

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07D493/04

[12] 发明专利申请公开说明书

C07D495/04 C07D307/77

C07D333/76 G02B 5/23

C08F 24/00 G03C 1/72

C08K 5/15 C08L 37/00

C08L 41/00

[21] 申请号 00808449.1

[43] 公开日 2002 年 6 月 12 日

[11] 公开号 CN 1353716A

[22] 申请日 2000.6.5 [21] 申请号 00808449.1

[30] 优先权

[32] 1999.6.10 [33] FR [31] 99/07355

[86] 国际申请 PCT/EP00/05159 2000.6.5

[87] 国际公布 WO00/77007 英 2000.12.21

[85] 进入国家阶段日期 2001.12.3

[71] 申请人 康宁股份有限公司

地址 法国塞纳河畔萨穆瓦

[72] 发明人 O·布雷内 詹友平 P·让

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

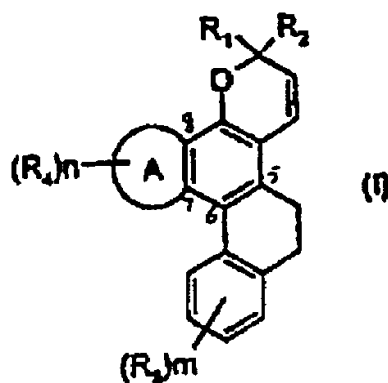
代理人 白益华

权利要求书 5 页 说明书 15 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 在 $C_7 - C_8$ 与芳杂环增环的苯并吡喃和含有它的组合物和(共)聚合物基质

[57] 摘要

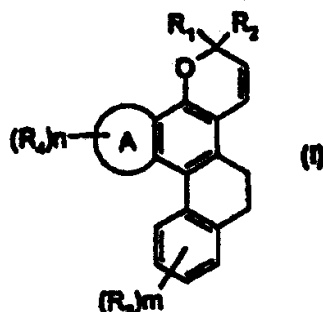
本发明涉及新的苯并吡喃型化合物,它在 7、8 位有增环的芳杂环,在 5、6 位有增环的碳环。这些化合物具有式(I)。这些化合物(I)具有令人感兴趣的光变色性能。本发明还涉及制备这些化合物的方法,以及它们作为光变色材料的应用,还涉及含有它们的组合物和(共聚)聚合物基质。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 具有下式(I)的化合物:



5 其中:

• A 是噻吩并、苯并噻吩并、呋喃并、苯并呋喃并、吡咯并、吲哚并、萘并呋喃并或萘并噻吩并-类型的芳杂环, 所述杂环与苯并吡喃在 2、3 或 3、2 位置稠合;

• R₁ 和 R₂ 是相同或不同的并独立代表:

-氢,

10

-含有 1-12 个碳原子的直链或支链烷基,

-含有 3-12 个碳原子的环烷基,

-基本结构中含有 6-24 个碳原子的芳基, 或基本结构中含有 4-24 个碳原子以及至少一个选自硫、氧和氮的杂原子的杂芳基; 所述基本结构任选地被选自下列所有取代基中的至少一个取代基取代:

15

+卤素, 特别是氟、氯和溴,

+羟基,

+含有 1-12 个碳原子的直链或支链烷基,

+含有 1-12 个碳原子的直链或支链烷氧基,

+被至少一个卤原子取代的分别对应于上述(C₁-C₁₂)烷基或烷氧基的卤烷

20

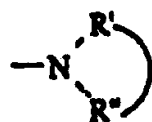
基或卤烷氧基, 尤其是此类氟烷基,

+含有 2-12 个碳原子的直链或支链链烯基, 尤其是乙烯基和烯丙基,

+NH₂ 基团,

+NHR 基团, R 代表含有 1-6 个碳原子的直链或支链烷基,

+



25

基团,

R'和 R"是相同的或不同的，独立代表含有 1-6 个碳原子的直链或支链烷基，或代表和它们所连接的氮原子一起连接成的 5-7 元环，该环可含有至少一个选自氧、硫和氮的其它杂原子，所述氮可任选地被 R'''基团取代，该 R'''基团是含有 1-6 个碳原子的直链或支链烷基，

5 +甲基丙烯酰基或丙烯酰基，

-芳烷基或杂芳烷基，其烷基是含有 1-4 个碳原子的直链或支链烷基，其芳基部分的定义与上述芳基和杂芳基的相同，

或

10 所述两个取代基 R₁ 和 R₂ 一起形成金刚烷基、降冰片烷基、亚苄基、二(C₁-C₆)烷基亚苄基或螺(C₅-C₆)环烷基亚苄基；所述基团任选地被上述 R₁,R₂：芳基或杂芳基的至少一个取代基取代；

• R₃ 和 R₄ 是相同或不同的，独立代表：

-卤素，尤其是氟、氯或溴，

-羟基，

15 -含有 1-12 个碳原子的直链或支链烷基，较佳的是 1-6 个碳原子，

-含有 3-12 个碳原子的环烷基，

-含有 1-12 个碳原子的直链或支链烷氧基，较佳的是 1-6 个碳原子，

-分别对应于上述烷基、环烷基、烷氧基的卤烷基、卤环烷基、卤烷氧基，它们被至少一个卤原子，尤其是选自氟、氯和溴的卤原子取代，

20 -具有上文 R₁, R₂ 相同定义的芳基或杂芳基，

-芳烷基或杂芳烷基，其烷基是含有 1-4 个碳原子的直链或支链烷基，其芳基和杂芳基具有与上述 R₁, R₂ 相同的定义，

-胺或酰胺基团：-NH₂、-NHR、-CONH₂、-CONHR、



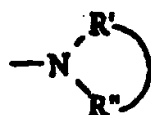
25 R, R', R"具有上文 R₁, R₂：芳基或杂芳基中胺取代基的各自定义，

-OCOR₆ 或-COOR₆ 基团，R₆ 代表含有 1-6 个碳原子的直链或支链烷基，或含有 3-6 个碳原子的环烷基，或苯基，任选被上述 R₁, R₂：芳基或杂芳基中的至少一个取代基取代；

或

30 至少两个毗邻的 R₃ 基团一起形成芳族或非芳族 5-或 6-元环，该环能够含有至少一个选自氧、硫或氮的杂原子，和/或至少一个取代基，该取代基选自直链或支

链 C_1-C_6 烷基、直链或支链 C_1-C_6 烷氧基、式 $-NH_2$ 、 $-NHR$ 或



的胺基，如上所述，作为代表 R_1 或 R_2 的芳基或杂芳基基本结构的取代基，

• m 和 n 是 0 至 4 的整数。

5 2.如权利要求 1 所述的化合物，其特征在于它们具有式(I)结构，其中：

R_1, R_2 是相同的或不同的，并独立代表被任选取代的芳基或杂芳基，该芳基或杂芳基的基本结构选自苯基、萘基、联苯基、吡啶基、呋喃基、苯并呋喃基、二苯并呋喃基、 $N-(C_1-C_6)$ 烷基吡啶、噻吩基、苯并噻吩基、二苯并噻吩基、久洛尼定基； R_1 和/或 R_2 宜代表对位取代的苯基；

