烯酰基、丙烯酰氧基和甲基丙烯酰氧基）；马来酰亚胺；式 $-SiX^1X^2X^3$ 基团，其中 X^1、X^2 和 X^3 独立地选自于氢、卤素、烃基和烃氧基，并且其中 X^1、X^2 和 X^3 的至少一个选自于氢、卤素和烃氧基；二硫代羧酸酯 (-S-C = S-R)；三硫代碳酸酯 (-S-C = S-S-R)；二硫代氨基甲酸酯 (-S-C = S-NRR)；黄原酸酯 (-S-C = S-O-R)；羧酸；羧酸酯；和由选自于羟基、硫代、氨基、烷基氨基、羧基、(C_1 ～ C_6 烷氧基）羧基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基、丙烯酰氧基和甲基丙

烯酰氧基的基团取代的 C_1 ～ C_6 烷基。

[0076] 在一种实施方式中，反应性基团为自由基封端的基团，使该基团适合于在活化条件下可逆地从化合物中分裂以提供反应性自由基。这种自由基对于本领域技术人员来说公知用于活性自由基聚合反应，并且包括诸如二硫代羧酸酯 (-S-C = S-R)；三硫代碳酸酯 (-S-C = S-S-R)；二硫代氨基甲酸酯 (-S-C = S-NRR)；黄原酸酯 (-S-C = S-O-R)；羧酸；羧酸酯和硝基氧 (nitroxide) 的基团。

[0077] 卤素优选为氯；烃基优选为 C_1 ～ C_6 烷基和苯基；烃氧基优选为 C_1 ～ C_6 烷氧基。

[0078] 反应性基团可以是不饱和基团。最优选地，不饱和基团选自于（甲基）丙烯酰基、（甲基）丙烯酰氧基、烯丙基、烯丙氧基、马来酰亚胺、苯乙烯基和降冰片烯基。反应性基团也可以是式 $-SiX^1X^2X^3$ 基团，其中 X^1、X^2 和 X^3 独立地选自于氢、C_1 ～ C_4 烷基、卤素和 C_1 ～ C_4 烷氧基，并且其中 X^1、X^2 和 X^3 至少一个选自于氢、卤素和 C_1 ～ C_4 烷氧基。

[0079] 适宜低聚物基团 R 的实例包括式 II 基因：

[0080] $-(X)_p(R^1)_q-X'(R^2)_w$ II

[0081] 其中

[0082] X 选自于氧、硫、氨基、取代的氨基和 C_1 ～ C_4 亚烷基；

[0083] X' 为键或用于一个或多个反应性基团的连接基；

[0084] p 为 0 或 1；

[0085] q 为单体单元数；

[0086] R^1 可以相同或不同，且选自于下列基团：

[0087] C_2 ～ C_4 亚烷氧基；

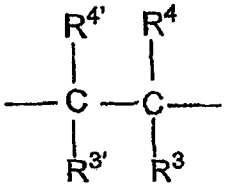
[0088] C_2 ～ C_4 卤代亚烷氧基如全氟亚烷氧基；

[0089] R^2 选自于羟基、巯基、任选取代的氨基、（甲基）丙烯酰基、（甲基）丙烯酰氧基、烯丙基、烯丙氧基、环氧基和异氰酸基 (isocyanato)、酮、醛、羧酸、三硫代碳酸酯、黄原酸酯、二硫代氨基甲酸酯、二硫代羧酸酯、原酸酯、（单、二和三）烷氧基硅烷、（单、二和三）卤代硅烷、（单、二和三）氢硅烷、烷基卤、马来酰亚胺基和其它含 C = C 的不饱和基团；

[0090] w 为反应性基团数，且优选为 1 ～ 3。

[0091] 低聚物可以包含取代的亚烷基。优选的任选取代 C_2 ～ C_4 亚烷基的实例包括式 III 单元：

[0092]



III

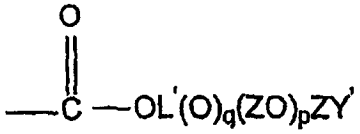
[0093] 其中，

[0094] R^4 选自于氢、卤素、烷基、羟基、羟基烷基、腈基和烷氧基；

[0095] R^3 选自于氢、卤素、羟基、烷氧基、芳基、芳氧基、杂环、芳基烷基、烷基芳基、羧基、腈、烷氧基羰基、取代的烷氧基羰基、氨基甲酰基、N- 烷基氨基甲酰基、N，N- 二烷基氨基甲酰基、苯氨基甲酰基 (carbaniloyl)、烷基苯基氨基羰基、烷氧基苯基氨基羰基、酰基、取代的酰基和下式基团：

[0096] $-L'-(O)_q-(Z-O)_p-ZY$;和

[0097]

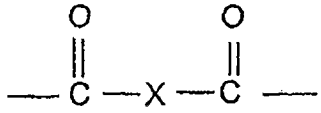


[0098] 其中，

[0099] p 为 (ZO) 单元的数目且优选为 1 ～ 20、更优选 2 ～ 15，q 为 0 或 1，Z 选自于 C_2 ～ C_4 亚烷基、二烷基甲硅烷基、二芳基甲硅烷基和二芳氧基甲硅烷基 ；L' 为键或连接基如 C_1 ～ C_6 亚烷基、芳基、烷芳基和芳烷基 ；且 Y' 为选自于氢、烷基、羟基和烷氧基、烷氧基烷氧基、羟基烷氧基和芳氧基、三 -(C_1 ～ C_6 烷基) 硅烷、二 -(C_1 ～ C_6 烷基) 苯基硅烷的端基 ；

[0100] R^3 为氢或卤素，且 R^2 和 $R^{2'}$ 可以一起形成下式基团 ：

[0101]



[0102] 其中，

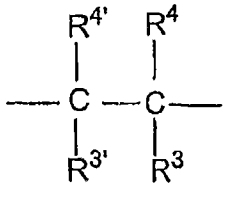
[0103] X 选自于氧和基团 NR^7R^8，其中 R^7 和 R^8 独立地选自于氢、烷基、芳基、取代的烷基和取代的芳基 ；

[0104] $R^{4'}$ 选自于氢和卤素。

[0105] 包含式 Ib 单体单元的聚合物可以是均聚物或共聚物。其可以是两种或多种式 Ib 单元的共聚物，或者至少一种式 Ib 单元和一种或多种衍生自不饱和化合物的共聚单体单元的共聚物。

[0106] 当聚合物为共聚物时，适宜的共聚单体单元可以包括一种或多种式 III 或者下式的共聚单依的截然不同的单元 .

[0107]



III

[0108] 其中，R^3、R^4、R^5 和 R^6 独立地选自于氢、卤素、烷基、和卤代烷基。该共聚物可以是无规或嵌段共聚物。

[0109] 可以设计本发明的化合物以调节用于特定应用的光致变色性能。可以利用单体类型的分布、长度和总数 (population)(尤其是功能取代基的类型、总数和分布) 来控制选自于抗疲劳性、褪色、活化速率和温敏性的一种或多种光致变色制品性能。

[0110] 也可以利用聚合物取代基类型和性能来保护光致变色材料在主体基质形成或处理期间免受不利化学环境的影响。例如，在固化可聚合物组合物以形成光致变色制品如眼镜和上釉面板 (glazing panels) 中使用的引发剂体系，通常会不利地影响光致变色染料，有时甚至破坏光致变色。可以通过选择在该条件下保护光致变色部分的聚合物取代基来降低这种不利影响。

[0111] 不期望受理论限制，与保证的封装工艺相反，使用具有公知性能的连接可以被认

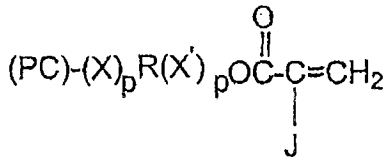
为提供了统计的或随机的封装(SoPE)。认为染料或染料聚集体免受主体基质影响的保护依赖于连接的低聚物/聚合物的卷曲,由此形成自由空间或者受控性能的局部基质。当然,这点意味着SoPE的效率很可能随转换所需的染料空间排列要求、低聚物长度、低聚物与基质的相容性和基质自身而变化。

[0112] 低聚物的相容性可能影响该方法的效率。在一个极端方面,高不相容的低聚物将使SoPE作用达到最大程度,但是整体相分离的风险也增加。在另一极端方面,如果低聚物与基质高度相容,那么其可能较少地局限在染料附近,并且由此需要较长链长的低聚物来提供由较短但较少相容性低聚物所获得的相同保护或效果。因此,必须考虑这些因素来选择低聚物和其大小。通常,要求较快转换速率时,那么需要低Tg(小于室温)的低聚物/聚合物连接。

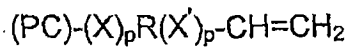
[0113] 该方法为"加成(add-on)"型改性,并且具有适应不同类光致变色材料的空间排列要求(steric requirements)的灵活性。特定空间排列要求的染料可以需要较长的低聚物或者不同几何形状的低聚物。通常,低聚物的尺寸应当尽可能小,以使光致变色材料含量最大化,同时仍提供期望的光致变色转换速率和使对主体基质机械性能的各种影响最小化。

[0114] 特别优选的染料单体实例为式IA～IF:

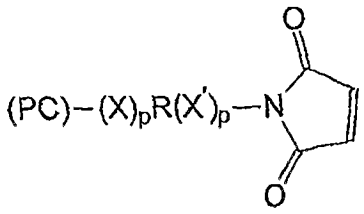
[0115]



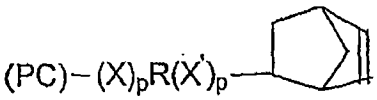
IA



IB



IC



ID

[0116] $(PC)-(X)_pR(X')_p(YH)_w$ IE

[0117] $(PC)-X_pR(X')_p(NR'R'')_w$ IF

[0118] 其中:

[0119] X为用于低聚物的连接基;

[0120] X'为键或用于一个或多个反应性基团的连接基,且优选选自于C_1～C_4亚烷基;

[0121] 其中Y为氧或硫;

[0122] w为低聚物末端上羟基或硫醇基的数目且优选为1～3;

[0123] p独立地选自于0和1;

[0124] PC为光致变色部分;

[0125] J为氢或C_1～C_4烷基(优选氢或甲基);

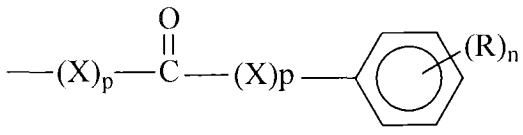
[0126] R 为所定义低聚物；

[0127] R' 为氢、C_1 ～ C_6 烷基或取代的 (C_1 ～ C_6) 烷基；和

[0128] R" 为氢、C_1 ～ C_6 烷基或取代的 (C_1 ～ C_6) 烷基。

[0129] 优选地，L 选自于键、或选自于式 IIa ～ IIp 基团中的聚自由基 (polyradicals)：

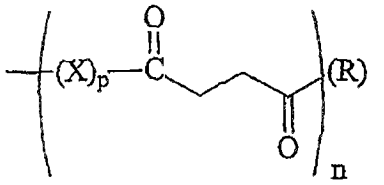
[0130]



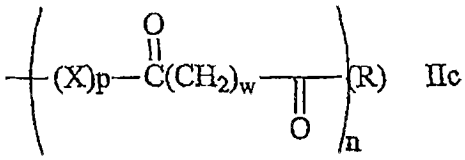
IIa

[0131] 其中 n 为 1 ～ 3；

[0132]



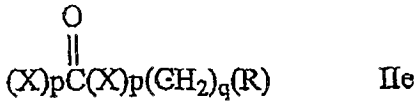
IIb



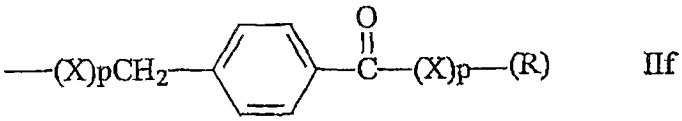
IIc

[0133] $-(X)_p(CH_2)_nCHR^4(R)$ IId

[0134]



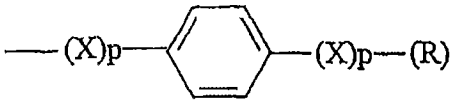
IIe



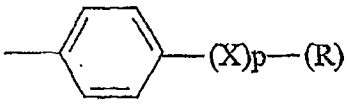
IIf

[0135] $-(X)_p$ (C_2-C_6 亚烷基) $-(X)_p-(R)$ IIg

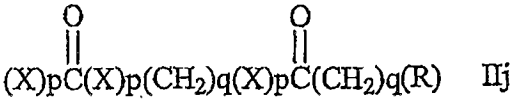
[0136]



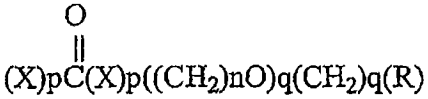
IIh



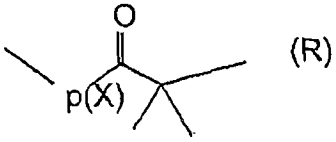
IIi



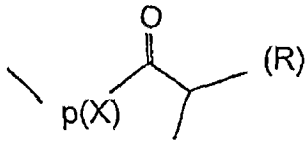
IIj



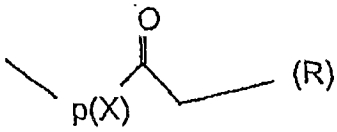
IIk



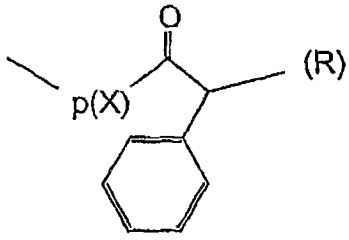
III



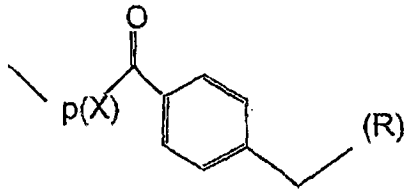
IIm



IIn



IIo



IIp

[0137] 其中在式 IIa ～ IIp 中：

[0138] X 可以相同或不同，且如前所定义；

[0139] R^4 选自于羟基、烷氧基、氨基和取代的氨基如烷基氨基；

[0140] n 为整数 1 ～ 3；

[0141] w 为整数 1 ～ 4；

[0142] q 为整数 0 ～ 15 ;

[0143] p 不只一个时可以相同或不同,且为 0 或 1 ;和

[0144] (R) 表示用于连接低聚物 R 的自由基 (radical)。

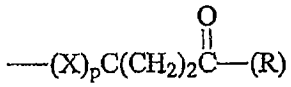
[0145] 连接基的目的是将低聚物连接到光致变色部分。当低聚物具有不可以用于直接连接到染料的官能团时,可以需要连接基。例如,可以通过与琥珀酸酐反应而将甲基丙烯酸聚乙二醇酯转化为酸。随后其可以容易地连接到光致变色部分上的羟基,如 9' - 羟基 -1,3,3- 三甲基螺 [二氢吲哚 -2,3' -93H] 萘并 [2,1-b][1,4] 噁嗪]。

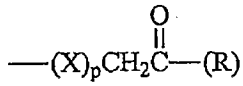
[0146] 连接基有时可以作为低聚物的一部分来获得的。

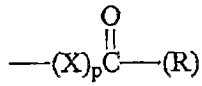
[0147] 连接基 L 的具体实例包括 :

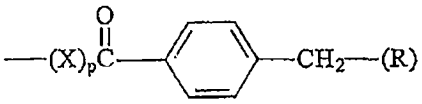
[0148] (i) 键

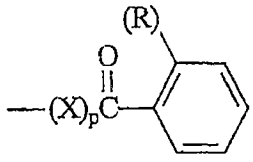
[0149]

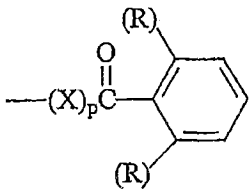
(ii) 

(iii) 

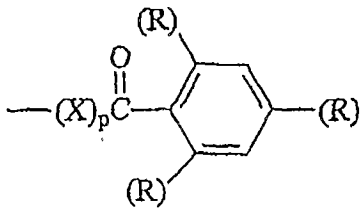
(iv) 

(v) 

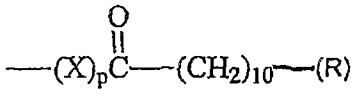
(vi) 

(vii) 

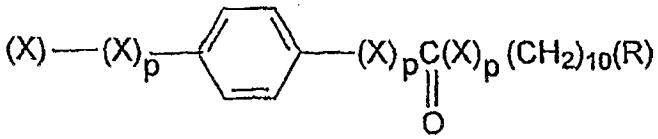
[0150]



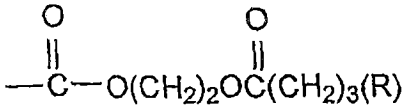
(viii)



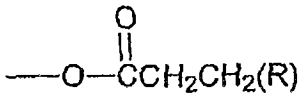
(ix)



(x)



(xi)



(xii)

[0151] 本发明的化合物含有低聚物基团，其中单体单元总数为至少 5 个、优选至少 7 个、且最优选 9 个。

[0152] 低聚物可以是直链、支链形式，包括嵌段或无规共聚物的共聚物；但是，特别优选每个低聚物包括至少 5 个相同类型的单体单元，并且更优选至少 7 个和最优选至少 9 个。

