



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102652282 B

(45) 授权公告日 2014. 09. 17

(21) 申请号 201080055239. 9

C09K 9/02 (2006. 01)

(22) 申请日 2010. 12. 20

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

12/683, 238 2010. 01. 06 US

JP 特开平 5-65477 A, 1993. 03. 19, 摘要和说明书第 [0044] 段.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 06. 06

JP 特开平 7-228584 A, 1995. 08. 29, 全文.

US 2003/0045714 A1, 2003. 03. 06, 全文.

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2010/009128 2010. 12. 20

审查员 周庆成

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/096643 EN 2011. 08. 11

(73) 专利权人 高丽大学校产学协力团

地址 韩国首尔

(72) 发明人 崔东勋

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

11127

代理人 庞东成

(51) Int. Cl.

G03C 1/73 (2006. 01)

C09B 57/00 (2006. 01)

G03C 1/685 (2006. 01)

C09B 19/00 (2006. 01)

权利要求书7页 说明书24页

(54) 发明名称

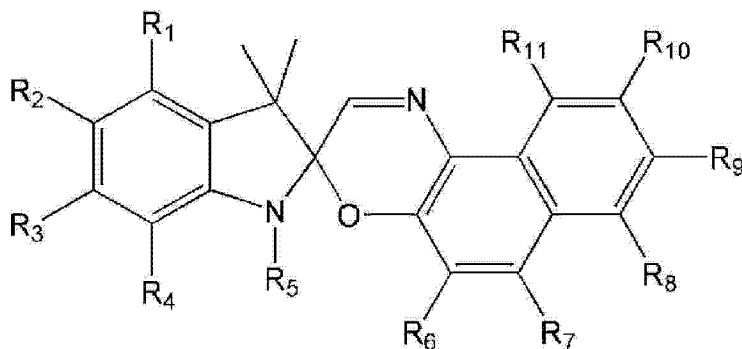
光致变色材料

(57) 摘要

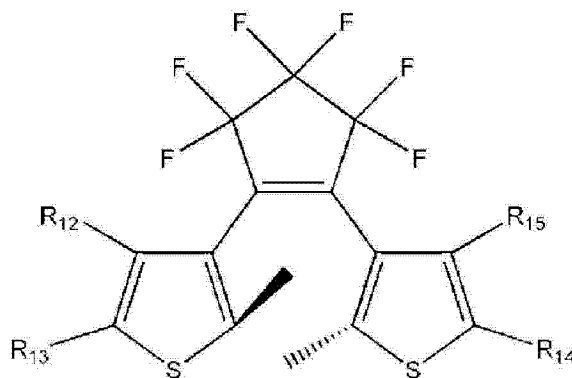
本发明公开了光致变色染料。光致变色染料可以包含第一光反应性基团和第二光反应性基团。可以通过具有第一波长的辐射在该光致变色染料的第一光反应性基团中引发第一光致变色反应,并且可以通过具有第二波长的辐射在该光致变色染料的第二光反应性基团中引发第二光致变色反应。第二波长可以比第一波长长。

1. 一种光致变色染料,所述光致变色染料包含:
至少两个光反应性基团,其中,
第一光反应性基团被配置为响应具有第一波长的辐射而经历第一光致变色反应,
第二光反应性基团被配置为响应具有第二波长的辐射而经历第二光致变色反应,并且
所述至少两个光反应性基团通过选自以下各项组成的组的非共轭连接彼此相连:
 C_{1-12} 亚烷基、 C_{1-12} 亚杂烷基、 C_{1-6} 亚烷氧基、 C_{1-6} 亚烷二氧基、 C_{1-6} 亚苯氧基和 C_{1-6} 亚苯二氧基。
2. 权利要求 1 所述的光致变色染料,其中
所述第一光致变色反应包括所述第一光反应性基团中的第一共轭体系的改性,并且
所述第二光致变色反应包括所述第二光反应性基团中的第二共轭体系的改性。
3. 权利要求 1 所述的光致变色染料,其中所述第一光反应性基团和所述第二光反应性基团具有不同的最大吸收。
4. 权利要求 3 所述的光致变色染料,其中所述第一光反应性基团与所述第二光反应性基团的光致变色最大吸收之间的差别大于或等于 50nm。
5. 权利要求 1 所述的光致变色染料,其中所述至少两个光反应性基团独立地为选自以下各项组成的组的至少一个:螺吡喃化合物、螺噁嗪化合物、二芳基乙烯化合物和俘精酸酐化合物。
6. 一种光致变色染料,所述光致变色染料具有至少两个彼此相连的光反应性基团,其中
第一光反应性基团和第二光反应性基团独立地为选自式 I 和 II 组成的组的至少一个结构:

[式 I]



[式 II]



其中,

R_1 至 R_{15} 独立地表示氢、卤素、取代的或未被取代的 C_{1-12} 烷基、取代的或未被取代的 C_{1-12} 烷氧基、取代的或未被取代的 C_{1-12} 烯基、取代的或未被取代的 C_{1-12} 共轭烷基、取代的或未被取代的芳基、或者取代的或未被取代的杂芳基。

7. 权利要求 6 所述的光致变色染料, 其中,

R_2 和 R_9 独立地表示氢、取代的或未被取代的芳基、或者取代的或未被取代的杂芳基 ; 或者

R_2 和 R_3 、或 R_9 和 R_{10} 在一起形成完成芳基的亚烷基或亚烯基链 ;

R_{13} 和 R_{14} 独立地表示氢 ; 并且

R_{12} 和 R_{15} 独立地表示氢、取代的或未被取代的 C_{6-12} 共轭烷基、取代的或未被取代的芳基、或者取代的或未被取代的杂芳基。

8. 权利要求 6 所述的光致变色染料, 其中

R_2 和 R_9 独立地表示氢或苯基 ; 或者

R_2 和 R_3 、或者 R_9 和 R_{10} 在一起形成苯或萘基 ;

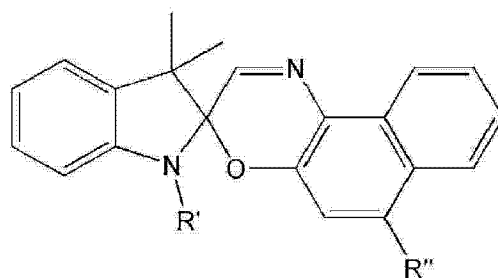
R_{13} 和 R_{14} 独立地表示氢 ; 并且

R_{12} 和 R_{15} 独立地表示氢、苯基或取代的或未被取代的二噻吩并噻吩基。

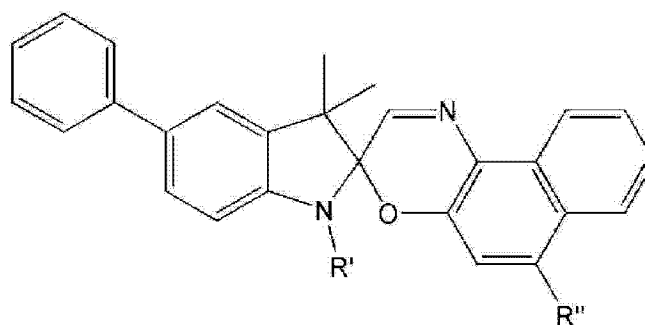
9. 权利要求 6 所述的光致变色染料, 其中,

式 I 的光致变色基团选自自由式 I-1 至 I-9 组成的组 :

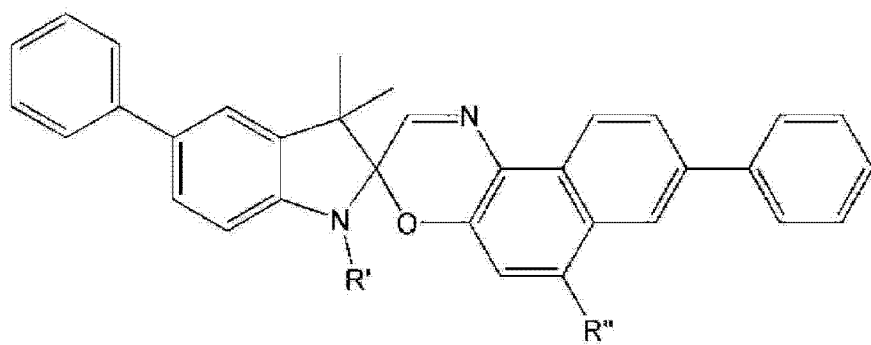
[式 I-1]



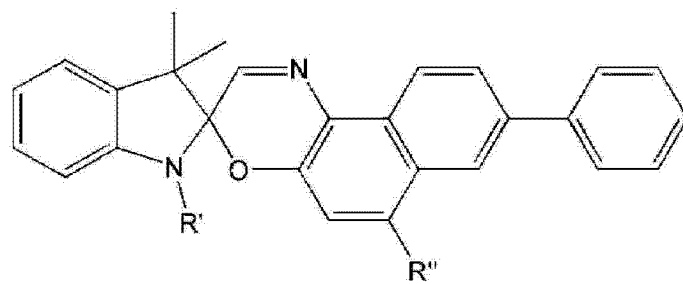
[式 I-2]



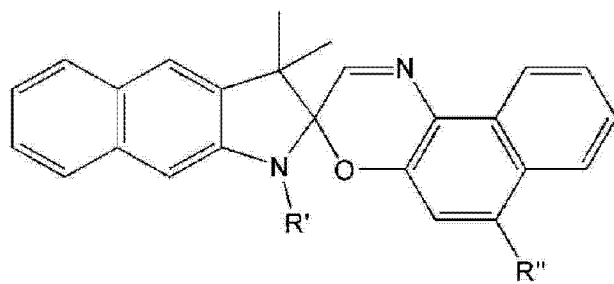
[式 I-3]



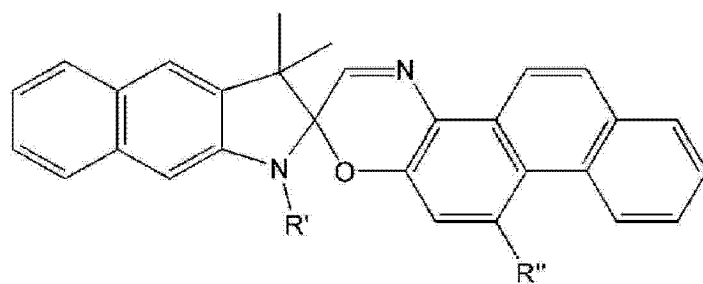
[式 I-4]



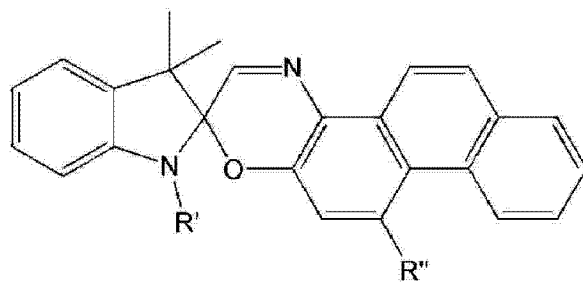
[式 I-5]



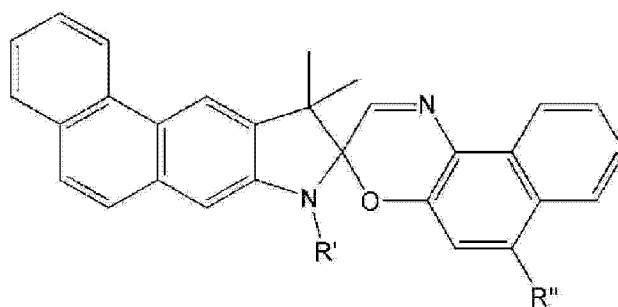
[式 I-6]



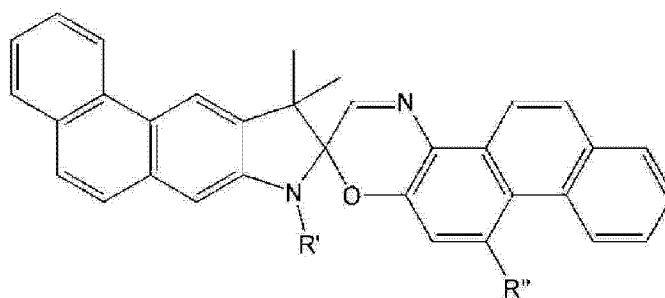
[式 I-7]



[式 I-8]



[式 I-9]



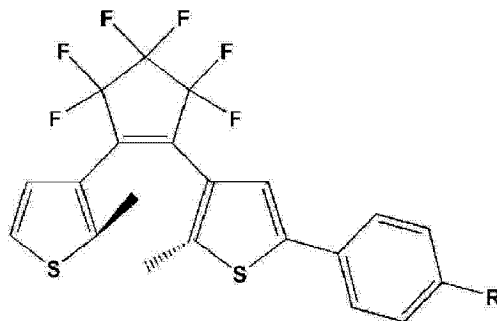
其中，

R' 和 R'' 独立地表示氢、卤素、取代的或未被取代的 C₁₋₆ 烷基、或者取代的或未被取代的 C₁₋₆ 烷氧基。

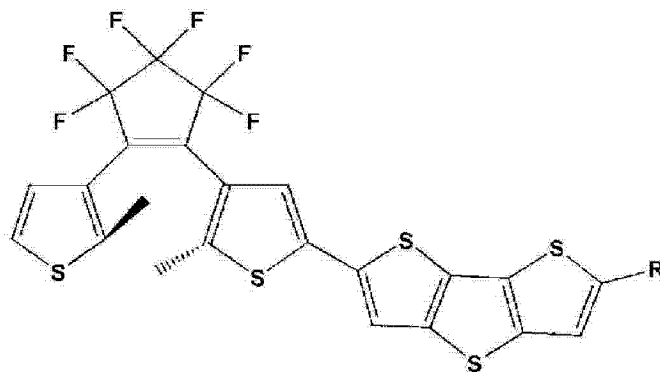
10. 权利要求 6 所述的光致变色染料，其中，

式 II 的光致变色基团选自由式 II-1 至 II-7 组成的组：

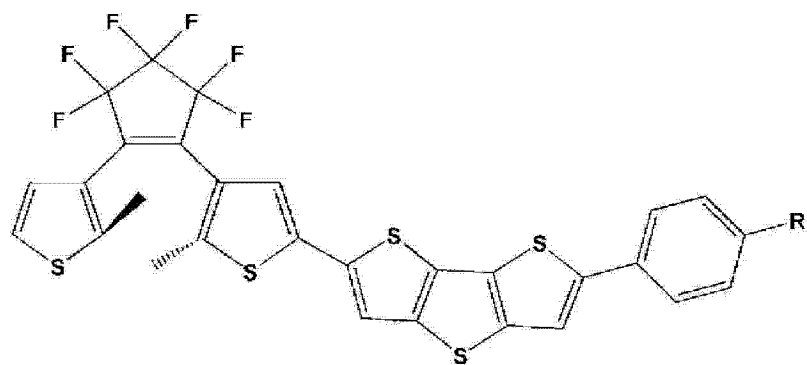
[式 II-1]