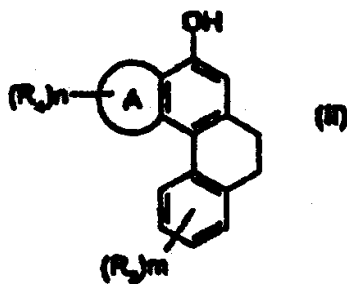
10 或

R_1 和 R_2 一起形成金刚烷基或降冰片烷基；

R_3 表示卤原子、烷基或烷氧基；和

$n=0$ 和 $m=1$ 。

3.如权利要求 1 或 2 所述的化合物的制备方法，其特征在于它基本由进行下述
15 的缩合组成，即：使下式(II)的中间体产物与下式(III)的炔丙醇的衍生物缩合，或与下式(III')的醛衍生物缩合：

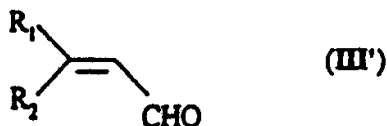


式(II)中 A 、 R_3 、 R_4 、 n 和 m 的定义如权利要求 1 或 2 中的式(I)所述；



20 式(III)中 R_1 和 R_2 的定义如权利要求 1 或 2 中的式(I)所述；

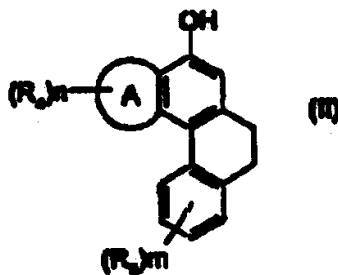
(II)/(III)的缩合宜在催化剂存在下进行，该催化剂宜选自对甲苯磺酸、十二烷基磺酸或溴乙酸，



式(III')中 R_1 和 R_2 的定义如权利要求 1 或 2 中的式(I)所述;

(II)/(III')的缩合宜在金属络合物存在下进行, 该金属络合物宜为钛络合物, 特别佳的是乙醇钛(IV)。

4. 中间体产物, 它们尤其可用于制备权利要求 1 或 2 所述的化合物, 其特征在于它们具有下式(II):



其中 A、 R_3 、 R_4 、m 和 n 的定义如上述权利要求 1 和 2 中式(I)所述。

5. 一种(共聚)聚合物和/或网状物, 它通过聚合和/或交联和/或接枝至少一种由权利要求 1 或 2 所述的化合物组成的单体而获得。

6. 一种光变色化合物, 其特征在于含有权利要求 1 或 2 所述的化合物, 或含有至少两种权利要求 1 或 2 所述的化合物的混合物, 或含有至少一种权利要求 1 或 2 所述化合物与至少一种其它类型的光变色化合物和/或至少一种非光变色着色剂的混合物。

7. 一种光变色组合物, 其特征在于包含:

至少一种权利要求 1 或 2 所述的化合物,

和/或至少一种结构中含有至少一种权利要求 1 或 2 所述化合物(I)的线型或交联的(共聚)聚合物;

和任选地至少一种其它类型的光变色化合物, 和/或至少一种非光变色的着色剂, 和/或至少一种稳定剂。

8. 一种基质, 其特征在于含有:

至少一种权利要求 1 或 2 所述的化合物(I),

和/或至少一种权利要求 7 所述的组合物,

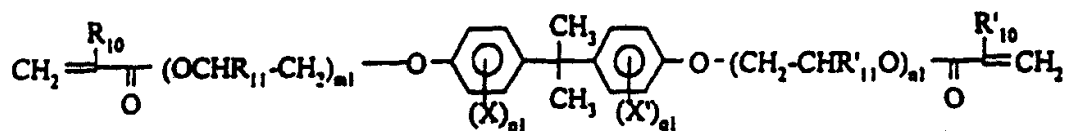
和/或至少一种权利要求 5 所述的(共聚)聚合物和/或网状物。

9. 如权利要求 8 所述的(共聚)聚合物基质, 其特征在于构成它的一种或多种(共聚)聚合物选自:

—烷基、环烷基、(多聚或寡聚)乙二醇、芳基或芳烷基聚(单-、二-、三-或四)丙烯酸酯或聚(单-、二-、三-或四)甲基丙烯酸酯, 它可任选地卤化, 或含有至少一个醚和/或酯和/或碳酸酯和/或氨基甲酸酯和/或硫代氨基甲酸酯和/或脲和/或酰胺基团,

—聚苯乙烯、聚醚、聚酯、聚碳酸酯(例如双酚 A 聚碳酸酯、二烯丙基二乙醇聚碳酸酯)、聚氨基甲酸酯、聚环氧、聚脲、聚氨酯、聚硫氨酯、聚硅氧烷、聚丙烯腈、聚酰胺、脂族或芳族聚酯、乙烯基的聚合物、醋酸纤维素、三醋酸纤维素、醋酸-丙酸纤维素或聚乙炔基丁醛,

5 —具有下式的双官能单体:



其中:

$\Delta \text{R}_{10}, \text{R}'_{10}, \text{R}_{11}$ 和 R'_{11} 是相同或不同的, 并独立代表氢或甲基;

Δm_1 和 n_1 独立为 0-4 的整数(包括 0 和 4); 较佳的独立等于 1 或 2;

10 ΔX 和 X' 是相同或不同的, 是卤素, 较佳的代表氯和/或溴;

Δp_1 和 q_1 独立为 0-4 的整数(包括 0 和 4);

—至少两类可共聚单体的共聚物, 单体选自上述聚合物的前体单体, 较佳的是属于(甲基)丙烯酸单体, 乙烯基的单体、烯丙基的单体及其混合物的那些单体。

10. 一种眼镜或太阳镜制品, 它包含:

- 15
- 至少一种权利要求 1 或 2 所述的化合物(I);
 - 和/或至少一种权利要求 7 所述的组合物;
 - 和/或至少一种权利要求 5 所述的(共聚)聚合物和/或网状物;
 - 和/或至少一种权利要求 8 或 9 所述的基质。

11. 如权利要求 10 所述的制品, 其特征在于它包括透镜、窗玻璃或光学器件。

说明书

在 C_7-C_8 与芳杂环增环的苯并吡喃和含有它的
的组合物和(共)聚合物基质

5

本发明涉及新的具有特别光变色性的在 C_5-C_6 和 C_7-C_8 位置增环的苯并吡喃型化合物。本发明还涉及含有所述苯并吡喃的光变色组合物和光变色眼用制品(例如透镜)。本发明还包括这些新的苯并吡喃的制备方法。

10 光变色化合物能在多色或单色光(例如 UV)的影响下、或温度和/或不同于第一的多色或单色光的影响下变色,并能在光辐射停止后变回其原来的颜色。

光变色化合物可用于各种领域中,例如,用来生产眼用透镜、接触透镜、防日光眼镜、滤光镜、相机镜片或摄像装置镜片或其它光学器件和观察器件,玻璃、装饰物,壳扁片元件(bill element),或甚至用于光学记录(编码)储存信息。