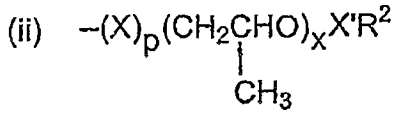
[0153] 优选地，单体单元选自于亚烷基氧、卤代亚烷基氧如全氟亚烷基氧。更优选的单体单元为亚烷基氧，并且甚至更优选亚乙基氧、亚丙基氧及其无规与嵌段共聚物。该低聚物包含至少 7 个选自于卤代亚烷基氧和亚烷基氧的基团。

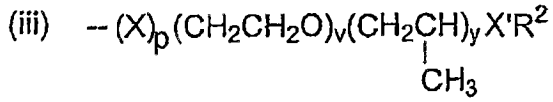
[0154] 式 I 的本发明光致变色化合物包括最高为三个基团，每个基团可以包括一个、两个或三个低聚物基团 R。

[0155] 优选的低聚物基团的实例包括：

[0156] (i)-$(X)_p(CH_2CH_2O)_xX'$ R^2

[0157]

(ii) 

(iii) 

[0158] (iv)-$(X)_pCH_2(OCF_2CF_2)_xX'$ R^2

[0159] 其中，单体单元以无规或嵌段形式分布，

[0160] (v)--$X_p(CF_2CF_2O)_x-(CF_2)_nX'$ R^2

[0161] 其中，X、X'和 R^2 与 p 如前所定义，并且 x、v 和 y 为重复单元的数目，且烷基为 C_1 ～ C_{20} 烷基，优选 C_1 ～ C_{10} 烷基如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基或己基。优选地，本发明化合物包括至少一个低聚物基团，其中单体单元数（上述实例中的 x 或 y+v）为至少 7 个且最优选为至少 9 个。

[0162] 最优选的低聚物基团含有至少 9 个单体单元。该单体单元在长度上可以最高为三十或更多个单元，但是我们已发现 9 ～ 30 的范围是特别适宜的。

[0163] 本领域技术人员所能理解的是，基团 X 的存在和种类依赖于连接基。当连接基为键且低聚物连接于杂原子如氮时，那么 p 优选为 0。

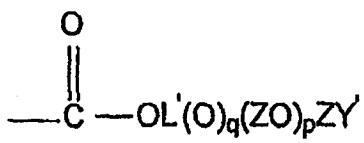
[0164] 但是，当基团 L-$(R)_n$ 连接于光致变色部分的碳自由基或者式 IIa ～ IIk 连接基时，那么在低聚物基团 R 中，整数 p 优选为 1。

[0165] 在本发明的一种实施方式中，低聚物取代基通常包含多个式 I 单体单元。

[0166] 优选地，在式 I 单体基团中，基团 R^1 选自于氢、卤素、C_1 ～ C_6 烷基、C_1 ～ C_6 烷氧基、C_1 ～ C_6 羟基烷基和 C_1 ～ C_6 烷氧基。更优选 R^1 为氢或 C_1 ～ C_6 烷基，且最优选 R^1 为氢或甲基。

[0167] 优选地，在式 I 单体基团中，取代基 R^2 选自于羟基，C_1 ～ C_6 烷氧基，羧癸基(carboxydecayl)，杂环芳基，含有 5 ～ 10 个环单元和 1 个或两个环与 1 ～ 3 个选自于氮、氧和硫的杂原子的芳氧基杂环，且任选地被以下基团取代 C_1 ～ C_6 烷基，芳基 (C_1 ～ C_6) 烷基，(C_1 ～ C_6 烷基）芳基，羧基，腈，C_1 ～ C_{10} 烷氧基羰基，由选自于以下的取代基取代的烷氧基羰基：卤素、C_1 ～ C_6 烷氧基烷氧基，羟基，氨基甲酰基，N-(C_1 ～ C_6 烷基）氨基甲酰基，N，N-二 (C_1 ～ C_6 烷基）氨基甲酰基，苯氨基甲酰基 (C_1 ～ C_6 烷基）苯基氨基羰基、(C_1 ～ C_6 烷氧基）苯基氨基羰基，甲酰基芳酰基，由选自于羟基和 C_1 ～ C_6 烷氧基的取代基取代的 (C_1 ～ C_6 烷氧基）羰基；和下式基团：

[0168] -L'-$(O)_q$-$(Z-O)_p$-ZY；和

[0169] 

[0170] 其中，

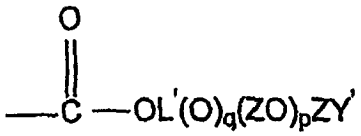
[0171] q 为 0 或 1，Z 选自于亚乙基、亚丙基和二甲基甲硅烷基，且 p 为整数 2 ～ 20；L 为键或选自于 C_1 ～ C_6 的连接基；且 Y 和 Y'选自于 C_1 ～ C_6 烷基，由选自于羟基、C_1 ～ C_6 烷氧

基羧基的基团取代的 C_1 ～ C_6 烷基、和 (C_1 ～ C_6 烷氧基）羧基，(C_1 ～ C_6 烷基）二甲基甲硅烷基和苯基二甲基甲硅烷基。

[0172] 更优选地，R^2 选自于羧基，杂环，含有 5 ～ 10 个环成员和 1 个或两个环与 1 ～ 3 个环成员任选地由以下基团取代：C_1 ～ C_6 烷基，C_1 ～ C_6 烷氧基羰基，(C_1 ～ C_6 烷氧基）取代的 (C_1 ～ C_6 烷氧基）羰基，氨基甲酰基，(C_1 ～ C_6 烷基）氨基甲酰基，甲酰基，(C_1 ～ C_6 烷基）羰基和下式基团：

[0173] $-L'-(O)_q-(Z-O)_p-ZY$；和

[0174]



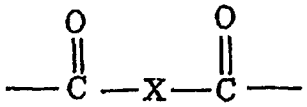
[0175] 其中，

[0176] p 为整数 2 ～ 20，q 为 0 或 1，Z 为亚乙基、亚丙基、二甲基甲硅烷基和二甲氧基甲硅烷基；L 为键或 C_1 ～ C_4 烷基；且 Y' 选自于氢，C_1 ～ C_6 烷基，C_1 ～ C_6 卤代烷基，芳基，和由选自于以下取代基取代的 C_1 ～ C_6 烷基：C_1 ～ C_6 烷氧基、羧基、(C_1 ～ C_6 烷氧基）羰基、(C_1 ～ C_6 烷基）二甲基甲硅烷基和苯基二甲基甲硅烷基。

[0177] $R^{2'}$ 为氢或甲基；和

[0178] R^2 和 $R^{2'}$ 可以一起形成下式桥键：

[0179]

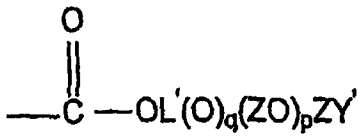


[0180] 其中 X 选自于氧和 NR^7，其中 R^7 选自于 C_1 ～ C_6 烷基、C_1 ～ C_6 烷氧基、(C_1 ～ C_6 烷基）。

[0181] 一种实施方式中，本发明的化合物包括式 I 的聚合物取代基 R，其中 R^2 为下式取代基：

[0182] $-L'-(O)_q-(Z-O)_p-ZY$；和

[0183]

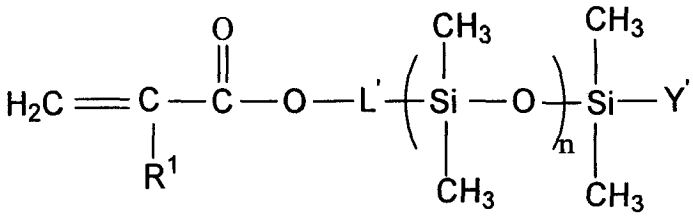


[0184] 可以用于提供这种单体单元的单体实例包括：

[0185] 下式单体：

[0186] (iv) 低聚物可以包含另外的单体单元，例如

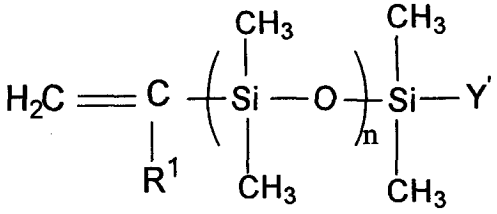
[0187]



[0188] 其中，R^1 为氢、C_1 ～ C_6 烷基如甲基，L' 为 C_1 ～ C_6 亚烷基，Y' 为 C_1 ～ C_6 烷基，且 n

为整数 2 ～ 30、优选 4 ～ 20 ;这类单体如单甲基丙烯酰氧基丙基封端的聚二甲基硅氧烷可商购获得 ;和 / 或

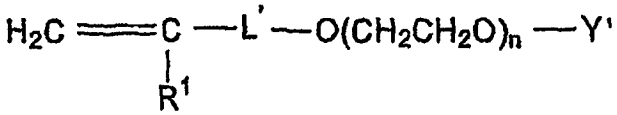
[0189]



[0190] 其中,R^1 为氢或 C_1 ～ C_6 烷基如甲基,Y' 为 C_1 ～ C_6 烷基,且 n 为 2 ～ 30、优选 4 ～ 20 ;

[0191] (i)

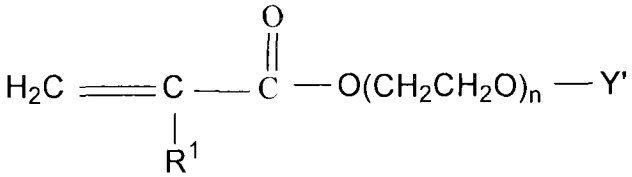
[0192]



[0193] 其中,R^1 为氢或 C_1 ～ C_6 烷基如甲基,L' 为 C_1 ～ C_6 亚烷基,Y' 为 C_1 ～ C_6 烷基二甲基甲硅烷基。这种化合物的具体实例包括单烷基单三甲基甲硅烷氧基封端的聚环氧乙烷。

[0194] (ii)

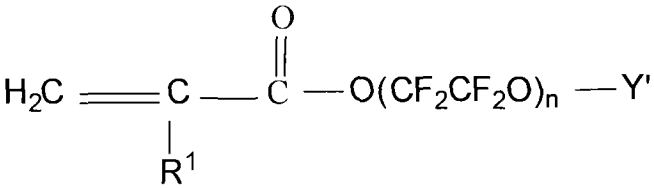
[0195]



[0196] 其中,R^1 为氢或 C_1 ～ C_6 烷基如甲基,n 为 2 ～ 30、优选 4 ～ 20,Y 为 C_1 ～ C_6 烷基或 (C_1 ～ C_6 烷基) 二甲基甲硅烷基。适宜的这类单体的具体实例包括单甲基丙烯酰氧基、单甲基甲硅烷氧基封端的聚二乙醚 ;

[0197]

(iii)



[0198] 该低聚物可以含有亚烷基氧和氟代亚烷基氧之外的其它单体。可以用于支配其它的单胺基团 (其可以包括除亚烷基氧和氟代亚烷基氧单体之外的聚合物取代基) 的具体实例可以选自于丙烯酸、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸己酯、丙烯酸异己酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸异冰片酯、丙烯酸乙氧基乙酯、丙烯酸烯丙酯、丙烯醛、丙烯酰胺、丙烯酰氯、丙烯酸聚乙二醇酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸异己酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸乙氧基乙酯、甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酰氯、甲基丙烯酸烯丙酯、甲基丙烯酸 1H,1H,2H,2H- 全氟癸酯 (和其它氟化甲基丙烯酸烷基酯)、甲

基丙烯酸 1H,1H,2H,2H- 全氟癸酯、甲基丙烯酸 4,4,5,5,6,6,7,7,8,9,9,9- 十二氟 -2- 羟基 -8-(三氟甲基)] 壬酯、甲基丙烯酸 3,3,4,4,5,5,6,6,7,8,8,8- 十二氟 -7-(三氟甲基) 辛酯、甲基丙烯酸 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,12,12,12- 二十氟 -11-(三氟甲基)- 十二烷基酯、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸 2- 丁氧基乙酯、甲基丙烯酸 2-(叔丁基氨基) 乙酯、甲基丙烯酸丁基 3- 丁氧基酯、甲基丙烯酸 9H- 咔唑 -9- 乙酯、甲基丙烯酸 3- 氯 -2- 羟基丙酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸癸酯、甲基丙烯酸 3-(二乙氧基甲基甲硅烷基) 丙酯、甲基丙烯酸 2-(二乙基氨基) 乙酯、甲基丙烯酸 2-(二甲基氨基) 乙酯、甲基丙烯酸 3-(二甲基氯化甲硅烷基) 丙酯、分散红 1 甲基丙烯酸酯、分散红 13 甲基丙烯酸酯、分散黄 7 甲基丙烯酸酯、乙二醇二环戊烯基醚甲基丙烯酸酯、乙二醇甲基丙烯酸酯磷酸酯、乙二醇甲基醚甲基丙烯酸酯、乙二醇单乙酰乙酸酯单甲基丙烯酸 酯、荧光素 O- 甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、3-[(3,5,7,9,11,13,15- 七环戊基五环 [9.5.1.1^{3,9}.1^{5,15}.1^{7,13}] 八硅氧烷 -1- 基氧基)- 二甲基甲硅烷基] 丙基甲基丙烯酸酯基化 (二甲基甲硅烷氧基 (丙基) 甲基丙烯酸酯 -POSS)、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸 2- 羟基乙酯、甲基丙烯酸羟基丙酯、甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸异癸酯、甲基丙烯酸月桂酯、乙酰乙酸 2-(甲基丙烯酰氧基) 乙酯、[2-(甲基丙烯酰氧基) 乙基] 二甲基 -(3- 磺基丙基) 氢氧化铵、甲基丙烯酸 2- 萘酯、甲基丙烯酸 2-(4- 硝基苯氧基) 乙酯、甲基丙烯酸五溴苄酯、甲基丙烯酸 2,2,3,3,3- 五氟丙酯、甲基丙烯酸 3- 磺基丙酯钾盐、甲基丙烯酸 2-(叔丁基氨基)- 乙酯、甲基丙烯酸四氢糠基酯、甲基丙烯酸 2,4,6- 三溴苯酯、甲基丙烯酸十三烷酯、甲基丙烯酸 3-(三甲氧基甲硅烷基) 丙酯、甲基丙烯酸 3,3,5- 三甲基环己酯、甲基丙烯酸三甲基甲硅烷基酯、甲基丙烯酸 3-[三 (三甲基甲硅烷氧基) 甲硅烷基] 丙酯、甲基丙烯酸 3-[三 (三甲基甲硅烷氧基) 甲硅烷基] 丙酯、ZONYL ® TM 氟化单体、2- 甲基丙烯酰胺异丁烯醛、乙烯基甲基酮、3- 甲基 -3- 丁烯 -2- 酮、2- 甲基丙烯酰氯、聚乙二醇) 山嵛醚甲基丙烯酸酯、聚乙二醇) 甲基丙烯酸酯 (mhacrylate)、聚乙二醇甲基醚、马来酰亚胺、苯乙烯、苯乙烯类单体 (styrenics)、丙烯腈、甲基丙烯腈、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、二甲基丙烯酰胺、马来酸酐。

[0199] 优选类别的单体实例包括丙烯酸烷基酯，甲基丙烯酸烷基酯，丙烯酸羟基烷基酯，甲基丙烯酸羟基烷基酯，丙烯酸卤代烷基酯，甲基丙烯酸卤代烷基酯，丙烯酸烷氧基烷基酯，甲基丙烯酸烷氧基烷基酯，任选单 N- 取代的或二 -N- 取代的氨基烷基甲基丙烯酸酯，丙烯酸环烷基酯，甲基丙烯酸环烷基酯，苯氧基丙烯酸酯，苯氧基甲基丙烯酸酯，丙烯酸亚烷基二醇酯，甲基丙烯酸亚烷基二醇酯，丙烯酸聚亚烷基二醇酯，甲基丙烯酸聚亚烷基二醇酯，丙烯酰胺，甲基丙烯酰胺，丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺的衍生物，富马酸的酯、马来酸和马来酸酐和马来酸的酯，N- 乙烯基咔唑，N- 乙烯基吡咯烷酮，乙烯基吡啶，丙烯酸苄酯和甲基丙烯酸苄酯。

[0200] 聚合物取代基可以以至少三种不同的方式来制得。聚合物取代基可以由具有适宜引发基团的光致变色染料生成。另一方法是，将聚合物取代基生长到或者添加到光致变色部分的前体分子中，并且随后制得光致变色部分。在另一种方法中，形成聚合物取代基并且通过任意适宜的有机合成工序将其连接到光致变色染料上。

[0201] 通过链生长或开环聚合法来合成聚合物取代基 (由光致变色染料来合成或者独立地合成)。该方法包括但并不限定于 ：

[0202] 自由基聚合（非活性的、活性的）

[0203] 离子聚合（阳离子和阴离子）

[0204] 基团转移聚合。

[0205] 如果分开地制备聚合物取代基，那么其将优选地具有至少一个能使其耦合到光致变色染料上的反应性官能团。该官能团可以包括基团如羟基、硫醇、酮、醛、氨基（伯氨基或仲氨基）、羧酸、酰氯、异氰酸酯、异硫氰酸酯、烷基卤、乙烯基、烯丙基、氢化甲硅烷基、氯化甲硅烷基等。通常可以存在一个或两个适宜的官能团，但是可以存在多个。反应性官能团（一个或多个）优选在取代基聚合物的末端或中间，但是也可以在沿链的其它点。