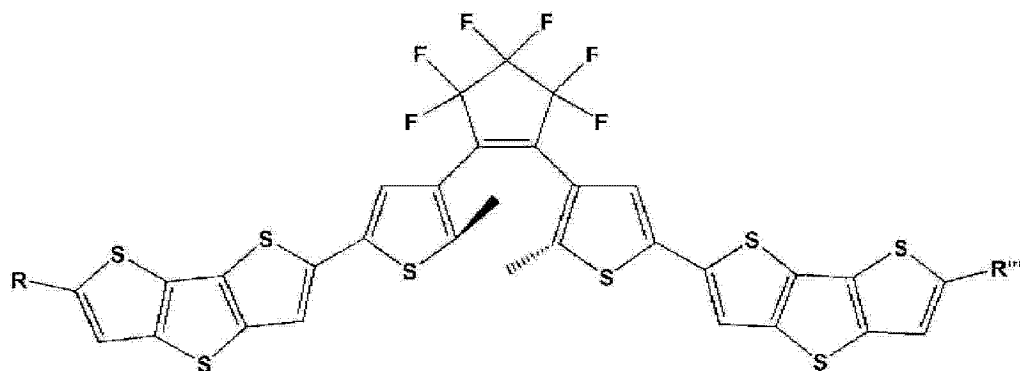
[式 II-2]



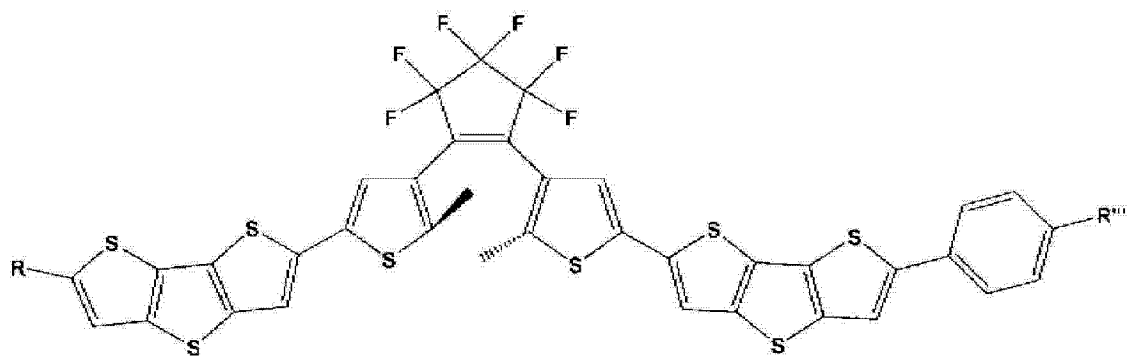
[式 II-3]



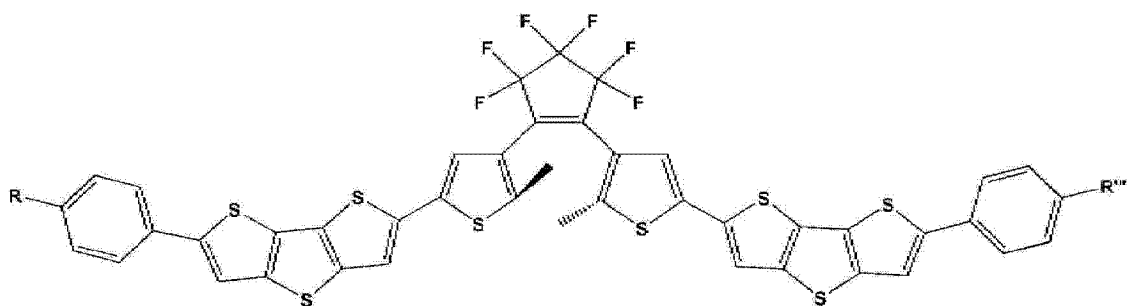
[式 II-4]



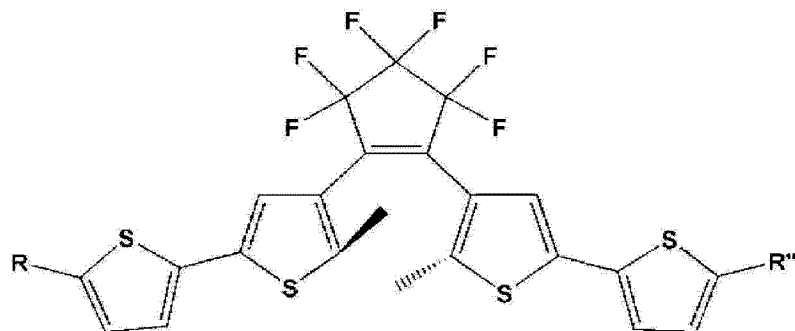
[式 II-5]



[式 II-6]



[式 II-7]



其中，

R 和 R'' ' 独立地表示氢、或者取代的或未被取代的 C₁₋₁₂ 烷基。

11. 权利要求 6 所述的光致变色染料，其中所述第一光反应性基团和所述第二光反应性基团通过选自由以下各项组成的组的非共轭连接彼此相连：C₁₋₁₂ 亚烷基、C₁₋₁₂ 亚杂烷基、C₁₋₆ 亚烷氧基和 C₁₋₆ 亚烷二氧基。

12. 权利要求 6 所述的光致变色染料，其中所述第一光反应性基团被配置为响应具有第一波长的辐射而经历第一光致变色反应，并且所述第二光反应性基团被配置为响应具有第二波长的辐射而经历第二光致变色反应。

13. 一种光致变色组合物，所述光致变色组合物包含：

选自由聚合物、低聚物、单体和它们的混合物组成的组的至少一种材料；以及

结合在所述材料的至少一部分中的至少一种光致变色染料，所述至少一种光致变色染料具有彼此相连的至少两个光反应性基团，其中

第一光反应性基团被配置为响应具有第一波长的辐射而经历第一光致变色反应

第二光反应性基团被配置为响应具有第二波长的辐射而经历第二光致变色反应，并且

所述至少两个光反应性基团通过选自由以下各项组成的组的非共轭连接彼此相连：C₁₋₁₂ 亚烷基、C₁₋₁₂ 亚杂烷基、C₁₋₆ 亚烷氧基、C₁₋₆ 亚烷二氧基、C₁₋₆ 亚苯氧基和 C₁₋₆ 亚苯二氧基。

14. 权利要求 13 所述的光致变色组合物，其中所述材料是选自由以下各项组成的组的至少一种聚合物：聚丙烯酸酯类、聚甲基丙烯酸酯类、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（乙烯基吡咯烷酮）、聚（（甲基）丙烯酸酰胺）、聚（二甲基丙烯酸酰胺）、聚（甲基丙烯酸羟乙酯）、聚（（甲基）丙烯酸）、热塑性聚碳酸酯类、聚酯类、聚氨酯类、聚硫氨酯类、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）、聚乙醇缩丁醛，以及由以下各项组成的组的成员的聚合物：多羟基（碳酸烯丙酯）单体、二异丙烯基苯单体、烷氧基化多元醇单体和二丙烯醛缩季戊四醇单体。

15. 权利要求 14 所述的光致变色组合物，其中所述聚甲基丙烯酸酯类是聚甲基丙烯酸烷基酯类、聚氧（甲基丙烯酸亚烷基酯类）或聚（烷氧基化甲基丙烯酸苯酚酯类）。

16. 权利要求 13 所述的光致变色组合物，其中所述材料是选自由以下各项组成的组的至少一种聚合物：由单官能丙烯酸酯单体、单官能甲基丙烯酸酯单体、多官能丙烯酸酯单体和多官能甲基丙烯酸酯单体组成的组的成员的聚合物。

17. 权利要求 16 所述的光致变色组合物，其中所述多官能甲基丙烯酸酯单体是二甲基

丙烯酸二甘醇酯单体。

18. 权利要求 13 所述的光致变色组合物,所述至少一种材料还包含玻璃化转变温度小于 0℃的至少一种材料。

19. 权利要求 18 所述的光致变色组合物,所述染料连接至所述玻璃化转变温度小于 0℃的至少一种材料。

20. 权利要求 13 所述的光致变色组合物,所述至少一种材料还包含玻璃化转变温度小于 0℃的至少一种聚硅氧烷和 / 或至少一种聚丙烯酸酯。

21. 权利要求 13 所述的光致变色组合物,其中所述第一光反应性基团和所述第二光反应性基团通过选自以下各项组成的组的非共轭连接彼此相连 :C₁₋₁₂ 亚烷基、C₁₋₁₂ 亚杂烷基、C₁₋₆ 亚烷氧基和 C₁₋₆ 亚烷二氧基。

22. 权利要求 13 所述的光致变色组合物,其中所述至少两个光反应性基团独立地为选自以下各项组成的组的至少一个结构 :螺吡喃化合物、螺噁嗪化合物、二芳基乙烯化合物和俘精酸酐化合物。

光致变色材料

技术领域

[0001] 本公开总体上涉及光致变色材料。

背景技术

[0002] 大量的光致变色材料被用在许多工业领域中。作为吸收电磁辐射（例如，可见光或 UV 光）的结果，光致变色材料的吸收光谱并且从而颜色可以改变。

[0003] 归因于光致变色现象，许多光致变色材料拥有变色性质。光致变色是指化合物在至少两个形式之间的可逆的、光引发的转化。这至少两个形式固有地具有不同的吸收光谱，因而它们显示出不同的颜色。光致变色染料是显示出光敏变色性质的光致变色材料。光辐射的吸收可以使光致变色染料可逆地在具有不同吸收光谱的两种形式之间转化，以便展现不同的颜色。

[0004] 发明公开

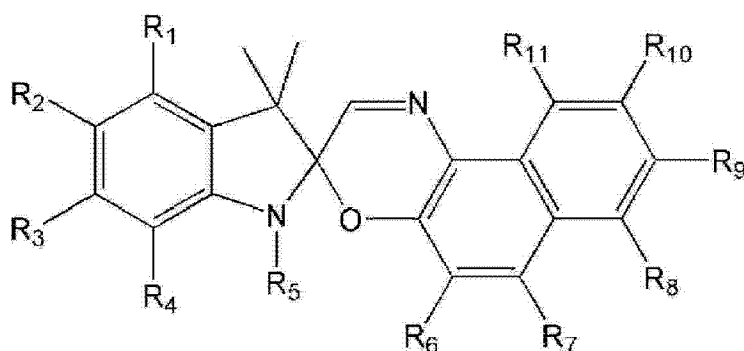
发明内容

[0005] 本公开的一个实施方案描述一种光致变色染料。该光致变色染料可以包含至少两个光反应性基团。一方面，第一光反应性基团被配置为响应具有第一波长的辐射而经历第一光致变色反应，并且第二光反应性基团被配置为响应具有第二波长的辐射而经历第二光致变色反应。

[0006] 根据另一个实施方案，描述一种光致变色染料。该光致变色染料可以包含至少两个彼此相连的光反应性基团，其中第一光反应性基团和第二光反应性基团独立地为选自式 I 和 II 组成的组的至少一个结构：

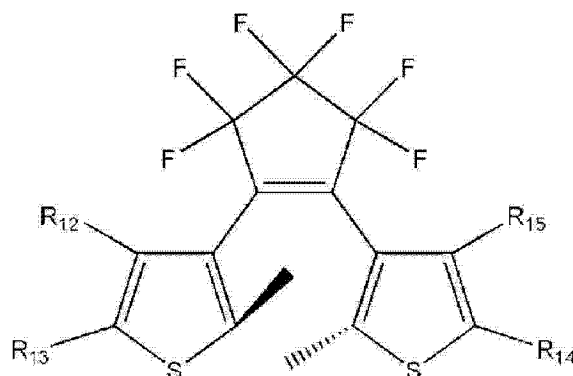
[0007] [式 I]

[0008]



[0009] [式 II]

[0010]



[0011] 其中, R_1 至 R_{15} 独立地表示氢、卤素、取代的或未被取代的 C_{1-12} 烷基、取代的或未被取代的 C_{1-12} 烷氧基、取代的或未被取代的 C_{1-12} 烯基、取代的或未被取代的 C_{1-12} 共轭烷基、取代的或未被取代的芳基、或者取代的或未被取代的杂芳基;或者所述取代基在一起形成完成芳基的亚烷基或亚烯基链。

[0012] 根据再一个实施方案,描述一种光致变色组合物。一方面,该光致变色组合物可以包含:选自由聚合物、低聚物、单体或它们的混合物组成的组的至少一种材料;以及结合在所述材料的至少一部分中的至少一种光致变色染料。一方面,上述光致变色染料可以包含至少两个彼此相连的光反应性基团,其中第一光反应性基团被配置为响应具有第一波长的辐射而经历第一光致变色反应,并且第二光反应性基团被配置为响应具有第二波长的辐射而经历第二光致变色反应。

[0013] 根据又一个实施方案,描述一种光学制品。一方面,该光学物品可以包括:选自由以下各项组成的组的至少一种光学制品:眼用元件、显示元件、窗、镜子、液晶单元元件和它们的组合;以及结合至所述光学物品的至少一部分中的至少一种光致变色染料。一方面,该至少一种光致变色染料可以包含至少两个彼此相连的光反应性基团,其中第一光反应性基团被配置为响应具有第一波长的辐射而经历第一光致变色反应,并且第二光反应性基团被配置为响应具有第二波长的辐射而经历第二光致变色反应。

[0014] 以上概述仅是示例性的并且不以任何方式限制。除了上述示例性的方面、实施方案和特征以外,通过参考以下详细描述,其它的方面、实施方案和特征将变得显而易见。