15 在眼用镜片领域,尤其是眼镜行业中,含有一种或多种光变色化合物的光变色透镜必须:

- 在没有紫外光时有高透射率,
- 在日光照射下有低透射中(可着色性高),
- 有合适的显色和退色动力学,

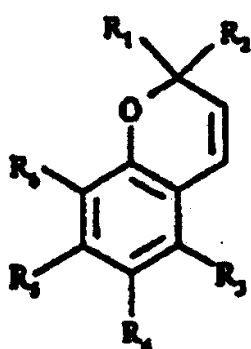
20 -有消费者能接受的色泽(较佳的是灰色或褐色),且在镜片显色和退色期间保留所选的色泽,

- 在 $0-40^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内维持其性质和性能,
- 持久耐用,因为选购到的这些物件是精致的矫正镜片,因此很昂贵。

25 这些透镜的特性实际上是由它们含有的活性光变色化合物来决定的;而且这些化合物还必须和组成透镜的有机或无机支持物很好地相容。

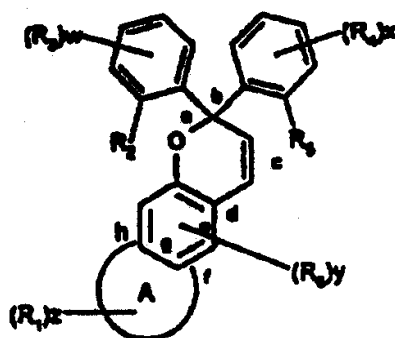
另外,应注意的是,要得到灰色或褐色的色泽可能需要使用至少两种不同颜色的(即在可见光中的最大吸收波长不同)的光变色材料。这种组合进一步对光变色化合物提出其它的要求。具体地说,两种或多种组合的活性光变色化合物的显色和退色动力学必须基本上相同。它们随时间的稳定性以及与塑料或无机支持物的相容性也
30 必须基本上相同。

在现有技术描述的众多光变色化合物中,可以提到的是下列专利或专利申请所描述的苯并吡喃类或萘并吡喃类: US-A-3,567,605, US-A-3,627,690, US-A-



萘并吡喃

某些专利(例如 EP-A-562915、FR-A-2718447、US-A-5604280、WO-A-9505382、US-A-5429774 和 US-A-5411679)更具体地涉及与芳杂环增环的苯并吡喃类。美国专利 US-A-5411679 特别要求了下述的通式结构:



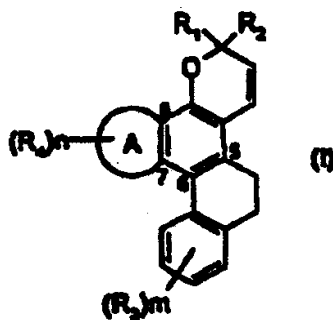
US-A-5,411,679

其中环 A 是取代或未取代的苯并噻吩并-或苯并呋喃并(furano)-类型杂环, 在 2、3 或 3、2 位置与 f、g 或 h 边增环。当化合物中 A 在 h 边稠合时, 在所述实施例中 y 和 z 等于 0, 并且变色动力学很慢。

已知的这些化合物 A、B、C、D 和 E 均声称满足了上述标准。实际上，如果这些化合物确实具有所追求的一种或多种基本性质，如无紫外光存在时的高透射率以及在日光照射下的高显色能力，则目前描述的化合物均不具有生产令人满意的制品所需的全部性质组合。具体地说，这些化合物本身都不是灰色或褐色的，因此必须使用其它的光变色材料来获得这两种色泽中的一种。

在这方面，要归功于本发明者对上述类型衍生物产生兴趣，以此为基础开发了新型的光变色材料，并提出了一组光变色性能特别好的新颖分子。

因此，本发明第一方面涉及式(I)化合物：



其中:

• A 是噻吩并、苯并噻吩并、呋喃并、苯并呋喃并、吡咯并、吲哚并、萘并呋喃并或萘并噻吩并-类型的芳杂环, 所述杂环与苯并吡喃在 2、3 或 3、2 位置稠合;

• R_1 和 R_2 是相同或不同的并独立代表:

-氢,

-含有 1-12 个碳原子的直链或支链烷基,

-含有 3-12 个碳原子的环烷基,

10 -基础结构中含有 6-24 个碳原子的芳基, 或基础结构中含有 4-24 个碳原子以及至少一个选自硫、氧和氮的杂原子的杂芳基; 所述基础结构任选地被选自下列所有取代基中的至少一个取代基取代:

+卤素, 特别是氟、氯和溴,

+羟基,

15 +含有 1-12 个碳原子的直链或支链烷基,

+含有 1-12 个碳原子的直链或支链烷氧基,

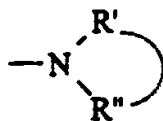
+被至少一个卤原子取代的分别对应于上述(C_1 - C_{12})烷基或烷氧基的卤烷基或卤烷氧基, 尤其是此类氟烷基,

+含有 2-12 个碳原子的直链或支链链烯基, 尤其是乙烯基和烯丙基,

20 +- NH_2 基团,

+-NHR 基团, R 代表含有 1-6 个碳原子的直链或支链烷基,

+



基团,

25 R' 和 R'' 是相同的或不同的, 独立代表含有 1-6 个碳原子的直链或支链烷基, 或代表和它们所连接的氮原子一起连接成为的 5-7 元环, 该环可含有至少一个

选自氧、硫和氮的其它杂原子, 所述氮可任选地被 R''' 基团取代, 该 R''' 基团是含有 1-6 个碳原子的直链或支链烷基,

+甲基丙烯酰基或丙烯酰基,

-芳烷基或杂芳烷基, 其烷基是含有 1-4 个碳原子的直链或支链烷基, 其芳基

5 部分的定义与上述芳基和杂芳基的相同,

或

所述两个取代基 R_1 和 R_2 一起形成金刚烷基、降冰片烷基、亚苄基、二(C_1 - C_6) 烷基亚蒽基(anthracenylidene)或螺(C_5 - C_6)环烷基亚蒽基; 所述基团任选地被上述 R_1, R_2 : 芳基或杂芳基的至少一个取代基取代;

10 • R_3 和 R_4 是相同或不同的, 独立代表:

-卤素, 尤其是氟、氯或溴,

-羟基,

-含有 1-12 个碳原子(较佳的是 1-6 个碳原子)的直链或支链烷基,

-含有 3-12 个碳原子的环烷基,

15 -含有 1-12 个碳原子(较佳的是 1-6 个碳原子)的直链或支链烷氧基,

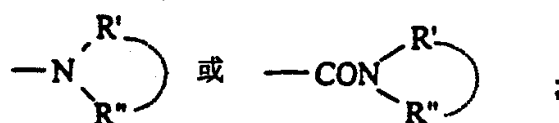
-分别对应于上述烷基、环烷基、烷氧基的卤烷基、卤环烷基、卤烷氧基, 它们被至少一个卤原子, 尤其是选自氟、氯和溴的卤原子取代,