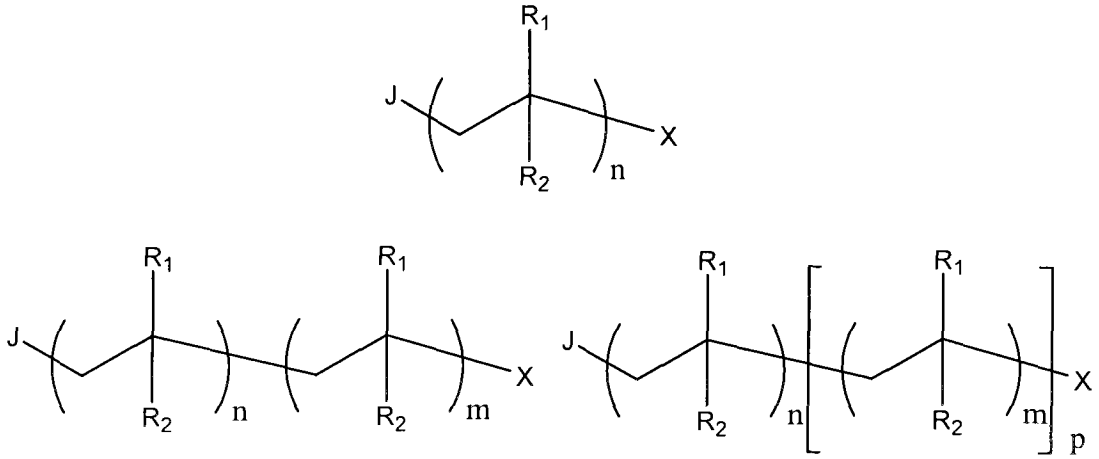
[0206] 使用染料作为直接引发的点或者作为链转移机理的一部分，可以由光致变色染料生成聚合物取代基。此时，染料将作为引发剂或链转移剂。染料可以作为终止剂。该染料并非单体且将不具有被用作可聚合基团的常规可聚合基团如甲基丙烯酰基或三烷氧基甲硅烷基。（注释，可以以非可聚合的方式来利用该基团以使得能够连接聚合物取代基。例如，染料可以具有与硫醇反应的甲基丙烯酸酯基团（即硫醇烯烃反应））

[0207] 本发明含有聚合物取代基的光致变色化合物可以具有将能使其反应到随后的聚合反应中的反应性基团（例如在聚合物取代基的自由端）。该基团可以直接由聚合物取代基制备过程中生成（即当聚合物取代基由染料生成时），或者可以在单独的过程中将其连接上。通常，该反应性基团将位于远离光致变色染料的聚合物取代基的末端。该基团可以是 RAFT 或引发 - 转移 - 终止剂型基团如二硫代羧酸酯、三硫代碳酸酯、二硫代氨基甲酸酯或黄原酸酯，ATRP 基团如用于活性自由基方法生长聚合物取代基的卤素或烷氧基胺。这些基团自身可以通过采用标准化学法转化为其它基团。RAFT 试剂可以被转化为硫醇或氢，并且 ATRP 端基可以被转化为氢和胺等。

[0208] 通过 RAFT 和 ATRP 制备嵌段聚合物的方法描述于我们的共同未审决的 PCT 申请，其要求美国申请 60/60664，和澳大利亚申请号为 2004902305 的优先权。

[0209] 聚合物取代基可以是均聚物，嵌段、无规或梯度共聚物。一部分聚合物取代基如聚亚烷基或取代的聚亚烷基可以通过自由基聚合物来制得。自 由基方法中优选使用自由基聚合物合成的活性自由基和链转移法。

[0210]



[0211] 聚合物取代基通常衍生自一种或多种类型可自由基聚合的单体。典型的单体可以选自于丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、乙烯基酯、乙烯基醚、N- 乙烯基

单体、苯乙烯、氰基丙烯酸酯、马来酰亚胺和马来酸酐。

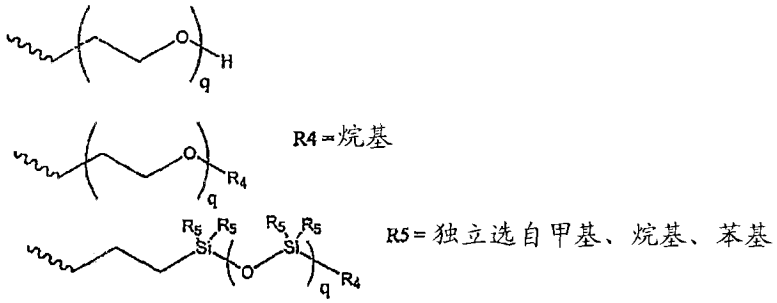
[0212] 在特别优选的实施方式中：

[0213] R^1 可以选自于氢、甲基、烷基、芳基、腈、羧酸、羧酸酯、卤素、H、CH_3、烷基、芳基 $-COOR^3$ CN 等。

[0214] R^2 = $-OR^3$、$-COOR^3$、苯基、CN、卤素、酰胺 (-CONRR，其中 R 独立地选自于氢、烷基、芳基)

[0215] R^3 = H、烷基、芳基

[0216]



[0217] J 选自于光致变色化合物，光致变色化合物的衍生物和用于随后连接光致变色基团的反应性基团；

[0218] X 为端基，且可以选自于氢、甲基、丁基、烷基、卤素、二硫代羧酸酯 (-S-C = S-R)、三硫代碳酸酯 (-S-C = S-S-R)、二硫代氨基甲酸酯 (-S-C = S-NRR)、黄原酸酯 (-S-C = S-O-R)、羧酸、羧酸酯、羟基、烷氧基胺等。

[0219] ATRP 的另一种实施方式描述于 Macromolecules，1995，28，7970 和 Macromolecules，1996，29，3665 中。这些参考文献报道了使用芳基磺酰氯和 过渡金属化合物的组合来形成“活性”聚合物。

[0220] 依据本发明的光致变色低聚物加合物可以包括选自于下列的光致变色部分：

[0221] 色烯，如选自于萘并吡喃、苯并吡喃、茚并萘并吡喃或菲并吡喃中的那些；

[0222] 螺吡喃，如选自螺（苯并二氢吲哚）萘并吡喃、螺（二氢吲哚）苯并吡喃、螺（二氢吲哚）萘并吡喃、螺喹啉并吡喃 (spiroquinopyrans)、螺（二氢吲哚）吡喃、螺二氢吲嗪中的那些；

[0223] 螺-噁嗪，如选自于螺（二氢吲哚）吩噁嗪、螺（二氢吲哚）吡啶并苯并噁嗪、螺（苯并二氢吲哚）吡啶并苯并噁嗪、螺（苯并二氢吲哚）吩噁嗪和螺（二氢吲哚）苯并噁嗪中的那些；

[0224] 俘精酸酐、俘精酰亚胺 (fulgimide)；

[0225] 缩苯胺 (anils)；

[0226] 萘嵌间二氮杂苯螺环基二烯酮 (perimidinespiro cyclohexadienones)；

[0227] 芘；

[0228] 硫靛；

[0229] 偶氮染料；

[0230] 二芳基乙烯 (diarylethenes)；和

[0231] 二芳基全氟环戊烯。

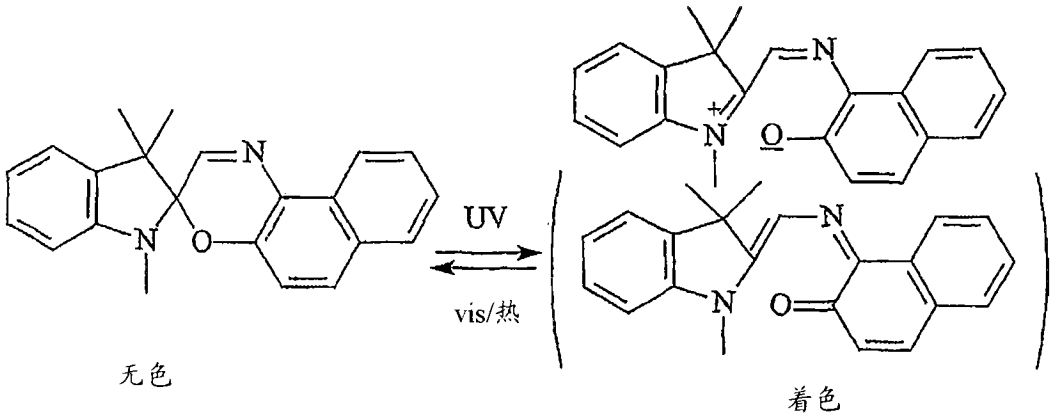
[0232] 光致变色部分的实例可以选自于俘精酸酐光致变色化合物、色烯光致变色化合物

和螺－噁嗪光致变色化合物。上述各类的宽范围光致变色化合物已描述于现有技术中，并且本领域技术人员在注意到这里的教导，将不难制得宽范围的光致变色化合物。色烯光致变色化合物、俘精酸酐光致变色化合物和螺－噁嗪光致变色化合物的实例描述 US 5776376 中。

[0233] 最优选的光致变色化合物为色烯和螺－噁嗪、尤其是螺吲哚烯芳环并噁嗪 (spiroindolene aroxazines)。

[0234] 下面描述的螺－噁嗪如螺二氢吲哚吩噁嗪是无色的 (clear)，但是在光存在时发生开环而得到所示的着色形式：

[0235]



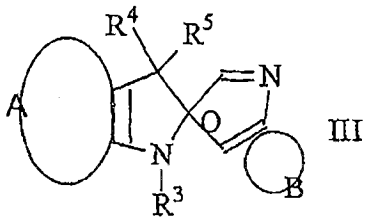
[0236] 本发明的另一实施方式为下式的光致变色化合物：

[0237] $(PC)-(X)_pL(R)_n$

[0238] 其中，PC 为光致变色部分，尤其是式 III 螺噁嗪、式 XX 色烯、式 XXX 俘精酸酐 / 俘精酰亚胺或式 XL 偶氮染料，且 L、R、X 以及 n 和 p 如前所定义。

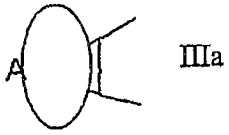
[0239] 可以合适地使用通式 III 的优选螺－噁嗪。

[0240]



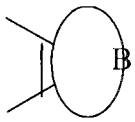
[0241] 通式 III 中，R^3、R^4 和 R^5 可以相同或不同，且各自为烷基、环烷基、环芳烷基、烷氧基、亚烷基氧基烷基、烷氧基羰基、氰基、烷氧基羰基烷基、芳基、芳烷基、芳氧基、亚烷基硫代烷基、酰基、酰氧基或氨基，R^4 和 R^5 可以一起形成环，并且 R^3、R^4 和 R^5 可以任选地各自具有取代基（一个或多个）。除了上述基团之外，取代基（一个或多个）可以包括卤素原子、硝基、杂环基团等。由如下部分 IIIa 所示的基团

[0242]



[0243] 为取代或未取代的二价芳族烃基或者取代或未取代的二价不饱和杂环基团。由如下部分 IIIb 所示的基团

[0244]



IIIb

[0245] 为取代或未取代的二价芳族烃基或者取代或未取代的二价不饱和杂环基团。二价芳族烃基的具体实例为衍生自苯环、萘环、菲环、蒽环等的 6 ～ 14 个碳原子的基团。二价不饱和杂环基团的具体实例为衍生自呋喃环、苯并呋喃环、吡啶环、喹啉环、异喹啉环、吡咯环、噻吩环、噻吩环、苯并噻吩环等的 4 ～ 9 个碳原子的基团。

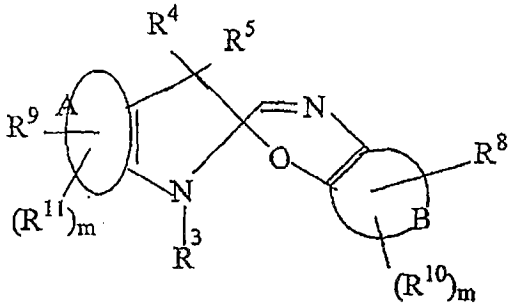
[0246] 取代基可以为与上述对于 R^3、R^4 和 R^5 所述相同的基团。特别地，考虑到在初始光致变色性能中显影颜色的高密度，优选如下通式表示的基团：

[0247] $-NR^6R^7$

[0248] （其中，R^6 和 R^7 各自为烷基、烷氧基、烯丙基等，其每一个可为取代的；R^6 和 R^7 可相互键合和环化形成含氮的杂环）。

[0249] 在特别优选的实施方式中，本发明的光致变色化合物为式 IV 化合物：

[0250]



IV

[0251] 其中，R^3、R^4、R^5、R^8、R^9、R^{10} 和 R^{11} 独立地选自于氢、烷基、卤素、卤烷基、环烷基、环芳烷基、羟基、烷氧基、亚烷基氧基烷基、烷氧基羰基、芳基、芳烷基、芳氧基、亚烷基硫代烷基、酰基、酰氧基、氨基、NR^6R^7、氰基、和基团 $L(R)_n$，其中 R^3、R^8 和 R^9 中的至少一个为式 $L(R)_n$ 的低聚物基团，其中 L、R 和 n 如前所定义，其中在基团 R^8、R^3、R^4 和 R^5 中存在一个以上的 $L(R)_n$ 基团，并且一个或多个 R 可以任选地一起连接形成一个或多个桥连低聚物。下标 m 为整数，且可以为 0、1 或 2，其中 m 为 2 时，这些基团可独立地选取。

[0252] 在式 IV 化合物中，低聚物取代基 $(R)_n$ 中的单体单元总数为至少 7 个、更优选至少 9 个且最优选至少 12 个。

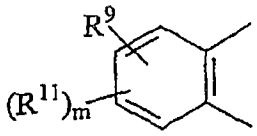
[0253] 更优选地，取代基 R^3 选自于烷基、环烷基、环芳烷基、亚烷基氧基烷基、芳基、芳烷基、亚烷基硫代烷基和基团 $L(R)_n$，且 R^3 更优选选自于烷基、环烷基、环芳烷基、链烯基氧烷基、芳基、芳氧基和基团 $L(R)_n$，优选 R^4 和 R^5 独立地选自于烷基、环烷基和芳基。

[0254] R^8 和 R^9 独立地选自于氢和基团 $L(R)_n$；R^{10} 和 R^{11} 独立地选自于烷基、环烷基、环芳烷基、烷氧基、$-NR^6R^7$、氰基、亚烷基氧基烷基、烷氧基羰基、芳基、芳烷基、芳氧基、亚烷基硫代烷基、芳基芳氧基和氨基；最优 选地 R^{10} 和 R^{11} 独立地选自于烷基、环烷基、烷氧基、NR^6R^7 和氰基；和

[0255] m 为 0 或 1。

[0256] 式 IIIa 的优选稠合芳族环基团的实例包括 IIIa(i)：

[0257]

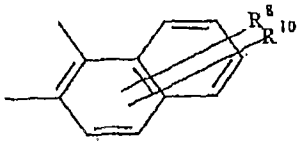


IIIa(i)

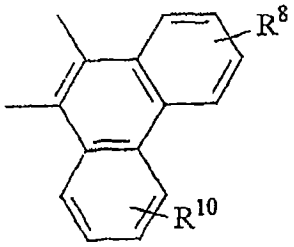
[0258] 其中，R^9 和 R^{11} 如上所定义。

[0259] 式 IIIb 的优选稠合芳族环基团的实例包括 IIIb(i)、IIIb(ii)、IIIb(iii) 和 IIIb(iv)：

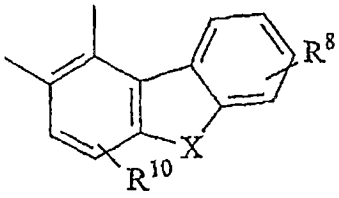
[0260]



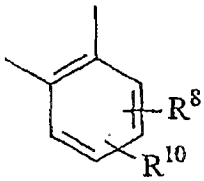
IIIb(i)



IIIb(ii)



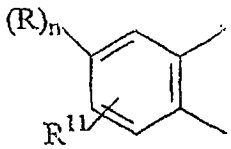
IIIb(iii)



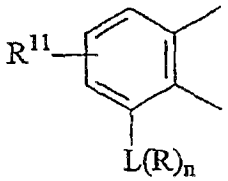
IIIb(iv)

[0261] 式 IIIa(i) 基团的具体实例包括：

[0262]



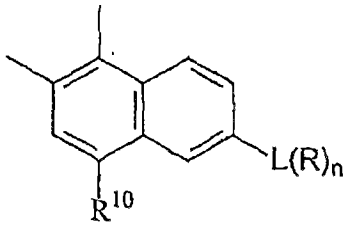
IIIa(ia)



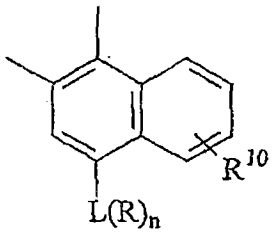
IIIa(ib)

[0263] 式 IIIb 基团的具体实例包括：

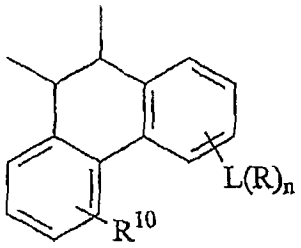
[0264]



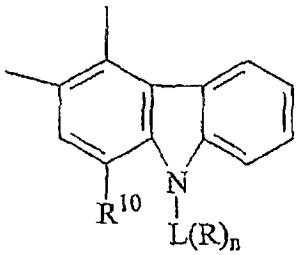
IIIb(ia)



IIIb(ib)