[0015] 详述

[0016] I. 介绍和定义

[0017] 在以下详述中,将参考所附结构式,所述结构式形成详述的一部分。在结构式中,除非上下文另外规定,相似的符号通常标识相似的部分。在详述、结构式和权利要求中描述的示例性的实施方案并不意欲限制。在不脱离这里所给出主题的精神或范围的情况下,可以采用其它实施方案,并且可以进行其它变更。

[0018] 根据本公开的光致变色染料是指当照射的波长改变时可以展现两种或多种色彩改变的光致变色材料(例如,化学染料)。本文描述的光致变色染料可以通过将具有不同反应性的两个或多个光反应性基团在单个分子中连接在一起而形成。一方面,可以通过非共轭键连接两个或多个光反应性基团。

[0019] 本文使用的术语“非共轭键”是指在没有共轭体系的情况下连接两个光致变色基团的化学键。因为两个光致变色基团通过非共轭键连接,所以每个光致变色基团响应光的特定波长而经历相应的光致变色反应,并展现出特定的颜色改变。

[0020] 本文描述的光致变色染料可以通过光辐射的吸收从无色同分异构体转化为至少两个有色同分异构体。像这样,本文使用的术语“光辐射”是指能够引起光反应性变色基团从一种形式转化为另一种的电磁辐射,如但不仅限于紫外线辐射和可见光辐射。

[0021] 本文使用的术语“同分异构体”是指具有相同的分子式但是不同的结构式的同分异构化合物。例如,在不改变分子式的情况下,开环或闭环异构化反应改变键结构,并且通常将改变分子的电子性质。虽然光引发的同分异构体的稳定性对每个化合物不同,光感生的同分异构体通常随时间的经过和/或响应热或光辐射的吸收而反向异构化。

[0022] 本文使用的术语“光反应性基团”意指具有光反应性的任何物质。光反应性基团的从一种形式向另一种形式的转化可以通过电磁辐射(例如,UV或可见光辐射)的吸收而引发。换言之,光反应性基团可以通过吸收光辐射而从一种形式转化为另一种形式,每种形式具有不同的吸收光谱以致展现不同的颜色。

[0023] 一方面,光反应性基团可以包括光致变色基团。一方面,光致变色反应可以是在光致变色基团中发生的变色反应。像这样,从一种形式向另一种形式的转化可以包括引起或引发在染料的吸收光谱中的改变的光致变色反应,以使两种形式显示不同的颜色。

[0024] 本文使用的术语“光致变色部分”是指光反应性基团的一部分或一份,在其中发生光致变色反应以经历从一种形式向另一种形式的可逆光致变色转化。

[0025] 本文使用的术语“开环或闭环反应,”是指当光致变色基团吸收光辐射时发生的开环反应或闭环反应。根据光致变色基团的种类,发生开环反应或闭环反应。例如,螺吡喃和螺[噁]噻嗪响应光辐射而经历开环反应,而二芳基乙烯和俘精酸酐响应光辐射而经历闭环反应。

[0026] 本文使用的术语“共轭体系”是指其中原子以交替的单键和双键共价连接的体系。一方面,本文公开的第一光致变色反应可以包括第一光反应性基团中的第一共轭体系的改性,并且第二光致变色反应可以包括第二光反应性基团中的第二共轭体系的改性。例如,具有给定的波长的光的光子的吸收可以引起第一光反应性基团中的共轭体系从具有第一共轭键长的共轭体系向具有第二并且通常更长共轭键长的共轭体系转化。通常的情况分子的吸收光谱从而它们的颜色随着共轭键长改变而改变。通常,具有小于八个共轭双键的共轭体系仅吸收紫外线区的光,并且对于人眼是无色的。随着另外的共轭双键的加入(即,共轭键长的增加),共轭体系吸收更长波长(和更低能量)的光子,最终引起在人眼的可见范围内的光子的吸收。

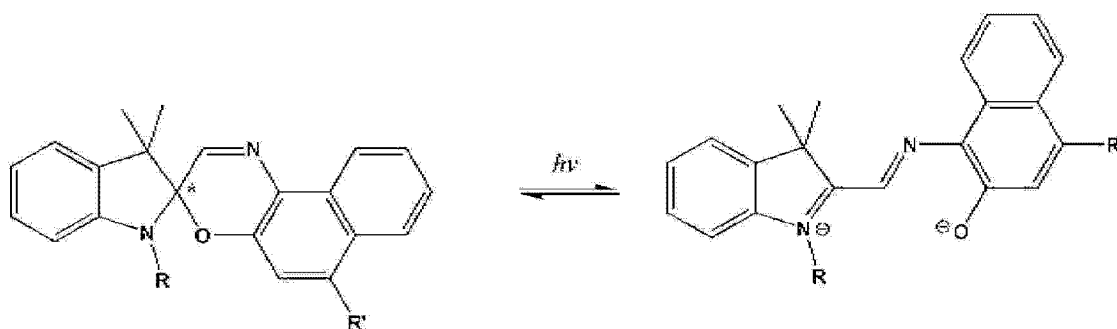
[0027] 因此,本文讨论的光致变色反应可以引发具有至少两个光反应性基团的光致变色染料从具有第一共轭键长的无色同分异构体向至少两个单独的能吸收人眼可见范围内的光子的具有不同的并且更长的共轭键长体系的同分异构体转化。像这样,可以将光致变色染料的无色同分异构体转化为具有第一颜色的同分异构体(例如,无色至蓝色),或者可以将光致变色染料的无色同分异构体转化为具有第二颜色的同分异构体(例如,无色至绿色)。也可以将光致变色染料的无色同分异构体转化为具有第三颜色的同分异构体(例如,无色至青色),其中响应第一和第二光反应性基团的基本上同时异构化,由第一和第二光反应性基团产生的颜色混合。

[0028] 例如,下面的图式 I 显示了螺[噁]噻嗪响应 UV 光照射的开环反应。图式 I 中所示的螺

噁嗪包括光反应性基团,并且可以将该化合物称为“光致变色”的,因为螺噁嗪响应UV照射改变其吸收性质,并且进而改变其颜色。噁嗪的螺形式是具有由 sp³ 杂化的螺碳(由 * 表示)分开的共轭噁嗪和另一个共轭芳族部分的无色隐色染料。在用UV光照射之后,螺碳与噁嗪之间的键断裂、开环。结果,螺碳转换为 sp² 杂化状态并变为平面型,芳族基旋转,并且形成扩大的共轭体系。扩大的共轭体系的形成使得分子能够吸收可见光的光子,并且因此呈现为有色的。当移除UV源时,分子将逐渐地弛豫至其基态,碳-氧键重新形成,螺碳再次变为 sp³ 杂化,并且分子返回至其无色状态。

[0029] [图式 I]

[0030]



[0031] 每个光致变色基团具有其自身可以引起光致变色反应的最大吸收。在此使用的术语“最大吸收”是指材料的吸收位于其最大值的特定波长。扩展的共轭长度通常导致最大吸收向更长的波长的位移。材料的吸收(或由材料吸收的辐射的量)可以使用分光光度计通过以下方式测定:将材料暴露至具有特定波长和强度的入射辐射,并且将由材料透射的辐射密度与入射辐射的密度比较。对于所测试的每个波长,材料的吸收(“A”)由以下的等式给出:

[0032] $A = \log I_0/I$

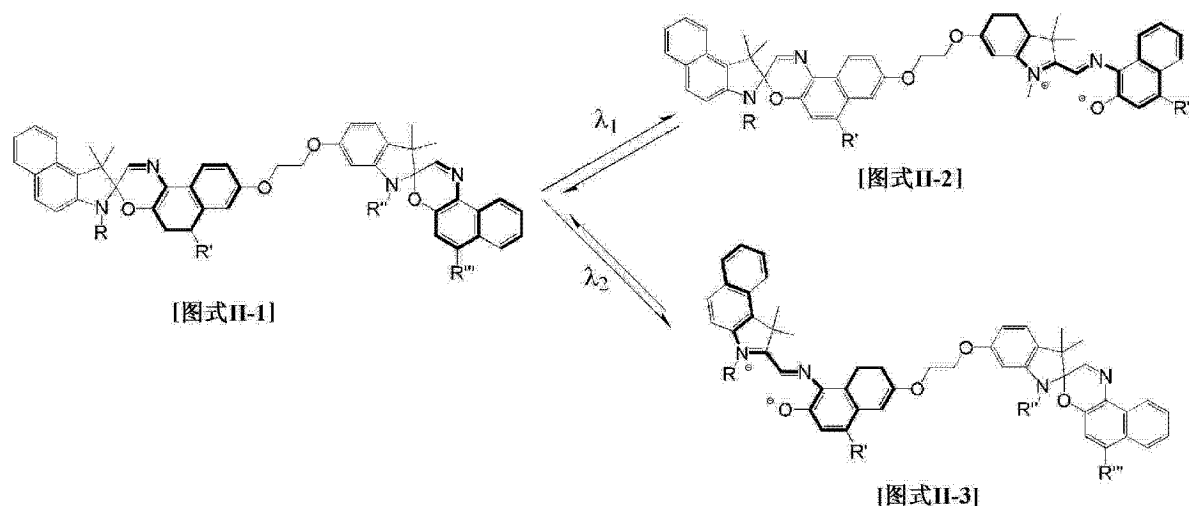
[0033] 其中“ I_0 ”是入射辐射强度,并且“ I ”是透射辐射强度。材料的吸收光谱可以通过将材料的吸收对波长作图而获得。通过比较在相同的条件下,即使用相同的浓度和电磁辐射透过样品的路径长度(例如,相同的单元长度或样品厚度)测试的光致变色材料的吸收光谱,可以将一种材料在给定波长处的吸收上的增加视为该材料在该波长的光谱峰值的强度增加。

[0034] 如可以从上述讨论明白的,当本文公开的光致变色染料暴露至具有适当波长的辐射时,第一或第二光反应性基团可以经历结构重排,例如,开环或闭环反应、和/或顺反异构化以改变第一或第二光反应性基团中的共轭体系。响应第一或第二光致变色而扩大共轭体系使得染料能够吸收更长波长的光子,这给予染料颜色。

[0035] 下面给出的图式 II 表示根据本公开的一个实施方案的两个光致变色反应的实例。图式 II 中所示的光致变色染料包括通过非共轭键连接的两个光反应性基团。图式 II 中所示的光致变色反应是响应不同波长的光(λ_1 和 λ_2)的吸收而发生的开环反应。

[0036] [图式 II]

[0037]



[0038] 如图式 II-1 中所示,由粗线表示的染料两个分开的共轭体系的每一个包含六个共轭双键,并且因此太短而使得图式 II-1 中所示的同分异构体不能吸收可见光。如上所述,通常情况是具有少于八个共轭双键的共轭体系仅吸收紫外线区的光,并且对于人眼是无色的。然而,分子的吸收光谱进而它们的颜色随着共轭键长改变而改变。即,共轭体系中另外的双键允许分子吸收更长波长(和更低能量)的光子,这最后产生具有可以由人眼看到的颜色的化合物。

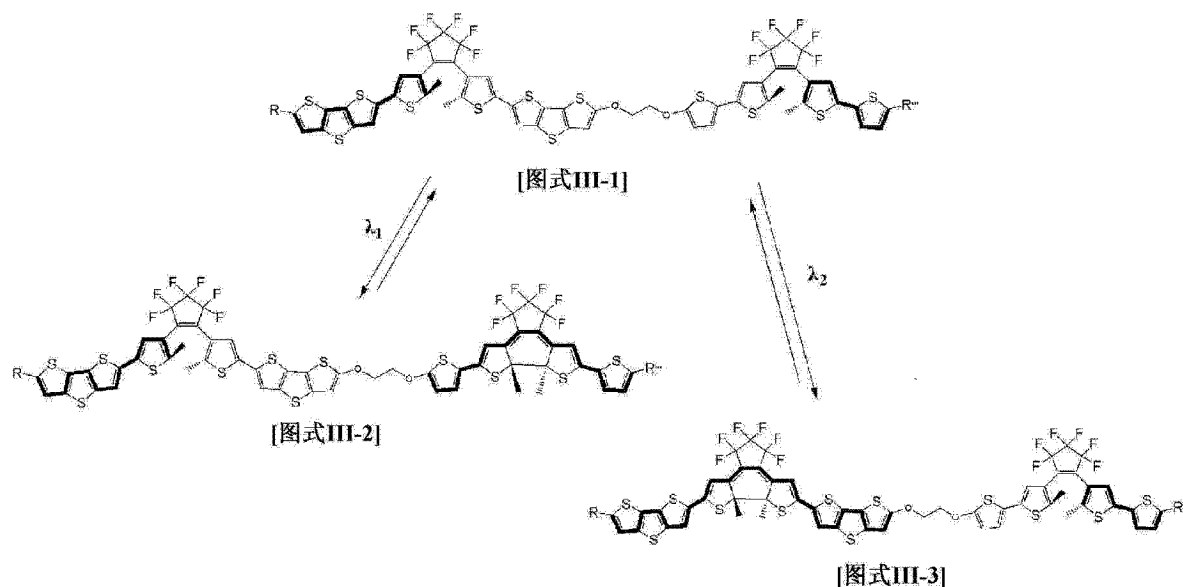
[0039] 现在参看图式 II-1 和 II-2,当具有第一波长(λ_1)的光被第一化合物(图式 II-1)吸收时,具有对应于第一波长的最大吸收的第一光致变色基团经历第一光致变色反应。因为共轭体系扩大至十个共轭双键(图式 II-2,粗线),染料可以吸收可见光以展现颜色。

[0040] 现在参考图式 II-1 和 II-3,当具有第二波长(λ_2)的光被第二化合物(图式 II-1)吸收时,具有对应于第二波长的最大吸收的第二光致变色基团经历第二光致变色反应。因为共轭体系扩大至十一个共轭双键(图式 II-3,粗线),该染料可以吸收可见光以展现颜色。因为第二光致变色基团的共轭键长不同于第一光致变色基团(即,十一个共轭双键对比十个共轭双键),图式 II-3 中所示的同分异构体将展现不同的颜色,所述颜色与图式 II-2 中所示的同分异构体展现的颜色不同。

