



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201035202 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：098141379

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 12 月 03 日

(51)Int. Cl.：

C08K5/17 (2006.01)

C07D311/04 (2006.01)

C08F220/10 (2006.01)

G02B1/10 (2006.01)

(30)優先權：2008/12/08

世界智慧財產權PCT/CN2008/073370

組織

(71)申請人：贏創羅恩有限責任公司(德國) EVONIK ROHM GMBH (DE)

德國

(72)發明人：張正風 ZHANG, ZHENGFENG (DE)；蘭文田 LAN, WENTIAN (CN)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：0 共 28 頁

(54)名稱

製造光色性聚合型組成物之方法所製得的聚合型組成物及其應用

PROCESS FOR PREPARING A PHOTOCHROMIC POLYMERIC COMPOSITION, THUS OBTAINED POLYMERIC COMPOSITION AND USE THEREOF

(57)摘要

本發明揭示一種製造光色性聚合型組成物之方法，其特徵在於該光色性聚合型組成物係藉由將(甲基)丙烯醯胺包含在用於製造該光色性聚合型組成物之反應混合物中而製造。本發明亦有關於所製得之聚合型組成物、由該聚合型組成物製成之光色性物件，及該聚合型組成物用於製造光色性物件之應用。根據本發明之光色性聚合型組成物使得其中之光色性染料的吸收峰變得波長較長，因此顯示出所希望之帶點藍綠色之灰色或帶點藍色之灰色。



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201035202 A1

(43) 公開日：中華民國 99 (2010) 年 10 月 01 日

(21) 申請案號：098141379

(22) 申請日：中華民國 98 (2009) 年 12 月 03 日

(51) Int. Cl. :

C08K5/17 (2006.01)

C07D311/04 (2006.01)

C08F220/10 (2006.01)

G02B1/10 (2006.01)

(30) 優先權：2008/12/08

世界智慧財產權 PCT/CN2008/073370

組織

(71) 申請人：贏創羅恩有限責任公司 (德國) EVONIK ROHM GMBH (DE)

德國

(72) 發明人：張正風 ZHANG, ZHENGFENG (DE)；蘭文田 LAN, WENTIAN (CN)

(74) 代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：0 共 28 頁

(54) 名稱

製造光色性聚合型組成物之方法所製得的聚合型組成物及其應用

PROCESS FOR PREPARING A PHOTOCHROMIC POLYMERIC COMPOSITION, THUS OBTAINED
POLYMERIC COMPOSITION AND USE THEREOF

(57) 摘要

本發明揭示一種製造光色性聚合型組成物之方法，其特徵在於該光色性聚合型組成物係藉由將(甲基)丙烯醯胺包含在用於製造該光色性聚合型組成物之反應混合物中而製造。本發明亦有關於所製得之聚合型組成物、由該聚合型組成物製成之光色性物件，及該聚合型組成物用於製造光色性物件之應用。根據本發明之光色性聚合型組成物使得其中之光色性染料的吸收峰變得波長較長，因此顯示出所希望之帶點藍綠色之灰色或帶點藍色之灰色。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明有關製造光色性聚合型組成物之方法、所製得之聚合型組成物、從藉由本發明方法製造之光色性聚合型組成物製成之光色性物件，及根據本發明方法製造之光色性組成物用於製造光色性物件的應用。

【先前技術】

光色現象係眾所周知之物理現象，其係在特定種類之化合物上觀察到。在多色光或單色光之照射下，光色性染料會從無色變成有色或從某一種色彩變成另一種色彩。當移除該照射，或處於與第一多色光或單色光不同的照射下時，光色性染料會變回其原始色彩。此現象的更詳細說明可參考 "Photochromism: Molecules and systems" , Studies in Organic Chemistry 40, H. Durr 與 H. Bouas-Laurent 編，Elsevier，1990。

已詳知 2H-萘並 [1,2-b] 呓喃化合物可產生光色性效果。例如，美國專利第 4,826,977 號描述一系列 2 位含有螺-金剛烷基之黃/橙色 2H-萘並 [1,2-b] 呓喃與異構萘並呓喃系統。此外，美國專利第 4,818,096 號中亦已揭示一類紫/藍色 2-(4-胺苯基)-2-烷基-2H-萘並 [1,2-b] 呓喃。

現存萘並呓喃化合物的缺點在於其光色性效果的波長不夠長，此意謂著所得色彩並非理想的綠色或藍綠色。具有最長波長之目前市售萘並呓喃係 JAMES ROBINSON 公

司之產品，其商標為 REVERSACOL GRAPHITE。然而，該產品於甲苯中之第一吸收峰 λ_{\max} 為 486 nm，且於甲苯中之第二吸收峰 λ_{\max} 為 593 nm，其中只有第一 λ_{\max} 扮演主要角色。