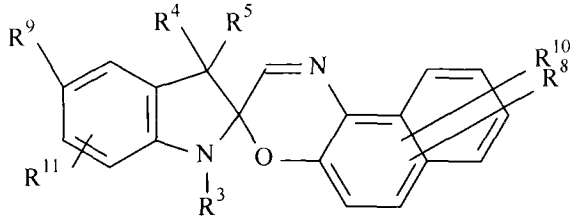
IIIb(iia)



IIIb(iia)

[0265] 式 IV 化合物的一个特别优选的实施方式包括下式 IVa 的化合物：

[0266]



[0267] 更优选的式 IVa 化合物为这样的化合物，其中 R^4 和 R^5 优选独立地选自于 C_1 ～ C_4 烷基和其中 R^4 与 R^5 连接在一起形成 4 ～ 6 个碳原子的环烷基的基团。

[0268] R^8 和 R^9 独立地选自于氢、卤素、环烷基、环芳烷基、羟基烷氧基、氰基、链烯基氧烷基、烷氧基羰基、芳基、芳烷基、芳氧基、亚烷基、硫代烷基和式 $L(R)_n$ 低聚物，其中 L、R 和 n 如上所定义。

[0269] R^{10} 和 R^{11} 独立地选自于氢、卤素、环烷基、环芳烷基、烷氧基、氰基、链烯基氧烷基、烷氧基羰基、芳基、芳烷基、酰氧基和亚烷基硫代烷基。最优选 R^{10} 和 R^{11} 为氢；且 R^8 和 R^9 中的至少一个为基团 $L(R)_n$，其中 R 的单体单元总数为至少 10 个、更优选至少 12 个。

[0270] 为提供聚合物（优选高 Tg 聚合物）制品中光致变色材料的褪色速率的升高，低聚物链的尺寸必须大于特定尺寸。该最小尺寸取决于低聚物链和连接基团的性质。认为当聚

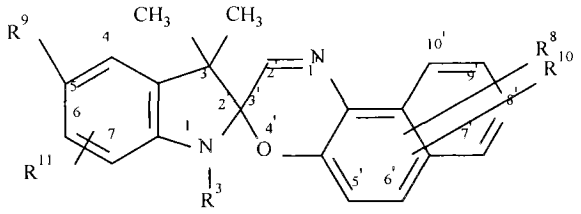
合物链可以采取其中链的一部分与噁嗪环相邻的构象时明显促进褪色。因此，与其它连接基团相比，引导低聚物链穿过分子的连接基团（如在该连接的邻位部分中包括至少一个聚合物链 R 的式 VI ～ VIII 的基团）能够使有效单体单元的最少数降低。

[0271] 在一种优选实施方式中，R^3、R^8 和 R^9 中的一个为式 $L(R)_n$，其中 R 基团一起包括至少 10 个单体单元。可替换地，R^8 和 R^9 与 R^3 中的至少一个（优选 R^9）为 $L(R)_n$，并且两个或多个 $L(R)_n$ 基团含有至少 10 个单体单元。

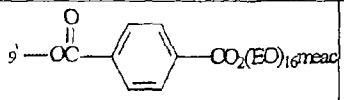
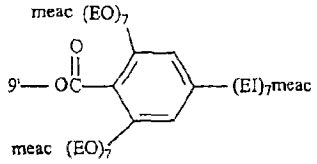
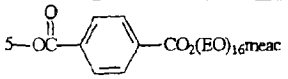
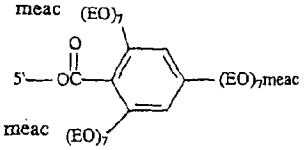
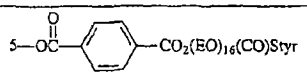
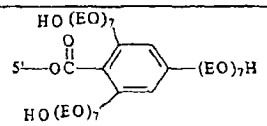
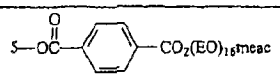
[0272] 本发明化合物的具体实例包括表 1 中所列出的那些。

[0273] 表 1

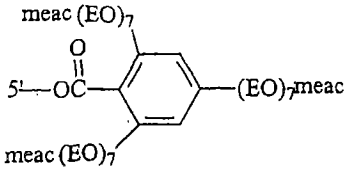
[0274]



[0275]

	R⁹	R³	R⁸	R¹⁰	R¹¹
1	9'-O(CO)(CH₂)₂CO₂(EO)₇meac	CH₃	H	H	H
2	9'-O(CO)(CH₂)₂CO₂(EO)₁₆meac	CH₃	H	H	H
3	9'-O(CO)(CH₂)₂CO₂(EO)₇meac	CH₃	5-O(CO)(CH₂)₂CO₂(EO)₇₃ac	H	H
4	H	(EO)₇CH₃	H	H	H
5	9'-O(CO)(CH₂)₂CO₂(EO)₁₀meac	CH₃	H	H	H
6	9'-OCO(CH₂)₂CO₂(EO)₂₀meac	CH₃	H	H	H
7	6'-OCO(CH₂)₂CO₂(EO)₁₆ac	CH₃	H	H	H
8	6'-N(CH₂CH₃)CH₂CH₂O(EO)₁₆meac	CH₃	H	H	H
9	9'-OCO(CH₂)₂CO₂(EO)₁₆meac	CH₃	H	6'-N(Et)₂	H
10	H	CH₃	5-O(CO)(CH₂)CO₂(EO)₁₆CH₃	H	H
11		CH₃	H	H	H
12		CH₃	H	H	H
13	H	CH₃	5-O(CO)(CH₂)₂CO₂(EO)₁₆CH₃	H	H
14	H	CH₃	5-O(CO)(CH₂)₂CO₂(EO)₁₀meac	H	H
15	H	CH₃	5-O(CO)(CH₂)₂CO₂(EO)₂₀ac	H	H
16	H	CH₃	5-NH(CH₂CH₃)CH₂CH₂O(EO)₁₆meac	H	H
17	H	CH₃		H	H
18	H	CH₃		H	H
19	H	CH₃	5-O(CO)(CH₂)₂CO₂(EO)₇meac		H
20	H	CH₃	5-O(CO)(CH₂)₂CO₂(EO)₁₆ac		H
21	H	CH₃			H
22	H	CH₃			H
23	H	CH₃	5-O(CO(CH₂)₂CO₂(EO)₇meac	6-CN	H
24	H	CH₃	5-O(CO(CH₂)₂CO₂(EO)₁₆meac	6-CN	H
25	H	CH₃		6-CN	H

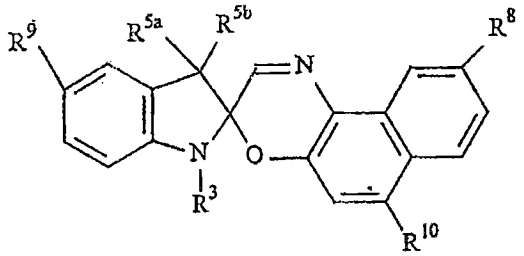
[0276]

26	H	CH_3		6-CN	H
27	H	CH_3	5-$CH_2NH(CO)CH_2)_2CO_2(EO)_{16}CO$ Styr	6-CN	H
28	H	CH_3	5-$CH_2NH(CO)CH_2)_2CO_2(EO)_{16}$meac		H
29	H	CH_3	5-$CH_2NH(CO)CH_2)_2CO_2(EO)_{16}$ac	6-H	H

[0277] 其中，(EO) 为基团 (CH_2CH_2O)；

[0278] 本发明更优选的化合物具有通式 (IVb)：

[0279]



(IVb)

[0280] 其中，取代基如上所述，甚至更优选 R^3 为 C_1 ～ C_4 烷基、C_3 ～ C_6 环烷基、芳基、烷芳基、芳烷基和 $L(R)_n$；R^{5a} 和 R^{5b} 独立地选自于 C_1 ～ C_6 烷基、C_3 ～ C_6 环烷基、芳基；R^8 和 R^9 选自于氢、羟基、C_1 ～ C_6 烷氧基；R^{10} 选自于氢、羟基、C_1 ～ C_6 烷氧基、$-NR^6R^7$，其中 R^6 和 R^7 独立地为氢、C_1 ～ C_6 烷基，且其中 R^6 和 R^7 可以一起形成 4 ～ 6 个碳原子的分开的烃链。

[0281] 正如上所讨论的那样，为使极性和非极性聚合物中的着色和褪色速率最大，优选 R^3、R^8 和 R^9 中的一个为包括至少 10 个、更优选至少 12 个单体单元的式 $L(R)_n$，R^3、R^8 和 R^9 中的其它两个不同于包含 7 个单体单元的 $L(R)_n$。

[0282] 在其中 R^3、R^8 和 R^9 中的一个以上为包含至少 7 个单体单元的 $L(R)_n$ 的化合物中，对着色和褪色速率的影响在一定程度上取决于低聚物和聚合物的类型。在聚合物和低聚物相容的情形中，褪色速率降低；当低聚物和树脂相容性较小时，该影响会较小或将增加褪色速率。

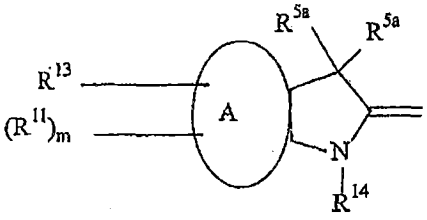
[0283] 已发现对于式 IVa（优选 IVb）的化合物，若 R^8 和 R^9 为较短的链或较小的取代基，则它们也可以用于控制褪色速率，但是程度有限。

[0284] 在进一步的实施方式中，本发明因此提供了 IVa（优选 IVb）的化合物，其中 R^8 和 R^9 各自选自于上面定义的式 I 基团和式 $L(R)_n$ 基团以及基团 LR^{11}，其中 R^{11} 为低级烷基、低级卤烷基、低级聚亚烷基氧基芳基和芳基（低级烷 基）。术语低级用于表示链中至多 6 个碳原子、优选至多 4 个碳原子。

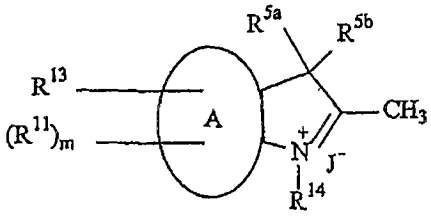
[0285] 在另一实施方式中，提供了一种用于制备本发明化合物的中间体，该中间体具有式 IVa 且更优选式 IVb，其中 R^8 和 R^9 选自于 XH，其中 X 如上所定义。优选 R^8 和 R^9 相同。

[0286] 本发明化合物可以通过中间体 Va 或 Vb 与 VI 反应制得。

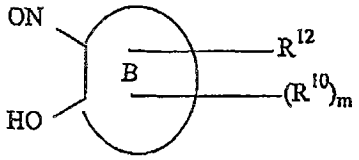
[0287]



Va



Vb

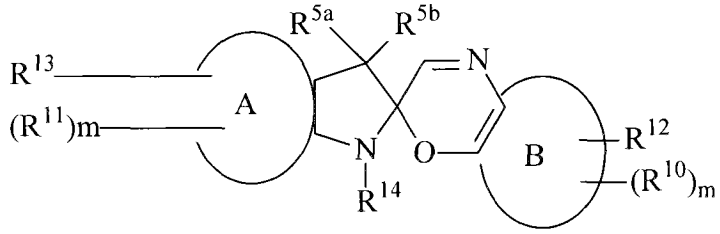


VI

[0288] 制备本发明化合物的一种方法包括将式 Va 亚甲基吲哚烯 (methyleneindolene) 或 Fishers 碱或式 Vb 吲哚鎓盐 (indolium salt)(其中 J 为卤素、尤其是碘化合物盐,其中 R^{13} 为 R^9 和 R^{14} 为 R^3) 与式 VI 亚硝基羟基化合物反应,由此提供式 IV 的本发明化合物。

[0289] 替换地,式 Va 亚甲基吲哚烯或式 Vb 吲哚鎓盐可以与式 VI 亚硝基羟基化合物 (其中 R^{12} 和 R^{13} 独立地选自于氢和 -XH,并且 R^{12} 和 R^{13} 中的至少一个为 -XH) 反应,由此提供式 VII 的中间体。

[0290]



VII

[0291] 和将式 VIII 化合物与式 VII 化合物

[0292] $JL(R)_n$ VIII

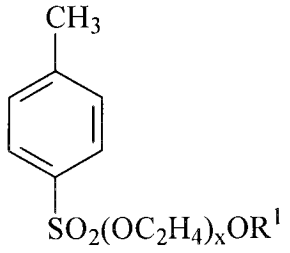
[0293] (其中 J 为离去基团) 反应,由此形成式 IV 化合物 (其中 R^8 和 R^9 中的至少一个为基团 $L(R)_n$)。

[0294] 可替换的或除此之外,其中 R^3 为 $L(R)_n$ 的式 IV 化合物可以通过如下方法来制备:(a) 将式 Va 或 Vb 化合物与式 VIII 化合物反应以提供其中 R^{14} 为 $L(R)_n$ 的式 Va 和 Vb 化合物,并且将式 Va 或 Vb 化合物与式 VI 化合物反应以提供其中 R^3 为 $L(R)_n$ 的式 IV 化合物。

[0295] 式 VIII 化合物的具体实例包括 $JL(R)_n$,其中 J 为氯,L 具有通式 IIa ～ IIc,其中 p 为 0 和 R 为上面给出的 R 基团实例 (i) ～ (v) 中的任意一个。

[0296] 其中 L 为键的式 IV 化合物还可以通过使用甲苯磺酰基离去基团来制备,例如通过式 IX 化合物:

[0297]

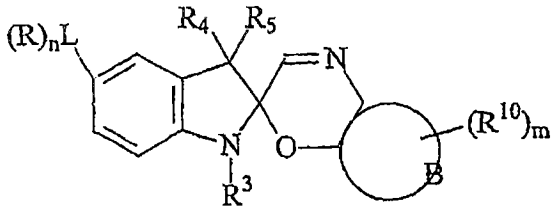


IX

[0298] 与 R^8 或 R^9 中的至少一个为 XH 和 / 或 R^3 为氢的式 IV 化合物反应，由此提供其中一个或多个基团被烷氧基化的化合物。

[0299] 具有各种稠合芳族基团 B 的式 X 化合物

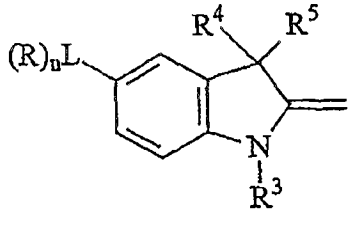
[0300]



X

[0301] 可以用式 Vc 中间体来制备：

[0302]



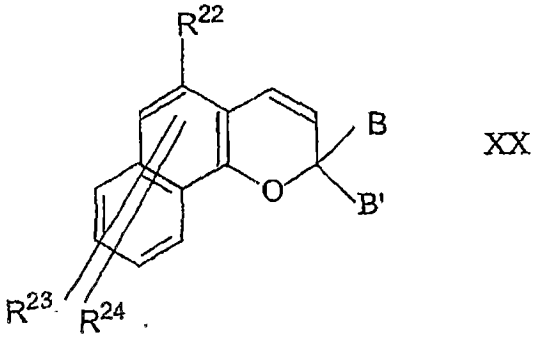
Vc

[0303] 可以选取稠合芳族基团 B 和其取代基以提供期望颜色的光致变色化合物。这些化合物提供了制备快速褪色螺二氢吲哚噁嗪的通用方法。

[0304] 式 Va 和 Vb 的适宜取代亚甲基吲哚烯化合物的实例包括 Gale &Wiltshire 描述的 5- 氨基吲哚烯化合物 (J. Soc. Dye and Colourants 1974,90,97-00)、Gale, Lin 和 Wilshire 描述的 5- 氨基亚甲基化合物 (Aust. J. Chem. 197730 689-94) 以及在 Tetrahedron Lett. 1973 12 903-6 和 US 4062865 中描述的 5- 羟基化合物。

[0305] 一种优选类别的光致变色材料为螺吡喃。螺吡喃的实例包括式 XX 化合物：

[0306]



XX

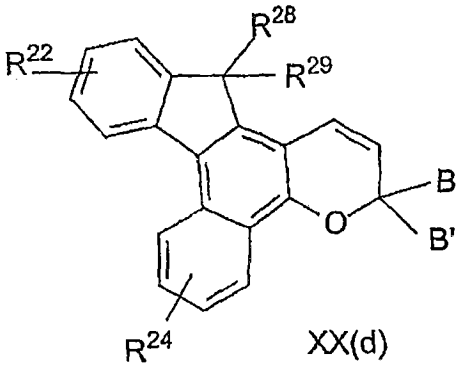
[0307] 其中，

[0308] B 和 B' 为任选地取代的芳基和杂芳基；和

[0309] R^{22}、R^{23} 和 R^{24} 独立地选自于氢；卤素；$C_1 \sim C_3$ 烷基；基团 $L(R)_n$；和式 COW 的基团，其中 W 为 OR^{25}、$NR^{26}R^{27}$、哌啶子基或吗啉代，其中 R^{25} 选自于 $C_1 \sim C_6$ 烷基、苯基、($C_1 \sim C_6$ 烷基）苯基、$C_1 \sim C_6$ 烷氧基苯基、苯基 $C_1 \sim C_6$ 烷基 ($C_1 \sim C_6$ 烷氧基）苯基、$C_1 \sim C_6$ 烷氧基 $C_2 \sim C_4$ 烷基、和基团 $L(R)_n$；R^{26} 和 R^{27} 各自选自于 $C_1 \sim C_6$ 烷基、$C_5 \sim C_7$ 环烷基、苯基、由一个或两个选自于 $C_1 \sim C_6$ 烷基和 $C_1 \sim C_6$ 烷氧基的基团取代的苯基、和基团 $L(R)_n$；R^{22} 和 R^{23} 可以任选地形成任选地与任选取代的苯稠合的 5 元或 6 元环的羧酸环，且其中至少一个选自于 B 和 B'、R^{22}、R^{23}、R^{24}、R^{25}、R^{26} 和 R^{27} 的取代基为基团 $L(R)_n$；