[0041] 下面给出的图式 III 表示根据本公开的一个实施方案的两个光致变色反应的另一个实例。图式 III 中所示的光致变色染料包含由非共轭键连接的两个光反应性基团。图式 III 中所示的光致变色反应是响应不同波长(λ_1 和 λ_2)的光的吸收而发生的闭环反应。

[0042] [图式 III]

[0043]



[0044] 如图式 III 所示,两个二芳基乙烯光反应性基团由非共轭键彼此相连。如图式 II 中所示,由粗线表示的染料两个分开的共轭体系过短以至于图式 III-1 中所示的同分异构体不能吸收可见光。然而,当染料(图式 III-1)吸收具有不同波长(λ_1 或 λ_2)的光时,具有对应于每个波长的最大吸收的每个光致变色基团经历光致变色反应。因为共轭体系扩大至八个或多个共轭双键(图式 III-2 和 III-3,粗线),染料可以吸收可见光以展现颜色。因为两个光致变色基团的共轭键长彼此不同(即,图式 III-2 中的八个共轭双键对比图式 III-3 中的十二个共轭双键),图式 III-3 中所示的同分异构体将展现不同的颜色,所述颜色与图式 III-2 中所示的同分异构体展现的颜色不同。

[0045] II. 光致变色染料

[0046] 本公开的实施方案涉及光致变色染料。光致变色染料是展现响应电磁辐射的吸收而可逆变色的能力的染料。本文公开的光致变色染料拥有至少两个光反应性基团,使得光致变色染料能够在具有至少两个不同颜色的至少两种形式之间可逆地转化。

[0047] 在一个实施方案中,本文公开的光致变色染料可以包含至少两个光反应性基团。一方面,第一光反应性基团被配置为响应具有第一波长的辐射而经历第一光致变色反应,并且第二光反应性基团被配置为响应具有第二波长的辐射而经历第二光致变色反应。

[0048] 一方面,第一和第二光反应性基团通过非共轭键彼此相连。可以用于连接第一和第二光反应性基团的非共轭键的非限制性实例包括,但不限于: C_{1-12} 亚烷基、 C_{1-12} 亚杂烷基、 C_{1-6} 亚烷氧基化合物,以及 C_{1-6} 亚烷二氧基化合物。

[0049] 一方面,本文公开的光致变色染料的、第一光致变色反应可以包括第一光反应性基团中的第一共轭体系的改性,并且第二光致变色反应可以包括第二光反应性基团中的第二共轭体系的改性。换言之,例如,第一光致变色反应可以包括将第一光反应性基团中共轭体系的共轭键长延长至第一光反应性基团可以吸收可见光的光子的程度。同样地,第二光致变色反应可以包括将第二光反应性基团中的共轭体系的共轭键长延长至第二光反应性基团可以吸收可见光的光子的程度。在某些方面,共轭体系的改性可以包括缩短共轭键长以使得,例如,有色的化合物变为无色。

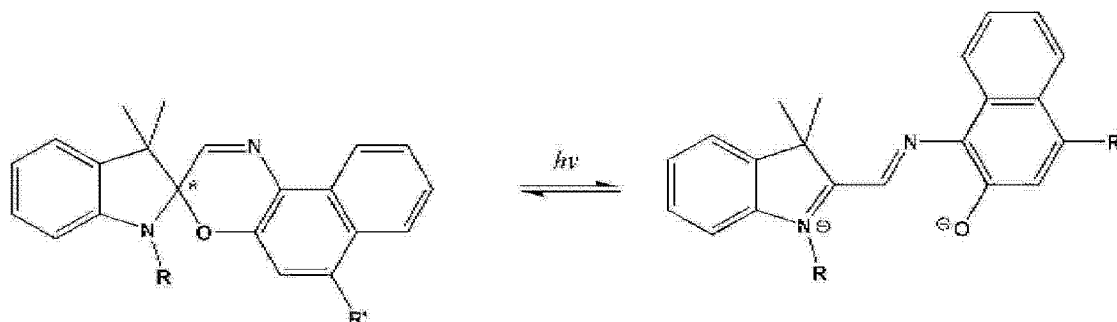
[0050] 像这样,一方面,第一共轭体系可以具有第一共轭键长并且第二共轭体系可以具有不同于第一共轭键长的第二共轭键长。

[0051] 可以将第一光反应性基团中的第一共轭体系改性和 / 或将第二光反应性基团中的第二共轭体系改性的异构化反应的数个非限制性实例独立地包括,但不仅限于以下各项的至少一个:周环反应、顺反异构化、分子内氢转移、分子内基团转移、分解过程、电子转移反应、开环反应或闭环反应。

[0052] 为了说明使得分子呈现颜色的共轭体系的形成,下面将参考图式 I。

[0053] [图式 I]

[0054]



[0055] 在没有照射的情况下,在图式 I 的左侧的部分所示的螺 噁嗪包括具有共轭双键的两个分开的部分。换言之,分子一端上的 噁嗪共轭体系与分子另一端上的苯环由“螺”碳(由 * 表示)分开。共轭体系之间螺连接的存在阻止了 π 轨道从分子的一端重叠至具有包含六个共轭双键的最长共轭体系的另一端。因此,螺 噁嗪的未照射形式是无色的。

[0056] 然而,响应照射 ($h\nu$),螺碳与 噁嗪之间的键断裂,并且共轭体系形成从分子的一端至另一端的延伸。螺 噁嗪的光敏化形式具有包含十个共轭双键的共轭体系,其允许 噁嗪吸收可见光并呈现颜色。

[0057] 与上面讨论的螺 噁嗪不同,本文公开的光致变色染料可以包含具有第一共轭体系的第一光反应性基团和具有第二共轭体系的第二光反应性基团。一方面,当引发第一光致变色反应时可以形成第一共轭体系,并且当引发第二光致变色反应时可以形成第二共轭体系。一方面,第一共轭体系具有第一共轭键长,并且第二共轭体系具有比第一共轭键长更长的第二共轭键长。

[0058] 一方面,第一光反应性基团和第二光反应性基团具有不同的最大吸收。例如,根据非限制性实施方案,第一光反应性基团与第二光反应性基团的最大吸收上的差别可以大于或等于 50nm、大于或等于 100nm、或者大于或等于 150nm。如果光致变色基团的最大吸收之间的差别大于 50nm,则第一和第二光致变色反应可以根据波长的改变而清楚地区分。例如,当第一光致变色基团具有 250 至 350nm、250 至 340nm、250 至 330nm、250 至 320nm、250 至 310nm 或 250 至 300nm 的最大吸收时,第二光致变色基团可以具有 400 至 500nm、410 至 500nm、420 至 500nm、430 至 500nm、440 至 500nm 或 450 至 500nm 的最大吸收。

[0059] 根据非限制性实施方案,当根据本公开的光致变色染料样品是液相时,照射的强度可以是 10 至 30mW/cm²。然而,当光致变色染料样品是膜并且膜的厚度是约 1 μ m 时,照射的强度可以是 100 至 200mW/cm²。当膜的厚度增加时,应使用更强的照射强度。

[0060] 一方面,第一光致变色反应产生第一颜色,并且第二光致变色反应产生第二颜色。例如,第一光致变色反应可以引发光致变色染料中的从无色至蓝色的转化,并且第二光致变色反应可以引发光致变色染料中的从无色至绿色的转化。

[0061] 根据非限制性实施方案,光致变色基团可以独立地为选自以下各项组成的组的至少一个:螺吡喃化合物、螺 噁嗪化合物、二芳基乙烯化合物和俘精酸酐化合物。

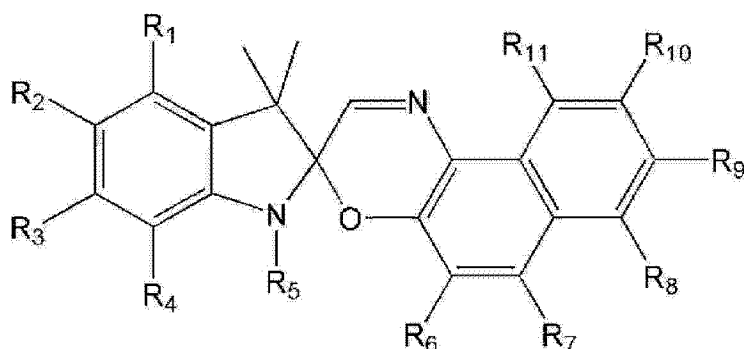
[0062] 可以从中选择光致变色基团的光致变色二芳基乙烯的非限制性实例包括:噻吩全氟戊烯;苯并噻吩全氟戊烯;苯并噻吩顺丁烯二酸酐;苯并噻吩氰乙烯;以及苯并噻吩砜全氟戊烯。

[0063] 可以从中选择光致变色基团的光致变色俘精酸酐的非限制性实例包括 3- 呋喃基和 3- 噻吩基俘精酸酐和俘精酰亚胺。

[0064] 一方面,如本文公开的光致变色染料可以具有至少两个彼此相连的光反应性基团,其中第一光反应性基团和第二光反应性基团独立地为选自式 I 和 II 组成的组的至少一种结构:

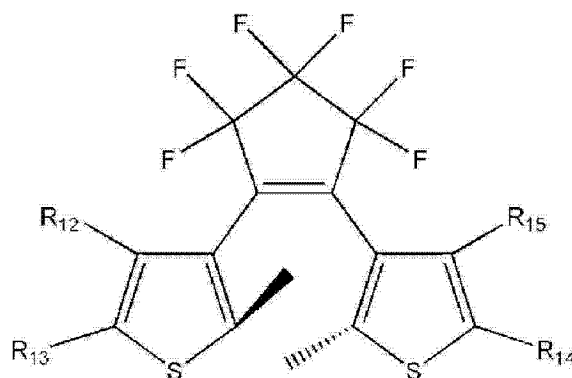
[0065] [式 I]

[0066]



[0067] [式 II]

[0068]



[0069] 其中, R_1 至 R_{15} 独立地表示氢、卤素、取代的或未被取代的 C_{1-12} 烷基、取代的或未被取代的 C_{1-12} 烷氧基、取代的或未被取代的 C_{1-12} 烯基、取代的或未被取代的 C_{1-12} 共轭烷基、取代的或未被取代的芳基、或取代的或未被取代的杂芳基;或者取代基在一起形成完成芳基的亚烷基或亚烯基链。

[0070] 一方面,选自式 I 和式 II 的组的结构通过非共轭键连接形成光致变色染料。非共轭键的数个非限制性实例包括但不限于: C_{1-12} 亚烷基、 C_{1-12} 亚杂烷基、 C_{1-12} 烷氧基、 C_{1-6} 亚烷氧基化合物,以及 C_{1-6} 亚烷二氧基化合物、 C_{1-6} 亚苯氧基化合物和 C_{1-6} 亚苯二氧基化合物。适宜的是限制非共轭键的长度,因为如果光致变色基团能够在分子内自缔合,则可以抑制光致变色反应,光致变色基团可以自缔合使得可以抑制光致变色反应。

[0071] “亚烷基”是指直链或支链的饱和二价烃基。亚烷基的实例包括,但不限于:亚甲

基、亚乙基、亚丙基、亚丁基等。

[0072] “亚杂烷基”是指如上描述的亚烷基链,其中一个或者多个 C- 原子在 所有情况下被杂原子替换,所述杂原子相互独立地选自包括氧、硫和氮 (NH) 的组。亚杂烷基可具有 1、2 或 3 个杂原子,特别是一个杂原子作为一个或多个链成员,所述杂原子选自包括氧、硫和氮 (NH) 的组。亚杂烷基可以是 2- 至 12- 元的,特别是 2 至 6 元的,并且更特别的是 2- 或 3- 元的。

[0073] “亚烷氧基”是指由式 $-(\text{亚烷基})-\text{O}-$ 表示的二价基团,并且包括,例如亚甲氧基、亚乙氧基、亚丙氧基、二亚甲基二氧基等。

[0074] “亚烷二氧基”是指由式 $-\text{O}-(\text{亚烷基})-\text{O}-$ 表示的二价基团,并且包括,例如,亚甲基二氧基、亚乙基二氧基、亚丙基二氧基、二亚甲基二氧基等。

[0075] 除非另外指出,本公开使用下面给出的定义。

[0076] “取代的”基团是其中一个或者多个氢原子被一个或者多个非氢基团代替的那些,条件是满足化学价要求并且由取代得到化学上稳定的化合物。

[0077] “烷基”是指一般具有特定的碳原子数 (即, C_{1-6} 烷基是指具有 1、2、3、4、5 或 6 个碳原子的烷基,并且 C_{1-12} 烷基是指具有 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11 或 12 个碳原子的烷基) 的直链的和支链的饱和烃基。烷基实例包括,但不限于:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、戊-1-基、戊-2-基、戊-3-基、3-甲基丁-1-基、3-甲基丁-2-基、2-甲基丁-2-基、2,2,2-三甲基乙-1-基、正己基等。

[0078] “烷氧基”是指烷基 $-\text{O}-$ 、烯基 $-\text{O}$ 和炔基 $-\text{O}$ 。烷氧基的实例包括,但不限于:甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、仲戊氧基等。

[0079] “烯基”是指具有一个或多个不饱和碳碳键,并且一般具有特定的碳原子数的直链和支链烃基。烯基的实例包括,但不限于,乙烯基、1-丙烯-1-基、1-丙烯-2-基、2-丙烯-1-基、1-丁烯-1-基、1-丁烯-2-基、3-丁烯-1-基、3-丁烯-2-基、2-丁烯-1-基、2-丁烯-2-基、2-甲基-1-丙烯-1-基、2-甲基-2-丙烯-1-基、1,3-丁二烯-1-基、1,3-丁二烯-2-基等。

[0080] “芳基”是指单价的和二价的芳基,其分别包括含有 0 至 4 个独立地选自氮、氧和硫的杂原子 5 元和 6 元单环芳基。单环芳基的实例包括,但不限于:苯基、吡咯基、呋喃基、噻吩基 (thiophenyl)、噻唑基、异噻唑基、咪唑基、三唑基、四唑基、吡唑基、噁唑基、异噁唑基、吡啶基、吡嗪基、哒嗪基、嘧啶基等。芳基还包括包含稠合的上述 5 元和 6 元环的二环基团、三环基团等。多环的芳基的实例包括,但不限于,萘基、联苯基、蒽基、茈基、呔唑基、苯并噁唑基、苯并二噁唑基、苯并噻唑基、苯并咪唑基、苯并噻吩基、喹啉基、异喹啉基、吲哚基、苯并呋喃基、嘌呤基、吲哚基等。芳基和亚芳基可以连接至母基团或任何环原子处的取代基,除非这种连接将违反价键要求。同样地,芳基可以包含一个或多个非氢取代基,除非这种取代将违反价键要求。可用的取代基包括,但不限于:如以上定义的烷基、烯基、炔基、卤代烷基、卤代烯基、卤代炔基、环烷基、环烯基、烷氧基、环烷氧基、烷酰基、环烷酰基、环烯酰基、烷氧羰基、环烷氧羰基和卤素;以及羟基、巯基、硝基、氨基和烷氨基。