如上述，理想的市售光色性透鏡應在太陽下呈現帶點藍綠色之灰色。此問題的常見解決方法係將萘並吡喃與萘並喹啉併用。該萘並喹啉之實例係 JAMES ROBINSON 之產品，其商標為 REVRACOL SEA GREEN。但該萘並喹啉化合物之耐熱性相當差：當溫度高於 40℃ 時，其光色性效果大幅降低，且無法與萘並吡喃化合物併用。

US 2005/0254003 揭示一種製造光色性聚合型組成物之方法。該發明提出機械性質不充足之具有光色性質且可過濾至少一部分入射於其上之藍色光的聚合物。

因此，人們試圖解決上述技術問題，即，使該萘並吡喃光色性化合物之吸收波長較長，此外並且保有良好耐熱性。針對此目的傳統方法係改變該萘並吡喃化合物的取代基。然而，所形成產物無法確保在混合該等染料和聚合物基質而形成物件之後可獲致如同預期的吸收波長紅色偏移效果。

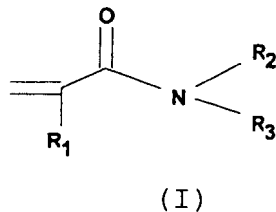
【發明內容】

有鑒於存在先前技術的上述問題，本發明之發明人已在光色性聚合型材料領域中進行徹底而深入研究，並意外發現將少量（甲基）丙烯醯胺化合物混入傳統光色性組成

物調配物時可解決該技術問題。以此種方式製造之光色性聚合型組成物不僅具有帶點藍綠色之灰色或帶點藍色之灰色，亦保有該光色性化合物的良好耐熱性。

根據第一實施樣態，本發明提出一種製造光色性聚合型組成物之方法，其中將反應混合物 M 聚合以便製得該光色性聚合型組成物，該反應混合物包含下列組份 (A)、(B) 與 (C)：

(A) 0.1-20 wt.%之一或更多種式 (I) 之化合物



其中

- R₁ 為氫或甲基，
- R₂ 為氫或 C₁-C₅-烷基，及
- R₃ 為氫、C₁-C₅-烷基、C₁-C₅-烷氧基、丁氧甲基或 C₁-C₈-烷基胺，

(B) 80-99.9 wt.%之可聚合組份，及

(C) 0.001-1 wt.%之光色性染料。

在本發明方法中，為了獲得光色性聚合型組成物，使用一或更多種特定之式 (I) (甲基) 丙烯醯胺化合物。使用該等化合物使得所形成光色性聚合型組成物中之光色性染料的波長較長，因此獲致所希望之帶點藍綠色之灰色或帶點藍色之灰色。先前技術並未揭示藉由將少量式 (I) 化合物混入傳統光色性組成物調配物之根據本發明方法

製造的本發明光色性聚合型組成物具有波長較長之光色性效果及較佳耐熱性。

在本發明內容中，應瞭解 C_1-C_5 -烷基為含有 1 至 5 個碳原子之直鏈或支鏈烷基，其實例包括甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基、異戊基、第二戊基與新戊基，較佳為甲基與乙基。

本發明內容中，應瞭解 C_1-C_5 -烷氧基為與氧原子連接之 C_1-C_5 -烷基，換言之， C_1-C_5 -烷基-O-，其中此處該 C_1-C_5 -烷基之定義與前段所示之 C_1-C_5 -烷基之定義完全相同。該 C_1-C_5 -烷氧基包括甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、異丁氧基、第二丁氧基、第三丁氧基、正戊氧基、異戊氧基、第二戊氧基與新戊氧基，較佳為甲氧基、乙氧基、正丙氧基與正丁氧基。

在本發明方法中所使用的反應混合物 M 中，式 (I) 之化合物較佳為選自丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺 (MAA)、N-甲氧基-丙烯醯胺、N-甲氧基-甲基丙烯醯胺、N-丁氧基-甲基丙烯醯胺、N-丁氧基-甲基甲基丙烯醯胺 (N-BMMAA)、N-異丙基-丙烯醯胺與 N-異丙基-甲基丙烯醯胺 (NIPMAA) 之一或多者。更佳情況係，式 (I) 之化合物為丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、或 NIPMAA、或所述三種化合物的任何組合。

以該反應混合物 M 總重計，該反應混合物 M 中所使用之式 (I) 之化合物的量通常為 0.1-20 wt.%，較佳為 0.5-15 wt.%，更佳為 1-6 wt.%，且特佳為 3-5 wt.%。