[0310] 当 R^{22} 和 R^{23} 为碳环时，优选的化合物为式 XX(d) 化合物：

[0311]



XX(d)

[0312] 其中，R^{22}、R^{28} 和 R^{29} 为上面对 R^{22} 的定义。

[0313] 优选 B 和 B' 独立地选自于由 1 ～ 3 个取代基任选取代的芳基、由 1 ～ 3 个取代基任选取代的杂芳基。这些取代基（若存在时）优选选自于羟基、芳基、($C_1 \sim C_6$) 烷氧基芳基、($C_1 \sim C_6$) 烷芳基、氯代芳基 ($C_3 \sim C_7$) 环烷基芳基、($C_3 \sim C_7$) 环烷基、($C_3 \sim C_7$) 环烷氧基、($C_3 \sim C_7$) 环烷氧基、($C_1 \sim C_6$) 烷基、芳基 ($C_1 \sim C_6$) 烷基、芳基 ($C_1 \sim C_6$) 烷氧基、芳氧基、芳氧基烷基、芳氧基 ($C_1 \sim C_6$) 烷氧基、($C_1 \sim C_6$) 烷芳基、($C_1 \sim C_6$) 烷基、($C_1 \sim C_6$) 烷氧基芳基、($C_1 \sim C_6$) 烷基、($C_1 \sim C_6$) 烷氧基芳基、($C_1 \sim C_6$) 烷基、($C_1 \sim C_6$) 烷氧基芳基、($C_1 \sim C_6$) 烷氧基、氨基、N-($C_1 \sim C_6$) 烷基哌嗪基 (piperazino)、N- 芳基哌嗪基 (N-aryl piperazino)、二氢吲哚并 (indolino)、哌啶子基、芳基哌啶子基、吗啉代、硫代吗啉代、四氢喹啉并。

[0314] $NR^{29}R^{30}$，其中 R^{29} 和 R^{30} 独立地选自于 $C_1 \sim C_6$ 烷基、苯基、$C_5 \sim C_7$ 环烷基，和这样一种基团，其中 R^{29} 和 R^{30} 形成包括亚甲基的 4 或 5 个连接基团的连接基团，和任选地含有一个或两个杂原子且任选地由 $C_1 \sim C_3$ 烷基进一步取代；以及基团 $L(R)_n$。

[0315] R^{22} 选自于氢、$C_1 \sim C_6$ 烷基；

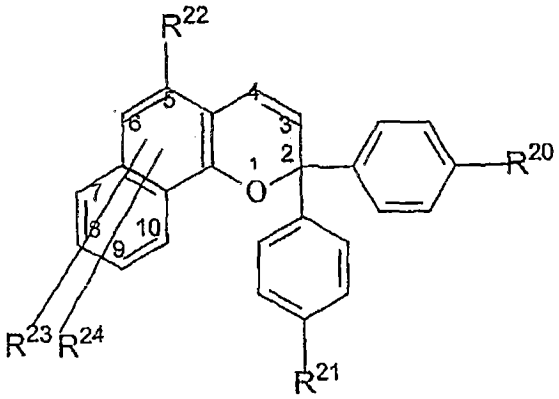
[0316] COW

[0317] 其中，

[0318] W 为 OR^{25}，其中 R^{25} 为 $C_1 \sim C_6$ 烷基；和基团 $NR^{26}R^{27}$，其中 R^{26} 和 R^{27} 独立地选自于 $C_1 \sim C_6$ 烷基；和基团 $L(R)_n$。

[0319] 特别优选的萘并吡喃化合物具有如下通式 XX(a)：

[0320]



XX(a)

[0321] 其中，R^{20} 和 R^{21} 独立地选自于氢、羟基、烷氧基、氨基、烷基氨基、二烷基氨基和 $L(R)_n$；

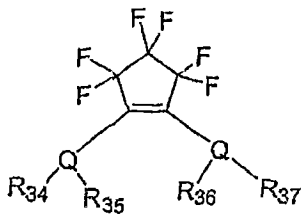
[0322] R^{22} 为基团 COW，其中 W 为 $C_1 \sim C_6$ 烷氧基或基团 $L(R)_n$；

[0323] R^{23} 选自于氢和 $NR^{26}R^{27}$，其中 R^{26} 独立地选自于 $C_1 \sim C_6$ 烷基，和其中 R^{26} 和 R^{27} 可以一起形成 4 ～ 6 个碳原子的亚烷基；

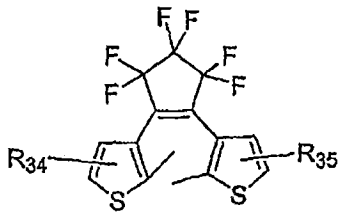
[0324] R^{24} 为氢或基团 $L(R)_n$；和其中 R^{22} 和 R^{24} 中的至少一个为 $L(R)_n$。

[0325] 可以用于本发明组合物中的二芳基全氟环戊烯的具体实例为式 XXXV 和 XXXVI 化合物：

[0326]



XXXV



XXXVI

[0327] 其中，

[0328] Q 选自于任选取代的芳香基、任选取代的杂芳香基（其中所述芳香基 / 芳香基可以是单或多环芳香基 / 杂芳香基）；

[0329] R^{34}、R^{35}、R^{36}、R^{37} 独立地表示 $C_1 \sim C_4$ 烷基、苯基或苯 ($C_1 \sim C_4$) 烷基；或者 R^{34}、R^{35}、R^{36}、R^{37} 中之一为氢，其它为一种上述基团；和

[0330] 其中，Q、R^{34}、R^{35}、R^{36} 和 R^{37} 中至少一个包含基团 $L(R)_n$。

[0331] 式 XX(a) 萘并吡喃化合物的具体实例包括表 2 中给出的那些：

[0332] 表 2

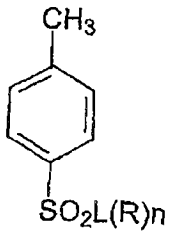
[0333]

	R^{20}	R^{21}	R^{22}	R^{23}	R^{24}
1	$(CH_3)_2N$	H	CO_2CH_3	H	6-O(CO)-CH_2CH_2-(CO)-O- $(CH_2CH_2O)_{10}$(CO)C(CH_3) = CH_2
2	$(CH_3)_2N$	H	CO_2CH_3	H	9-O(CO)-CH_2CH_2-(CO)-O- $(CH_2CH_2O)_{10}$(CO)C(CH_3) = CH_2
3	PDMS- prop-meac	H	CO_2CH_3	H	H
4	OCH_3	OCH_3	CO_2CH_3	H	6-O(CO)-CH_2CH_2-(CO)-O- $(CH_2CH_2O)_{10}$(CO)C(CH_3) = CH_2
5	OCH_3	OCH_3	CO_2CH_3	H	9-O(CO)-CH_2CH_2-(CO)-O- $(CH_2CH_2O)_{10}$(CO)C(CH_3) = CH_2

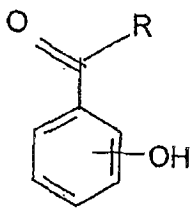
[0334] 其中 R^{23} 和 / 或 R^{24} 包括低聚物基团 $L(R)_n$ 的式 XX 化合物可以由适宜取代的式 XXI(a) 苯乙酮、二苯甲酮或苯甲醛制得。在该方法中，将式 XXI(a) 化合物（或其中要求一个

以上取代基的多羟基化合物）与式 XXI 的低聚物酯化甲苯磺酸酯反应，由此提供式 XXI(b) 的相应低聚物醚。将式 XXI(b) 的芳族低聚物醚与琥珀酸酯如式 XXI(c) 的琥珀酸二烷基酯反应。斯陶柏 (Stobbe) 反应生成式 XXII 的缩合半酯，该半酯在酸酐存在下发生环脱水，由此形成式 XXIII 的萘低聚物醚。该式 XXIII 化合物可以与酸如盐酸和无水醇如甲醇反应形成式 XXIV 所示的相应萘酚，该萘酚进而与式 XXV 的炔丙醇偶联，由此形成本发明式 XX(b) 的低聚物取代的萘并吡喃。

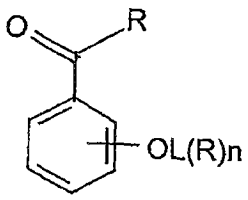
[0335]



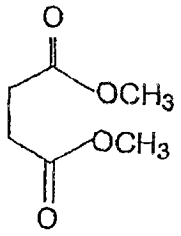
XXI



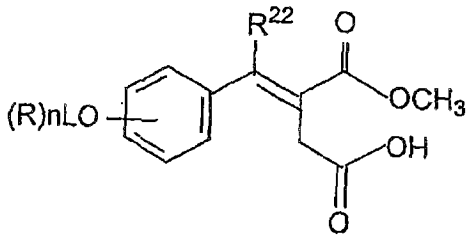
XXI(a)



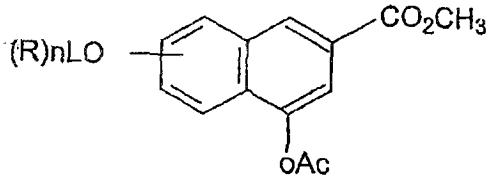
XXI(b)



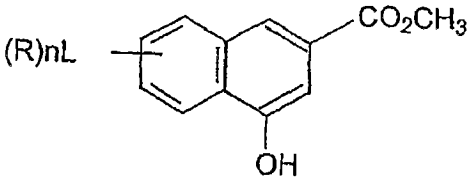
XI(c)



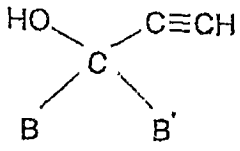
XXII



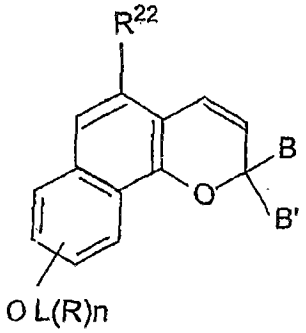
XXIII



XXIV



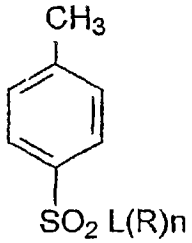
XXV



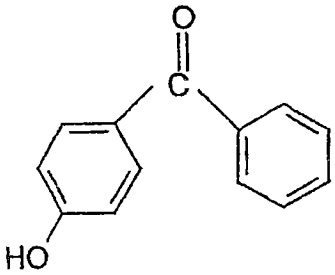
XX(b)

[0336] 替换地，其中成对的苯基的至少一个被低聚物取代的式 XX(c) 化合物可 以由式 XXI(f) 二苯甲酮制得。在该方法中，由适当羟基取代的二苯甲酮与式 XXI(e) 的甲苯磺酸低聚物酯反应，由此形成式 XXI(g) 的相应低聚物取代的二苯甲酮。式 XXV(a) 的相应炔丙醇由二苯甲酮与乙炔钠在溶剂如 THF 中反应制得。式 XXV(a) 的这种炔丙醇与式 XXIV(b) 的适宜取代的萘酚偶联，由此形成式 XX(c) 的低聚物取代的萘并吡喃。

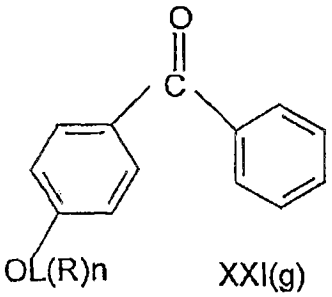
[0337]



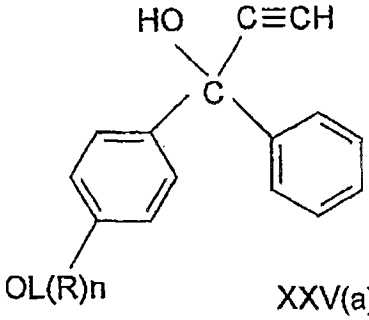
XI(e)



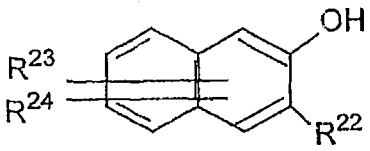
XXI(f)



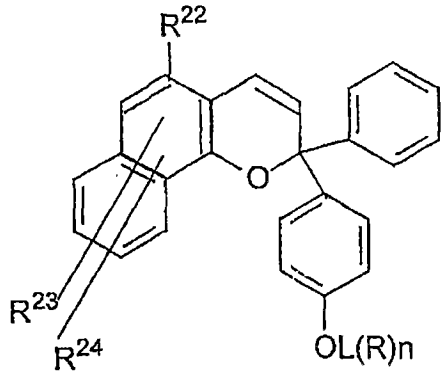
XXI(g)



XXV(a)



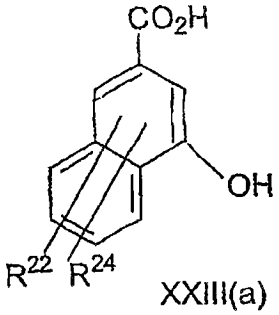
XXIV(b)



XX(c)

[0338] 形成其中低聚物存在于萘并吡喃5-位的本发明式XX的低聚物取代吡喃的另一种选择可以使用式XXIII(a)的相应羧基化萘酚。在该方法中，式XXIII(a)的萘酚与式XXI(d)的适当低聚物（尤其是当连接基L包括氧时）反应，由此提供式XXIV(a)的低聚物酯。该式XXIV(a)的低聚物萘酚酯可以与式XXV炔丙醇反应，由此提供其中低聚物存在于5位的式XX(g)的萘并吡 喃。

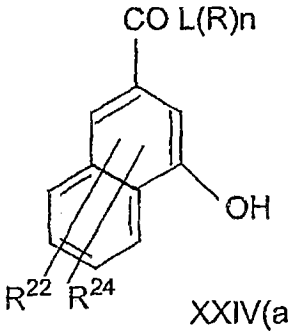
[0339]



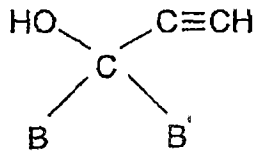
XXIII(a)

H L(R)n

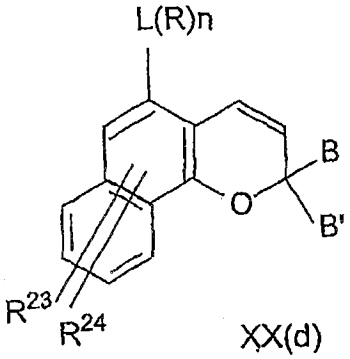
XXI(d)



XXIV(a)



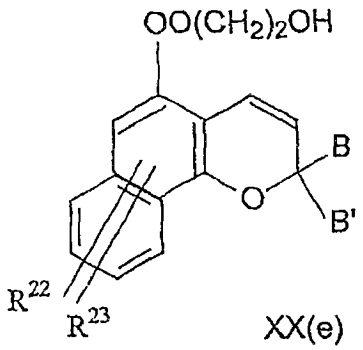
XXV



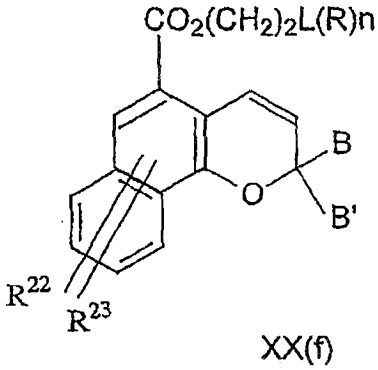
XX(d)

[0340] 在另一选择中，其中 R^{22} 包括低聚物 $L(R)_n$ 的式 XX 化合物可以通过式 XX(e) 化合物与酰氯或酸酐取代的低聚物反应，由此提供式 XX(f) 的化合物：

[0341]



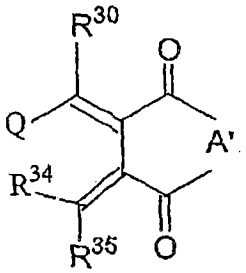
XX(e)



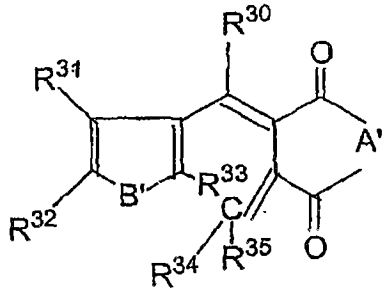
XX(f)

[0342] 俘精酸酐和俘精酰亚胺的实例包括式 XXX 的化合物，和更优选式 XXXa 的化合物。

[0343]



XXX



XXXa

[0344] 其中，

[0345] Q选自于任选取代的芳香基、任选取代的杂芳香基（其中所述芳香基/杂芳香基可以为单环或多环芳香基/杂芳香基）；

[0346] R^{30}、R^{32} 和 R^{33} 独立地选自于 C_1 ～ C_4 烷基、C_1 ～ C_4 烷氧基苯基、苯氧基单-和二(C_1 ～ C_4) 烷基取代的苯基或苯 (C_1 ～ C_4) 烷基，且 R^{31} 和 R^{32} 任选地一起形成可以进一步取代的稠合苯；