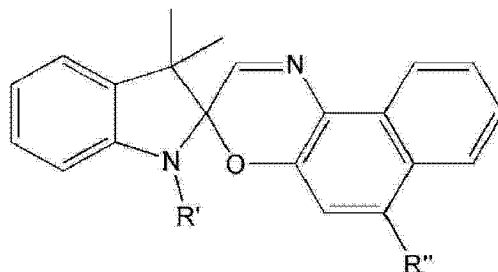
[0081] 在一个非限制性实施方案中,式 I 的 R_2 和 R_9 独立地表示氢、取代的或未被取代的芳基、或者取代的或未被取代的杂芳基;或者 R_2 和 R_3 、或者 R_9 和 R_{10} 在一起形成完成芳基的亚烷基或亚烯基链。

[0082] 在一个非限制性实施方案中,所述 R_2 和 R_9 独立地表示氢或苯基;或者 R_2 和 R_3 、或者 R_9 和 R_{10} 在一起形成苯或萘基。

[0083] 在一个非限制性实施方案中,式 I 的光致变色基团可以选自由以下式 I-1 至 I-9 组成的组:

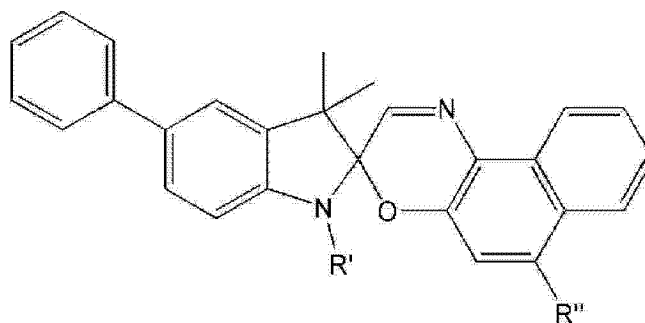
[0084] [式 I-1]

[0085]



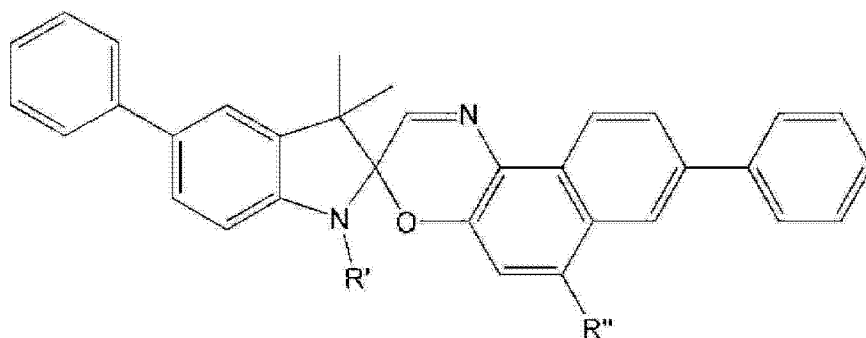
[0086] [式 I-2]

[0087]



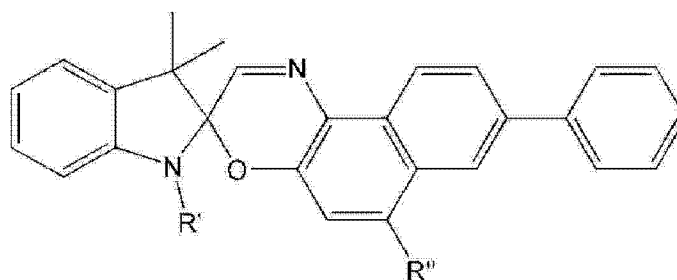
[0088] [式 I-3]

[0089]



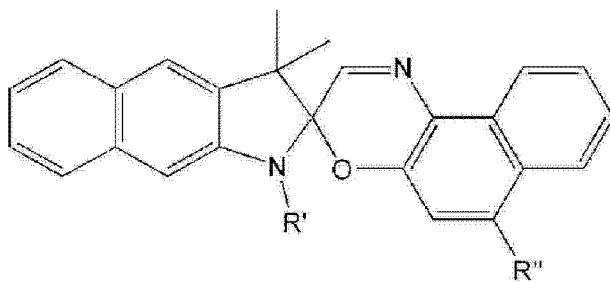
[0090] [式 I-4]

[0091]



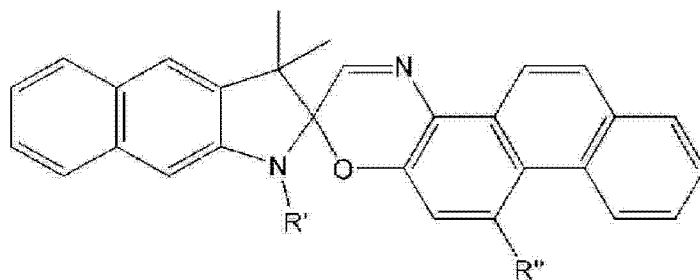
[0092] [式 I-5]

[0093]



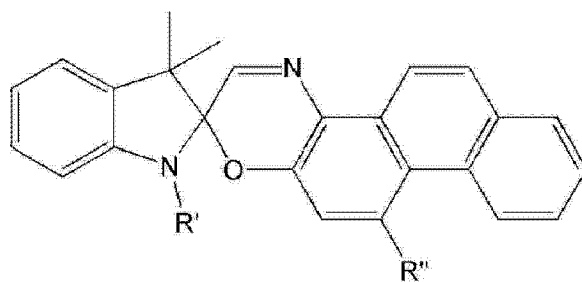
[0094] [式 I-6]

[0095]



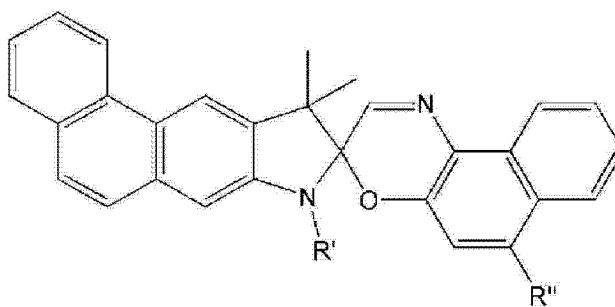
[0096] [式 I-7]

[0097]



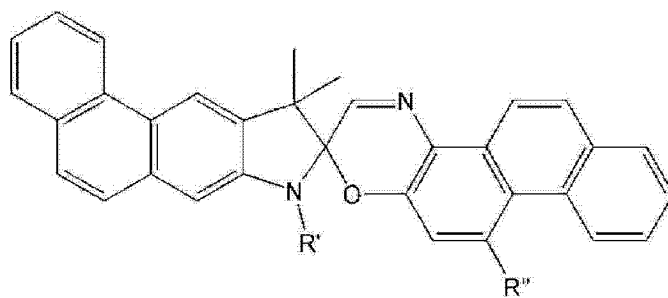
[0098] [式 I-8]

[0099]



[0100] [式 I-9]

[0101]



[0102] 其中 R' 和 R'' 独立地表示氢、卤素、取代的或未被取代的 C₁₋₆ 烷基、或者取代的或

未被取代的 C_{1-6} 烷氧基。

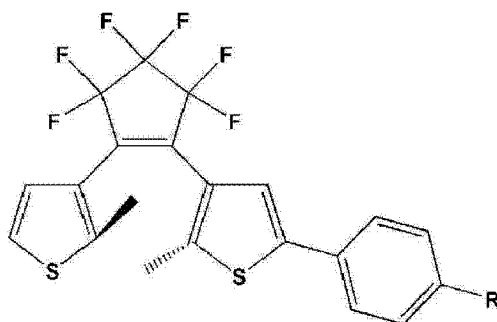
[0103] 在一个非限制性实施方案中,式 II 的 R_{13} 和 R_{14} 独立地表示氢,并且 R_{12} 和 R_{15} 独立地表示氢、取代的或未被取代的 C_{6-12} 共轭烷基、取代的或未被取代的芳基、或者取代的或未被取代的杂芳基。

[0104] 在一个非限制性实施方案中,所述 R_{13} 和 R_{14} 独立地表示氢;并且 R_{12} 和 R_{15} 独立地表示氢、苯基或者取代的或未被取代的二噻吩并噻吩基 (dithienothiophenyl)。

[0105] 在一个非限制性实施方案中,式 II 的光致变色基团选自由式 II-1 至 II-7 组成的组:

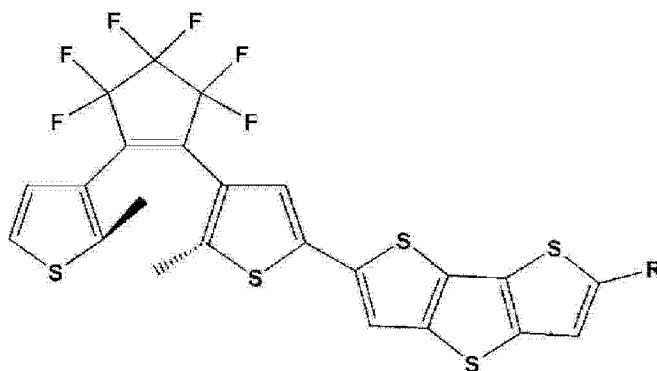
[0106] [式 II-1]

[0107]



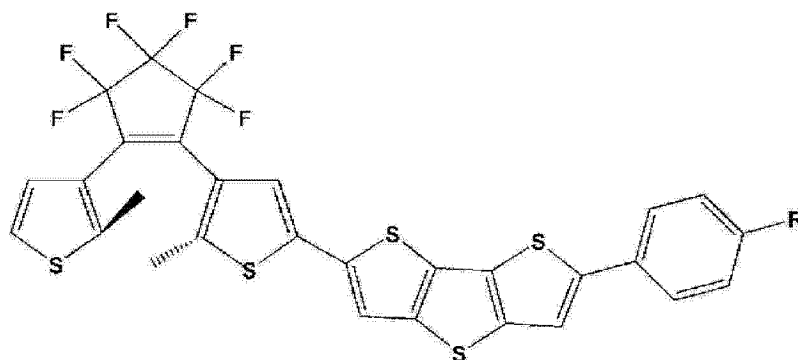
[0108] [式 II-2]

[0109]



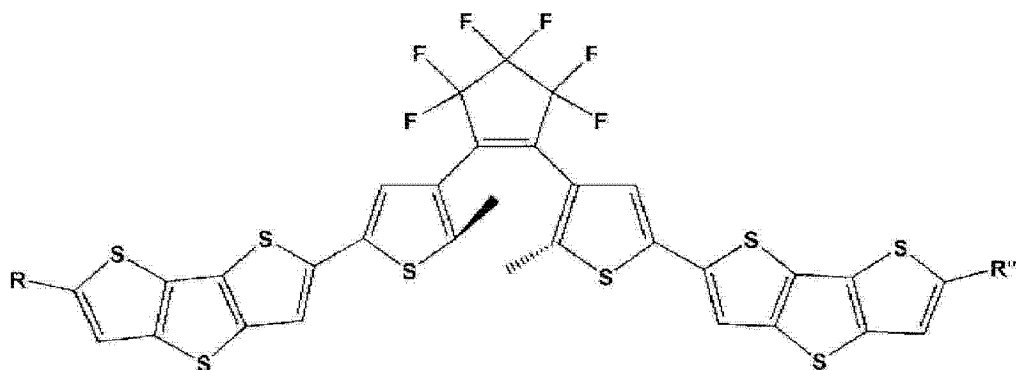
[0110] [式 II-3]

[0111]



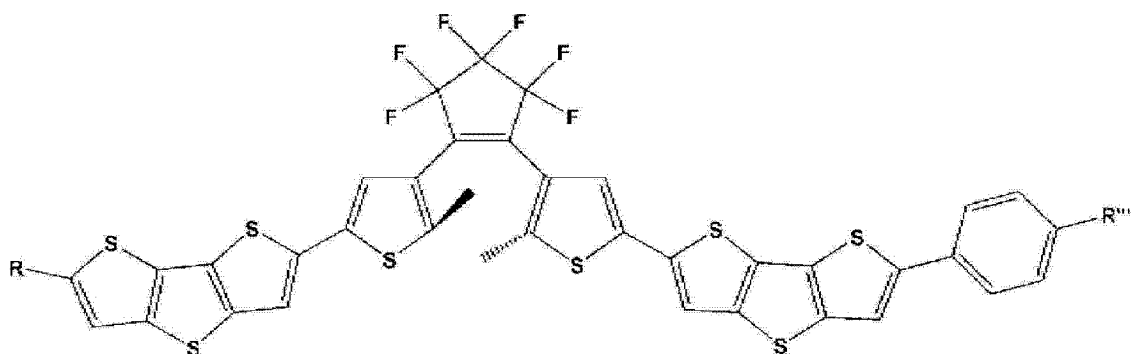
[0112] [式 II-4]

[0113]



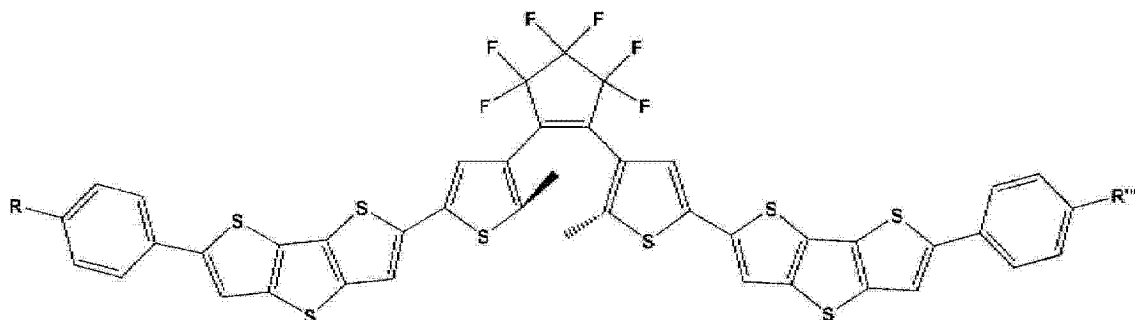
[0114] [式 II-5]