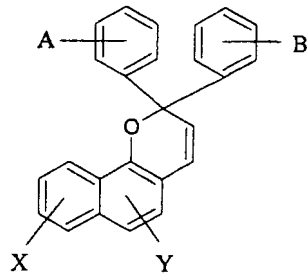
根據本發明，式 (I) 之化合物可以固體或液體形式添加。若該化合物為液體，其可直接添加，當然亦可以與常用以製造光色性聚合型組成物之聚合作用的單體（該等單體係包括在本發明之可聚合組份中）之混合物形式添加。若該化合物為固體，其可溶解或分散在常用以製造光色性聚合型組成物之聚合作用的單體（該等單體係包括在本發明之可聚合組份中）中，或可溶解或分散在對於式 (I) 之化合物具有良好溶解性的輔助單體中。該輔助單體的目的在於溶解式 (I) 之化合物，且在本發明方法中，其可被聚合或不被聚合，較佳係其被聚合。適用之輔助單體係例如甲基丙烯酸 β -羥乙酯 (HEMA)、丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸異丁酯、甲基丙烯酸、苯乙烯及 / 或丙酮。例如，占該反應混合物 M 總量 1-3 wt.% 的甲基丙烯酸醯胺 (MMA) 可直接溶解於聚合作用常用之單體 E2BADMA/E4BADMA (分別具有 2 或 4 個乙氧基之重複單元的乙氧基化雙酚 A 二甲基丙烯酸酯) 或 PEG400DMA (PEG 分子量為約 400 之乙二醇二(甲基)丙烯酸酯)。但較佳係將 MAA 溶解於 HEMA，且將形成物與聚合作用常用之單體 E2BADMA/E4BADMA 或 PEG400DMA 等混合。

在本發明方法中，為了獲得光色性聚合型組成物，使用可聚合組份。該組份之目的在於形成該光色性聚合型組成物的聚合型基質。就本發明目的而言，適用之可聚合組份包括 (甲基) 丙烯酸 C_1 - C_{30} -烷酯，其實例包括：(甲

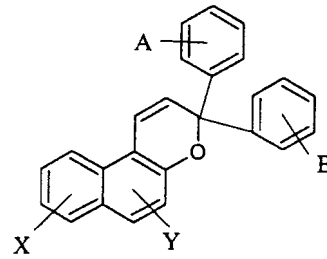
基) 丙烯酸甲酯、(甲基) 丙烯酸乙酯、(甲基) 丙烯酸丁酯、(甲基) 丙烯酸環己酯、(甲基) 丙烯酸異苄酯、(甲基) 丙烯酸三甲基環己酯。該可聚合組份亦包括(甲基) 丙烯酸羥乙酯、(甲基) 丙烯酸羥丙酯、(甲基) 丙烯酸羥丁酯、(甲基) 丙烯酸苯甲酯、乙二醇二(甲基) 丙烯酸酯。該可聚合組份另外包括乙氧基化酚(甲基) 丙烯酸酯，例如具有 2 至 10 個乙氧基之重複單元的乙氧基化雙酚 A 二甲基丙烯酸酯，即，E₂₋₁₀BADMA，諸如 E2BADMA、E3BADMA (具有 3 個乙氧基之重複單位之乙氧基化雙酚 A 二甲基丙烯酸酯) 及 E4BADMA；具有 2 至 25 個乙二醇之重複單元的乙二醇二(甲基) 丙烯酸酯，其實例包括 PEG400DMA、PEG200DMA，其個別 PEG 分子量為約 400 與 200；以及苯乙烯。本發明方法中，該可聚合組份可作為上述可聚合組份之單一組份或作為其中至少二者之組合而使用。

以該反應混合物 M 總重計，該反應混合物 M 中所使用之可聚合組份的量通常為 80-99.9 wt.%，較佳為 85-99.5 wt.%，更佳為 94-99 wt.%，且特佳為 95-97 wt.%。

在本發明方法中，為了獲得光色性聚合型組成物，使用光色性染料。該光色性染料較佳係選自萘並哌喃光色性染料。更佳情況係，該光色性染料為以式 (II) 及 / 或 (III) 表示之萘並哌喃：



(II)



(III)

其中，式 (II) 中的變數 A、B、X 與 Y 各獨立表示 C₁-C₅-烷基或 C₁-C₅-烷氧基，且式 (III) 中之變數 A、B、X 與 Y 亦各獨立表示 C₁-C₅-烷基或 C₁-C₅-烷氧基。此處之術語「C₁-C₅-烷基」與「C₁-C₅-烷氧基」具有如前文所示之意思。

尤其適用於本發明之光色性染料係吸收峰在 550 nm 附近之萘並吡喃化合物；特別是由 JAMES ROBINSON (UK) 所提供之商標為 REVERSACOL[®] GRAPHITE、REVERSACOL[®] Heather、REVERSACOL[®] MidnightGrey 與 REVERSACOL[®] MistyGrey 之產品，其中以 REVERSACOL[®] GRAPHITE 或 REVERSACOL[®] MidnightGrey，或此二者之組合特佳。