[0347] A’选自于氧或= N-R^{36}，其中 R^{36} 为 C_1 ～ C_4 烷基或苯基；

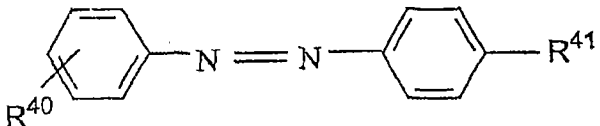
[0348] B’选自于氧或硫；

[0349] R^{34} 和 R^{35} 独立地表示 C_1 ～ C_4 烷基、苯基或苯 (C_1 ～ C_4) 烷基；或者 R^{34} 和 R^{35} 中之一为氢，另一个为上述基团；或者 $R^{34}R^{35}$ =表示亚金刚烷基；

[0350] 其中，R^{30}、R^{31}、R^{32}、R^{35} 和 R^{36} 中至少一个为基团 $L(R)_n$。

[0351] 偶氮染料实例包括式 XL 的化合物：

[0352]



XL

[0353] 其中：

[0354] R^{40} 和 R^{41} 独立地选自于氢；C_1 ～ C_6 烷基；C_1 ～ C_6 烷氧基；-$NR^{42}R^{43}$，其中 R^{42} 和 R^{43} 如 R^{26} 和 R^{27} 的定义；芳基（如苯基）；由一个或多个选自于 C_1 ～ C_6 烷基和 C_1 ～ C_6 烷氧基的取代基取代的芳基；取代的 C_1 ～ C_6 烷基，其中取代基选自于芳基和 C_1 ～ C_6 烷氧基；取代的 C_1 ～ C_6 烷氧基，其中取代基选自于 C_1 ～ C_6 烷氧基芳基和芳氧基。

[0355] 偶氮染料的具体实例包括下列式 XL 化合物：

[0356] R^{40} R^{41}

[0357] 1.H $OCO(CH_2)_2OCO(CH_2CH_2O)_{10}COC(CH_3)=CH_2$

[0358] 2.P-OCH_3 PDMS-prop-meac

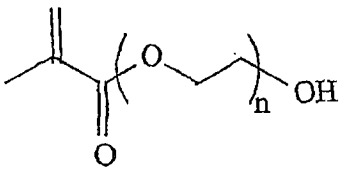
[0359] 其特征在于本发明光致变色化合物的反应性低聚物可以在光致变色部分或其前体的适宜官能团处反应来制备和连接。

[0360] 例如，可以使用可商购获得的式 LI 不饱和聚乙烯基氧低聚物，通过在胺如三乙胺存在下与琥珀酸酐反应来制备与光致变色材料的加合物，由此提供式 LII 的不饱和酸（其中 Z 为 OH）。

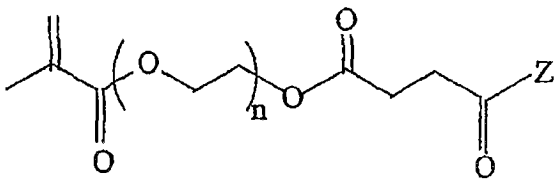
[0361] LII 的不饱和酸（其中 Z 为 OH）可以与式 LIII 亲核取代的光致变色部分耦合，其中 X 为氧、硫、NH 或 NR^1（其中 R^1 为烷基），通过将酸转化为式 LII 的中间化合物，其中 Z 为离去基团如酸酐、酰氯，或者更优选在偶联剂如二环己基碳化二亚胺（DCC）的存在下形成的中间体，由此提供式（LVI）的不饱和低聚物加合物。

[0362] 另一途径是将酸取代的光致变色材料如式 LIV 化合物与式 LV 的不饱和聚亚乙基氧低聚物在偶联剂存在下或者通过式 LV 中间体（其中 Z 为离去基团）反应。

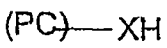
[0363]



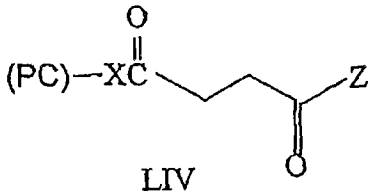
LI



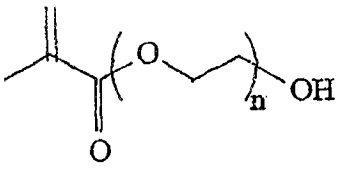
LII



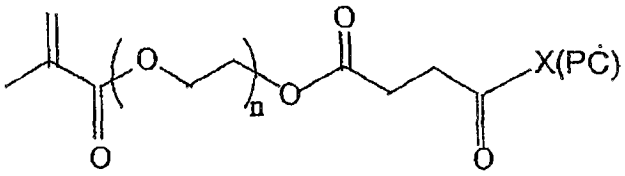
LIII



LIV



LV



LVI

[0364] 本发明的光致变色化合物（其包括具有反应性官能团的低聚物）趋于为非结晶固体或油。这点使得它们更可溶于单体和聚合物基质中。这也意味 着它们在基质中不太可能结晶，因此可以荷载更多染料，并且还可以避免常规光致变色染料可能发生的结晶。

[0365] 本发明的化合物具有其自身内在的纳米环境，因为染料绝不会从有利的低聚物中分离。

[0366] 本发明的化合物可以以与常规光致变色材料的混合物形式使用。

[0367] 使用本发明的化合物可以在不改变其颜色下使光致变色材料的褪色速率发生变化。因此可以对不同的着色染料调节褪色速率。这点对于当发生褪色时得到一致的颜色是重要的。因此，如果需要特定速率的蓝色染料，则可以根据本发明进行改性以包括适宜长度的低聚物。

[0368] 染料单体可以在本领域技术人员考虑到上述组合物而容易理解的多种固化条件下结合到聚合物基质中。典型的固化条件可以包括使用适宜催化剂和 / 或敏化剂。固化条件实例包括热固化和光聚合。本发明单体组合物可以通过涂覆被施用到待具有光致变色性（并随后固化）的基质上，或者可以例如在热或辐射固化之前通过流延将该组合物成型。可以使用溶剂或载体来促进单体组合物作为涂料的施用。通常，VOC（挥发性有机溶剂组份）含量为该组合物的 0 ～ 50wt％。

[0369] 依据本发明的可聚合的组合物可以包括聚合固化剂。

[0370] 聚合固化剂可以选自于UV固化（光）引发剂、自由基热阳离子或自由基引发剂的一种或多种。优选UV光引发和热引发。该组合物可以通过UV辐射和加热的组合来固化。

[0371] 固化剂含量可以随所选单体而变化。可以使用相对较低含量的固化剂来操作，约0.05～4wt％、优选0.05～3.0wt％。

[0372] 适宜的固化剂可以选自于偶氮二异丁腈、AIBN（偶氮自由基型热引发剂）、2,2′-偶氮二(N,N′-二亚甲基异丁脒）二氢氯化物(2,2′-azobis(N,N′-dimethyleneisobutyramidine)dihydrochloride)、2,2′-偶氮二(2-脒基丙烷)-二氢氯化物(2,2′-azobis(2-amidinopropane)-dihydroehloride)、2,2′-偶氮二(N,N′-二亚甲基异丁脒)、4,4′-偶氮二(4-氰基戊酸)、2,2′-偶氮二{2-甲基-N-[1,1-二（羟基甲基）-2-羟基乙基]丙酰胺}、2,2′-偶氮二{2-甲基-N-[1,1-二（羟基甲基）-乙基]丙酰胺}、2,2′-偶氮二[2-甲基-N-(2-羟基乙基）丙酰胺]、2,2′-偶氮二（异丁酰胺）二水合物、2,2′-偶氮二(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、2,2′-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮二异丁腈、2,2′-偶氮二-异丁酸二甲酯、2,2′-偶氮二(2-甲基-丁腈)、1,1′-偶氮二(1-环己烷腈)、2-(氨甲酰基偶氮)-异丁腈、2,2′-偶氮二(2,4,4-三甲基戊烷)、2-苯基偶氮-2,4-二甲基-4-甲氧基戊腈、2,2′-偶氮二(2-甲基丙烷)、trigonox TX-29（二烷基过氧化物自由基热引发剂）、1,1-二-(-丁基过氧化-3,3,5-三甲基环己烷)、TBPEH（烷基过酸酯自由基热引发剂）、叔丁基过氧化-2-乙基己酸酯（二酰基过氧化物自由基热引发剂）、苯甲酰基过氧化物、（过氧化二碳酸酯自由基加热引发剂）、乙基己基过氧化碳酸酯（酮过氧化物 自由基热引发剂）、甲基乙基酮过氧化物、“CyracureUV1-6974”（阳离子光引发剂）、三芳基锍六氟锑酸盐、Lucirin TPO（自由基光引发剂）、2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、Irgacure 819、二(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基-氧化膦、1-二(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦、Vicure 55（自由基光引发剂）、甲基苯基二甲基乙酸酯(methyl phenylglyoxylate)、二（叔丁基过氧化物）-二异丙基苯、过氧苯甲酸叔丁酯、过氧化新癸酸叔丁酯、Amicure DBU、Amicure BDMA、DABCO、polycat SA-1、polycat SA-102、polycat SA-610/50、乙酰丙酮化铝、二丁基二月桂酸锡、二丁基氧化锡、Darocur 1173、Irgacure 184、Irgacure 500、Irgacure 1800和Irgacure 1850。

[0373] 引发剂可以是单一组份或者多种引发剂组份的组合。

[0374] 也可以存在其它通常用于涂料组合物中的添加剂，如抑制剂、表面活性剂、UV吸收剂、稳定剂和能够改进折射率的材料。该添加剂可以选自于流平剂(leveling agent)，包括3M FC 430和3M FC 431。

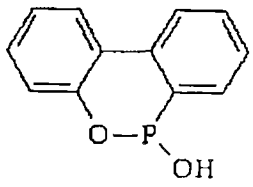
[0375] 表面活性剂实例包括氟化表面活性剂或聚二甲基硅氧烷表面活性剂，如由3M制造的FC430、FC431，由Mallinckrodt制造的BYK300、BYK371，由General Electric Company制造的SF-1066、SF-1141和SF-1188，由UnionCarbide销售的L-540、L-538以及由Dow Corning销售的DC-190。

[0376] UV吸收剂实例包括Ciba Tinuvin P-2(2′-羟基-5′甲基苯基）苯并三唑，Cyanamid Cyasorb UV 531-2-羟基-4-正辛氧基二苯甲酮，Cyanamid CyasorbUV5411-2(2-羟基-5-叔辛基苯基)-苯并三唑，Cyanamid UV 2098-2-羟

基 -4-(2- 丙烯酰氧基乙氧基) 二苯甲酮，National Starch and Chemicals Permasorb MA-2 羟基 -4-(2 羟基 -3- 甲基丙烯酰氧基) 丙氧基二苯甲酮，Cyanamid UV24-2,2′ - 二羟基 -4- 甲氧基二苯甲酮，BASF UVINUL 400-2,4 二羟基 - 二苯甲酮，BASFUVINUL D-49-2,2′ - 二羟基 -4,4′ 二甲氧基 - 二苯甲酮，BASF UVINUL D-50-2,2′ ,4,4′ 四羟基二苯甲酮，BASF UVINUL D-35- 乙基 -2- 氰基 -3,3- 二苯基丙烯酸酯，BASF UVINUL N-539-2- 乙基己基 -2- 氰基 -3,3- 二苯基丙烯酸酯，Ciba Geigy Tinuvin 213。

[0377] 稳定剂实例包括氢醌，涂料溶液稳定剂，亚硝基化合物，如 Wako 的 Q1301 和 Q1300 受阻胺光稳定剂 (HALS)，包括 Ciba Tinuvin765/292 二 (1,2,2,6,6) 五甲基 -4- 哌啶基) 癸二酸酯、Ciba Tinuvin 770- 二 (2,2,6,6- 四甲基 -4- 哌啶基)- 癸二酸酯。

[0378] 抗氧剂实例包括 Ciba Irganox 245- 三甘醇 - 二 -3-(3- 叔丁基 -4- 羟基 -5- 甲基苯基) 丙酸酯、Irganox 1010-2,2- 二 [[3-[3,4- 二 (1,1- 二甲基乙基)-4- 羟基苯基 [-1- 氧丙氧基] 甲基]-1,3- 丙烷二基 3,5- 二 (1,1- 二甲基乙基)-4- 羟基苯丙酸酯、Irganox 1076-3-(3′ ,5′ - 二叔丁基 (-4′ - 羟基苯基) 丙酸十八烷基酯、氢醌、BHT、TBC、MEHQ(4- 甲氧基苯基酮)、2- 乙氧基 -5-(丙烯基) 苯酚、异丁子香酚、2- 烯丙基苯酚、丁基化羟基苯甲醚。

[0379] 抗染色 (anticolouring) 剂实例包括 9,10 二氢 -9- 氧杂 -10- 磷杂菲 (phosphaphenanthrene)-10- 氧化物 

。

[0380] 固化改性剂实例包括十二烷基硫醇、丁基硫醇、苯硫酚。

[0381] 亚硝基化合物实例包括 Wako Nofmer 和 Nippom Oils and Fats 的 Q1301。

[0382] 可以存在其它添加剂如粘度调节剂，并且包括单体如甲基丙烯酸、乙烯基硅烷、和其它官能单体。可以包括其它单体型添加剂，以改进加工和 / 或材料性能，这些添加剂包括 :

[0383] 甲基丙烯酸，马来酸酐，丙烯酸染料增强剂，pH- 调节单体如 AlcolacSIPOMER 2MIM，赋予材料更高抗静电性的减少电荷的阳离子单体例如 Sipomer Q5-80 或 Q9-75。

[0384] 依据本发明的组合物可以用于制备涂覆的光学制品或者可以用于流延光学制品。

[0385] 在优选的方面，该固化的组合物相对于褪色速率相对的相应光致变色制品来说显示改进的抗刮性。

[0386] 可以调节光学涂层的组成，使得其折射率充分与光学制品折射率相匹配。涂层厚度可以为约 0.1 ～ 100 微米 (μm)。

[0387] 当底涂层包括染料组份时，将该底涂层至少施用到光学制品的前 (凸起) 表面上。

[0388] 替换地，当底涂层起提供给光学制品改进的抗冲性的功能时，该底涂层优选厚度为约 0.7 ～ 5 微米。

[0389] 光学制品可以是照相机镜头、光学透镜元件、影碟等。优选光学透镜元件。

[0390] 术语“光学透镜元件”的含义是应用于眼科领域中的所有形式的单个折射光学实体，包括但并不限定于透镜、透镜片 (lens wafer)，和需要进一步处理以满足特定病人规定的半成品镜片毛坯。也包括用于制备渐进性玻璃镜片 (progressive glass lens) 的模板

(former) 和用于在聚合物材料中流延渐进性透镜的模具。

[0391] 当光学制品为光学透镜时，该光学透镜可以由多种不同的透镜材料来形成，并且尤其是由许多不同的聚合物塑料树脂来形成。特别优选中到高指数透镜材料，例如基于丙烯酸类或烯丙基型双酚或烯丙基邻苯二甲酸酯等的那些。可以适用于与本发明使用的其它透镜材料实例包括其它丙烯酸类、其它烯丙基类、苯乙烯类、聚碳酸酯类、乙烯基类、聚酯类等。特别优选透镜材料“光学玻璃 (Spectralite)”等中到高指数的透镜材料。也可以使用“Finalite”型材料。(“Spectralite”和“Finalite”为 Sola International Holdings 的注册商标)

[0392] 利用具有 Spectralite 型光学透镜的涂料特别有利于改进透镜的抗冲性。其中也包括抗反射 (AR) 涂层也是特别有利的。另外，这种 AR 涂层可以导致塑料光学透镜显示增强的脆性，例如当进行加热时。

[0393] 常用的眼科透镜材料为二（烯丙基碳酸）二甘醇酯。一种该材料为 CR39(PPG Industries)。

[0394] 光学制品可以由可交联的聚合物流延组合物来形成，例如如美国申请 US 4,912,155、US 专利申请 NO.07/781,392、澳大利亚专利申请 50581/93 和 50582/93、以及欧洲专利说明书 453159A2 中所述，这些文献的全部公开内容在此引入作为参考。

[0395] 例如，在澳大利亚专利申请 81216/87（其全部公开内容在此引入作为参考）中，申请人描述了一种可交联的流延组合物，其包括至少一种聚氧亚烷基二醇二丙烯酸酯或二甲基丙烯酸酯和至少一种多官能的不饱和交联剂。

[0396] 另外，在澳大利亚专利申请 75160/91（其全部公开内容在此引入作为参考）中，申请人描述了聚氧亚烷基二醇二丙烯酸酯或二甲基丙烯酸酯；包括衍生自至少一种自由基可聚合的双酚单体的重复单元的单体，该双酚单体能够形成大于 1.55 的高折射率均聚物；和具有 2 ～ 6 个选自于丙烯酸类和甲基丙烯酸类基团的端基的氨基甲酸酯单体。

[0397] 染料单体化合物可以在本发明方法中通过与可聚合的单体组合物混合而结合到聚合物基质中，该单体组合物固化时生成 Tg 通常高于 30℃、优选至少 50℃、仍更优选至少 70℃和最优选至少 80℃的固体聚合物组合物。可以将该可聚合的组合物流延为膜、片材或透镜，或者注塑或另外形成片材或透镜。优选该制品将是光学透明的；