[0115]



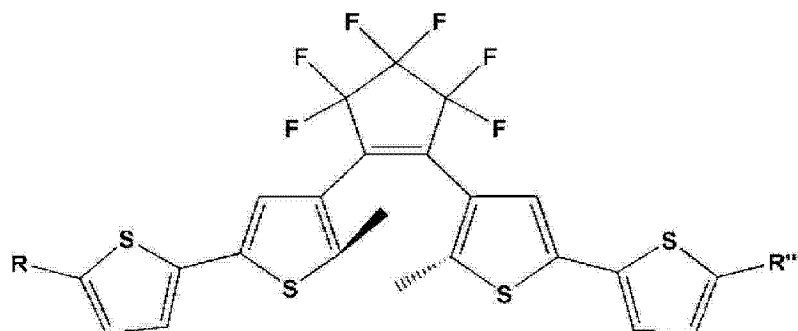
[0116] [式 II-6]

[0117]



[0118] [式 II-7]

[0119]



[0120] 其中，R 和 R''' 独立地表示氢或者取代的或未被取代的 C₁₋₁₂ 烷基。III. 结合有光致变色染料的制品

[0121] 本公开还提供光致变色组合物。光致变色组合物可以包括本文之前描述的一种或多种光致变色染料，并具有结合至第一材料的一部分中的所述染料（或多种染料）。在示例

性实施方案中,第一材料可以包括,但不仅限于:聚合物、生物聚合物如 DNA/RNA 或蛋白质、低聚物、单体或混合物,或者它们的组合。

[0122] 可以将光致变色染料结合至材料的一部分,如聚合物、低聚物或单体,以形成光致变色组合物,可以将该光致变色组合物用于,例如但不限于,形成光致变色制品。本文使用的术语“聚合物”是指均聚物和共聚物以及共混物,以及它们的其它组合。本文使用的术语“低聚物”是指均聚-低聚物和共聚-低聚物以及共混物,以及能够与另外的单体单元反应的两个或多个单体单元的组合。本文使用的术语“结合至……中”意指物理地和/或化学地与……结合。例如,可以根据本文公开的多种非限制性实例的光致变色染料物理地与材料的一部分结合,例如并且不限于,通过将光致变色染料混合、组合、浸渍、嵌入或吸入至材料中;和/或化学地与材料的一部分结合,例如且不限于,通过将光致变色染料与所述材料共聚或者否则共价或非共价键合。

[0123] 根据本文公开多个非限制性实施方案,可以通过将光致变色染料与材料共混和键合中的至少一种将光致变色染料结合至材料的一部分中。如本文使用的,关于将光致变色染料结合至材料中,术语“混合”和“混合的”意指将光致变色染料与材料的一部分混合或掺合,但是不键连至材料。另外,如本文使用的,关于将光致变色染料结合至材料中,术语“键合”或“键合的”意指光致变色染料连接至材料的一部分。例如,虽然在本文没有限制,可以将光致变色染料通过反应性取代基连接至材料。

[0124] 根据一个实施方案,可以将光致变色染料按以下比例结合至材料的一部分中:约 0.01 重量%至约 50 重量%,或约 0.1 重量%至约 45 重量%,或约 1 重量%至约 40 重量%,或约 2 重量%至约 35 重量%,或约 5 重量%至约 30 重量%,或约 10 重量%至约 20 重量%,或约 12 重量%至约 17 重量%,或约 15 重量%。

[0125] 根据一个特定的非限制性实施方案,材料可以是选自以下各项组成的组的至少一种聚合物材料:聚丙烯酸酯类、聚甲基丙烯酸酯类、聚(C₁-C₁₂) 丙烯酸烷基酯类、聚氧(丙烯酸亚烷基酯类)、聚(烷氧基化丙烯酸苯酚酯类)、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(乙烯基吡咯烷酮)、聚((甲基)丙烯酸酰胺)、聚(二甲基丙烯酸酰胺)、聚(甲基丙烯酸羟乙酯)、聚((甲基)丙烯酸)、热塑性聚碳酸酯类、聚酯类、聚氨酯类、聚硫氨酯类、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,以及由以下各项组成的组的成员的聚合物:多羟基(碳酸烯丙酯)单体、单官能丙烯酸酯单体、单官能甲基丙烯酸酯单体、多官能丙烯酸酯单体、多官能甲基丙烯酸酯单体、二甲基丙烯酸二甘醇酯单体、二异丙烯基苯单体、烷氧基化多元醇单体和二丙烯醛缩季戊四醇(diallylidene pentaerythritol)单体。

[0126] 通常,玻璃化转变温度(T_g)是指聚合物或其他材料从刚性、固体状态转化至柔软状态的温度。例如,具有远低于室温的玻璃化转变温度的聚合物可以表现为弹性体和/或粘滞液体,而具有远高于室温的玻璃化转变温度的聚合物可以表现为刚体、结构型聚合物。

[0127] 因为光致变色染料从一个状态至另一个状态的转化一般包括一次或多次结构重排,光致变色染料的转化速度可对染料周围环境的刚性敏感。因此,光致变色染料在溶液中转化最快,并且在刚性环境如刚性聚合物中最慢。可以增加转化速度的一种方式是将染料结合至低 T_g 聚合物(例如,具有远低于室温的玻璃化转变温度的聚合物)中。可以之后将

低 T_g 聚合物结合至用于结构体的刚体材料中同时保持由非刚性材料提供的降低的转化速度。将柔软的低 T_g 聚合物附加至光致变色染料可使它们在刚性基体中更快速地转化。例如,一些附加有硅氧烷聚合物的螺 噁嗪可以以接近溶液的速度转化,即使将它们结合至刚性基体中。

[0128] 像这样,在一个实施方案中,可以将染料结合到至少一种具有以下玻璃化转变温度的材料中:低于约 0°C 、或低于约 -5°C 、或低于约 -10°C 、或低于约 -15°C 、或低于约 -20°C 、或低于约 -25°C 、或低于约 -30°C 、或低于约 -35°C 、或低于约 -40°C 、或低于约 -45°C 、或低于约 -50°C 、或低于约 -55°C 、或低于约 -60°C 。

[0129] 在另一个实施方案中,可以将染料结合至第二材料中,之后可以将该材料结合至上面讨论的第一材料中,其中第二材料具有以下玻璃化转变温度:低于约 0°C 、或低于约 -5°C 、或低于约 -10°C 、或低于约 -15°C 、或低于约 -20°C 、或低于约 -25°C 、或低于约 -30°C 、或低于约 -35°C 、或低于约 -40°C 、或低于约 -45°C 、或低于约 -50°C 、或低于约 -55°C 、或低于约 -60°C 。

[0130] 在再另一个实施方案中,可以将光致变色染料结合至选自具有以下玻璃化转变温度的聚硅氧烷和 / 或聚丙烯酸酯组成的组的第二材料中:低于约 0°C 、或低于约 -5°C 、或低于约 -10°C 、或低于约 -15°C 、或低于约 -20°C 、或低于约 -25°C 、或低于约 -30°C 、或低于约 -35°C 、或低于约 -40°C 、或低于约 -45°C 、或低于约 -50°C 、或低于约 -55°C 、或低于约 -60°C 。如上面讨论的,可以将包含染料的第二材料结合至第一材料中。

[0131] 具有低于约 0°C 的玻璃化转变温度的聚丙烯酸酯的非限制性实例是聚(丙烯酸丁酯),它具有 -49°C 的玻璃化转变温度。具有有机侧链 ($R \neq H$) 的聚合的硅氧烷通常被称为硅树脂或聚硅氧烷。代表性实例包括,但不限于, $[\text{SiO}(\text{CH}_3)_2]_n$ (聚二甲基硅氧烷) (“PDMS”) 和 $[\text{SiO}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_n$ (聚二苯基硅氧烷)。可以将这些化合物看作有机和无机化合物两者的混合。有机侧链赋予疏水性,而 $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$ 骨架是完全无机的。

[0132] PDMS 是一种广泛使用的硅系有机聚合物。它的应用遍及从隐形眼镜和医疗设备到弹性体的范围。PDMS 是粘弹性的,意指在长流动时间(或高温)表现为粘性液体,类似于蜂蜜。但是在短流动时间(或低温)下,它表现为弹性固体,类似于橡胶。由于它独特的机械、化学和光学性质,PDMS 被结合在许多光学设备中。PDMS 在宽波长范围内是光学透明的。此外,在交联(通常与甲基三氯硅烷)的过程中使用的固化时间和温度可决定主体的折射率(RI)。因为可以将聚合物容易地模塑,已经将它用于形成镜片和波导。而且,当将有机化合物物理吸收至聚合物中时,PDMS 的有效 RI 和吸收光谱改变。

[0133] 在另一个实施方案中,本公开提供一种光学制品,所述光学制品由本文公开的一种或多种光致变色染料或组合物制成,和 / 或结合有本文公开的一种或多种光致变色染料或组合物。根据一个方面,光学制品可以包括至少一种光学物品,以及结合至所述光学制品的至少一部分中的至少一种光致变色染料。

[0134] 本文使用的术语“光学”意指关于光和 / 或视觉,或者与光和 / 或视觉相关联。根据本文公开的多个非限制性实施方案的光学元件可以包括,但不限于:眼用元件、显示元件、窗、镜和液晶单元元件。本文使用的术语“眼用”意指关于眼睛和 / 或视觉,或者与眼睛和 / 或视觉相关联。眼用元件的非限制性实例包括:矫正和非矫正镜片,包括单视像或多视像镜片,所述多视像镜片可以是分段的或者非分段的多视像镜片(例如,但不限于,双焦点镜

片、三焦点镜片和步进镜片), 隐形眼镜, 以及其它用于矫正、保护或增强(化妆用或其他)视觉的元件, 包括但不限于: 放大镜片、保护性镜片、遮阳镜、护目镜以及用于光学仪器的镜片(例如, 照相机和望远镜)。本文使用的术语“显示”意指可见的或机器可读的以文字、数字、标记、图案或图画形式的信息表示。显示元件的非限制性实例包括屏幕、监视器和安全元件, 如安全标记。本文使用的术语“窗”意指一个适合于使辐射从那里透射的开口。窗的非限制性实例包括: 汽车和飞机透明玻璃、挡风玻璃、滤光器、快门和光学开关。本文使用的术语“镜”意指镜面反射大部分入射光的表面。本文使用的术语“液晶单元”是指含有能够被排序的液晶材料的结构体。液晶单元的一个非限制性实例是液晶显示器。

[0135] 在一个实施方案中, 结合在光学制品中的光致变色染料可包含第一光反应性基团和第二光反应性基团。一方面, 第一光致变色反应可在第一光反应性基团内由具有第一强度的辐射引发, 并且第二光致变色反应可在第二光反应性基团内由具有第二强度的辐射引发。可以将本文描述的任何其它光致变色染料结合至光学物品中, 而限于组合物。

[0136] 一方面, 光学制品可以由选自以下各项组成的组的至少一种聚合物制成, 或者还包含选自以下各项组成的组的至少一种聚合物: 聚丙烯酸酯类、聚甲基丙烯酸酯类、聚甲基丙烯酸烷基酯类、聚氧(甲基丙烯酸亚烷基酯)类、聚(烷氧基化丙烯酸苯酚酯)类、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(乙烯基吡咯烷酮)、聚((甲基)丙烯酰胺)、聚(二甲基丙烯酰胺)、聚(甲基丙烯酸羟乙酯)、聚((甲基)丙烯酸)、热塑性聚碳酸酯类、聚酯类、聚氨酯类、聚硫氨酯类、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, 以及由以下各项组成的组的成员的聚合物: 多羟基(碳酸烯丙酯)单体、单官能丙烯酸酯单体、单官能甲基丙烯酸酯单体、多官能丙烯酸酯单体、多官能甲基丙烯酸酯单体、二甲基丙烯酸二甘醇酯单体、二异丙烯基苯单体、烷氧基化多元醇单体和二丙烯醛缩季戊四醇单体。

[0137] 如上面描述的, 可以将结合在光学制品中的染料结合到至少一种具有低于约 0°C 的玻璃化转变温度的材料中。另一方面, 可以将染料结合至第二材料中, 之后可以将所述第二材料结合至上面讨论的第一材料中, 其中第二材料具有低于约 0°C 的玻璃化转变温度。在再另一个实施方案中, 可以将光致变色染料结合至选自具有低于约 0°C 的玻璃化转变温度的聚硅氧烷和/或聚丙烯酸酯组成的组的第二材料中。

[0138] 本文公开的多个非限制性实施方案提供光致变色物品, 所述光致变色物品包含基材和连接至基材的一部分的根据任何的上面讨论的非限制性实施方案的光致变色染料。如本文所使用的, 术语“连接至”意指直接地或者间接地与另一种材料或结构体相关联。

[0139] 本文公开的非限制性实施方案提供一种制备光学元件的方法, 所述方法包括通过模内流延、涂布和层压中的至少一种将光致变色组合物连接至基材的至少一部分。

[0140] 例如, 根据一个非限制性实施方案, 可以通过模内流延将光致变色组合物连接至基材的至少一部分。根据该非限制性实施方案, 将可以是液体涂料组合物或粉末涂料组合物的包含光致变色组合物的涂料组合物涂布至模具的表面。在那之后, 将涂布后的基材从模具移出。其中可以采用根据此处公开的多种非限制性实施方案的光致变色组合物的粉末涂料的非限制性实例在美国专利号 6, 068, 797 中给出, 所述公开通过引用以其全部内容结合于此。