-具有与上文 R_1, R_2 相同定义的芳基或杂芳基,

-芳烷基或杂芳烷基, 其烷基是含有 1-4 个碳原子的直链或支链烷基, 其芳基

20 和杂芳基具有与上述 R_1, R_2 相同的定义,

-胺或酰胺基团: $-NH_2$ 、 $-NHR$ 、 $-CONH_2$ 、 $-CONHR$ 、



R, R', R'' 具有上文 R_1, R_2 : 芳基或杂芳基中胺取代基的各自定义,

25 - $-OCOR_6$ 或 $-COOR_6$ 基团, R_6 代表含有 1-6 个碳原子的直链或支链烷基, 或含有 3-6 个碳原子的环烷基, 或苯基, 任选被上述 R_1, R_2 : 芳基或杂芳基中的至少一个取代基取代;

或

至少两个毗邻的 R_3 基团一起形成芳族或非芳族 5-或 6-元环, 该环能够含有至少一个选自氧、硫或氮的杂原子, 和/或至少一个取代基, 该取代基选自直链或支链

30 C_1 - C_6 烷基、直链或支链 C_1 - C_6 烷氧基、式 $-NH_2$ 、 $-NHR$ 或



的胺基，如上所述，作为芳基或杂芳基所代表的 R_1 或 R_2 基本结构的取代基，

• m 和 n 是 0 至 4 的整数；

本行业内的普通技术人员会明白，上述支链烷基、烷氧基和链烯基含有足够数
5 量的碳原子，以便进行支化(即分别大于 3、大于 3 和大于 4 个)。

本发明的化合物-式(I)的增环苯并吡喃-具有很快的变色动力学。

在本发明的化合物中，较佳的是具有这样的式(I)的化合物，在式(I)中：

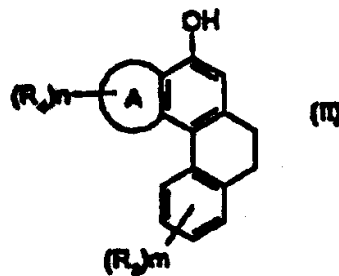
R_1, R_2 是相同的或不同的，并独立代表被任选取代的芳基或杂芳基，该芳基或杂
芳基的基础结构选自苯基、萘基、联苯基、吡啶基、呋喃基、苯并呋喃基、二苯并
10 呋喃基、N-(C_1-C_6)烷基吡唑、噻吩基、苯并噻吩基、二苯并噻吩基、久洛尼定基
(julolidinyl group)； R_1 和/或 R_2 宜代表对位取代的苯基；

或 R_1 和 R_2 一起形成金刚烷基或降冰片烷基，

R_3 表示卤原子、烷基或烷氧基；和

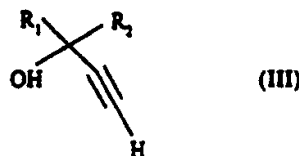
$n=0$ 和 $m=1$ 。

15 本发明的第二方面涉及式(I)化合物的制备方法，其特征在于它基本由进行下述
的缩合组成，即使下式(II)的中间体产物与下式(III)的炔丙醇的衍生物缩合，或与具
有下式(III')的醛衍生物缩合：



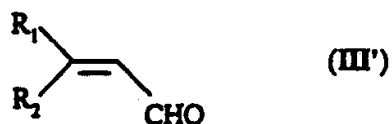
式(II)中 A、 R_3 、 R_4 、 n 和 m 如上述式(I)所定义；

20



式(III)中 R_1 和 R_2 如上述式(I)所定义；

(II)/(III)的缩合宜在催化剂存在下进行，该催化剂宜选自对甲苯磺酸、十二烷基
磺酸或溴乙酸，



式(III')中 R_1 和 R_2 如上述式(I)所定义;

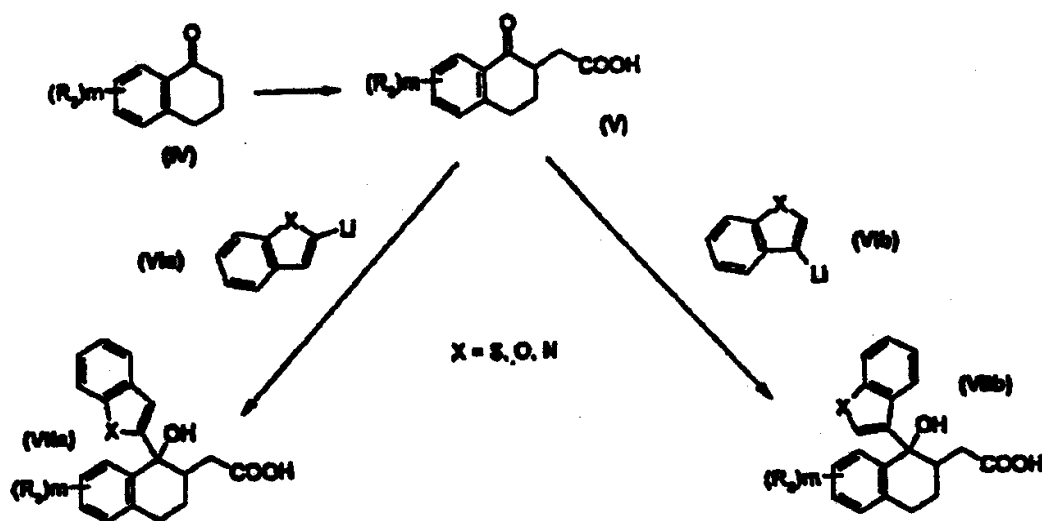
(II)/(III')缩合宜在金属络合物存在下进行, 该金属络合物宜为钛络合物, 特别佳的是乙醇钛(IV)。