[0398] (a) 可聚合的组合物也可以通过任意便利的方式从存在聚合物基料的光致变色材料的溶液或分散体中施用到材料表面，如喷雾、刷涂、旋涂或浸涂。例如，可以将可聚合物的组合物（其可以是部分固化的）溶解或分散于溶剂中，将其通过任意适宜的技术如喷雾、刷涂、旋涂或浸涂以永久粘结膜或涂层形式施用到基底表面上；

[0399] (b) 可聚合的组合物可以通过上述方法流延或涂覆到基底上，并将其作为与主体材料相邻层的分离层中间体放置在主体材料内；

[0400] (c) 本发明的光致变色单体可以通过与载体一起球磨而将其加入染料组合物中，以便使其结合在反应性基料基质中。该组合物可以用作喷墨印刷中的油墨，并且可以选择适宜的 (PC) 部分以使文件上的安全标记在暴露于影印中施用的 UV 光下时可见；

[0401] (d) 染料单体可以与适宜的树脂配混，并且在注塑以将其成型为膜之前、之中或之后将树脂与染料单体聚合，例如通过吹塑成型或者形成更复杂的挤出形状和 / 或吹制结构。

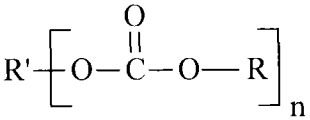
[0402] 本发明在下面实施例中更具体描述，这些实施例仅用于说明。因为其中的多种改进或变化对于本领域技术人员来说显而易见的。

[0403] 染料单体可以结合到其中的主体基质的实例包括（烯丙基碳酸）多元醇酯单体的均聚物和共聚物，多官能丙烯酸酯单体的均聚物和共聚物，聚丙烯酸酯，聚（烷基丙烯酸酯）如聚（甲基丙烯酸甲酯），乙酸纤维素，三乙酸纤维素，乙酸丙酸纤维素，乙酸丁酸纤维素，聚（乙酸乙烯酯），聚（乙烯醇），聚（氯乙烯），聚（偏二氯乙烯），聚氨酯，聚碳酸酯，聚（对苯二甲酸乙二醇酯），聚苯乙烯，共聚（苯乙基－甲基丙烯酸甲酯），共聚（苯乙烯－丙烯腈），聚（乙烯醇缩丁醛），和二亚酰基季戊四醇（diacylidene pentaerythritol）的均聚物和共聚物、尤其是与（烯丙基碳酸）多元醇酯单体例如二（烯丙基碳酸）二甘醇酯和丙烯酸酯单体的共聚物。透明聚合物的透明共聚物和共混物也适合作为主体材料。

[0404] 所获基质材料可以是由如下物质制备的光学无色的聚合有机材料：聚碳酸酯树脂，如衍生自双酚和光气的碳酸酯连接的树脂，以商标 LEXAN 出售；聚（甲基丙烯酸甲酯），如以商标 PLEXIGLAS 出售的材料；（烯丙基碳酸）多元醇酯，特别是双（烯丙基碳酸）二甘醇酯的聚合产物，以商标 CR-39 出售；和其共聚物，如与乙酸乙烯酯的共聚物，例如约 80 ～ 90％双（烯丙基碳酸）二甘醇酯与 10 ～ 20％乙酸乙烯酯，特别是 80 ～ 85％双（烯丙基碳酸）二甘醇酯与 15 ～ 20％乙酸乙烯酯的共聚物；乙酸纤维素，丙酸纤维素，丁酸纤维素，聚苯乙烯，和苯乙烯与甲基丙烯酸甲酯、乙酸乙烯酯与丙烯腈的共聚物，和乙酸丁酸纤维素。

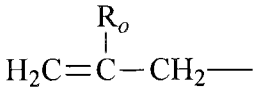
[0405] 可以聚合形成透明主体材料的（烯丙基碳酸）多元醇酯单体为线性或支化二（烯丙基碳酸）脂肪族二醇酯化合物、或亚烷基双酚双（烯丙基碳酸酯）化合物的烯丙基碳酸酯。这些单体可以描述为多元醇例如二醇的不饱和聚碳酸酯。这些单体可以通过本领域公知的工艺（例如 US2,370,567 和 2,403,113）制备。（烯丙基碳酸）多元醇酯单体可以由如下图解通式表示：

[0406]



[0407] 其中 R 为衍生自不饱和醇的基团，并且通常为烯丙基或取代的烯丙基，R’为衍生自多元醇的基团，n 为 2 ～ 5、优选 2 的整数。烯丙基（R）可以在 2 位被卤素（最优选氯或溴）、或含有 1 ～ 4 个碳原子的烷基（通常为甲基或乙基）取代。R 基团可以如下图解通式表示：

[0408]



[0409] 其中，R_0 为氢、卤素、或 C_1 ～ C_4 烷基。R 的具体实例包括基团：烯丙基、2-氯烯丙基、2-溴烯丙基、2-氟烯丙基、2-甲基烯丙基、2-乙基烯丙基。2-异丙基烯丙基、2-正丙基烯丙基和 2-正丁基烯丙基。R 最通常为烯丙基：

[0410] $H_2C = CH-CH_2-$

[0411] R’为衍生自多元醇的多价基团，其可以为含有 2、3、4 或 5 个羟基的脂肪族或芳族多元醇。通常，该多元醇含有 2 个羟基，即二醇或双酚。脂肪族多元醇可以为线性或支化的并且包含 2 ～ 10 个碳原子。脂肪族多元醇通常为具有 2 ～ 4 个碳原子的亚烷基二醇或聚

(C_2 ～ C_4) 亚烷基二醇，即乙二醇、丙二醇、三亚甲基二醇、四亚甲基二醇、或二甘醇、三甘醇等。

[0412] 在另一实施方式中，本发明提供了一种光致变色制品，该制品包含聚合有机主体材料和通过本文中前述类型低聚物共价连接于基质的光致变色部分，所述主体材料选自于聚（甲基丙烯酸甲酯），聚（二甲基丙烯酸乙二醇酯），聚（乙氧基化的双酚 A 二甲基丙烯酸酯），热塑性聚碳酸酯，聚（乙酸乙烯酯），聚乙烯醇缩丁醛，聚氨酯，选自于二甘醇双（烯丙基碳酸酯）单体、二甘醇二甲基丙烯酸酯单体、乙氧基化苯酚二甲基丙烯酸酯单体、二异丙烯基苯单体和乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯单体的单体聚合物。

[0413] 聚合物基质材料选自于聚丙烯酸酯，聚甲基丙烯酸酯，聚甲基丙烯酸 (C_1 ～ C_{12}) 烷基酯，聚氧（亚烷基甲基丙烯酸酯），聚（烷氧基化苯酚甲基丙烯酸酯），乙酸纤维素，三乙酸纤维素，乙酸丙酸纤维素，乙酸丁酸纤维素，聚（乙酸乙烯酯），聚（乙烯醇），聚（氯乙烯），聚（偏二氯乙烯），热塑性聚碳酸酯，聚酯，聚氨酯，聚硫氨酯，聚（对苯二甲酸乙二醇酯），聚苯乙烯，聚（α－甲基苯乙烯），共聚（苯乙烯－甲基丙烯酸甲酯），共聚（苯乙烯－丙烯腈），聚乙烯醇缩丁醛，和选自于多元醇（烯丙基碳酸酯）单体、多官能丙烯酸酯单体、多官能甲基丙烯酸酯单体、二甘醇二甲基丙烯酸酯单体、二异丙烯基苯单体、烷氧基化多元醇单体和二亚丙烯基季戊四醇单体的单体聚合物。

[0414] 本发明的可聚合组合物可以为涂料或粘合剂形式，并且可以包括基料树脂和交联剂。基料主要担负油漆或大漆 (laquer) 涂料质量的责任。基料实例包括醇酸树脂，聚酯，氨基树脂如三聚氰胺甲醛，丙烯酸类，环氧化物类和氨基甲酸酯类。基料特性可以是热塑性或热固性的，并且分子量可以为 500 ～几百万。含有本发明可聚合组合物的涂料可以包括溶剂以调节粘度。粘度可以例如为 0.5 ～ 10Ps。也可以使用颜料和填料来赋予不透明性或颜色。基于本发明组合物的涂料组合物可以利用多种交联体系，例如用于交联活性氢官能团如羟基和胺的多异氰酸酯；环氧／酸；胺固化的环氧树脂 (epoxy amine) 和氨基甲酸酯蜜胺。涂料组合物可以是双包装形式，例如一包装含有交联剂且另一包装含有基料、前述染料单体和任选的其它组份如溶 剂、颜料、填料和配方助剂。

[0415] 可聚合组合物的反应性端基和基料组份可以均含有基团如羟基、胺、烷基胺、氯硅烷、烷氧基硅烷环氧化物不饱和的，异氰酸酯基和羧基，以用于在固化时与单体组份反应。

[0416] 在该实施方式中，一包装含有基料组份，且另一包装含有交联剂。通常基料组份占涂料组合物的 50 ～ 90wt％（更优选 65 ～ 90％），且交联剂组分占涂料组合物的 10 ～ 50wt％。

[0417] 基料组份中优选的羟基部分衍生自羟基单体，如羟基烷基丙烯酸酯和（甲基）丙烯酸酯，其中烷基中具有 1 ～ 4 个碳原子。实例包括羟基乙基（甲基）丙烯酸酯、羟基丙基（甲基）丙烯酸酯、羟基丁基（甲基）丙烯酸酯或其组合。

[0418] 可以用于制备丙烯酸类基料的单体混合物优选包括一种或多种选自于烷基中具有 1 ～ 18 个碳原子的丙烯酸烷基酯和相应的（甲基）丙烯酸酯，例如（甲基）丙烯酸甲酯、（甲基）丙烯酸乙酯、（甲基）丙烯酸丙酯、（甲基）丙烯酸异丙酯、（甲基）丙烯酸丁酯、（甲基）丙烯酸戊酯、（甲基）丙烯酸己酯、（甲基）丙烯酸 2- 乙基己酯、（甲基）丙烯酸壬酯、（甲基）丙烯酸月桂酯、（甲基）丙烯酸硬脂酯；环脂肪族（甲基）丙烯酸酯如（甲基）丙烯酸三甲基环己酯和（甲基）丙烯酸异丁基环己酯；（甲基）丙烯酸芳酯如（甲基）丙

烯酸苄基；（甲基）丙烯酸异冰片酯；（甲基）丙烯酸环己酯；（甲基）丙烯酸缩水甘油酯；（甲基）丙烯酸乙基己酯；（甲基）丙烯酸苄酯，或其组合。优选甲基丙烯酸甲酯、丁酯、正丁酯、和异冰片酯。另外也可以使用其它单体如苯乙烯、烷基苯乙烯、乙烯基甲苯和丙烯腈。

[0419] 胺部分当涉及时可以通过（甲基）丙烯酸烷基氨基烷基酯如甲基丙烯酸叔丁基氨基乙酯来提供。

[0420] 本发明涂料组合物的交联组份优选包括一种或多种具有至少两个异氰酸酯基团的交联剂，如多异氰酸酯交联剂。可以使用任意的常规芳族、脂肪族、环脂肪族的异氰酸酯、三官能异氰酸酯和多元醇与二异氰酸酯的异氰酸酯功能性加合物。通常适用的二异氰酸酯为 1,6- 六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、4,4' - 亚联苯基二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、二环己基二异氰酸酯、四亚甲基二甲苯二异氰酸酯、乙基亚乙基二异氰酸酯、2,3- 二甲基亚乙基二异氰酸酯、1- 甲基三亚甲基二异氰酸酯、1,3- 亚环戊基二异氰酸酯、1,4- 亚环己基二异氰酸酯、1,3- 亚苯基二异氰酸酯、1,5- 亚萘基二异 氰酸酯、二 (4- 异氰酸基环己基)- 甲烷和 4,4- 二异氰酸基二苯基醚。通常也使用这些异氰酸酯的预聚物形式来降低潜在的挥发形式的爆炸危险。

[0421] 光致变色制品可以包括聚合物有机材料，该聚合物有机材料为选自于丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸甲酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、乙氧基化的双酚 A 二甲基丙烯酸酯、乙酸乙烯酯、乙烯醇缩丁醛、氨基甲酸酯、硫氨基甲酸酯、二（烯丙基碳酸）二甘醇酯、二甲基丙烯酸二甘醇酯、二异丙烯基苯、和乙氧基化的三甲基丙烷三丙烯酸酯的单体的均聚物或共聚物。

[0422] 本发明光致变色组合物可以包含宽范围浓度的光致变色化合物，取决于光致变色部分的类型和其预定用途。例如，对于其中要求高色彩强度的油墨，需要高达 30wt％光致变色浓度的相对高浓度。另一方面，在一些情形如光学制品下，需要使用非常低浓度的光致变色材料，以在照射时提供相对轻微的光学透明度变化。例如，可以使用低至 0.01mg/ 基质。通常，光致变色树脂的存在量为 0.01mg/g 基质～主体基质的 30wt％。光致变色化合物的存在量更优选为 0.01mg/g ～ 100mg/g 主体基质，进一步更优选 0.05mg/g ～ 100mg/g 主体基质。

[0423] 光致变色制品，对于加入或涂布光致变色材料（一种或多种）的聚合物有机主体材料表面，每平方厘米可以包含 0.01 ～ 10.0 毫克光致变色化合物。

[0424] 本发明染料单体和可聚合的组合物可以用于其中可使用有机光致变色材料的那些应用中，如光学镜片，例如视力矫正眼镜片和平光镜片，护面罩，护目镜，面罩，照相机镜片，窗户，镜子，汽车挡风玻璃，飞机和汽车透明物如 T- 型屋顶、侧灯和后灯，塑料膜和片材，织物和涂料，例如涂料组合物。染料单体和光致变色组合物也可以用作光活化日期储藏的方式。这里使用的涂料组合物包括由用于生产合成聚合物的材料如聚氨酯、环氧树脂和其它树脂制备的聚合物涂料组合物；油漆，即用于装饰、保护和 / 或基底识别的着色液体或糊料；和油墨，即用于在基底上书写和印刷的着色液体或糊料，所述基底包括纸张、玻璃、陶瓷、木材、砖石、织物、金属和聚合物有机材料。该涂料组合物可以用于生产在安全文件中的标记，该安全文件例如需要真实性鉴别或检验的钞票、护照和驾驶执照的文件。

[0425] 在另一方面，本发明涉及一种含有染料单体单元和形成聚合物链的共聚单体单元的聚合物，其中染料单体单元包括低聚物基团和光致变色部分， 其中光致变色部分通过低

聚物连接于聚合物链。

[0426] 聚合物组合物可以是刚性聚合基质形式，或者可以是凝胶或液体聚合物组合物。

[0427] 在该方面的一种实施方式中，该聚合物为可聚合的聚合物组合物如涂料或弹性体的基料聚合物或预聚物。

[0428] 在该方面的一种实施方式中，光致变色聚合物组合物包括含有染料单体单元的反应性预聚物聚合物和一种或多种组份如反应性单体、溶剂、聚合引发剂、填料、颜料和稳定剂。

[0429] 例如，聚合物组合物可以是成膜组合物形式，如涂料组合物、油墨等。其可以适用于热、UV 或其它引发形式的固化。

[0430] 在另一实施方式中，本发明提供了一种氨基甲酸酯涂料，其包含具有活性氢基团（如羟基、硫醇或氨基）的光致变色染料单体和多异氰酸酯或其前体（如封端的多异氰酸酯）。

[0431] 在另一实施方式中，本发明提供了一种双包装型涂料体系，其包括：

[0432] (a) 第一包装，包含有光致变色单体，其中光致变色单体单元包含光致变色部分和至少一个具有反应性端基的低聚物基团；和

[0433] (b) 第二包装，包含有至少一种聚合引发剂，用于光致变色单体和具有所述反应性端基的反应性的单体，由此形成通过所述低聚物将光致变色部分连接到聚合物主链上的聚合物。

[0434] 在另一种实施方式中，本发明提供了一种双包装型涂料体系，其包括：

[0435] (a) 第一包装，包括含有染料单体单元的光致变色预聚物，其中染料单体单元包含低聚物基团和光致变色部分，其中光致变色部分通过所述低聚物连接于预聚物主链；和

[0436] (b) 第二包装，包括引发剂和任选地对该预聚物具有反应性的单体组份的至少一种。

[0437] 在该方面最优选的实施方式中，第一包装可以包括具有活性氢反应性基团（如羟基、硫醇或胺）的预聚物，且第二包装可以包括多异氰酸酯（如 TDI），由此提供聚氨酯涂料体系。

[0438] 低聚物取代的光致变色材料的方法也描述于我们的系列国际专利申请 PCT/AU03/01453 中，其内容在此引入作为参考。

[0439] 低聚物取代的光致变色材料的方法也描述于我们的系列国际专利申请 PCT/AU03/01453 中，其内容在此引入作为参考。

[0440] 在本说明书的描述和权利要求中，所使用的词语“包括 (comprise)”和其词性的变化如“包含 (comprising)、(comprises)”，都不用来排除其它添加剂、组份、整体或步骤。

[0441] 包括在本说明书中的对文献、活动、材料、设备、制品等的讨论仅用于提供本发明背景的目的。并非暗示或表示因为这些内容在本申请各权利要求的优先权日之前已在澳大利亚存在，所以任一或所有这些内容形成现有技术基础部分或是本发明相关领域的常识。

