

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480014130.5

[51] Int. Cl.

C09D 183/04 (2006.01)

C08J 7/04 (2006.01)

C09J 183/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009年7月15日

[11] 授权公告号 CN 100513501C

[22] 申请日 2004.6.10

[21] 申请号 200480014130.5

[30] 优先权

[32] 2003.7.16 [33] US [31] 10/620,403

[86] 国际申请 PCT/US2004/018589 2004.6.10

[87] 国际公布 WO2005/014740 英 2005.2.17

[85] 进入国家阶段日期 2005.11.22

[73] 专利权人 光学转变公司

地址 美国佛罗里达州

[72] 发明人 E·M·金 J·P·科尔顿

J·A·霍克

[56] 参考文献

US4291098A 1981.9.22

US4343857A 1982.8.10

US4556605A 1985.12.3

US4211823A 1980.7.8

审查员 裴少平

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 龙传红

权利要求书 11 页 说明书 42 页

[54] 发明名称

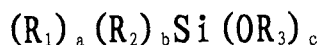
粘合增强涂料组合物,使用它的方法以及所生产的涂覆的或层压的制品

[57] 摘要

公开了用于增强涂层或涂膜对基材的粘合性的涂料组合物。涂料组合物包括浓度大于 25wt% 的至少一种偶联剂,它们的部分水解产物或它们的混合物,基于总组合物的重量计;和粘合增强用量的具有至少两个环氧基的含环氧基的物质。涂料组合物不含有选自硅石,氧化铝或它们的混合物中的胶体微粒。还公开了使用涂料组合物的方法和涂覆了该组合物和光致变色的附加涂层和涂膜的制品。

1. 用于增强涂层对基材的粘合性的涂料组合物, 包括:

a) 以总组合物的重量为基础计, 浓度大于 25 wt% 的至少一种由下式表示的硅烷偶联剂, 它们的至少部分水解产物或它们的混合物:

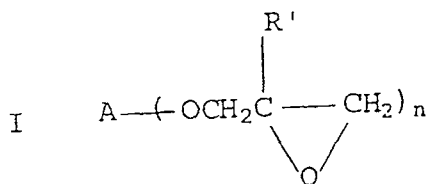


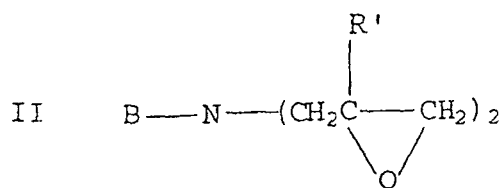
其中各 R_1 在各情况下独立地选自环氧丙氧基, (甲基)丙烯酰氧基, 巯基, 或被环氧丙氧基、(甲基)丙烯酰氧基或巯基取代的具有低于 10 个碳原子的烃基; 各 R_2 是在各情况下独立地选自脂族基、芳族基或它们的混合基团中的具有低于 20 个碳原子的烃基; 各 R_3 是在各情况下独立地选自一价脂族烃基, 芳族烃基, 烷氧基烷基, 酰基或它们的混合基团中的具有低于 20 个碳原子的基团; a 是 1 或 2, b 是 0, 1 或 2 和 c 是 1, 2 或 3, 前提条件是 $a+b+c$ 的总和等于 4; 和

b) 粘合增强用量的包括至少两个环氧基的含有环氧基的物质; 该涂料组合物不含选自硅石, 氧化铝或它们的混合物中的胶体微粒。

2. 权利要求 1 的涂料组合物, 其中各 R_1 选自巯基, 环氧丙氧基, (甲基)丙烯酰氧基, 或选自被该巯基、环氧丙氧基、(甲基)丙烯酰氧基取代的 C_1-C_6 烷基或苯基中的烃基; 各 R_2 是 C_1-C_6 烷基, 苯基, 乙酰基或苯甲酰基; a 是 1, b 是 0 和 c 是 3。

3. 权利要求 1 的涂料组合物, 其中包括至少 2 个环氧基的含环氧基的物质选自由以下图解式 I, II 或它们的混合物表示的物质;

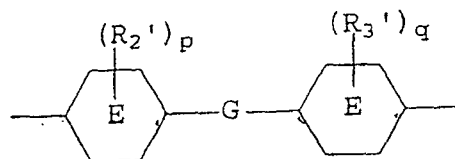






其中

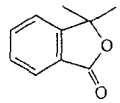
(i) R' 是氢或 C₁-C₃ 烷基;


(ii) n 是选自 2, 3 或 4 中的整数; A 选自 C₂-C₂₀ 亚烷基, 取代的 C₂-C₂₀ 亚烷基, C₃-C₂₀ 亚环烷基, 取代的 C₃-C₂₀ 亚环烷基; 未被取代的或被取代的亚芳基, 亚苯基和亚萘基; 芳基 C₁-C₃ 亚烷基, 取代的芳基 C₁-C₃ 亚烷基; 基团 -C(O)Z(O)C-, 其中 Z 是 C₂-C₂₀ 亚烷基或亚芳基; 基团 -R-(OR)_m- 或 -(OR)_m-, 其中 R 是 C₂-C₄ 亚烷基和 m 是 1 到 20 的整数; 邻苯二甲酰基, 间苯二甲酰基, 对苯二甲酰基; 羟基取代的邻苯二甲酰基, 羟基取代的间苯二甲酰基, 羟基取代的对苯二甲酰基; 或具有下列图解式的基团:



其中 R₂' 和 R₃' 各自独立地在各情况下选自 C₁-C₄ 烷基, 氯或溴; p 和 q 各自是 0 到 4 的整数;

 表示二价苯基团或二价环己烷基团; 当  是二价苯基团时 G 是 -O-, -S-, -S(O₂)-, C-(O)-, -CH₂-, -CH=CH-, -C(CH₃)₂-,

-C(CH₃)(C₆H₅)-, -(C₆H₄)- 或  ;

或当  是二价环己烷基团时, G 是 -O-, -S-, -CH₂- 或 -C(CH₃)₂-; 该取代的亚烷基和亚环烷基中的取代基是羧基, 羟基或 C₁-C₃ 烷氧基; 该取代的亚芳基和芳基 C₁-C₃ 亚烷基中的取代基是羧基, 羟基, C₁-C₃ 烷氧基或 C₁-C₃ 烷基; 和

(iii) B 选自 C₂-C₂₀ 烷基, 取代的 C₂-C₂₀ 烷基, C₃-C₂₀ 环烷基, 取代的 C₃-C₂₀ 环烷基; 未被取代的或取代的芳基, 苯基和萘基; 芳基 C₁-C₃

烷基或取代的芳基 C₁-C₃ 烷基；该取代的烷基和环烷基中的取代基是羧基，羟基或 C₁-C₃ 烷氧基，该取代的芳基和芳基 C₁-C₃ 烷基中的取代基是羧基，羟基，C₁-C₃ 烷氧基或 C₁-C₃ 烷基。

4. 权利要求 3 的涂料组合物，其中：R' 是氢；A 选自 C₂-C₁₀ 亚烷基，亚苯基，-R-(OR)_m-或-(OR)_m-，其中 R 和 m 与以上定义的相同；或邻苯二甲酰基；B 选自 C₂-C₁₀ 烷基，苯基或苯基 C₁-C₃ 烷基。