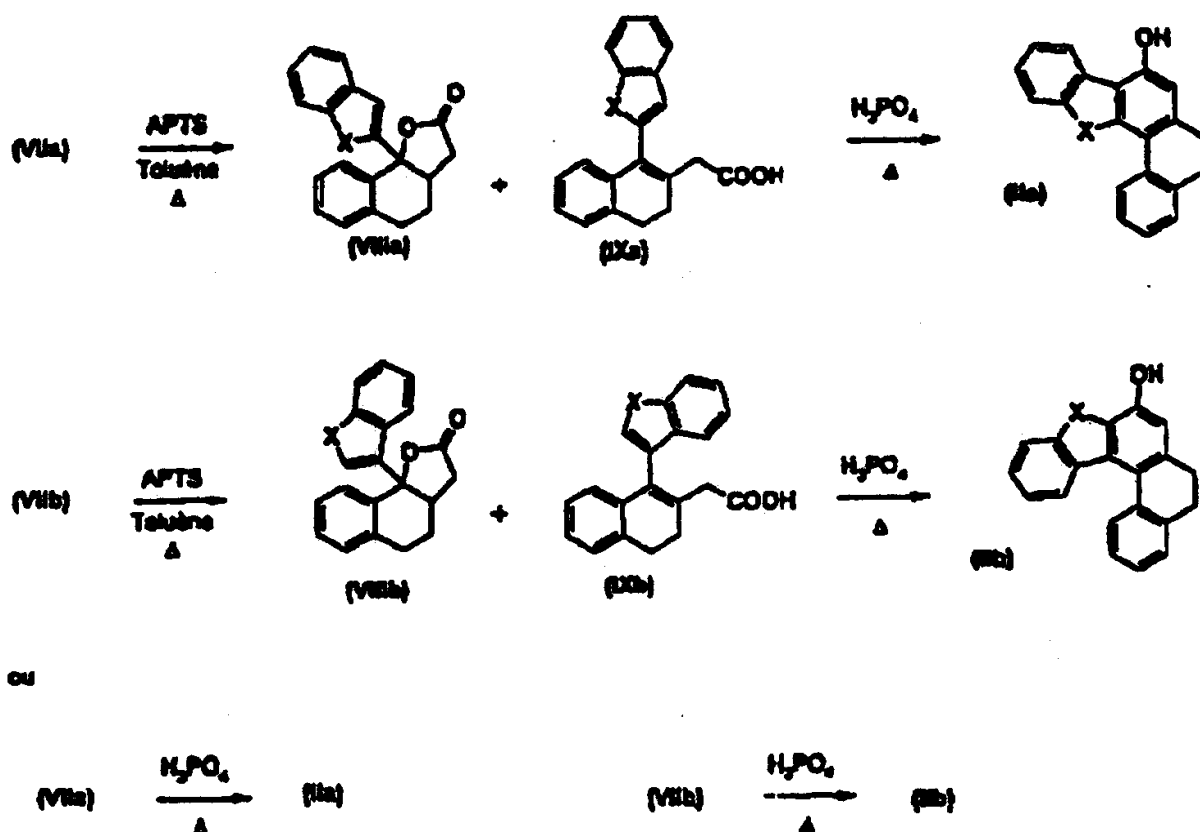
5 在实践中, 化合物(II)和(III')之间的缩合反应可在诸如甲苯、二甲苯或四氢呋喃等溶剂中进行, 溶剂中可任选地加入合适的催化剂。对于化合物(II)和(III')的缩合, 更详细的细节可以参见专利申请 EP -A-0 562 915。

所述式(III)化合物是本领域技术人员已知的, 可根据 WO-A-96 14596 专利申请中描述的方法从对应的酮获得。该酮本身可以购得, 或可根据已知的方法(如 Friedel
10 Crafts 方法(参见 WO-A-96 14596 及其引用的参考文献))制得。

由(III)衍生的醛(III')可通过在酸性介质中重排来获得(参见 J. Org. Chem. 1977, 42, 3403)。

所述式(IIa)和(IIb)化合物(式(II)化合物中杂环分别在 2、3 或 3、2 位置增环)可根据各步骤经已知方法改进的合成方案获得。下面给出了较佳的总合成路线:

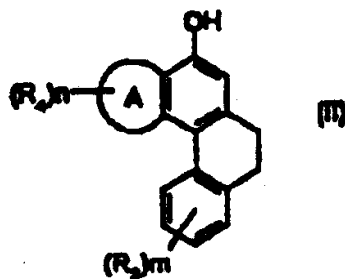




根据已知方法(参考 WO96/38435 和 US-A-3980699), 在第一步中, 四氢萘酮(IV)转化成四氢萘酮(V)。

两当量的有机锂(VIa)(参考 The Chemistry of Heterocycles, Stuttgart; 纽约: Thieme, 1995)或(VIb)(参考 J.Chem.Soc.(C)1971, 3447-3454)的作用分别形成化合物(VIIa)和(VIIb), 化合物(VIIa)和(VIIb)经脱水分别形成混合物(VIIIa)+(IXa)和(VIIIb)+(IXb)。接着, 这些化合物分别在磷酸中环化, 形成(IIa)和(IIb)。也能够对化合物(VIIa)和(VIIb)实施在磷酸中的环化形成(IIa)和(IIb)。

本发明的第三方面, 也涉及具有下式(II)的新型中间体产物:



式(II)中 A、 R_3 、 R_4 、n 和 m 如上述式(I)所定义;

根据本发明的第四方面, 本发明的目的是通过聚合和/或交联和/或接枝至少一种由上述化合物(I)组成的单体而获得的(共聚)聚合物和/或网状物。因此, 本发明的化合物(I)本身可以是(共聚)单体和/或可包含在可(共聚)聚合和/或可交联的(共聚)单体中。如此获得的(共聚)聚合物和/或网状物可构成如下文所述的那些光变色基质。

根据本发明的第五方面，本发明涉及本发明所述式(I)化合物作为光变色剂的用途。因此，本发明的另一个目的是提供：

—第一，新的光变色化合物，该化合物可由例如上述的 C_7 - C_8 增环的苯并吡喃衍生物单独或其自身的混合物和/或与至少一种其它类型的光变色化合物和/或与至少一种非光变色着色剂的混合物构成；

—第二，新的光变色组合物，它包含至少一种上述化合物(I)和/或至少一种线型或交联的(共聚)聚合物，该(共聚)聚合物的结构中含有至少一种本发明化合物(I)。这样的光变色组合物能够含有至少一种其它类型的光变色化合物和/或至少一种非光变色的着色剂和/或至少一种稳定剂；所述其它类型的光变色化合物、非光变色的着色剂以及稳定剂是本领域技术人员已知的现有技术产品。

在本发明的内容中，特别推荐的是本发明光变色化合物的组合和/或本发明光变色化合物与现有技术中其它类型的光变色化合物的组合；这些组合令人感兴趣之处在于它们适合形成灰色或褐色色泽，而这些颜色是眼镜或太阳镜应用中公众所希望的。其它的这些光变色化合物可以是本领域技术人员已知的并且在文献中有所描述的那些化合物，例如，色原烯(US-A-3,567,605, US-A-5,238,981, WO-A-94 22850, EP-A- 0 562 915)，螺吡喃或蔡并螺吡喃(US-A-5,238,981)和螺噁嗪(Crano 等人, "应用光变色聚合物系统", Blackie&Son Ltd 编, 1992, 第2章)。

本发明的所述组合物还能够包含：

- 能调节色彩的非光变色的着色剂，
- 和/或一种或多种稳定剂，如抗氧化剂，
- 和/或一种或多种抗-UV 剂，
- 和/或一种或多种抗自由基剂，
- 和/或一种或多种光变色激发态减活化剂。

这些添加剂尤其能改进所述组合物的耐用性。

在光变色应用中能预计到的本发明化合物可以溶液的形式使用。因此，通过将至少一种所述化合物溶解在诸如甲苯、二氯甲烷、四氢呋喃或乙醇等有机溶剂中，可以获得光变色溶液。所得溶液通常是无色透明的。在接触日光后，它们显现出深色，当其置于接触较少日光射线的区域中，或换句话说，不再接触 UV 后，它们重新恢复无色状态。通常，非常低的产物浓度(大约为 0.01-5%(重量))就足以获得深的颜色。