在本發明方法中，為了製造光色性聚合型組成物，可使用一或更多種上述光色性染料，且只使用一種光色性染料為佳。

以該反應混合物 M 總重計，該反應混合物 M 中所使用之光色性染料的量通常為 0.001-1 wt.%，較佳為 0.01-1 wt.%，更佳為 0.01-0.05 wt.%，且特佳為 0.015-0.035 wt.%。

爲了製造本發明之光色性聚合型組成物，需要聚合含有本發明組份（A）-（C）的反應混合物，以便獲得該光色性聚合型組成物。通常，該聚合作用係在自由基起始劑的存在下進行。該自由基起始劑可爲用於自由基聚合作用之任何習用起始劑。較佳情況係該自由基起始劑爲偶氮化合物，其實例包括偶氮雙異丁腈（AIBN）、2,2'-偶氮雙（2-甲基丁腈）（AMBN）及2,2'-偶氮雙（2,4-二甲基戊腈）（ADVN），彼等可從 Akzo Nobel Chemical, Inc. 購得。在本發明方法中，所使用之自由基起始劑較佳爲 AIBN、AMBN 或 ADVN。

在本發明方法中，用以引發反應混合物 M 之聚合作用的起始劑之量爲習用量，且取決於起始劑本身之起始效率或活性。通常，以該反應混合物 M 總重計，所使用之起始劑的量通常爲 0.01-1 wt.%，較佳爲 0.01-0.5 wt.%，更佳爲 0.1-0.5 wt.%，特佳爲 0.15-0.35 wt.%。

在本發明方法中，只要可藉以獲得本發明光色性聚合型組成物，用於聚合反應混合物 M 以獲得本發明光色性聚合型組成物的方法並無特別限制。例如，該聚合方法包括整體聚合、溶液聚合等。

在本發明方法中，至於光色性聚合型組成物之製造，用於令該反應混合物 M 反應以獲得本發明光色性聚合型組成物之製程條件爲慣用條件。通常，該反應可在 10-220°C 之溫度進行 0.5-50 小時，獲得本發明之光色性聚合型組成物。該反應較佳係分數階段進行。例如，其可如下進行：

在 25°C 至 45°C 加熱該反應混合物 2-10 小時，然後在 50-80°C 再加熱 2-10 小時，隨後在 80-90°C 再加熱 2-10 小時，然後冷卻至 50-80°C，並於該溫度維持 0.5-3 小時；較佳情況係，在 25°C-45°C 之溫度加熱該反應混合物 4-5 小時，然後在 60-70°C 之溫度再加熱 4-5 小時，隨後在 80-90°C 之溫度再加熱 4-5 小時，然後冷卻至 60-70°C 且於該溫度維持 1-2 小時。

在本發明方法中，爲了使光色性染料儘可能均勻分布在所形成之光色性聚合型組成物中，較佳係僅在該反應混合物中所含的光色性染料實質上或充分溶解之後才引發該聚合反應。爲了使該光色性染料充分溶解，通常採用攪拌及／或加熱。例如，在該反應混合物 M 之溫度提高到特定度數（例如至 45-55°C，較佳爲約 55°C）之前徹底攪拌該反應混合物 M（通常進行數小時，例如 2、3 或 4 小時）。

在本發明方法一較佳具體實例中，可如下進行該方法：在 10-50°C 之溫度將 55-65% 之選自 E2BADMA、E3BADMA 與 E4BADMA 之一或更多種化合物、35-45% 之選自 PEG400DMA 與 PEG200DMA 之一或更多種化合物、1-5% 之 HEMA、1-5% 之 MAA 及 0.01-0.1% 之 REVERSACOL[®] GRAPHITE 或 REVERSACOL[®] MidnightGrey 加以混合以令該染料完全溶解，然後將 0.15% 之 ADVN 或 AIBN 添加於形成之混合物中，接著將其填充入一模中，並在 25-45°C 反應 5 小時，在 60-70°C 再

反應 5 小時，然後於 80-90°C 再反應 5 小時，隨後冷卻至 60-70°C 且在該溫度維持 1-2 小時。

爲了使本發明方法所製造之光色性聚合型組成物更鮮艷，於製造本發明光色性聚合型組成物期間可混入一或更多種能調整色彩的非光色性著色劑。該等著色劑不只是染料，亦可能爲顏料。該等染料及／或顏料係習用之光色性聚合型材料，且可由熟悉本技術之人士根據具體狀態而加以選擇。對熟悉本技術之人士而言添加該等非光色性著色劑的時機爲習用時機，且其可於聚合作用期間任何時點添加。例如，該等著色劑可在聚合作用之前包含在該反應混合物 M 中作爲起始材料，或於聚合作用開始後混入該反應混合物中。較佳係在聚合作用之前將該等著色劑包含在反應混合物 M 中作爲起始材料。