5. 权利要求 1 的涂料组合物，其中包括至少 2 个环氧基的含有环氧基的物质选自：甘油聚缩水甘油基醚；双甘油聚缩水甘油基醚；甘油丙氧基化物三缩水甘油基醚；三羟甲基丙烷三缩水甘油基醚；山梨糖醇聚缩水甘油基醚；聚(乙二醇)二缩水甘油醚；聚(丙二醇)二缩水甘油醚；新戊二醇二缩水甘油醚；N, N-二缩水甘油基-4-环氧丙氧基苯胺；N, N'-二缩水甘油基甲苯胺；1, 6-己烷二醇二缩水甘油醚；1, 2-环己烷二羧酸二缩水甘油基酯；二缩水甘油基双酚 A；二缩水甘油基双酚 A 的聚合物；聚(双酚 A-共聚-表氯醇)，由缩水甘油基封端；氢化双酚 A 环氧丙烷加成物的二缩水甘油基醚；对苯二甲酸的二缩水甘油基酯；1, 2, 3, 6-四氢邻苯二甲酸二缩水甘油基酯；螺二醇二缩水甘油醚；氢醌二缩水甘油醚或它们的混合物。

6. 权利要求 1 的涂料组合物，进一步包括催化剂，该催化剂选自酸性物质，与该酸性物质不同的适合于在暴露于光化辐射之后产生酸的物质，或它们的混合物。

7. 权利要求 6 的涂料组合物，其中该催化剂是酸性物质并且选自有机酸，无机酸或它们的混合物。

8. 权利要求 7 的涂料组合物，其中该催化剂是酸性物质并且选自乙酸，甲酸，戊二酸，马来酸，硝酸，氢氟酸，磷酸，氢氟酸，或硫酸。

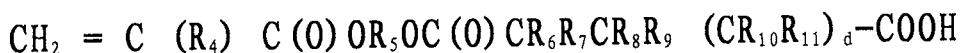
9. 权利要求 6 的涂料组合物，其中该催化剂是通过暴露于光化辐射来产生酸的物质并选自镉盐，亚碘酰基盐，芳族重氮盐，金属茂盐，在磺酸酯基的 α 或 β 位上含有羰基的芳族醇的磺酸酯，芳族酰胺或酰亚胺的 N-磺酰氧基衍生物，芳族胍磺酸盐，醌二叠氮化物或它们的混合物。

10. 权利要求 9 的涂料组合物，其中该催化剂是通过暴露于光化辐

射而产生酸的物质并选自二芳基碘镱盐，三芳基硫镱盐或它们的混合物。

11. 权利要求 1 的涂料组合物，进一步包括包含至少一个(甲基)丙烯酸基团和至少一个羧基的至少一种物质。

12. 权利要求 11 的涂料组合物，其中包含至少一个(甲基)丙烯酸基团和至少一个羧基的物质是由以下通式表示的：



其中 R_4 是氢或甲基， R_5 是具有 2 到 6 个碳原子的取代或未被取代的亚烷基，以及 $\text{R}_6, \text{R}_7, \text{R}_8, \text{R}_9, \text{R}_{10}$ 和 R_{11} 在各情况下独立地选自氢，具有 1 到 20 个碳原子的直链或支链，饱和或不饱和的脂族，环脂族或多环脂族基团和 d 选自 0 或 1。

13. 权利要求 11 的涂料组合物，其中包含至少一个(甲基)丙烯酸基团和至少一个羧基的物质选自单-2-(丙烯酰氧基)乙基琥珀酸酯，单-2-(甲基丙烯酰氧基)乙基邻苯二酸酯，单-2-(甲基丙烯酰氧基)乙基马来酸酯，单-2-(甲基丙烯酰氧基)乙基琥珀酸酯或它们的混合物。

14. 权利要求 1 的涂料组合物，进一步包括：

由下式表示的物质：



该物质的水解产物或它们的混合物；其中 M 选自硅，钛或锆， X 独立地在各情况下选自卤素，具有 1 到 12 个碳原子的烷氧基或具有 1 到 12 个碳原子的酰氧基， R_{12} 在各情况下独立地选自具有 1 到 12 个碳原子的烷氧基，具有 1 到 12 个碳原子的脂族烃基团，或具有 1 到 12 个碳原子的酰氧基，和 e 是 1, 2 或 3 的整数。

15. 权利要求 14 的涂料组合物，其中 M 选自硅， X 在各情况下独立地选自具有 1 到 6 个碳原子的烷氧基或具有 1 到 6 个碳原子的酰氧基； R_{12} 在各情况下独立地选自具有 1 到 6 个碳原子的烷氧基或具有 1 到 6 个碳原子的脂族烃基团；和 e 是整数 1 或 2。

16. 权利要求 14 的涂料组合物，其中该物质选自甲基三甲氧基硅烷，甲基-三乙氧基甲硅烷，甲基三乙酰氧基硅烷，甲基三丙氧基硅烷，

甲基三丁氧基硅烷, 乙基三甲氧基硅烷, 乙基三乙氧基硅烷, 二甲基二乙氧基硅烷, 四甲氧基硅烷, 四乙氧基甲硅烷, 四-正丙氧基硅烷, 四-正丁氧基硅烷, 四(C₁-C₁₈)烷氧基钛酸酯, 甲基三乙氧基钛(IV), 四(C₁-C₁₈)烷氧基锆酸酯, 苯基锆(IV)三氯化物, 它们的水解产物, 或它们的混合物。

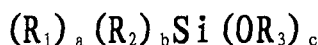
17. 权利要求 9 的涂料组合物, 进一步包括至少一种光敏染料。

18. 在基材上生产充分粘合的聚合物涂层的方法, 该方法包括:

(a) 获得基材;

(b) 在该基材(a)上施涂用于增强涂层对基材的粘合性的涂料组合物的至少部分涂层, 该涂料组合物包括:

i) 以总组合物的总重量为基础计, 浓度大于 25 wt% 的由下式表示的硅烷偶联剂, 它们的至少部分水解产物或它们的混合物:



其中各 R₁ 在各情况下独立地选自环氧丙氧基, (甲基)丙烯酰氧基, 巯基, 或被环氧丙氧基、(甲基)丙烯酰氧基或巯基取代的具有低于 10 个碳原子的烃基; 各 R₂ 是在各情况下独立地选自脂族基、芳族基或它们的混合基团中的具有低于 20 个碳原子的烃基; 各 R₃ 是在各情况下独立地选自一价脂族烃基, 芳族烃基, 烷氧基烷基, 酰基或它们的混合基团中的具有低于 20 个碳原子的基团; a 是 1 或 2, b 是 0, 1 或 2 和 c 是 1, 2 或 3, 前提条件是 a+b+c 的总和等于 4; 和

ii) 粘合增强用量的包括至少两个环氧基的含有环氧基的物质; 该涂料组合物不含选自硅石, 氧化铝或它们的混合物中的胶体微粒;

(c) 在粘合增强涂层上施涂与该粘合增强涂料不同的聚合物涂料组合物的至少部分涂层; 和

(d) 至少部分地固化该涂覆基材。

19. 权利要求 18 的方法, 进一步包括在施涂聚合物涂料组合物的至少部分涂层之前至少部分地固化该粘合增强涂层。

20. 权利要求 18 的方法, 进一步包括由下列步骤预处理基材以生产表面反应活性基团:

- (a) 清洁该基材;
- (b) 让该基材接触到强碱, 活化气体, 电离辐射或它们的结合;
- (c) 将适合于接受随后施涂的涂层的一种底涂组合物至少部分地施涂于该基材上; 或
- (d) 它们的结合。

21. 权利要求 18 的方法, 其中用于增强涂层对基材的粘合性的涂料组合物进一步包括催化剂, 该催化剂选自酸性物质, 适合于在暴露于光化辐射之后产生酸的物质, 或它们的混合物。

22. 权利要求 21 的方法, 其中用于增强涂层对基材的粘合性的涂料组合物进一步包括选自下列这些中的至少一种物质:

- (a) 包括至少一个(甲基)丙烯酸基团和至少一个羧基的物质;
- (b) 由下式表示的物质:



该物质的水解产物或它们的混合物; 其中 M 选自硅, 钛或锆, X 独立地在各情况下选自卤素, 氨基, 具有 1 到 12 个碳原子的烷氧基或具有 1 到 12 个碳原子的酰氧基, R_{12} 在各情况下独立地选自具有 1 到 12 个碳原子的烷氧基, 具有 1 到 12 个碳原子的烃基, 或具有 1 到 12 个碳原子的酰氧基, 和 b 是 1, 2 或 3 的整数;

- (c) 光敏染料; 或
- (d) 它们的混合物。

23. 权利要求 18 的方法, 其中涂覆基材的至少部分固化是通过暴露于光化辐射、加热或两者的结合来进行的。

24. 权利要求 18 的方法, 其中聚合物涂料组合物选自热塑性或热固性涂料组合物。

25. 权利要求 24 的方法, 其中聚合物涂料组合物是选自聚氨酯, 氨基塑料树脂, 聚(甲基)丙烯酸酯, 聚酐, 聚丙烯酰胺, 环氧树脂或聚硅烷中的热固性涂料组合物。

26. 权利要求 18 的方法, 其中聚合物涂料组合物进一步包括光致变色用量的光致变色材料。

27. 权利要求 26 的方法, 其中光致变色材料是有机光致变色材料, 无机光致变色材料或它们的混合物。

28. 权利要求 27 的方法, 其中光致变色材料是有机光致变色材料并选自萘并吡喃, 苯并吡喃, 菲并吡喃, 茛并萘并吡喃, 噁嗪, 金属-双硫脲盐, 俘精酸酐, 俘精酰亚胺, 螺(二氢吲哚)吡喃或它们的混合物。

29. 权利要求 27 的方法, 其中光致变色材料是无机光致变色材料并选自卤化银, 卤化镉, 卤化铜, 铈(II), 铈(III)或它们的混合物。

30. 权利要求 18 的方法, 其中聚合物涂料组合物进一步包括选自硅烷偶联剂, 钛酸酯偶联剂, 锆酸酯偶联剂, 它们的至少部分水解产物或它们的混合物中的物质。

31. 权利要求 18 的方法, 进一步包括在至少部分固化的涂覆基材上施涂至少部分耐磨的保护涂层。

32. 权利要求 31 的方法, 进一步包括将至少部分防反射的涂层施涂于至少部分耐磨的涂层上。

33. 权利要求 18 的方法, 进一步包括在至少部分固化的涂覆基材上施涂(甲基)丙烯酸酯型辐射可固化涂料组合物的至少部分涂层。

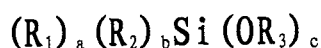
34. 权利要求 33 的方法, 进一步包括将至少部分耐磨的保护涂层施涂于(甲基)丙烯酸酯型辐射可固化涂料组合物的至少部分涂层上。

35. 在基材上生产充分粘合的聚合物涂膜的方法, 该方法包括:

(a) 获得基材;

(b) 在该基材(a)上施涂用于增强涂膜对基材的粘合性的涂料组合物的至少部分涂层, 该涂料组合物包括:

i) 以总组合物的总重量为基础计, 浓度大于 25 wt%的由下式表示的硅烷偶联剂, 它们的至少部分水解产物或它们的混合物:



其中各 R_1 在各情况下独立地选自环氧丙氧基, (甲基)丙烯酰氧基, 巯基, 或被环氧丙氧基、(甲基)丙烯酰氧基或巯基取代的具有低于 10 个碳原子的烃基; 各 R_2 是在各情况下独立地选自脂族基、芳族基或它们的混合基团中的具有低于 20 个碳原子的烃基; 各 R_3 是在各情况

下独立地选自一价脂族烃基，芳族烃基，烷氧基烷基，酰基或它们的混合基团中的具有低于 20 个碳原子的基团；a 是 1 或 2，b 是 0，1 或 2 和 c 是 1，2 或 3，前提条件是 a+b+c 的总和等于 4；和

ii) 粘合增强用量的包括至少两个环氧基的含有环氧基的物质；该涂料组合物不含选自硅石，氧化铝或它们的混合物中的胶体微粒；

(c) 将光致变色聚合物涂膜的至少部分覆盖层施涂于粘合增强涂层上；和

(d) 至少部分地固化该粘合增强涂层。

36. 权利要求 35 的方法，其中光致变色聚合物涂膜是包括至少 2 层涂膜的层压材料，该层压材料具有外部涂膜和内部涂膜，该外部涂膜是至少部分耐磨的涂膜和该内部涂膜是附着于粘合增强涂层上的光致变色聚合物涂膜。

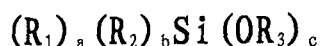
37. 权利要求 36 的方法，其中至少部分耐磨的涂膜是热塑性聚碳酸酯和光致变色聚合物涂膜是光致变色热塑性聚氨酯涂膜。

38. 涂层制品，包括：

(a) 基材；

(b) 多种成分的至少部分固化的粘合增强涂层，这些成分包括：

(i) 以总组合物的总重量为基础计，浓度大于 25 wt% 的由下式表示的硅烷偶联剂，它们的至少部分水解产物或它们的混合物：



其中各 R_1 在各情况下独立地选自环氧丙氧基，(甲基)丙烯酰氧基，巯基，或被环氧丙氧基、(甲基)丙烯酰氧基或巯基取代的具有低于 10 个碳原子的烃基；各 R_2 是在各情况下独立地选自脂族基、芳族基或它们的混合基团中的具有低于 20 个碳原子的烃基；各 R_3 是在各情况下独立地选自一价脂族烃基，芳族烃基，烷氧基烷基，酰基或它们的混合基团中的具有低于 20 个碳原子的基团；a 是 1 或 2，b 是 0，1 或 2 和 c 是 1，2 或 3，前提条件是 a+b+c 的总和等于 4；和

ii) 粘合增强用量的包括至少两个环氧基的含有环氧基的物质；该涂料组合物不含选自硅石，氧化铝或它们的混合物中的胶体微粒；

和

(c) 至少部分固化的聚合物涂层。

39. 权利要求 38 的涂层制品, 进一步包括插入在至少部分固化的粘合增强涂层和基材之间的底涂层的至少部分涂层。

40. 权利要求 38 的涂层制品, 进一步包括被施涂于至少部分固化的聚合物涂层的表面上的至少部分耐磨的涂层的至少部分涂层。

41. 权利要求 40 的涂层制品, 进一步包括被施涂于已施涂到至少部分固化的聚合物涂层的表面上的至少部分耐磨的涂层的至少部分涂层之上的至少部分防反射的涂层的至少部分涂层。