本发明的化合物还与有机聚合物或无机材料(甚至是无机-有机杂合材料)的支持基质相容，其形式是包含在所述基质中或是所述基质上的涂层。

另外，在涉及光变色应用的本发明第五方面中，本发明的目的是一种基质，它包含：

- 至少一种如上定义的化合物(I)；
- 和/或至少一种如上定义的(共聚)聚合物和/或网状物；
- 和/或至少一种如上表示的组合物。

本发明化合物最令人感兴趣的应用实际上是，将光变色材料均匀地分散在聚合物、和/或共聚物和/或(共聚)聚合物混合物制成的基质中或基质表面上。

以它们在溶液中的行为为例子，包含在聚合物基质中的化合物(I)在初始状态下是无色或浅色的，它在 UV 光(365nm)或日光型光源下会迅速显现出深色。最后，一旦辐照停止，它们又重新恢复原来的颜色。

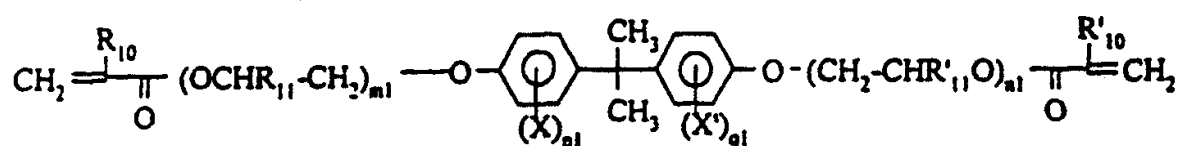
预计获得这样的基质的实施方法有很多。本领域技术人员已知的例如有，从硅油、脂族或芳族烃、二醇中的光变色材料悬浮液或溶液或从另一聚合物基质扩散到(共聚)聚合物中。扩散通常在 50-200℃ 的温度下进行 15 分钟至数小时，这要根据聚合物基质的特性。另一种实施技术是将光变色材料混合到可聚合材料的配方中，使该混合物沉积在表面上或模具内，然后进行共聚。这些实施技术和其它技术在 Crano 等人的文章(“螺噁嗪及其在光变色透镜中的应用”，发表在《应用光变色聚合物系统》中，Blackie 和 Son Ltd 编，1992)中有所描述。

下列产物可作为形成基质用于本发明光变色化合物光学应用场合的较佳的聚合物材料：

—烷基，环烷基，(多聚或寡聚)乙二醇，芳基或芳烷基聚(单、二、三或四)丙烯酸酯或聚(单、二、三或四)甲基丙烯酸酯，它可任选地卤化，或含有至少一个醚和/或酯和/或碳酸酯和/或氨基甲酸酯和/或硫代氨基甲酸酯和/或脲和/或酰胺基团，

—聚苯乙烯、聚醚、聚酯、聚碳酸酯(例如双酚 A 聚碳酸酯、二烯丙基二乙二醇聚碳酸酯)、聚氨基甲酸酯、聚环氧、聚脲、聚氨酯、聚硫氨酯、聚硅氧烷、聚丙烯腈、聚酰胺、脂族或芳族聚酯、乙烯的聚合物、醋酸纤维素、三醋酸纤维素、醋酸-丙酸纤维素或聚乙基丁醛，

—由具有下式的双官能单体获得的物质：



其中：

ΔR_{10} , R'_{10} , R_{11} 和 R'_{11} 是相同或不同的，并独立代表氢或甲基；

Δm_i 和 n_i 独立为 0-4 的整数(包括 0 和 4); 较佳的独立等于 1 或 2;

ΔX 和 X' 是相同或不同的, 是卤素, 较佳的代表氯和/或溴;

Δp_i 和 q_i 独立为 0-4 的整数(包括 0 和 4);

- 至少两类可共聚单体的共聚物, 单体选自上述聚合物的前体单体, 较佳的是
5 属于(甲基)丙烯酸单体, 乙烯的单体、烯丙基的单体及其混合物的那些单体。

特别佳的方式是, 本发明的光变色材料和树脂一起使用, 该树脂具有毫微双相结构, 可通过至少两种不同的特残的双官能单体共聚获得。这些树脂在国际专利申请 WO-A-9850443 中有所描述。

- 10 用于(共聚)聚合物基质的光变色化合物的量取决于所需的变深程度。通常, 使用 0.001-20%(重量)。

另外, 根据涉及化合物(I)作为光变色材料的应用的第五方面, 本发明的另一个目的是眼用制品, 如眼镜或太阳镜制品, 它包含:

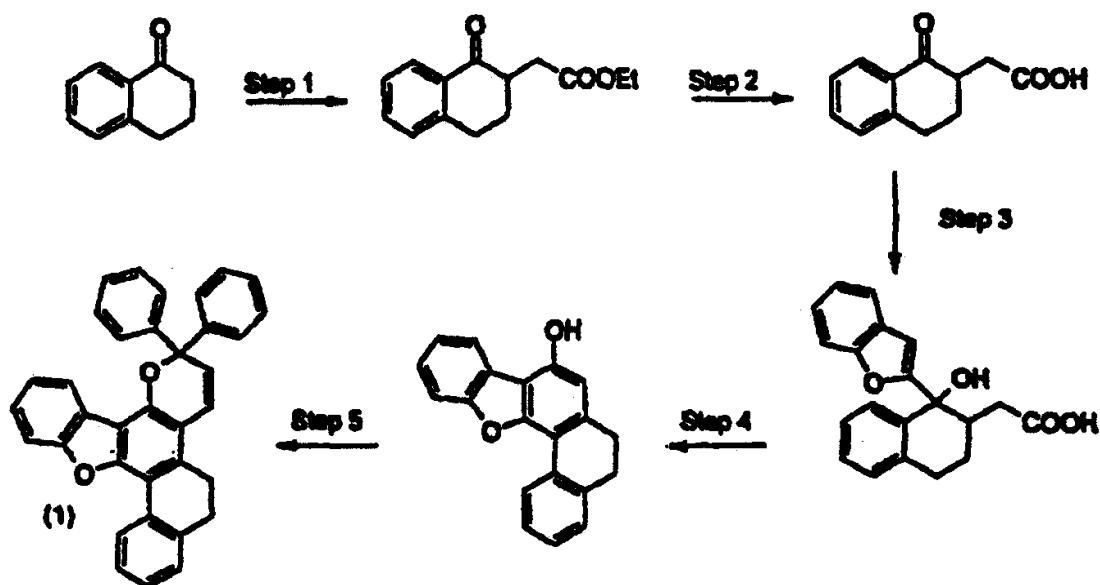
- 至少一种本发明的化合物(I);
- 和/或至少一种至少部分从本发明化合物(一种或多种)形成的(共聚)聚合物和/或
15 网状物;
- 和/或至少一种上述定义的光变色组合物;
- 和/或至少一种有机聚合物材料或无机材料甚至是无机-有机材料杂合物的基质(如上所定义), 所述基质最初包含至少至少一种本发明的化合物。