爲了改善本發明方法所製造之光色性聚合型組成物的耐用性，亦可在本發明光色性聚合型組成物之製造期間添加下列物質：

- 一或更多種安定劑，諸如抗氧化劑，
- 及／或一或更多種抗 UV 劑，包括受阻胺光安定劑 (HALS)，諸如 Tinuvin 770，
- 及／或一或更多種抗自由基劑，
- 及／或一或更多種光色性激發態去活化劑。

所有上述添加劑係習用光色性聚合型材料，且熟悉本技術之人士可根據具體狀態自由選擇該等添加劑之類型與量。此外，對熟悉本技術之人士而言添加該等添加劑的時

機亦為習用時機，且其可於聚合作用期間任何時點添加。例如，該等添加劑可在聚合作用之前包含在該反應混合物 M 中作為起始材料，或於聚合作用開始後混入該反應混合物中。較佳係在聚合作用之前將該等添加劑包含在反應混合物 M 中作為起始材料。

根據本發明製造之光色性聚合型組成物使得其中的光色性染料（特別是萘並呷喃光色性染料）之吸收波長偏移且變得波長較長，此致使獲得之光色性聚合型組成物展現出預期的帶點藍色之灰色或帶點藍綠色之灰色。目前，在傳統光色性組成物調配物中添加少量本發明式（I）之（甲基）丙烯醯胺化合物可使所包含光色性染料之吸收波長變得波長較長的確切機制，本發明人並不確知。

根據第二實施樣態，本發明有關藉由本發明方法所製造之光色性聚合型組成物。

根據第三實施樣態，本發明亦有關從藉由本發明方法所製備之光色性聚合型組成物或從本發明之光色性聚合型組成物製得之光色性物件。該等物件尤其包括光學元件，諸如太陽眼鏡、眼用透鏡（包括視力矯正透鏡與平面透鏡）、窗玻璃（特別是建築物、火車與汽車之窗玻璃）、透明聚合物薄片、自動光色性擋風玻璃、航空器透明件，及建築用裝飾材料。

最後，本發明亦有關使用藉由本發明方法製造之光色性聚合型組成物或本發明之光色性聚合型組成物製造該光色性物件的應用。

至於上述本發明之應用與光色性物件，在該聚合作用完成之後，以本發明製造之光色性聚合型組成物本身可構成該光色性物件。例如，利用反應性鑄造，將本發明之反應混合物 M 倒入供聚合用（尤其是供整體聚合用）之模中，於聚合作用之後可立刻得到光色性物件。藉由本發明方法製造之光色性聚合型組成物或本發明之光色性聚合型組成物亦可進一步包含在其他聚合基質中以便利用聚合物製造領域習用之形成技術獲得光色性物件。

茲以下列實施例舉例說明本發明；不過在任何情況下，該等實施例不應解釋為對於本發明範圍之限制。

【實施方式】

實施例

下列實施例之調配物係示於下表 1，其中每一調配物所含之組份的量均以重量百分比呈現。

表 1

	實施例1	實施例2	實施例3	對照實施例4	實施例5
可聚合組份	E4BADMA	57.415	55.015	58.015	55.935
	PEG200DMA				37.400
	PEG400DMA	37.600	38.400	36.800	
輔助單體	HEMA	3.000	3.000	3.000	3.000
	MAA	3.000	1.000	5.000	-
式(I)之化合物	NIPMAA	-	-	-	3.000
		REVERSACOL® GRAPHITE	REVERSACOL® GRAPHITE	REVERSACOL® GRAPHITE	REVERSACOL® MidnightGrey
光色性染料		0.035	0.035	0.035	0.015
		ADV N	ADV N	ADV N	AIBN
起始劑		0.150	0.150	0.150	0.150
					HALS Tinuvin770
抗UV安定劑					0.500
λ_{max}	1 st λ_{max}	506	499	508	506
	2 nd λ_{max}	613	606	615	613
色彩	帶點藍綠色之灰色	帶點藍色之灰色	帶點藍綠色之灰色	灰色	帶點藍色之灰色

實施例 1

以已經清潔之液密性墊片組合兩件玻璃，並藉助於夾子固定，形成一供使用之模。將下列組份均勻混合 3 小時：
56.215 wt.%之 E4BADMA、37.600 wt.%之 PEG400DMA、3.000 wt.%之 HEMA、3.000 wt.%之 MAA 與 0.035 wt.%之 REVERSACOL[®] GRAPHITE。