42. 权利要求 38 的涂层制品, 其中基材选自纸, 玻璃, 陶瓷, 木材, 砖石, 金属或有机聚合物材料。

43. 权利要求 38 的涂层制品, 其中基材是纺织品。

44. 权利要求 42 的涂层制品, 其中基材是有机聚合物材料和该有机聚合物材料选自聚(甲基丙烯酸 C_1-C_{12} 烷基酯), 聚(氧化烯二甲基丙烯酸酯), 聚(烷氧基化苯酚甲基丙烯酸酯), 乙酸纤维素, 三乙酸纤维素, 醋酸丙酸纤维素, 醋酸丁酸纤维素, 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(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), 聚乙烯醇缩丁醛或从下列单体聚合而成, 该单体选自双(烯丙基碳酸酯)单体, 多官能团的丙烯酸酯单体, 多官能团的甲基丙烯酸酯单体, 二甲基丙烯酸二甘醇酯单体, 二异丙烯基苯单体, 乙氧基化双酚 A 二甲基丙烯酸酯单体, 乙二醇双甲基丙烯酸酯单体, 聚(乙二醇)双甲基丙烯酸酯单体, 乙氧基化苯酚双甲基丙烯酸酯单体, 烷氧基化多元醇多丙烯酸酯单体, 苯乙烯单体, 尿烷丙烯酸酯单体, 丙烯酸缩水甘油酯单体, 甲基丙烯酸缩水甘油酯单体, 二烯丙叉基季戊四醇单体或它们的混合物。

45. 权利要求 42 的涂层制品, 其中基材是有机聚合物材料并且该有机聚合物材料是光学元件。

46. 权利要求 45 的涂层制品, 其中基材是光学元件并且该光学元

件是眼科镜片。

47. 权利要求 38 的涂层制品，其中粘合增强涂层进一步包括选自下列中的成分：

- (a) 催化剂，该催化剂选自酸性物质，在暴露于光化辐射之后产生酸的物质，或它们的混合物；
- (b) 包括至少一个(甲基)丙烯酸基团和至少一个羧基的物质；
- (c) 由下式表示的物质：



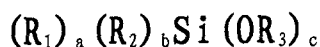
该物质的水解产物或它们的混合物；其中 M 选自硅，钛或锆，X 独立地在各情况下选自卤素，氨基，具有 1 到 12 个碳原子的烷氧基或具有 1 到 12 个碳原子的酰氧基， R_{12} 在各情况下独立地选自具有 1 到 12 个碳原子的烷氧基，具有 1 到 12 个碳原子的烃基，或具有 1 到 12 个碳原子的酰氧基，和 b 是 1, 2 或 3 的整数；

- (d) 光敏染料；或
- (e) 它们的混合物。

48. 层压制品，包括：

- (a) 基材；
- (b) 各种成分的至少部分固化的粘合增强涂层，这些成分包括：

(i) 以总组合物的总重量为基础计，浓度大于 25 wt% 的由下式表示的硅烷偶联剂，它们的至少部分水解产物或它们的混合物：



其中各 R_1 在各情况下独立地选自环氧丙氧基，(甲基)丙烯酰氧基，巯基，或被环氧丙氧基、(甲基)丙烯酰氧基或巯基取代的具有低于 10 个碳原子的烃基；各 R_2 是在各情况下独立地选自脂族基、芳族基或它们的混合基团中的具有低于 20 个碳原子的烃基；各 R_3 是在各情况下独立地选自一价脂族烃基，芳族烃基，烷氧基烷基，酰基或它们的混合基团中的具有低于 20 个碳原子的基团；a 是 1 或 2，b 是 0, 1 或 2 和 c 是 1, 2 或 3，前提条件是 a+b+c 的总和等于 4；和

(ii) 粘合增强用量的包括至少两个环氧基的含有环氧基的物

质；该涂料组合物不含选自硅石，氧化铝或它们的混合物中的胶体微粒；和

(c) 粘附于至少部分固化的粘合增强涂层上的光致变色聚合物涂膜的至少部分覆盖层。

49. 权利要求 48 的层压制品，其中光致变色聚合物涂膜包括光致变色热塑性聚氨酯涂膜和至少部分耐磨的热塑性聚碳酸酯涂膜的层压材料，该层压材料的光致变色热塑性聚氨酯涂膜侧粘附于至少部分固化的粘合增强涂层上。

50. 权利要求 48 的层压制品，其中粘合增强涂层进一步包括选自下列中的成分：

(a) 催化剂，该催化剂选自酸性物质，在暴露于光化辐射之后产生酸的与该酸性物质不同的物质，或它们的混合物；

(b) 包括至少一个(甲基)丙烯酸基团和至少一个羧基的物质；

(c) 由下式表示的物质：



该物质的水解产物或它们的混合物；其中 M 选自硅，钛或锆，X 独立地在各情况下选自卤素，氨基，具有 1 到 12 个碳原子的烷氧基或具有 1 到 12 个碳原子的酰氧基， R_{12} 在各情况下独立地选自具有 1 到 12 个碳原子的烷氧基，具有 1 到 12 个碳原子的烃基，或具有 1 到 12 个碳原子的酰氧基，和 b 是 1, 2 或 3 的整数；

(d) 光敏染料；或

(e) 它们的混合物。

粘合增强涂料组合物，使用它的方法以及 所生产的涂覆的或层压的制品

本发明的背景

本发明涉及适合于增强涂层或涂膜对基材的粘合性的涂料组合物，在基材上生产粘合的涂层或涂膜的方法和所获得的涂覆或层压的基材。更具体地说，本发明涉及含有偶联剂加上粘合增强成分的涂料组合物，在基材上制备粘合的聚合物涂层或涂膜的方法以及光致变色的制品。

光致变色化合物当暴露于包括紫外线在内的光辐射如在太阳光中的紫外线辐射或汞灯的光时将在颜色上显示出可逆变化。各种类型的光致变色化合物已经被合成和建议用于其中太阳光-诱导的可逆变色或变黑是所希望的那些应用中。最常常建议类型的光致变色化合物是噁嗪，吡喃，和俘精酸酐。

据报导，大多数的有机聚合物的最外层表面由于非极性基团的占优势而是疏水性的并且因此难以润湿。一些聚合物具有如此低的表面能，以致于难以配制出可以润湿聚合物表面的涂料。施涂于聚合物上的许多普通涂层例如保护硬涂层，漆层，油墨和粘合剂是亲水性的。因此，它们不会与聚合物的疏水性表面形成强的键，因此不会很好地粘合于聚合物上。

预处理工艺常常用在聚合物基材上以提高基材的表面能或润湿特性并提供了与在施涂于基材上的涂层或涂膜中存在的极性基团相互作用的官能团。虽然已有方法可以实现涂层和涂膜在各基材上的粘合，但是仍然需要寻求替代方法。在工业上仍然需要以快速和经济的方式在基材上生产粘合的光致变色涂层和涂膜。

本发明的详细说明

应该指出，正如在说明书中和所附权利要求中所使用，单数形式

“a”，“an”和“the”包括复数指代物，除非特意地和明确地限于一个指代物。

对于本说明书的目的，除非另有说明，否则表达成分的量，反应条件和在说明书和权利要求中使用的其它参数的所有数值被理解为在一切情况下被术语“约”修饰。因此，除非有相反指示，否则在下面的说明书和所附权利要求中给出的数值参数是根据本发明所设法获得的所需性能来变化的近似值。至少，并且不试图将等同原则的应用限于权利要求的范围，各数值参数应该至少按照报道的有效数字的数值并采用寻常的舍入技术来解释。