- 20 在实践中, 本发明具体涵盖的制品是眼镜或光变色太阳镜、窗玻璃(建筑物、火车、汽车的窗户)、光学器件、装饰品、防日光制品、信息储存等。

下面将通过下文本发明化合物的的合成、光变色确认的实施例来描述本发明。

实施例

实施例 1: 化合物(I)的合成



步骤 1:

在-70℃将 120ml 2M 的 LDA 溶液加入 29.24g α-四氢萘酮的 150ml 无水 THF 溶液中。在-70℃搅拌 30 分钟，然后，加入 26.6ml 溴乙酸乙酯的 25ml 无水 THF 溶液。升高温度，并在 0℃搅拌 1 小时 30 分钟。加入 10ml 溴乙酸乙酯，并在 0℃搅拌 1 小时。将反应混合物倒入 300ml 1N 加有冰的盐酸中。用乙酸乙酯萃取，用硫酸镁干燥有机相，并蒸发溶剂。形成的红油(约 40g)用于下一步骤。

步骤 2:

将氢氧化钾(40g)的乙醇(500ml)溶液加入到步骤 1 的产物中，并在回流下搅拌 45 分钟。蒸发乙醇，加入水，用二异丙醚洗涤。浓缩水相，接着酸化至 pH=1。用乙酸乙酯萃取后，用硫酸镁干燥，并蒸发溶剂，得到约 38g 红油，通过色谱法在二氧化硅柱(洗提: 庚烷/EtOAc 8/2，然后降低至 6/4)上纯化，以便从 EtOAc/二异丙醚混合物中重结晶后，得到 16.4g 白色晶体。

步骤 3:

在-78℃将 25ml 1.6M 的正丁基锂(n-butylolithium)溶液加入到 3.93g 苯并呋喃的 30ml 无水 THF 溶液中。在-78℃搅拌 15 分钟，然后在 0℃搅拌 15 分钟。将该溶液加入到 3.06g 步骤 2 产物的 20ml 无水 THF 溶液中，并在 0℃搅拌 1 小时。将该反应混合物倒入加有冰的 1N 盐酸溶液，用乙酸乙酯萃取，用硫酸镁干燥，并蒸发溶剂。形成的黄油溶解于二异丙醚中，并用 1N 氢氧化钠萃取。酸化水相，并用乙酸乙酯萃取。用硫酸镁干燥并蒸发溶剂后，得到约 4g 橙色油，用于下一步骤。

步骤 4:

将上述步骤的产物溶解于 40ml 甲苯中, 加入 15ml 磷酸水溶液(85%), 并在回流(加热 $>150^{\circ}\text{C}$)下搅拌。用 Dean-Stark 收集溶剂, 并在约 $150-200^{\circ}\text{C}$ 搅拌 45 分钟。

- 5 冷却后, 将反应混合物倒入水中, 并用乙酸乙酯萃取。用硫酸镁干燥并蒸发溶剂后, 得到黑色油, 其部分在二氧化硅(洗提: 庚烷/EtOAc 8/2)上纯化。形成的红油(约 1.9g)用 2N 氢氧化钾溶液萃取, 接着酸化, 并用乙酸乙酯萃取。用硫酸镁干燥, 并蒸发溶剂后, 得到 900mg 褐色蛋糖霜状物。

10 步骤 5

将几颗 PTSA 晶体加入到 900mg 步骤 4 产物与 641mg 1,1-二苯基丙炔-1-醇的 20ml 二甲苯溶液中。在回流下搅拌该混合物 30 分钟, 冷却, 并在二氧化硅上(洗提: 甲苯/庚烷 1/1)过滤纯化。形成的黄色固体从甲苯/乙醇混合物中重结晶, 以便得到 920mg 黄色晶体, ^1H NMR 证实是纯的。

15

实施例 2: 化合物(2)的合成

根据与化合物(1)所用方法相似的方法, 合成化合物(2)。前两个步骤相同。

步骤 3:

- 20 在 -78°C 将 34.4ml 1.6M 的正丁基锂溶液加入到 7.38g 硫茛的 20ml 无水 THF 溶液中。加入后, 在约 -10°C 搅拌 1 小时 30 分钟, 然后将得到的混合物加入到 5.11g 步骤 2 产物的 20ml 无水 THF 的溶液中。在 -50°C 搅拌 1 小时。将该混合物倒入 1N 盐酸溶液, 该混合物用乙酸乙酯萃取, 用硫酸镁干燥, 并蒸发溶剂。形成的粉红色油(约 13g)溶解于 EtOAc/二异丙醚混合物中, 并用 1N 氢氧化钠萃取。用 HCl 酸化水相,
- 25 并用乙酸乙酯萃取。用硫酸镁干燥并蒸发溶剂后, 得到 7.2g 橙色油, 用于下一步骤。

步骤 4:

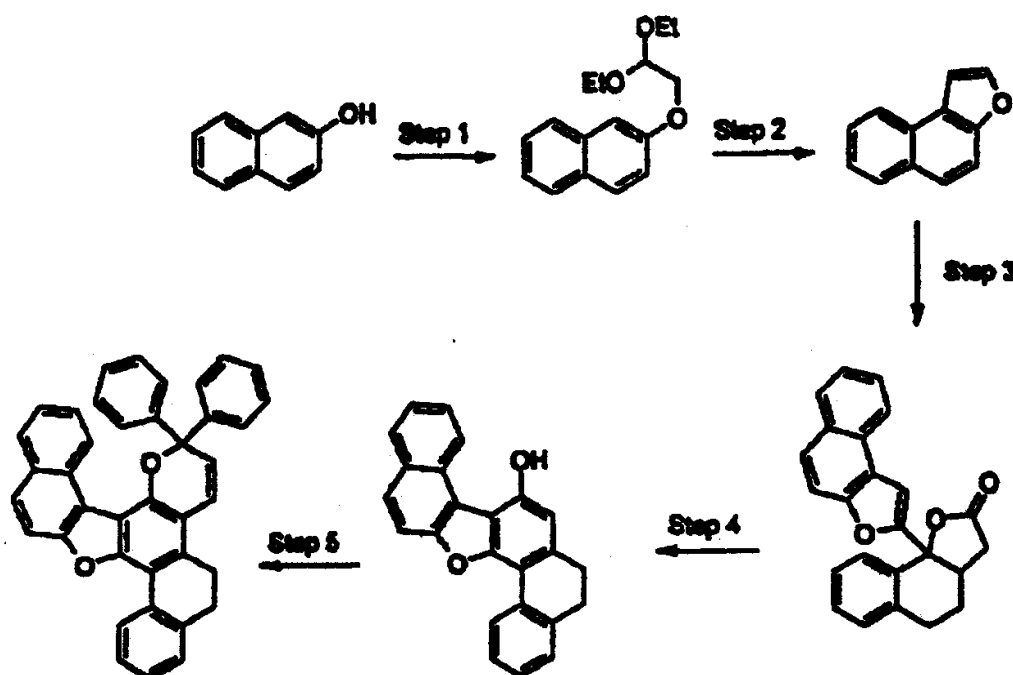
- 30 将步骤 3 的产物溶解于 50ml 甲苯中, 加入 30ml 磷酸水溶液(85%), 并在回流(加热 $>150^{\circ}\text{C}$)下搅拌。借助于 Dean-Stark 仪器蒸馏脱除溶剂, 并在约 $150-200^{\circ}\text{C}$ 搅拌混合物 30 分钟, 然后冷却。加入水, 接着过滤出形成的褐色沉淀。将后者溶解于 100ml 乙酸乙酯中, 并用 50ml 0.2N 氢氧化钠溶液洗涤。用硫酸镁干燥有机相并蒸发, 然后在二氧化硅(洗提: 庚烷/EtOAc 7/3)上过滤, 得到的褐色固体从二异丙醚中重结晶,