[0141] 根据另一个非限制性实施方案,可以通过涂布将光致变色组合物连接至基材的一部分。合适的涂布方法的非限制性实例包括旋涂、喷涂(例如,使用液体或粉末涂布)、幕涂、辊涂、旋转喷涂、二次成型,以及它们的组合。例如,根据一个非限制性实施方案,可以将光致变色组合物通过二次成型连接至基材。根据该非限制性实施方案,可以将包含光致变色组合物(该光致变色组合物可以是如前面讨论的液体涂料组合物或粉末涂料组合物)的涂料组合物涂布至模具,并且之后可以将基材放入模具中以使得基材接触涂料,使得所述涂料散布至基材的表面。其后,可以将涂料组合物至少部分地固定并且之后可以将涂布后的基材从模具移出。如本文使用的,术语“固定”包括但不限于:固化、聚合、交联、冷却和干燥。备选地,可以通过以下方式完成二次成型:将基材放置到模具中以使得在基材与模具之间限定开放区域,并且其后将包含光致变色组合物的涂料组合物注入到开放区域中。其后,可以将涂料组合物至少部分地固定并且可以将涂布后的基材从模具移出。

[0142] 另外地或者备选地,可以将涂料组合物(具有或不具有光致变色组合物)涂布至基材(例如,通过任何前述方法),可以将涂料组合物至少部分地固定,其后,可以将光致变色染料吸收(如前面讨论的)至涂料组合物中。

[0143] 根据再另一个非限制性实施方案,其中基材包括聚合物材料或无机材料如玻璃,可以将光致变色组合物通过层压连接至基材的至少一部分。根据该非限制性实施方案,可以将包含光致变色组合物的膜粘附或以其他方式连接至基材的至少一部分,具有或不具有粘合剂和/或热和压力的施加。其后,如果需要,可以将第二基材应用至第一基材之上,并且可以将两种基材层合(即,通过施加热和压力)在一起以形成元件,其中将包含光致变色组合物的膜插入至两种基材之间。形成包含光致变色组合物的薄膜的方法可以包括,例如但不限于,将光致变色组合物与聚合物溶液或低聚物溶液或混合物组合,由此流延或挤出膜,并且,如果需要,将膜至少部分地固定。此外或备选地,可以形成膜(具有或不具有光致变色组合物)并使其吸收光致变色组合物(如上面讨论的)。

[0144] 进一步,本领域技术人员应当明白根据本文公开的多个非限制性实施方案的光致变色组合物和制品还可以包含有助于组合物或制品的加工和/或性能的其它添加剂。这种添加剂的非限制性实例包括光引发剂、热引发剂、聚合抑制剂、溶剂、光稳定剂(如,但不限于,紫外线吸收剂和光稳定剂,如受阻胺光稳定剂(HALS))、热稳定剂、脱模剂、流变控制剂、流平剂(例如,但不限于,表面活性剂)、自由基清除剂、粘合促进剂(例如二丙烯酸己二醇酯和偶联剂),以及它们的组合和混合物。

[0145] 本公开还提供结合至有机材料的至少一部分中的包含本文之前描述的光致变色染料的光致变色组合物,所述有机材料是聚合物、低聚物、单体或者它们的混合物。

[0146] 可以将光致变色染料结合至有机材料的一部分,如聚合物、低聚物或单体,以形成光致变色组合物,可以将该光致变色组合物用于,例如但不限于,形成光致变色制品。本文使用的术语“聚合物”是指均聚物和共聚物以及共混物,以及它们的其它组合。本文使用的术语“低聚物”是指能够与另外的单体单元反应的两个或多个单体单元的组合。本文使用的术语“结合至……中”意指物理地和/或化学地与……结合。例如,可以将根据本文公开的多种非限制性实例的光致变色染料物理地与有机材料的至少一部分结合,例如并且不限于,通过将光致变色染料混合或共混至有机材料中;和/或化学地与有机材料的一部分结合,例如且不限于,通过将光致变色染料与有机材料共聚或者键合。

[0147] 根据本文公开多个非限制性实施方案,可以通过将光致变色染料与有机共混和键合中的至少一种将光致变色染料结合至有机材料的至少一部分中。如本文使用的,关于将光致变色染料结合至有机材料中,术语“混合”和“混合的”意指将光致变色染料与有机材料的一部分混合或掺合,但是不键连至有机材料。另外,如本文使用的,关于将光致变色染料结合至有机材料中,术语“键合”或“键合的”意指光致变色染料连接至材料的一部分。例如,虽然在本文没有限制,可以将光致变色染料通过反应性取代基连接至有机材料。

[0148] 根据一个特定的非限制性实施方案,有机材料可以是选自以下各项组成的组的至少一种聚合物:聚丙烯酸酯类、聚甲基丙烯酸酯类、聚甲基丙烯酸烷基酯类、聚氧(甲基丙烯酸亚烷基酯类)、聚(烷氧基化甲基丙烯酸苯酚酯类)、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(乙烯基吡咯烷酮)、聚((甲基)丙烯酰胺)、聚(二甲基丙烯酰胺)、聚(甲基丙烯酸羟乙酯)、聚((甲基)丙烯酸)、热塑性聚碳酸酯类、聚酯类、聚氨酯类、聚硫氨酯类、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,以及由以下各项组成的组的成员的聚合物:多羟基(碳酸烯丙酯)单体、单官能丙烯酸酯单体、单官能甲基丙烯酸酯单体、多官能丙烯酸酯单体、多官能甲基丙烯酸酯单体、二甲基丙烯酸二甘醇酯单体、二异丙烯基苯单体、烷氧基化多元醇单体和二丙烯醛缩季戊四醇单体。

[0149] 在另一个实施方案中,本公开提供过一种应用更加本公开该的光致变色组合物的光学制品。本文使用的术语“光学”意指关于光和/或视觉,或者与光和/或视觉相关联。根据本文公开的多个非限制性实施方案的光学元件可以包括,但不限于:眼用元件、显示元件、窗、镜和液晶单元元件。本文使用的术语“眼用”意指关于眼睛和/或视觉,或者与眼睛和/或视觉相关联。眼用元件的非限制性实例包括:矫正和非矫正镜片,包括单视像或多视像镜片,所述多视像镜片可以是分段的或者非分段的多视像镜片(例如,但不限于,双焦点镜片、三焦点镜片和步进镜片),以及其它用于矫正、保护或增强(化妆用或其他)视觉的元件,包括但不限于:放大镜片、保护性镜片、遮阳镜、护目镜以及用于光学仪器的镜片(例如,照相机和望远镜)。本文使用的术语“显示”意指可见的或机器可读的以文字、数字、标记、图案或图画形式的信息表示。显示元件的非限制性实例包括屏幕、监视器和安全元件,如安全标记。本文使用的术语“窗”意指一个适合于使辐射从那里透射的开口。窗的非限制性实例包括:汽车和飞机透明玻璃、挡风玻璃、滤光器、快门和光学开关。本文使用的术语“镜”意指镜面反射大部分入射光的表面。本文使用的术语“液晶单元”是指含有能够被排序的液晶材料的结构体。液晶单元的一个非限制性实例是液晶显示器。

[0150] 本文公开的多个非限制性实施方案提供光致变色物品,所述光致变色物品包含基材和连接至基材的至少一部分的根据任何的上面讨论的非限制性实施方案的光致变色组合物。如本文所使用的,术语“连接至”意指直接地或者间接地与另一种材料或结构体相关联。

[0151] 本文公开的非限制性实施方案提供一种制备光学元件的方法,所述方法包括通过模内流延、涂布和层压中的至少一种将光致变色组合物连接至基材的至少一部分。

[0152] 例如,根据一个非限制性实施方案,可以通过模内流延将光致变色组合物连接至基材的至少一部分。根据该非限制性实施方案,将可以是液体涂料组合物或粉末涂料组合

物的包含光致变色组合物的涂料组合物涂布至模具的表面。在那之后,将涂布后的基材从模具移出。其中可以采用根据此处公开的多种非限制性实施方案的光致变色组合物的粉末涂料的非限制性实例在美国专利号 6,068,797 的第 7 栏第 50 行至第 19 栏第 42 行中给出,在本文中该公开通过引用特定结合于此。

[0153] 根据另一个非限制性实施方案,可以通过涂布将光致变色组合物连接至基材的一部分。合适的涂布方法的非限制性实例包括旋涂、喷涂(例如,使用液体或粉末涂布)、幕涂、辊涂、旋转喷涂、二次成型,以及它们的组合。例如,根据一个非限制性实施方案,可以将光致变色组合物通过二次成型连接至基材。根据该非限制性实施方案,可以将包含光致变色组合物(该光致变色组合物可以是如前面讨论的液体涂料组合物或粉末涂料组合物)的涂料组合物涂布至模具,并且之后可以将基材放入模具中以使得基材接触涂料,使得所述涂料散布至基材的表面。其后,可以将涂料组合物至少部分地固定并且之后可以将涂布后的基材从模具移出。如本文使用的,术语“固定”包括但不限于:固化、聚合、交联、冷却和干燥。备选地,可以通过以下方式完成二次成型:将基材放置到模具中以使得在基材与模具之间限定开放区域,并且其后将包含光致变色组合物的涂料组合物注入到开放区域中。其后,可以将涂料组合物至少部分地固定并且可以将涂布后的基材从模具移出。

[0154] 另外地或者备选地,可以将涂料组合物(具有或不具有光致变色组合物)涂布至基材(例如,通过任何前述方法),可以将涂料组合物至少部分地固定,其后,可以将光致变色染料吸收(如前面讨论的)至涂料组合物中。

[0155] 根据再另一个非限制性实施方案,其中基材包括聚合物材料或无机材料如玻璃,可以将光致变色组合物通过层压连接至基材的至少一部分。根据该非限制性实施方案,可以将包含光致变色组合物的膜粘附或以其他方式连接至基材的至少一部分,具有或不具有粘合剂和/或热和压力的施加。其后,如果需要,可以将第二基材应用至第一基材之上,并且可以将两种基材层合(即,通过施加热和压力)在一起以形成元件,其中将包含光致变色组合物的膜插入至两种基材之间。形成包含光致变色组合物的薄膜的方法可以包括,例如且不限于,将光致变色组合物与聚合物溶液或低聚物溶液或混合物组合,由此流延或挤出膜,并且,如果需要,将膜至少部分地固定。此外或备选地,可以形成膜(具有或不具有光致变色组合物)并使其吸收光致变色组合物(如上面讨论的)。

[0156] 进一步,本领域技术人员应当明白根据本文公开的多个非限制性实施方案的光致变色组合物和制品还可以包含有助于组合物或制品的加工和/或性能的其它添加剂。这种添加剂的非限制性实例包括光引发剂、热引发剂、聚合抑制剂、溶剂、光稳定剂(如,但不限于,紫外线吸收剂和光稳定剂,如受阻胺光稳定剂(HALS))、热稳定剂、脱模剂、流变控制剂、流平剂(例如,但不限于,表面活性剂)、自由基清除剂、粘合促进剂(例如二丙烯酸己二醇酯和偶联剂),以及它们的组合和混合物。

[0157] 本公开不以该申请中描述的特定实例的方式限定。如对本领域技术人员显而易见的,可以进行很多修改和变更而不脱离其精神和范围。除本文列举的那些之外,本公开的范围内的功能等价的方法和装置对于本领域技术人员根据前述的描述将是显而易见的。此类修改和变更落在所附权利要求的范围内。本公开将仅通过所附权利要求,连同等价于这些权利要求的所要求范围的全部范围的方式限定。应该明白本公开不限于特定的方法、试剂、化合物组合物或生物系统,其当然可以变化。还应该明白的是本文使用的术语仅用于描述

特定的实例的目的,而不意图限制。

[0158] 对于基本上任何本文的复数和 / 或单数术语的使用,本领域技术人员可以按照对于上下文和 / 或应用是合适的将复数转换为单数和 / 或从单数转化到复数。为清楚起见,可以在本文明确给出多种单数 / 复数的排列。

[0159] 本领域技术人员将明白,通常,本文,并且尤其是所附权利要求中(例如,所附权利要求的主体)使用的术语,一般意欲作为“开放性”术语(例如,应该将术语“包括”解释为“包括但不限于”,应该将术语“具有”解释为“至少具有”,应该将术语“包括”解释为“包括但不限于”等)。本领域技术人员还将明白,如果意欲引入特定数量的权利要求列举项,这样的意图将在权利要求中明确地列举,并且在不存在这种列举项的情况下不存在这样的目的。例如,为了有助于理解,以下所附权利要求可以包含引导性的短语“至少一个”和“一个或多个”的使用以引入权利要求列举项。然而,即使当同一个权利要求包含引导短语“一个或多个”或“至少一个”和不定冠词例如“一个”或“一种”时,也不应将这种短语的使用解释为暗示通过不定冠词“一个”或“一种”引入的权利要求列举项将任何包含这样引入的权利要求列举项的特定权利要求限定为仅包含一个这种列举项的实施方案(例如,应将“一个”和 / 或“一种”解释为意指“至少一个”或“一个或多个”);这对于用以引入权利要求列举项的定冠词的使用也同样适用。此外,即使明确地叙述特定数量的所引入的权利要求列举项,本领域技术人员将明白应将这种列举项解释为意指至少所叙述的数目(例如,不带有其他修饰的裸列举项“两个列举项”意指至少两个列举项,或者两个以上列举项)。此外,在使用类似于“A、B 和 C 等中的至少一个”的惯例的那些情况下,通常这种表述意味着本领域技术人员将理解的惯例(例如,“具有 A、B 和 C 中的至少一个的体系”将包括但不限于具有单独的 A、单独的 B、单独的 C、A 和 B 一起、A 和 C 一起、B 和 C 一起、和 / 或 A、B 和 C 一起等的体系)。本领域技术人员将进一步理解实际上任何表现两个或多个可替换术语的分离性单词和 / 或短语,不论在说明书、权利要求书还是附图中,都应当被理解为意图包括术语的一个、术语的任何一个或全部两个术语的可能性。例如,应将短语“A 或 B”理解为包括“A”或“B”或“A 和 B”的可能性。

[0160] 除此之外,在以马库什类基团的方式描述本公开的特征或方面的情况下,本领域技术人员将认识到从而也以马库什类的成员中的任何单独成员或子类的方式描述了本公开。