尽管表达本发明的宽范围的数值范围和参数是近似的，但是在特定实施例中给出的数值尽可能准确地报道。然而，任何数值固有地含有从在它们各自的试验测量中发现的标准偏差所产生的某些误差。

“偶联剂”在这里被定义为一种物质，它具有至少一个能够与在至少一个表面上的基团反应、结合和/或缔合的基团。在一个非限制性的实施方案中，偶联剂能够在至少两个表面(可以相同或不同表面)的界面上用作分子桥基。在另一个非限制性实施方案中，偶联剂能够是单体，低聚物和/或聚合物。此类物质包括，但不限于，金属有机化合物如硅烷，钛酸酯，锆酸酯，铝酸盐，铝酸锆，它们的水解产物和它们的混合物。

在一个非限制性的实施方案中，本发明的涂料组合物包括：

(a) 浓度大于 25 wt%的至少一种偶联剂，它的至少部分水解产物或它们的混合物，以总组合物的重量为基础；和

(b) 粘合增强用量的包括至少两个环氧基的含有环氧基的物质；该涂料组合物不含选自硅石，氧化铝或它们的混合物中的胶体微粒。

该短语“它的至少部分水解产物”与偶联剂相结合使用并指在偶联剂上的至少一些到全部的可水解基团发生水解。该短语“粘合增强用量的含环氧基的物质”是含环氧基的物质的用量，与不含有该含环氧基的物质的含偶联剂的涂料组合物相比，当该用量的含环氧基的物质被添加到含有偶联剂的涂料组合物中时可以改进随后施涂的涂层或

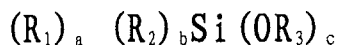
涂膜的粘合性，按照在 ASTM D-3359 由胶带试验法测量粘合性的标准试验方法-方法 B 中那样测得。该短语“不含选自硅石，氧化铝或它们的混合物中的胶体微粒”意指此类胶体微粒不被添加到涂料组合物中。

在另一个非限制性实施方案中，偶联剂是选自硅烷偶联剂，钛酸酯偶联剂，锆酸酯偶联剂，它们的至少部分水解产物或它们的混合物中的物质。在另一非限制性实施方案中，涂料组合物不含胶体微粒。

钛酸酯偶联剂的非限制性例子包括亚磷酸二(双十三烷基)酯钛酸四(2,2-二烯丙基氧基甲基)丁基酯(作为 KR 55 从 Kenrich Petrochemicals, Inc.); 三新癸酰基钛酸新戊基(二烯丙基)氧基酯; 三(十二烷基)苯磺酰基钛酸新戊基(二烯丙基)氧基酯; 磷酸三(二辛基)酯钛酸新戊基(二烯丙基)氧基酯; 焦磷酸三(二辛基)酯钛酸新戊基(二烯丙基)氧基酯; 三(N-亚乙基二氨基)乙基钛酸新戊基(二烯丙基)氧基酯; 三(间-氨基)苯基钛酸新戊基(二烯丙基)氧基酯; 三羟基己酰基钛酸新戊基(二烯丙基)氧基酯; 二甲基丙烯酰基异硬脂酰基钛酸异丙基酯; 亚磷酸(二辛基)酯钛酸四异丙基酯; 它们的至少部分水解产物或它们的混合物。

锆酸酯偶联剂的非限制性例子包括亚磷酸二(双十三烷基)酯锆酸四(2,2-二烯丙基氧基甲基)丁基酯(作为 KZ 55 从 Kenrich Petrochemicals, Inc. 商购); 三新癸酰基锆酸新戊基(二烯丙基)氧基酯; 三(十二烷基)苯磺酰基锆酸新戊基(二烯丙基)氧基酯; 磷酸三(二辛基)酯锆酸新戊基(二烯丙基)氧基酯; 焦磷酸三(二辛基)酯锆酸新戊基(二烯丙基)氧基酯; 三(N-亚乙基二氨基)乙基锆酸新戊基(二烯丙基)氧基酯; 三(间-氨基)苯基锆酸新戊基(二烯丙基)氧基酯; 三甲基丙烯酰基锆酸新戊基(二烯丙基)氧基酯; 三丙烯酰基锆酸新戊基(二烯丙基)氧基酯; 二(对-氨基苯甲酰基)锆酸二新戊基(二烯丙基)氧基酯; 二(3-巯基)丙酰基锆酸二新戊基(二烯丙基)氧基酯; 它们的至少部分水解产物或它们的混合物。

在一个非限制性的实施方案中，偶联剂是由以下通式表示的硅烷偶联剂，它的至少部分水解产物或它们的混合物：



其中各 R_1 是有机官能团，它在各情况下独立地选自环氧丙氧基，氨基，乙烯基，苯乙烯基，(甲基)丙烯酰氧基，巯基或被该有机官能团取代的具有低于 10 个碳原子的烃基；各 R_2 是在各情况下独立地选自脂族基、芳族基或此类烃基的混合基团中的具有低于 20 个碳原子的烃基；各 R_3 是在各情况下独立地选自一价脂族烃基，芳族烃基，烷氧基烷基，酰基或此类基团的混合基团中的具有低于 20 个碳原子的基团； a 是 1 或 2， b 是 0，1 或 2 和 c 是 1，2 或 3，前提条件是 $a+b+c$ 的总和等于 4。

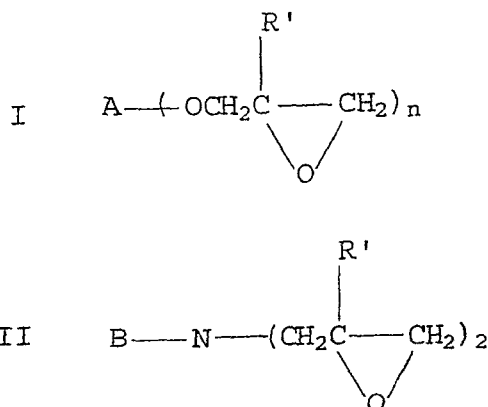
在另一个非限制性实施方案中，偶联剂是硅烷偶联剂，其中各 R_1 是选自巯基，环氧丙氧基，(甲基)丙烯酰氧基中的有机官能团，或选自被该有机官能团取代的 C_1-C_6 烷基或苯基中的烃基；各 R_3 是 C_1-C_6 烷基，苯基，乙酰基或苯甲酰基； a 是 1， b 是 0 和 c 是 3。

硅烷偶联剂的非限制性例子包括：乙烯基三乙酰氧基硅烷，乙烯基三甲氧基硅烷，乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷，乙烯基三苯氧基硅烷，乙烯基三异丙氧基硅烷，乙烯基三-叔丁氧基硅烷，二乙烯基二乙氧基硅烷， γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷，烯丙基三乙氧基硅烷，烯丙基三甲氧基硅烷，(3-丙烯酰氧基丙基)二甲基甲氧基硅烷，(3-丙烯酰氧基丙基)甲基二甲氧基硅烷，(3-丙烯酰氧基丙基)三甲氧基硅烷，(甲基丙烯酰氧基甲基)二甲基乙氧基硅烷，甲基丙烯酰氧基甲基三乙氧基硅烷，甲基丙烯酰氧基甲基三甲氧基硅烷，甲基丙烯酰氧基丙基-二甲基乙氧基硅烷，甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷，苯乙烯基乙基三甲氧基硅烷，巯基甲基甲基二乙氧基硅烷，3-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷，3-巯基丙基三乙氧基甲硅烷，3-巯基丙基三甲氧基硅烷；它们的至少部分水解产物或它们的混合物。