然後將形成之混合物加熱至 50°C 以使 REVERSACOL[®] GRAPHITE 完全溶解。接著將溫度降至 30°C，將 0.150 wt.%之 ADVN 加入該混合物，並均勻攪拌之。ADVN 溶解之後，將溫度降至 25°C。然後將除氣後的混合物注入該模內。

接著該已裝填之模係在 25°C-45°C 之溫度加熱 5 小時，然後在 65°C 再加熱 5 小時，之後在 85°C 再加熱 5 小時。隨後，將其冷卻至 65°C，並在該溫度維持 1 小時。

然後拆開該模，並將形成之光色性透鏡在 110°C 保持 2 小時。

該透鏡的第一吸收峰 λ_{\max} 在 506 nm 而第二吸收峰 λ_{\max} 在 613 nm。此外，該透鏡呈現出帶點藍綠色之灰色。

實施例 2

以已經清潔之液密性墊片組合兩件玻璃，並藉助於夾子固定，形成一供使用之模。將下列組份均勻混合 3 小時：
57.415 wt.%之 E4BADMA、38.400 wt.%之 PEG400DMA、3.000 wt.%之 HEMA、1.000 wt.%之 MAA 與 0.035 wt.%

之 REVERSACOL[®] GRAPHITE。

然後將形成之混合物加熱至 50°C 以使 REVERSACOL[®] GRAPHITE 完全溶解。接著將溫度降至 30°C，將 0.150 wt.% 之 ADVN 加入該混合物，並均勻攪拌之。ADVN 溶解之後，將溫度降至 25°C。然後將除氣後的混合物注入該模內。

接著該已裝填之模係在 25°C - 45°C 之溫度加熱 5 小時，然後在 65°C 再加熱 5 小時，之後在 85°C 再加熱 5 小時。隨後，將其冷卻至 65°C，並在該溫度維持 1 小時。

然後拆開該模，並將形成之光色性透鏡在 110°C 保持 2 小時。

該透鏡的第一吸收峰 λ_{max} 在 499 nm 而第二吸收峰 λ_{max} 在 606 nm。此外，該透鏡呈現出帶點藍色之灰色。

實施例 3

以已經清潔之液密性墊片組合兩件玻璃，並藉助於夾子固定，形成一供使用之模。將下列組份均勻混合 3 小時：55.015 wt.% 之 E4BADMA、36.800 wt.% 之 PEG400DMA、3.000 wt.% 之 HEMA、5.000 wt.% 之 MAA 與 0.035 wt.% 之 REVERSACOL[®] GRAPHITE。

然後將形成之混合物加熱至 50°C 以使 REVERSACOL[®] GRAPHITE 完全溶解。接著將溫度降至 30°C，將 0.150 wt.% 之 ADVN 加入該混合物，並均勻攪拌之。ADVN 溶解之後，將溫度降至 25°C。然後將除氣後的混合物注入該模

內。

接著該已裝填之模係在 25°C-45°C 之溫度加熱 5 小時，然後在 65°C 再加熱 5 小時，之後在 85°C 再加熱 5 小時。隨後，將其冷卻至 65°C，並在該溫度維持 1 小時。

然後拆開該模，並將形成之光色性透鏡在 110°C 保持 2 小時。

該透鏡的第一吸收峰 λ_{\max} 在 508 nm 而第二吸收峰 λ_{\max} 在 615 nm。此外，該透鏡呈現出帶點藍綠色之灰色。

對照實例 4

以已經清潔之液密性墊片組合兩件玻璃，並藉助於夾子固定，形成一供使用之模。將下列組份均勻混合 3 小時：58.015 wt.% 之 E4BADMA、38.800 wt.% 之 PEG400DMA、3.000 wt.% 之 HEMA 與 0.035 wt.% 之 REVERSACOL[®] GRAPHITE。

然後將形成之混合物加熱至 50°C 以使 REVERSACOL[®] GRAPHITE 完全溶解。接著將溫度降至 30°C，將 0.150 wt.% 之 ADVN 加入該混合物，並均勻攪拌之。ADVN 溶解之後，將溫度降至 25°C。然後將除氣後的混合物注入該模內。

接著該已裝填之模係在 25°C-45°C 之溫度加熱 5 小時，然後在 65°C 再加熱 5 小時，之後在 85°C 再加熱 5 小時。隨後，將其冷卻至 65°C，並在該溫度維持 1 小時。

然後拆開該模，並將形成之光色性透鏡在 110°C 保持

2 小時。

該透鏡的第一吸收峰 λ_{\max} 在 496 nm 而第二吸收峰 λ_{\max} 在 603 nm。此外，該透鏡呈現灰色。

實施例 5

以已經清潔之液密性墊片組合兩件玻璃，並藉助於夾子固定，形成一供使用之模。將下列組份均勻混合 3 小時：
55.935 wt.% 之 E4BADMA、37.400 wt.% 之 PEG200DMA、3.000 wt.% 之 HEMA、3.000 wt.% 之 NIPMAA 與 0.015 wt.% 之 REVERSACOL® MidnightGrey。