[0442] 对聚（乙二醇）{PEG} 甲基醚的注释。

[0443] PEG 单甲基醚以数均分子量分类提供。例如 Aldrich Chemical Company 提供了平均分子量如 350、750 等的 PEG 单甲基醚，其近似但不完全相对于 7 个 PEG 单元、16 个 PEG 单元等。因此 350Mn PEG 包含分子量和因此带来的 PEG 单元的分布。它们以平均分子量供给。

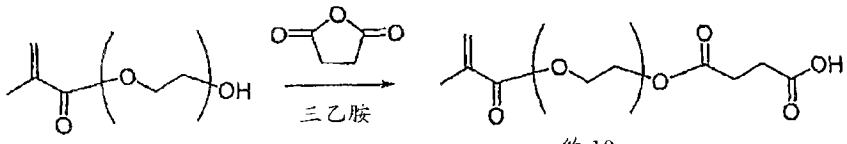
作为二甲基硅氧烷的重复单元数引用的任何数据都被解释为平均值。为避免麻烦和严格不准确命名，PEG 衍生物将根据从其衍生的 PEG 的 Mn 来命名。衍生自 350 PEG 的琥珀酸衍生物将被称为“琥珀酸单 -PEG(350) 酯”，而非正式的“琥珀酸单 -(2-{2-[2-(2-{2-[2-(2- 甲氧基 - 乙氧基)- 乙氧基]- 乙氧基 }- 乙氧基)- 乙氧基]- 乙氧基 }- 乙基) 酯”，其不显示存在的链长度分布。

[0444] 实施例 1

[0445] 步骤 1

[0446] 琥珀酸聚乙二醇甲基丙烯酸酯 (526g/mol)

[0447]



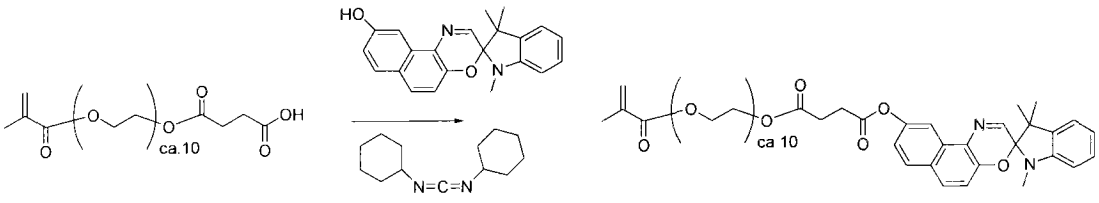
[0448] 将甲基丙烯酸聚 (乙二醇)(560) 酯 (7.56g、13.5mmol)、琥珀酸酐 (1.35g、13.5mmol)、三乙胺 (1.38g、13.6mmol) 和 4- 二甲基氨基吡啶 (0.014g、1.15×10^{-4}mol) 在二氯甲烷 (50ml) 中的溶液在 N_2 下缓慢回流加热 1 小时。在真空中除去溶剂，获得标题化合物，纯度足以进一步反应的无色粘性油 (8.94g、99%)。

[0449] ^{1}H NMR($(CD_3)_2CO$) δ = 1.92(3H, s), 2.51(2H, d J 5.49), 2.55(2H, d J5.49), 3.58(34H, bs), 3.66(2H, t J4.94), 3.72(2H, t J4.94), 4.17(2H, t J4.76), 4.25(2H, t J 4.76), 5.64(1H, s), 6.08(1H, s)。

[0450] 步骤 2

[0451] 9'-(聚乙二醇)(526) 甲基丙烯酸酯 - 琥珀酰氧基))-1,3,3- 三甲基螺 [二氢吲哚 -2,3'-[3H] 萘并 [2,1-b][1,4] 噁嗪]

[0452]



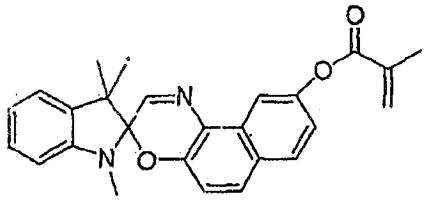
Ex 1

[0453] 将 4- 二甲基氨基吡啶 (0.025g, 2.05×10^{-4}mol) 加入到琥珀酸聚乙二醇甲基丙烯酸酯 (0.77g, 1.23mol)、9'- 羟基 -1,3,3- 三甲基螺 [二氢吲哚 -2,3'-[3H] 萘并 [2,1-b][1,4] 噁嗪](0.42g, 1.21mmol) 和 N, N'- 二环已基碳化二亚胺 (0.25g, 1.21mmol) 于二氯甲烷 (20mL) 的溶液中。将所获溶液在氮气下在室温下搅拌过夜 (16 小时)。将溶液冷却到 0℃、过滤、用冷二氯甲烷 (50mL) 洗涤，并在真空中除去溶剂。柱层析 (乙酸乙酯，随后是 MeOH) 获得棕色粘性油，将其溶于二氯甲烷中并用水 (6×50mL) 洗涤，由此获得棕色粘性油的标题化合物物 (0.72g, 62%)，其含有～ 20% 未反应的琥珀酸乙二醇甲基丙烯酸酯。

[0454] ^{1}H NMR($(CD_3)_2CO$) δ = 1.34(3H, s), 1.36(3H, s), 1.93(3H, s), 2.77(3H, s), 2.83(2H, t, 6.22), 2.99(2H, t, 6.22), 3.58(36H, bs), 3.74(2H, m), 4.25(2H, m), 5.63(1H, s), 6.08(1H, s), 6.65(1H, d, J 7.87), 6.87(1H, dd, J 1.96, 7.50), 7.04 (1H, d, J 8.78),

7.11-7.23(3H,m),7.77-7.85(2H,m),7.88(1H,d J 8.78),8.26(1H,d,J 2.20)。

[0455]



CE1

[0456] 对比实施例 1

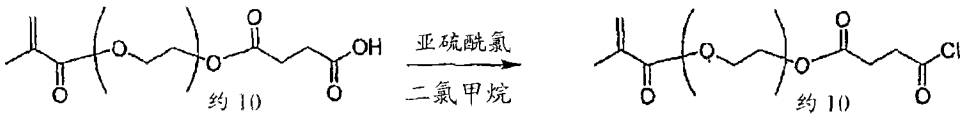
[0457] 在氮气下,将 9'-羟基 -1,3,3- 三甲基螺 [二氢吲哚 -2,3'-[3H] 萘并 [2,1-b][1,4] 噁嗪 (3g,8.72mmol) 和三乙胺 (1.76g,2.4mL) 一起加入到二氯甲烷 (50mL) 中,并随后滴加在二氯甲烷 (10mL) 中的甲基丙烯酰氯 (1.37g,13.1mmol)。使反应混合物加热到室温,并且 TLC 分析显示不残留任何起始材料。用水和盐水洗涤反应混合物,并用硫酸镁干燥。蒸发掉溶剂后获得固体。将其在甲醇 (100mL/1g 粗产物) 中结晶,由此获得 1.7g 黄色粉末。

[0458] ^{1}H NMR($CDCl_3$) δ = 1.36(6H,s),2.12(3H,s),2.77(3H,s),5.80(1H,s),6.42(1H,s),6.59(1H,d J7.87),6.91(1H,t J7.50),7.00(1H,d J 8.96),7.10(1H,d J 6.95),7.16-7.27(2H,m),7.67(1H,d J 8.96),7.72(1H,s),7.77(1H,d J8.78),7.77(1H,d J 8.78),8.29(1H,d J 2.20)ppm。^{13}C NMR($CDCl_3$) δ = 166.4,151.1,150.3,147.8,145.0,136.2,136.1,132.1,130.3,129.6,128.3,127.5,127.5,123.2,121.8,120.2,119.7,116.8,113.3,107.4,99.0,52.1,29.9,25.7,21.0,18.7ppm。

[0459] 实施例 2

[0460] 步骤 1. 琥珀酰氯聚乙二醇 (526) 甲基丙烯酸酯

[0461]

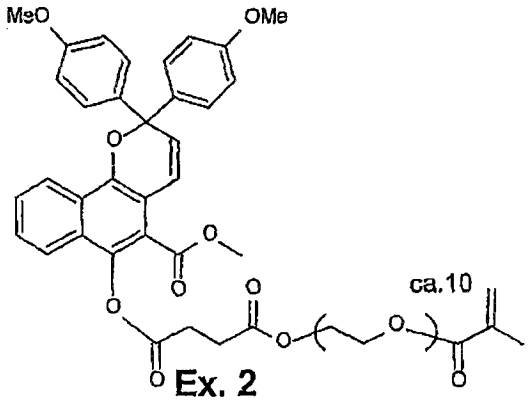


[0462] 磁力搅拌实施例 1 步骤 1 中制得的聚乙二醇甲基丙烯酸酯 (526g/mol) 琥珀酸 (4.66g,8.09mmol)、亚硫酰氯 (2.64g,1.6mL,22.3mmol) 和三滴 DMF 在二氯甲烷 (50mL) 中的溶液,并将其在氮气下回流 2 小时。真空中除去溶剂,由此获得粉色凝胶状的目标产物 (4.5g,95%),其纯度足以进一步使用。

[0463] 1H NMR((CH3)2O) δ 1.92(3H,s),2.75(2H,t J 6.0),3.34(2H,t J 6.0),3.40(2H,m),3.59(30H,bs),3.67(2H,m),3.73(2H,m),4.23(4H,m),5.64(1H,s),6.08(1H,s)。

[0464] 步骤 2.5- 甲基羧酸酯 -6-(聚 (乙二醇)(526) 甲基丙烯酸酯琥珀酰氧基)-2,2- 双 (4- 甲氧基苯基)-2H- 萘并 [1,2-b] 吡喃

[0465]



Ex. 2

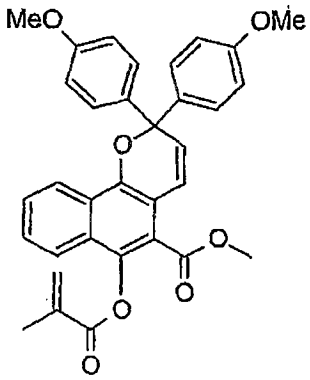
[0466] 将聚乙二醇甲基丙烯酸酯(526)琥珀酰氯(步骤1中制得的)(0.36g,0.766mmol)在二氯甲烷(5mL)中的溶液缓慢加入到5-甲基羧酸酯-6-羟基-2,2-双(4-二甲氧基苯基)-2H-萘并[1,2-b]吡喃(0.29g,6.2×10^{-4}mol)和三乙胺(0.21g,2.05mmol)于二氯甲烷(10ml)的溶液中。将溶液在室温下在氮气下搅拌30分钟。加入水(20mL)并用二氯甲烷(3×20mL)萃取溶液。真空中除去溶剂之后进行柱层析(乙酸乙酯,随后是甲醇),获得红色粘性油的标题化合物(0.39g,49%)。

[0467] 1H NMR((CH3)2O) δ 1.92(3H,s),2.80(2H,t J 6.2),3.05(2H,t J 6.2),3.58(32H,bs),3.68(2H,m),3.73(2H,m),3.76(3H,s),3.96(3H,s),4.25(4H,m),5.63(1H,s),6.07(1H,s),6.41(1H,d J 10.1),6.89(4H,d J 8.8),6.97(1H,dJ 10.1),7.45(4H,d J 8.8),7.54-7.70(2H,m),7.94(1H,d J 8.2),8.40(1H,d J8.2)。

[0468] 对比实施例2

[0469] 5-甲基羧酸酯-6-(甲基丙烯酰氧基)-2,2-双(4-甲氧基苯基)-2H-萘并[1,2-b]吡喃

[0470]



CE 2

[0471] 将新鲜蒸馏的甲基丙烯酰氯(0.11g,1.05mmol)在二氯甲烷(5mL)中的溶液缓慢加入到5-甲基羧酸酯-6-羟基-2,2-双(4-甲氧基苯基)-2H-萘并[1,2-b]吡喃(0.44g,0.93mmol)和三乙胺(0.17g,1.68mmol)于二氯甲烷(10ml)的溶液中。将溶液在室温下在氮气下搅拌30分钟。加入水(20mL)并用二氯甲烷(3×20mL)萃取溶液。真空中除去溶剂之后进行柱层析,乙酸乙酯,随后是甲醇,获得红色固体的标题化合物(0.45g,90%)。

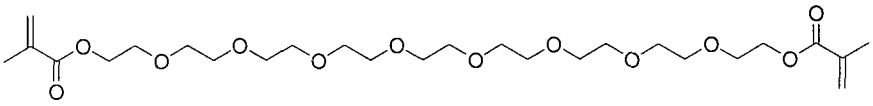
[0472] 1H NMR((CH3)2O) δ 2.01(3H,s),3.76(6H,s),3.88(3H,s),5.83(2H,d,J8.1),6.17(1H,d,J 10.1),6.24(1H,s),6.45(1H,s),6.85(4H,d,J 8.8),6.97(1H,d,J 10.1),

7.41(4H,d,J 8.8),7.46-7.58(2H,m),7.73(1H,d,J 8.2),8.34(1H,d,J 8.2)。

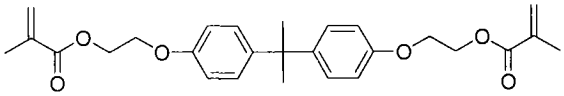
[0473] 实施例 3

[0474] 染料通过将它们溶解到标准单体混合物中并随后简单热固化来检验。所选单体混合物为 1 ： 4 重量比的聚乙二醇 400 二甲基丙烯酸酯（公知为 9G）和 2,2'-二 [4- 甲基丙烯酰氧基乙氧基] 苯基] 丙烷（公知为 Nouryset 110)（如下所示）的混合物，和 0.4% AIBN 引发剂。该配方将被称作单体混合物 A。将染料添加到该配方中，使染料浓度范围为 0.3mg/g ～ 5mg/g。将该混合物在显微镜载玻片之间的小垫圈中于 75℃下聚合 16 小时，获得约直径 14mm 和厚度 2mm 的试验镜片。所述仅由 9G 和 Nouryset 110 制成的试验镜片的 Tg 为 120℃。

[0475]



9G



Nouryset 110

[0476] 全部测量可以在定制的光具座上进行。该光具座由装配有用于温度控制的 Cary 珀尔帖附件的 Cary 50 Bio UV-visible 分光光度计、280WThermol--Oriel 氙弧光灯、电子快门、作为弧光灯受热器的滤水器、SchottWG-320 截止滤波器和 Hoya U340 带通滤波器组成。将溶液试样置于石英比色皿中，并将固体试样置于与 UV 灯和分光光度计光路均为 45 度角的位置。使用 25mW/cm^2 的 Ophir Optronics Model AN/2 功率表测量所获得的试样中 UV 光的能量。

[0477] 通过将适宜的试样置于漂白状态并调节分光光度计到 0 吸收率，由此测量吸收率改变。随后通过打开快门用氙灯中的 UV 光照射试样，并且测量吸收改变率。记录漂白和活化（着色）状态二者下的吸收光谱。随后记录最大吸收波长，并且用于控制活化和褪色动力学。试验镜片试样用 1000 秒 UV 照射来活化。

[0478]

实施例序号	染料 (mg)	单体 (g)	A_0	$T_{1/2}$（秒）	$T_{3/4}$（秒）
1	3.0	1.5	0.9	33	267
CE 1	1.1	1.017	1.64	238	1793
2	1.5	1.995	1.45	78	2800
CE 2	1.8	2.251	0.90	223	6500

[0479] 从上表中可以看出，当染料共聚到 Tg 为 120℃的刚性基质时，可聚合基团和光致变色染料之间的柔性连接能获得快速的转换。实施例 1 的 t1/2 和 t3/4 分别为 33 秒和 267 秒，同时电子上相等的且无低 Tg 低聚物连接的对比染料的 t1/2 和 t3/4 分别为 238 秒和 1793 秒。因此，低聚物连接使得褪色时间降低（即更快的褪色）了 86%（参见图 1 和 2)。色烯实施例 (Ex2 vs CE2) 中也可以看出类似的结果（图 3)。本发明的优点在于，可以使用高 Tg 的共聚单体（如 9G、Nouryest110、苯乙烯等），并且可以获得快速的光致变色转换（包括着色和褪色二者）。因此，为了获得优异的光致变色性能，不再需要低 Tg 的共聚物单体，该共聚物单体会降低镜片或涂层的机械强度和其它性能。

[0480] 实施例 3a

[0481] t1/2 上的降低幅度可以与国际申请 WO 00/15629(PPG 申请）中报道的相对较少的改进形成对比，PPG 申请的实施例 5 和实施例 2 之间的对比，提出了 2,2- 双 (4- 甲氧基苯基)-5- 甲氧基羰基 -6-(2- 羟基乙氧基) 乙氧基 [2 H] 萘并 [1,2-b]。

[0482] 实施例 8 和表 1 显示，结合到由乙氧基化三酚 A 二甲基丙烯酸酯和聚 (乙二醇)600 二甲基丙烯酸酯的单体共混物形成聚合物中，导致 t1/2 相对于无低聚物的电子上相等的化合物降低 15％。相反，实施例 2 的本发明相应化合物显示，含有约 10 个环氧乙烷基团和不饱和端基 (其对组合物的单体具有反应性)，显示 t1/2 从无低聚物的相应光致变色化合物 (参见对比实施例 2) 的 223 秒降低到 78 秒，t1/2 降低了 65％。