在涂料组合物中偶联剂的量能够广泛地变化。该量能够是大于 25 wt% 的浓度到等于 100% 减去具有至少 2 个环氧基的含环氧基的物质的粘合增强用量的浓度。在非限制的另一个实施方案中，偶联剂的量能够是 30 wt%，50 wt%，75 wt% 或 95 wt%。偶联剂的量能够在上述值的

任何组合之间变化，包括所列举的值在内。

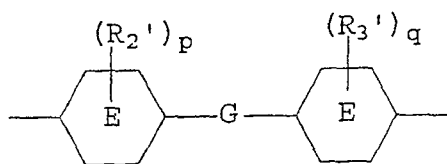
在一个非限制性的实施方案中，包括至少两个环氧基的含环氧基的物质选自由通式 I，II 或它们的混合物表示的物质：



其中



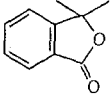

(i) R' 是氢或 C₁-C₃ 烷基；

(ii) n 是选自 2, 3 或 4 中的整数；A 选自 C₂-C₂₀ 亚烷基，取代的 C₂-C₂₀ 亚烷基，C₃-C₂₀ 亚环烷基，取代的 C₃-C₂₀ 亚环烷基；未被取代的或被取代的亚芳基，亚苯基和亚萘基；芳基 (C₁-C₃) 亚烷基，取代的芳基 (C₁-C₃) 亚烷基；基团 -C(O)Z(O)C-，其中 Z 是 C₂-C₂₀ 亚烷基或亚芳基；基团 -R-(OR)_m- 或 -(OR)_m-，其中 R 是 C₂-C₄ 亚烷基和 m 是 1 到 20 的整数；邻苯二甲酰基，间苯二甲酰基，对苯二甲酰基；羟基取代的邻苯二甲酰基，羟基取代的间苯二甲酰基，羟基取代的对苯二甲酰基；或具有下列图解式的基团：



其中 R₂'和 R₃'各自独立地在各情况下选自 C₁-C₄ 烷基，氯或溴；p

和 q 各自是 0 到 4 的整数;

 表示二价苯基团或二价环己烷基团; 当  是二价苯基团时, G 是 -O-, -S-, -S(O₂)-, -C(O)-, -CH₂-, -CH=CH-, -C(CH₃)₂-, -C(CH₃)(C₆H₅)-, -(C₆H₄)-, 或 ; 或当  是二价环己烷基团时, G 是 -O-, -S-, -CH₂-或 -C(CH₃)₂-; 该亚烷基和亚环烷基取代基是羧基, 羟基或 C₁-C₃ 烷氧基; 该亚芳基和芳基 (C₁-C₃) 亚烷基取代基是羧基, 羟基, C₁-C₃ 烷氧基或 C₁-C₃ 烷基; 和

(iii) B 选自 C₂-C₂₀ 烷基, 取代的 C₂-C₂₀ 烷基, C₃-C₂₀ 环烷基, 取代的 C₃-C₂₀ 环烷基; 未被取代的或取代的芳基, 苯基和萘基; 芳基 (C₁-C₃) 烷基或取代的芳基 (C₁-C₃) 烷基; 所述烷基和环烷基取代基是羧基, 羟基或 C₁-C₃ 烷氧基, 该芳基和芳基 (C₁-C₃) 烷基取代基是羧基, 羟基, C₁-C₃ 烷氧基或 C₁-C₃ 烷基。

在另一个非限制性实施方案中, 含环氧基的物质是由图解式 I, II 或它们的混合物表示, 其中: R' 是氢; A 选自 C₂-C₁₀ 亚烷基, 亚苯基, -R-(OR)_m-或 -(OR)_m-, 其中 R 和 m 与以上定义相同; 或邻苯二甲酰基; B 选自 C₂-C₁₀ 烷基, 苯基或苯基 (C₁-C₃) 烷基。

包括至少 2 个环氧基的含有环氧基的物质的非限制性例子选自: 甘油聚缩水甘油基醚类; 双甘油聚缩水甘油基醚; 甘油丙氧基化物三缩水甘油基醚; 三羟甲基丙烷三缩水甘油基醚; 山梨糖醇聚缩水甘油基醚; 聚(乙二醇)二缩水甘油基醚; 聚(丙二醇)二缩水甘油基醚; 新戊二醇二缩水甘油基醚; N, N'-二缩水甘油基-4-环氧丙氧基苯胺; N, N'-二缩水甘油基甲苯胺; 1, 6-己烷二醇二缩水甘油基醚; 1, 2-环己烷二羧酸二缩水甘油基酯; 二缩水甘油基双酚 A; 二缩水甘油基双酚 A 的聚合物; 聚(双酚 A-共聚-表氯醇), 缩水甘油基封端; 氢化双酚 A 环氧丙烷加成物的二缩水甘油基醚; 对苯二甲酸的二缩水甘油基酯; 1, 2, 3, 6-四氢邻苯二甲酸二缩水甘油基酯; 螺二醇二缩水甘油基醚; 氢醌二缩水甘油基醚或它们的混合物。

含环氧基的物质的量是以上所定义的粘合增强用量。这一量能够

广泛地变化。在非限制性的另一个实施方案中，该量能够是 3-60 wt%，5-50 wt%，或 10-30 wt%。该量还可以是低于 3 wt%和高于 60 wt%。含环氧基的物质的量能够在上述值的任何组合之间变化，包括所列举的值在内。

在一个非限制性的实施方案中，水例如水分的存在可能不是为了获得偶联剂例如有机官能化硅烷的水解所需要的。可以相信，偶联剂的可水解基团的酯基转移能够与在表面上产生的反应活性基团发生。在另一个非限制性实施方案中，水可以以为了有机官能化偶联剂的水解所需要用量(例如偶联剂水解用量)来提供。例如，这一用量通常是至少 1.5 摩尔的水/摩尔的硅烷，具体地说，需要 0.5 g 的水来水解 5 g 的甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷。在另一非限制性实施方案中，大气湿度(如果足够的话)可以是适宜的，但也考虑将水添加到涂料组合物中。

在一个非限制性的实施方案中，本发明的涂料组合物进一步包括催化剂，该催化剂选自酸性物质，与该酸性物质不同的适合于在暴露于光化辐射之后产生酸的物质，或它们的混合物。在另一个非限制性实施方案中，该酸性物质选自有机酸，无机酸或它们的混合物。在另一非限制性实施方案中，该酸性物质选自乙酸，甲酸，戊二酸，马来酸，硝酸，氢氟酸，磷酸，氢氟酸，硫酸或它们的混合物。