然後將形成之混合物加熱至 50°C 以使 REVERSACOL® MidnightGrey 完全溶解。接著將溫度降至 30°C，將 0.150 wt.% 之 AIBN 與 0.500 wt.% 之 HALS Tinuvin 770（抗 UV 安定劑）加入該混合物，並均勻攪拌之。AIBN 溶解之後，將溫度降至 25°C。然後將除氣後的混合物注入該模內。

接著該已裝填之模係在 25°C-45°C 之溫度加熱 5 小時，然後在 65°C 再加熱 5 小時，之後在 85°C 再加熱 5 小時。隨後，將其冷卻至 65°C，並在該溫度維持 1 小時。

然後拆開該模，並將形成之光色性透鏡在 110°C 保持 2 小時。

該透鏡的第一吸收峰 λ_{\max} 在 506 nm 而第二吸收峰 λ_{\max} 在 613 nm。此外，該透鏡呈現出帶點藍綠色之灰色。

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：98141379

C08K 5/17 (2006.01)

C07D 311/64 (2006.01)

※申請日：98年12月03日

※IPC分類：C08F 220/10 (2006.01)

G02B 1/10 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

製造光色性聚合型組成物之方法，所製得的聚合型組成物及其應用

Process for preparing a photochromic polymeric composition, thus obtained polymeric composition and use thereof

二、中文發明摘要：

本發明揭示一種製造光色性聚合型組成物之方法，其特徵在於該光色性聚合型組成物係藉由將(甲基)丙烯酸醯胺包含在用於製造該光色性聚合型組成物之反應混合物中而製造。本發明亦有關於所製得之聚合型組成物、由該聚合型組成物製成之光色性物件，及該聚合型組成物用於製造光色性物件之應用。根據本發明之光色性聚合型組成物使得其中之光色性染料的吸收峰變得波長較長，因此顯示出所希望之帶點藍綠色之灰色或帶點藍色之灰色。

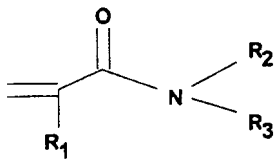
三、英文發明摘要：

The present invention discloses a process for preparing a photochromic polymeric composition, characterized in that the photochromic polymeric composition is prepared by comprising (meth)acrylamide compound in the reaction mixture useful for the preparation of the photochromic polymeric composition. The present invention also relates to the thus obtained polymeric composition, photochromic articles made from said polymeric composition, and use of said polymeric composition for preparing photochromic articles. The photochromic polymeric composition according to the present invention makes the absorption peak of the photochromic dye therein become longer, thus exhibiting a desired grey with a bit bluish green or grey with a bit blue.

七、申請專利範圍：

1. 一種製造光色性聚合型組成物之方法，其中將反應混合物 M 聚合以便製得該光色性聚合型組成物，該反應混合物包含下列組份 (A)、(B) 與 (C)：

(A) 0.1-20 wt.% 之一或更多種式 (I) 之化合物



(I)

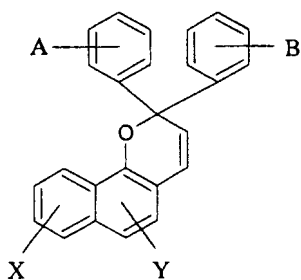
其中

- R₁ 為氫或甲基，
- R₂ 為氫或 C₁-C₅-烷基，及
- R₃ 為氫、C₁-C₅-烷基、C₁-C₅-烷氧基、丁氧甲基或 C₁-C₈-烷基胺，

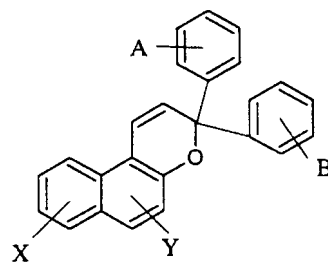
(B) 80-99.9 wt.% 之可聚合組份，及

(C) 0.001-1 wt.% 之光色性染料。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該光色性染料係由式 (II) 及 / 或 (III) 所表示之萘並呷喃光色性染料：



(II)



(III)

其中，式 (II) 與 (III) 中之變數 A、B、X 與 Y 各

獨立表示 C₁-C₅-烷基或 C₁-C₅-烷氧基。

3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該光色性染料為 REVERSACOL[®] GRAPHITE 或 REVERSACOL[®] MidnightGrey，或其組合。

4. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中該式 (I) 之化合物係選自由以下各者所組成之群組中的一或多者：丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、N-甲氧基-丙烯醯胺、N-甲氧基-甲基丙烯醯胺、N-丁氧基-甲基丙烯醯胺、N-丁氧甲基-甲基丙烯醯胺、N-異丙基-丙烯醯胺及 N-異丙基-甲基丙烯醯胺，且較佳係該式 (I) 之化合物為丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、N-異丙基-甲基丙烯醯胺，或該三種化合物之任何組合。

5. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中可聚合組份係選自由以下各者所組成之群組中的一或多者：

(甲基) 丙烯酸 C₁-C₃₀ 烷酯，其實例包括 (甲基) 丙烯酸甲酯、(甲基) 丙烯酸乙酯、(甲基) 丙烯酸丁酯、(甲基) 丙烯酸環己酯、(甲基) 丙烯酸異苸酯及 (甲基) 丙烯酸三甲基環己酯；

(甲基) 丙烯酸羥乙酯、(甲基) 丙烯酸羥丙酯、(甲基) 丙烯酸羥丁酯、(甲基) 丙烯酸苯甲酯、乙二醇二(甲基) 丙烯酸酯；

具有 2 至 10 個乙氧基之重複單元的乙氧基化雙酚 A 二甲基丙烯酸酯；

具有 2 至 25 個乙二醇之重複單元的聚乙二醇二（甲基）丙烯酸酯；

及苯乙烯。

6. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中該反應混合物 M 之聚合作用係在自由基起始劑之存在下進行，該自由基起始劑較佳為偶氮起始劑，尤其是偶氮雙異丁腈（AIBN）、2,2'-偶氮雙（2-甲基丁腈）（AMBN），或 2,2'-偶氮雙（2,4-二甲基戊腈）（ADVN）。

7. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中反應混合物 M 包含：

（A）0.5-15 wt.%，較佳為 1-6 wt.%，特佳為 3-5 wt.%之一或更多種式（I）之化合物；

（B）85-99.5 wt.%，較佳為 94-99 wt.%，特佳為 95-97 wt.%之可聚合組份；及

（C）0.01-1 wt.%，較佳為 0.01-0.05 wt.%，特佳為 0.015-0.035 wt.%之光色性染料。

8. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中組份（A）為丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺（MAA）、NIPMAA 或該三種化合物之任何組合；組份（B）為 E2BADMA、E3BADMA、E4BADMA 或其任何組合，及／或為 PEG400DMA、PEG200DMA 或其任何組合；而組份（C）為 REVERSACOL[®] GRAPHITE 或 REVERSACOL[®] MidnightGrey 或其任何組合，且另外，該反應混合物 M 含有 HEMA 作為輔助單體。

9. 如申請專利範圍第 8 項之方法，其係如下進行：

將 55-65 wt.% 之一或更多種選自由 E2BADMA、E3BADMA 與 E4BADMA 所組成之群組中的化合物、35-45 wt.% 之一或更多種選自由 PEG400DMA 與 PEG200DMA 所組成之群組中的化合物、1-5 wt.% 之 HEMA、1-5 wt.% 之 MAA 及 0.01-0.1 wt.% 之 REVERSACOL[®] GRAPHITE 或 REVERSACOL[®] MidnightGrey 在 10-50°C 之溫度加以混合以使該染料完全溶解，然後在所得之混合物中添加 0.15 wt.% 之 ADVN 或 AIBN，接著將其填入一模中，且使其在 25-45°C 反應 4-5 小時，在 60-70°C 再反應 4-5 小時，然後在 80-90°C 再反應 4-5 小時，然後將之冷卻至約 60-70°C 且在該溫度維持 1-2 小時。

10. 一種光色性聚合型組成物，其係根據如申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項之方法製造。

11. 一種光色性物件，其係由如申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項之方法所製造的光色性聚合型組成物或由如申請專利範圍第 10 項之光色性聚合型組成物製得，該等光色性物件係光學元件，諸如太陽眼鏡、眼用透鏡（包括視力矯正透鏡與平面透鏡（plano lens））、窗玻璃（特別是建築物、火車與汽車之窗玻璃）、透明聚合物薄片、自動光色性擋風玻璃、航空器透明件，及建築用裝飾材料。

12. 一種藉由如申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項之方法所製造的光色性聚合型組成物或由申請專利範圍第 10

項之光色性聚合型組成物用於製造光色性物件的應用，該等光色性物件係光學元件，諸如太陽眼鏡、眼用透鏡（包括視力矯正透鏡與平面透鏡）、窗玻璃（特別是建築物、火車與汽車之窗玻璃）、透明聚合物薄片、自動光色性擋風玻璃、航空器透明件，及建築用裝飾材料。

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無