得到 1.18g 浅褐色固体。

步骤 5

该方法与实施例 1 所述相同。从 302mg 步骤 4 产物和 204mg 1,1-二苯基丙炔-1-醇得到 305mg 黄色晶体(从乙酸乙酯中重结晶, 并与预期结构一致(^1H NMR))。

实施例 3: 化合物(3)的合成



步骤 1:

在 0°C 将 14.4g 2-萘酚的 50ml THF 溶液加入到 4.4g NaH(60%, 分散于矿物油中) 的 25ml THF 悬浮液中。将温度升高至室温, 加入 25ml THF, 并搅拌 30 分钟。加入 16.55ml 纯 $\text{BrCH}_2\text{CH}(\text{OEt})_2$, 然后 50ml 甲苯。借助于 Dean-Stark 仪器蒸馏脱除 THF, 然后加入 25ml DMF。回流 2 小时后, 依序加入 1g NaH 和 6ml $\text{BrCH}_2\text{CH}(\text{OEt})_2$ 。回流下再搅拌 1 小时, 随后将混合物倒入 200ml 0.5N HCl 中。用二异丙醚萃取后, 用硫酸镁干燥, 并蒸发溶剂, 得到红油, 通过色谱法在二氧化硅柱(洗提: 甲苯/庚烷 1/1) 上纯化, 得到 26.05g 黄色油。

步骤 2:

将 3.74g 步骤 1 的产物溶解于 50ml 甲苯中, 然后加入 10ml 磷酸水溶液(85%), 并在回流下搅拌 30 分钟, 然后用 Dean-Stark 蒸馏脱除水-甲苯共沸混合物。1 小时 30 分钟后, 冷却混合物, 并加入水。用乙酸乙酯萃取该反应混合物。用硫酸镁干燥有

机相，并小心蒸发溶剂(产物很容易升华)。形成的浅褐色固体(2.5g)用于下一步骤。

步骤 3:

在-78℃将 13.75ml 1.6M 的正丁基锂溶液加入到 3.69g 步骤 2 产物的 20ml 无水 THF 溶液中。搅拌 30 分钟，然后在 0℃将得到的混合物加入到 2.04g 化合物(1)的步骤 2 产物的 10ml 无水乙醚的溶液中。0℃搅拌 1 小时 30 分钟，将该混合物倒入 25ml 加有冰的 1N HCl 溶液。该混合物用乙酸乙酯萃取，用硫酸镁干燥，并蒸发溶剂。将残留物溶解于 100ml 甲苯中，加入一些 PTSA 晶体，并在回流下搅拌 1 小时。蒸发溶剂后，形成的黑色油由色谱法在二氧化硅柱(洗提：庚烷/EtOAc 8/2)上纯化，以得到 800mg 灰色固体。

步骤 4:

将步骤 3 的产物溶解于 30ml 甲苯中，然后加入 10ml 磷酸水溶液(85%)，并在回流下搅拌。用 Dean-Stark 蒸馏脱除溶剂，并在约 150-200℃搅拌 1 小时 30 分钟。冷却该混合物，加入水，并用乙酸乙酯萃取。用硫酸镁干燥并蒸发溶剂后，得到黑色油，其由色谱法在二氧化硅柱(洗提：庚烷/EtOAc 8/2 然后 6/4)上纯化，得到 250mg 浅褐色固体。

步骤 5

将一些 PTSA 晶体加入到 250mg 步骤 4 产物与 270mg 1,1-二苯基丙炔-1-醇的 10ml 二甲苯溶液中。在回流下搅拌该混合物 1 小时，冷却，并在二氧化硅上(洗提：甲苯/庚烷 1/1)过滤纯化。形成的黄色固体从二异丙醚/庚烷混合物中重结晶，得到 250mg 黄色晶体，¹H NMR 证实是纯的。

25 实施例 4:

评价所述化合物(1)、(2)和(3)的光变色性能。

为此目的，在基质中掺入约 0.05%(重量)该化合物。

实际制备原材料的混合物，所述材料的性质和掺入量如下所述，将该混合物倒入厚 2mm 的镜片模具，然后进行 70℃ 2 小时、接着 100℃ 1 小时的加热循环。

30 基质的前体原材料:

0.05 份(重量)光变色着色剂; 化合物(1)、(2)或(3);

每

60 份(重量)DIACRYL 121, 购自 AKZO Chimie(二甲基丙烯酸四乙氧基化的双酚 A 酯);

10 份(重量)二乙烯基苯;

30 份(重量)聚二甲基丙烯酸乙二醇酯, 购自 ALDRICH;

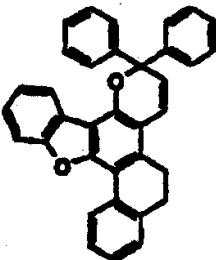
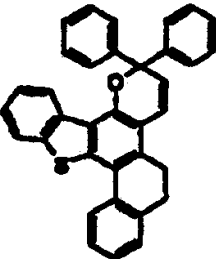
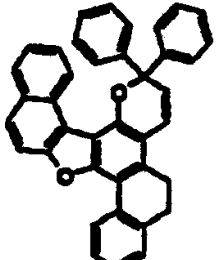
5 0.5 份(重量)正十二烷基硫醇;

0.2 份(重量)AMBN(2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)), AKZO(Perkadox ®)提供;

含有所述光变色化合物的所述基质暴露于 UV 光线(光源: 氙灯)。

可见光的 $\lambda_{\max}$ 和变色动力学如下表所述。所述变色动力学由照射后在激活形式的 $\lambda_{\max}$ 处的吸光度下降测得($T_{1/2}$ = 吸光度下降一半的时间)。这些化合物的性能如下表所示。

10

COMPOUND	STRUCTURE	$\lambda 1^*$	$\lambda 2^{**}$	$T_{1/2}$
(1)		424 nm	579 nm	15 s
(2)		445 nm	584 nm	16 s
(3)		431 nm	589 nm	19 s

*照射后化合物在可见光谱中的最短波长频带的 $\lambda 1_{\max}$

**照射后化合物的最长波长频带的 $\lambda 2_{\max}$

在日光照射或紫外辐射存在下观察基质, 结果表明, 本发明化合物具有很快的
15 变色动力学, 而且它们的 $\lambda 2$ 向较长的波长方向移动(红移)。此外, 位于 $\lambda 1$ 的吸收带比位于 $\lambda 2$ 的吸收带强。