在暴露于光化辐射之后产生酸的任何物质例如化合物能够用于本发明的涂料组合物中。此类化合物是本领域中技术人员已知的。在一个非限制性的实施方案中，所产生的酸能够是路易斯酸或布朗斯特德酸。产生酸的化合物的非限制性例子包括镧盐和亚碘酰基盐，芳族重氮盐，金属茂盐，邻-硝基苯甲醛，描述在美国专利 No. 3,991,033 中的聚氧化亚甲基聚合物，描述在美国专利 No. 3,849,137 中的邻-硝基甲醇类酯，描述在美国专利 No. 4,086,210 中的邻-硝基苯基缩醛，它们的聚酯和封端衍生物，在磺酸酯基的 α 或 β 位上含有羰基的磺酸酯或芳族醇，芳族酰胺或酰亚胺的 N-磺酰基氧基衍生物，芳族胍磺酸盐，醌二叠氮化物，和在链中含有苯偶姻基团的树脂，如描述在美国专利

No. 4, 368, 253 中的那些。这些辐射活化的酸催化剂的例子也被公开在美国专利 No. 5, 451, 345 中。

在一个非限制性的实施方案中，产生酸的化合物是阳离子光引发剂如镱盐。此类物质的非限制性例子包括二芳基碘镱盐和三芳基铈盐，它们作为 SarCat® CD-1012 和 CD-1011 从 Sartomer Company 商购。其它合适的镱盐描述在美国专利 No. 5, 639, 802, 第 8 栏, 59 行到第 10 栏, 46 行。此类镱盐的例子包括四氟硼酸 4, 4'-二甲基二苯基碘镱盐，六氟锑酸苯基-4-辛氧基苯基苯基碘镱盐，六氟锑酸十二烷基二苯基碘镱盐，六氟锑酸[4-[(2-十四醇)氧基]苯基]苯基碘镱盐和它们的混合物。

用于粘合增强涂料组合物中的选自酸性物质，产生酸的物质，例如光化学反应催化剂和/或光引发剂，或它们的混合物中的催化和/或光引发物质的量将在宽范围内变化并且取决于所使用的具体物质。仅仅需要催化和/或引发在偶联剂和表面基团之间的反应所需要的量，例如催化量。在一个非限制性的实施方案中，该酸性物质和/或产生酸的物质能够以基于组合物的总重量的 0.01% - 5% (重量) 的量使用。

本发明的涂料组合物进一步包括至少一种光敏染料。在一个非限制性的实施方案中，上述镱盐能够与光敏染料如描述在美国专利 No. 5, 639, 802 中的吡啶和苯并黄素阳离子染料，二苯甲酮型碱性染料，茚型，和荧光酮型染料相结合使用。这一结合的益处是为了引起酸的释放所需要的光化辐射的波长在朝着可见光谱(例如远离对人有害的较短紫外线波长)的方向上增加。荧光酮染料的例子是 2, 4-二碘-6-丁氧基-3-荧光酮。

本发明的涂料组合物，在一个非限制性的实施方案中，进一步包括具有至少一个(甲基)丙烯酸基团例如丙烯酸或甲基丙烯酸基团，和至少一个羧基的至少一种物质。在另一个非限制性实施方案中，包括至少一个(甲基)丙烯酸基团和至少一个羧基的物质由以下通式表示：



其中 R_4 是氢或甲基， R_5 是具有 2 到 6 个碳原子的取代或未被取代

的亚烷基，以及 R_6 , R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} 和 R_{11} 在各情况下独立地选自氢，具有 1 到 20 个碳原子的直链或支链，饱和或不饱和的脂族，环脂族或多环脂族基团和 d 选自 0 或 1。包括至少一个(甲基)丙烯酸基团和至少一个羧基的物质的非限制性例子选自单-2-(丙烯酰氧基)乙基琥珀酸酯，单-2-(甲基丙烯酰氧基)乙基邻苯二酸酯，单-2-(甲基丙烯酰氧基)乙基马来酸酯，单-2-(甲基丙烯酰氧基)乙基琥珀酸酯或它们的混合物。

在另一个非限制性实施方案中，本发明的涂料组合物进一步包括由下式表示的物质，它的水解产物或它们的混合物：



其中 M 选自硅，钛或锆， X 独立地在各情况下选自卤素，具有 1 到 12 个碳原子的烷氧基或具有 1 到 12 个碳原子的酰氧基， R_{12} 在各情况下独立地选自具有 1 到 12 个碳原子的烷氧基，具有 1 到 12 个碳原子的脂族烃基团，或具有 1 到 12 个碳原子的酰氧基，和 e 是 1, 2 或 3 的整数。

在另一非限制性实施方案中，涂料组合物进一步包括由以上通式表示的物质，其中 M 是硅， X 在各情况下独立地选自具有 1 到 6 个碳原子的烷氧基或具有 1 到 6 个碳原子的酰氧基； R_{12} 在各情况下独立地选自具有 1 到 6 个碳原子的烷氧基或具有 1 到 6 个碳原子的脂族烃基团；和 e 是整数 1 或 2。

由以上通式表示的物质的非限制性例子包括甲基三甲氧基硅烷，甲基-三乙氧基甲硅烷，甲基三乙酰氧基硅烷，甲基三丙氧基硅烷，甲基三丁氧基硅烷，乙基三甲氧基硅烷，乙基三乙氧基硅烷，二甲基二乙氧基硅烷，四甲氧基硅烷，四乙氧基甲硅烷，四-正丙氧基硅烷，四-正丁氧基硅烷，四 (C_1 - C_{18}) 烷氧基钛酸酯，甲基三乙氧基钛 (IV)，甲基钛 (IV) 三异丙醇化物，甲基钛 (IV) 三丁醇化物，甲基钛 (IV) 三-叔丁醇化物，异丙基钛 (IV) 三丁醇化物，丁基钛 (IV) 三乙醇化物，丁基钛 (IV) 三丁醇化物，苯基钛 (IV) 三异丙醇化物，苯基钛 (IV) 三丁醇化物，苯基钛 (IV) 三异丁醇化物， $[Ti(CH_2Ph)_3(NC_5H_{10})]$ ，

[Ti(CH₂SiMe₃)₂(NEt₂)₂], 四(C₁-C₁₈)烷氧基锆酸酯, 苯基锆(IV)三氯化物, 甲基锆(IV)三氯化物, 乙基锆(IV)三氯化物, 丙基锆(IV)三氯化物, 甲基锆(IV)三溴化合物, 乙基锆(IV)三溴化合物, 丙基锆(IV)三溴化合物, 氯三戊基锆(IV), 它们的水解产物, 或它们的混合物。

本发明的涂料组合物能够进一步包括附加的常规成分, 后者为该组合物赋予所需特性, 或它们是由于将组合物施涂于基材上和固化该组合物所需要的方法所需要的或它们增强从该组合物制得的固化涂层。在一个非限制性的实施方案中, 此类附加成分能够包括催化剂, 例如, 光引发剂, 溶剂, 光稳定剂, 热稳定剂, 脱模剂, 流变性能控制剂, 流平剂, 例如, 表面活性剂, 自由基清除剂, 粘合促进剂如己二醇二丙烯酸酯和其它常规的成分。

在一个非限制性的实施方案中, 能够存在于本发明的涂料组合物中的光引发剂以作用方式被分成两个主要的组。断裂型光引发剂的非限制性例子包括乙酰苯, α -氨基烷基苯基酮, 苯偶姻醚, 苯甲酰基脞, 酰基膦氧化物和双酰基膦氧化物或此类引发剂的混合物。此类光引发剂的商品实例是可从Ciba Chemicals, Inc商购的DAROCURE® 4265。夺取型光引发剂的非限制性例子包括二苯甲酮, 米蚩酮, 噻吨酮, 葱醌, 樟脑醌, 荧光酮, 酮基香豆素或此类引发剂的混合物。