[0161] 如本领域技术人员将明白的,用于任何和所有目的,如以提供书面描述的方式,本文公开的所有范围也包含其任何和所有的可能的子范围和子范围的组合。可以将任何所列举的范围容易地认为是充分地描述并能够将所述范围至少分解为二分之一、三分之一、四分之一、五分之一、十分之一等。作为非限制性实例,可以将本文描述的每个范围容易地分解为下面的三分之一、中间的三分之一和上面的三分之一等。如本领域技术人员也将明白的,所有术语如“至多”、“至少”、“大于”、“少于”等包括所列举的数字,并且是指可以随后分解为如上述所的子范围的范围。最终,如本领域技术人员将明白的,范围包括每个单独的成员。因此,例如,具有 1-3 个单元的组是指具有 1、2 或 3 个单元的组。相似地,具有 1-5 个单元的组是指具有 1、2、3、4 或 5 个单元的组,等。

[0162] 虽然本文已经公开了多个方面和实施方案,其它方面和实施方案对于本领域技术人员将是显而易见的。本文公开的多个方面和实施方案用于说明的目的并且不意欲限制,

并通过后面的权利要求表明真实的范围和精神。

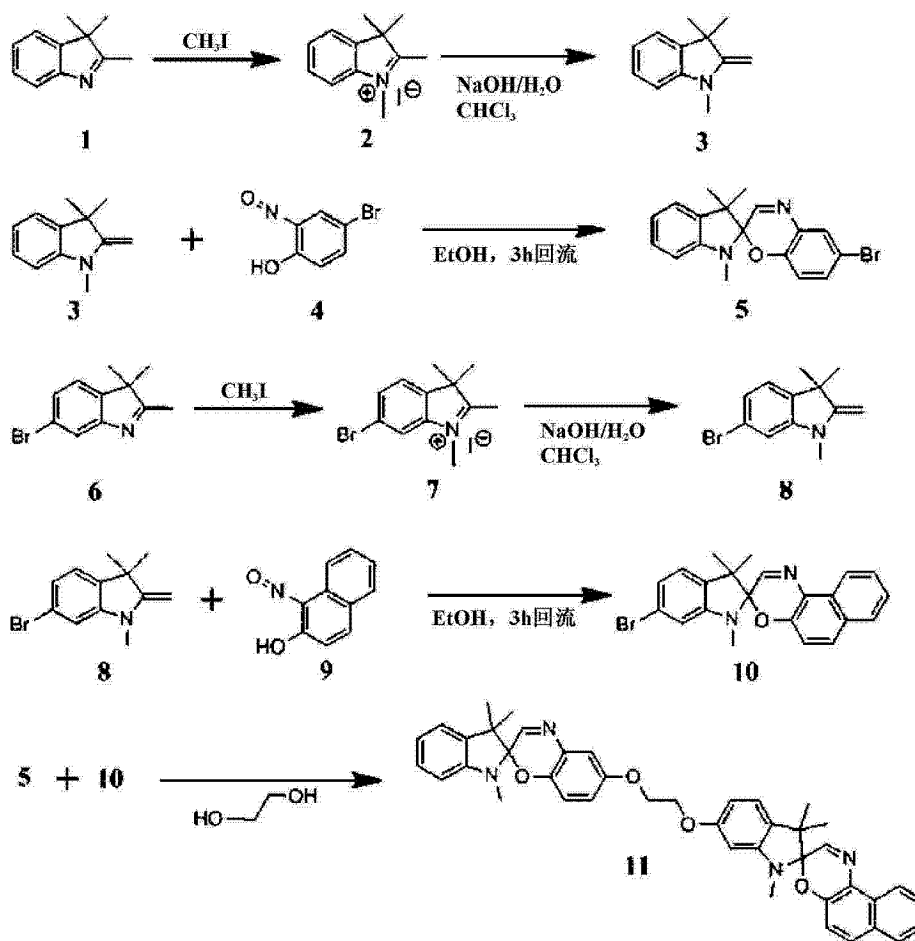
实施例

[0163] 用于制备根据本文公开的多种非限制性实例的光致变色染料所使用的合成程序在实施例 1 至 3 中给出。

[0164] 实施例 1

[0165] 1,3,3-三甲基-6-(2-(1',3',3'-三甲基螺[苯并[b][1,4]噁嗪-2,2'-二氢吡啶]-6-基氧基)乙氧基)螺[二氢吡啶-2,3'-萘并[2,1-b][1,4]噁嗪]的合成

[0166]



[0167] 化合物 2 的制备:将 2,3,3-三甲基-3H-吡啶和碘甲烷在二氯乙烷中的溶液在搅拌下回流 4h。之后将反应混合物在室温搅拌一小时,并且通过过滤收集沉淀的固体。

[0168] 化合物 3 的制备:在将化合物 2 的粗固体用丙酮洗涤之后,将一部分的固体溶解在 NaOH 水溶液 (1M) 中。用氯仿萃取所得到的 1,3,3-三甲基-2-亚甲基二氢吡啶。将有机层用无水 Na_2SO_4 干燥,并将溶剂蒸发。

[0169] 化合物 5 的制备:将化合物 3 和 4-溴-2-亚硝基苯酚溶解在乙醇中,并将混合物在 90℃ 搅拌 3h。在将混合物冷却之后,通过过滤获得固体产物 5。

[0170] 化合物 7 的制备:将 6-溴-2,3,3-三甲基-3H-吡啶和碘甲烷在二氯乙烷中的溶液在搅拌下回流 6h。之后将反应混合物在室温搅拌一小时,并通过过滤收集沉淀的固体 7。

[0171] 化合物 8 的制备:在将化合物 7 的固体用丙酮洗涤之后,将该固体的一部分溶解在

NaOH 水溶液 (1M) 中。用氯仿萃取所得到的 6-溴-1,3,3-三甲基-2-亚甲基二氢吲哚 8。将有机层用无水 Na_2SO_4 干燥,并将溶剂蒸发。以相当高的产率获得产物。

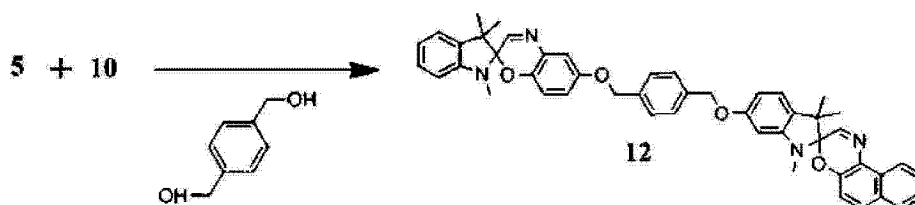
[0172] 化合物 10 的制备:将化合物 8 和 1-亚硝基萘-2-酚溶解在乙醇中,并将混合物在 90℃ 搅拌 3h。在将混合物冷却之后,通过过滤获得固体产物 6-溴-1,3,3-三甲基螺[二氢吲哚-2,3'-萘并[2,1-b][1,4]噁嗪]。

[0173] 化合物 11 的制备:在 1,2-乙二醇和 HCl (0.1M 溶液) 的存在下将化合物 5 和 10 溶解在甲苯中,并将混合物回流 12 小时。通过二氧化硅凝胶色谱 (EA : 己烷 = 1 : 4) 获得最终的化合物 1,3,3-三甲基-6-(2-(1',3',3'-三甲基螺[苯并[b][1,4]噁嗪-2,2'-二氢吲哚]-6-基氧基)乙氧基)螺[二氢吲哚-2,3'-萘并[2,1-b][1,4]噁嗪]。通过在 THF/醚中再沉淀将所得到的化合物提纯。

[0174] 实施例 2

[0175] 1,3,3-三甲基-6-(4-((1',3',3'-三甲基螺[苯并[b][1,4]噁嗪-2,2'-二氢吲哚]-6-基氧基)甲基)苄基氧基)螺[二氢吲哚-2,3'-萘并[2,1-b][1,4]噁嗪]的合成

[0176]



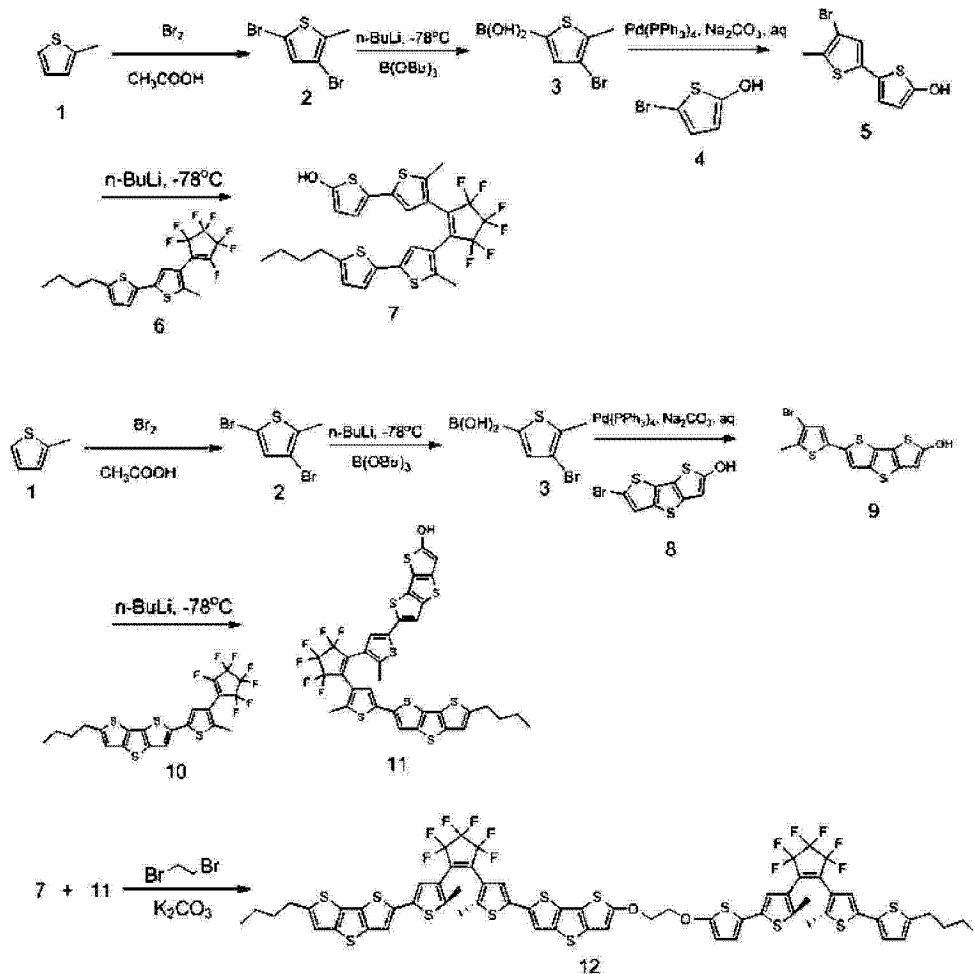
[0177] 化合物 12 的合成与化合物 11 的合成非常类似。

[0178] 在 1,4-亚苯基二甲醇的存在下将化合物 5 和 10 溶解在二甲基甲酰胺中。将反应混合物回流过夜。通过二氧化硅凝胶色谱 (EA : 己烷 = 1 : 4) 获得最终的化合物 1,3,3-三甲基-6-(4-((1',3',3'-三甲基螺[苯并[b][1,4]噁嗪-2,2'-二氢吲哚]-6-基氧基)甲基)苄基氧基)螺[二氢吲哚-2,3'-萘并[2,1-b][1,4]噁嗪]。通过在 THF/己烷中再沉淀将所得到的化合物提纯。

[0179] 实施例 3

[0180] 根据方案 III-1 的光致变色染料的合成。

[0181]



[0182] 3,5-二溴-2-甲基噻吩 2 的合成: 在 0℃ 将乙酸中的溴缓慢地加入至搅拌下的 2-甲基噻吩在乙酸中的溶液 (100mL)。将反应混合物在该温度搅拌过夜。通过加入水 30mL 将反应猝灭。将混合物用 Na_2CO_3 固体中和至 pH 9.0, 并用醚萃取。将醚萃取物干燥、过滤并浓缩。通过在真空中蒸馏将残留物提纯。获得化合物 5, 为无色的油, B. p. 100℃。

[0183] 3-溴-2-甲基-5-噻吩基硼酸 3 的合成: 在 -78°C 在氩氛下将己烷中的正丁基锂加入至搅拌下的化合物 2 在干燥乙醚 (150mL) 中的溶液。在搅拌 30 分钟之后, 将硼酸三丁酯迅速加入至反应混合物。用 4% NaOH 水溶液 (100mL) 萃取该混合物, 收集萃取物并用 10% 的 HCl 中和。将固体残留物洗涤、过滤并干燥。获得化合物 3, 为淡黄色固体。M. p. 229°C 。

[0184] 3-溴-2-甲基-5-(4-羟基噻吩基)噻吩5的合成:在80℃在四(三苯基膦)钯(0) [Pd(PPh₃)-4] 和 Na₂CO₃ 的存在下将化合物3与5-溴噻吩-2-醇在四氢呋喃(THF)中混合24h。将粗产物在真空中蒸馏,并通过二氧化硅凝胶柱色谱提纯(洗脱剂:己烷)。获得化合物5(5.01g),为淡黄色固体。

[0185] 化合物 9 的合成:该合成与化合物 5 的合成非常类似。在偶联反应中采用化合物 8 代替化合物 4。

[0186] 4'-(2-(5'-丁基-5-甲基-2,2'-联噻吩-4-基)-3,3,4,4,5,5-六氟环戊-1-烯基)-5'-甲基-2,2'-联噻吩-5-醇 7 的合成: 在 -78℃ 在氩氛下将无水 THF 中的化合物 5 滴加至 2.4mol/L 的 n-BuLi 己烷溶液。在 -78℃ 将混合物保持搅拌 1 小时并将 5'-丁基-5-甲基-4-(全氟环戊-1-烯基)-2,2'-联噻吩 6 缓慢地加入至反应混合物, 并搅拌 4h。用 50mL 水将反应猝灭。将混合物升温至室温并用醚萃取。将有机层在 MgSO₄

上干燥、过滤并蒸发。通过柱色谱在硅胶上使用己烷作为洗脱剂将粗产物提纯。

[0187] 化合物 11 的合成 : 该合成与化合物 5 的合成非常类似。在偶联反应中采用化合物 11 代替化合物 6。

[0188] 化合物 12 的合成 : 在室温在二溴乙烷和碳酸钾的存在下将化合物 7 和 11 在 THF 中混合。使反应混合物回流过夜。将粗产物中和并过滤。将滤液通过二氧化硅凝胶柱色谱提纯。