能够存在于本发明的涂料组合物中的溶剂的非限制性例子是溶解涂料组合物的固体组分, 与涂料组合物相容并确保表面(涂料组合物施涂该表面之上)的均匀覆盖的那些。例如, 具有反应活性氨基的溶剂与产生酸的物质不相容。存在于涂料组合物中的溶剂的最低量是溶剂化量, 例如足以溶解涂料组合物的固体组分和导致表面的均匀覆盖的量。能够存在的溶剂的最高量是仍然导致了粘合增强表面的制备的一种量, 该表面对于随后施涂的涂层表现出改进的粘合性。经济和环境考虑通常要求溶剂水平保持低的。

潜在溶剂包括, 但不限于下列: 苯, 甲苯, 甲基乙基酮, 甲基异丁基酮, 丙酮, 异丙醇, 碳酸亚丙基酯, 2-甲氧基乙基醚, 二甲苯, 环己烷, 3-甲基环己酮, 乙酸乙酯, 乙酸丁酯, 四氢呋喃, 丙酸戊酯,

丙酸甲酯，丙二醇单甲醚，二甲亚砷，二甲基甲酰胺，二苯甲酸二甘醇酯，乙二醇二烷基醚，例如，二甘醇二甲醚和它们的衍生物(作为CELLOSOLVE工业溶剂销售)和它们的混合物。

在一个非限制性的实施方案中，在基材上生产充分粘合的聚合物涂层的本发明方法包括：

(a) 获得基材；

(b) 在该基材(a)上施涂用于增强涂层对基材的粘合性的涂料组合物的至少部分涂层，该涂料组合物包括：

i) 浓度大于 25 wt%的至少一种偶联剂，它们的至少部分水解产物或它们的混合物，以总组合物的总重量为基础；和

ii) 粘合增强用量的包括至少两个环氧基的含有环氧基的物质；该涂料组合物不含选自硅石，氧化铝或它们的混合物中的胶体微粒；

(c) 在粘合增强涂层上施涂与该粘合增强涂料不同的聚合物涂料组合物的至少部分涂层；和

(d) 至少部分地固化该涂覆的基材。

该短语“充分粘合的聚合物涂层”指在 ASTM D-3359(由胶带试验法测量粘合性的标准试验方法-方法 B)中进行的干粘合试验之后至少 10%的涂层将保留。

该短语“至少部分涂层或至少部分覆盖涂膜”指覆盖了基材的部分表面到整个表面的涂层或涂膜的量。该短语“至少部分地固化的涂层”指其中可固化或可交联的组分至少部分地固化、交联和/或反应的涂层。在本发明的另一非限制性实施方案中，已反应的组分的程度能够在宽范围内变化，例如所有可能的可固化、可交联和/或可反应组分的 5% - 100%。

在另一个非限制性实施方案中，偶联剂选自硅烷偶联剂，钛酸酯偶联剂，锆酸酯偶联剂，它们的至少部分水解产物或它们的混合物。

粘合增强层的施涂能够通过用于涂料技术中的任何方法来进行。非限制性例子包括：喷涂，旋涂，旋涂和喷涂，刮涂，浸涂，流延或

辊涂。在一系列的非限制性的实施方案中，本发明的涂料组合物能够用作表面改性处理剂（其中该涂层的厚度能够是一个或几个单-分子层厚），用作具有 0.1 到 10 微米厚度的底涂层，用作厚度在宽范围内变化的涂层。在后一种情况，涂料组合物能够，在一个非限制性的实施方案中，用作保护涂层，在其上面不施涂后续的涂层。

在另一非限制性实施方案中，本发明的方法进一步包括在施涂聚合物涂料组合物的至少部分涂层之前至少部分地固化该粘合增强涂层。

在再一个非限制性的实施方案中，涂覆基材的至少部分固化通过暴露于光化辐射、加热或两者的结合来进行。取决于为本发明的涂料组合物所选择的基材和组分，该涂层可以通过暴露于光化辐射，通过热聚合，例如在一个非限制性的实施方案中在 22°C - 200°C 的温度下，或这两种方法的结合来固化。在另一个非限制性实施方案中，能够使用在 80°C 和由于加热使基材受损的温度之间，例如，在 80°C 到 200°C 之间的温度。在另一非限制性实施方案中，某些有机聚合物材料能够加热至 130°C 保持 1 - 16 小时，以便固化该涂层但不引起对基材的损害。

尽管温度范围已经对于热固化该涂覆基材进行了描述，但是所属技术领域的专业人员将会认识到，在这里所公开的那些之外的温度都能够使用。该粘合增强涂料组合物的固化能够通过用紫外线和/或可见光辐射该涂层以便由涂料组合物中的物质引发酸的释放来实现。在将涂覆基材暴露于光化辐射的步骤之后可以接着有加热步骤。

在再一个非限制性的实施方案中，本发明的方法进一步包括由下列步骤预处理基材以生产表面反应活性基团：

- (a) 清洁该基材；
- (b) 让基材接触到强碱，活化的气体，电离辐射或它们的结合；
- (c) 将适合于接受随后施涂的涂层的一种底涂组合物至少部分地施涂于该基材上；或
- (d) 它们的结合。

在一个非限制性的实施方案中，预处理方法包括超声波清洗，用洗涤剂的水溶液或有机溶剂的水性混合物例如异丙醇：水或乙醇：

水的 50 : 50 混合物进行清洗, UV 处理, 活化气体处理, 例如, 用低温等离子体或电晕放电处理, 和导致基材表面的羟基化的化学处理, 例如该表面用碱金属氢氧化物(例如钠或钾氢氧化物)的水溶液的蚀刻, 该溶液也可以含有氟表面活性剂。一般, 碱金属氢氧化物溶液是稀的水溶液。在一系列的非限制性实施方案中, 能够使用 5 - 40 wt%, 更典型地 10 - 15 wt%, 或 12 wt%, 碱金属氢氧化物的溶液。参见, 例如, US 专利 3, 971, 872, 第 3 栏, 13 行到 25 行; US 专利 4, 904, 525, 第 6 栏, 10 到 48 行; 和 US 专利 5, 104, 692, 第 13 栏, 10 到 59 行, 它们描述了聚合物有机材料的表面处理。

在另一个非限制性实施方案中, 在涂料组合物的施涂之前将底涂料施涂于基材的表面上。该底涂层插入在基材和粘合增强涂层之间, 并且用作阻隔涂层以防止该粘合增强涂层组分与基材之间的相互作用, 反之亦然, 和/或作为粘合剂层以促进该粘合增强涂层对基材的粘合性。底涂料能够由现有技术中已知的方法中的任何一种施涂于基材上, 例如喷涂, 旋涂, 刮涂, 幕涂, 辊涂或浸涂; 和能够施涂于基材的已清洁和未处理的或已清洁和处理的, 例如, 化学处理过的表面上。

底涂料是本领域中技术人员公知的。合适的底涂料的选择将取决于所使用的基材和具体的粘合增强涂层, 例如, 该底涂料与基材的表面和该粘合增强涂层是化学和物理相容的, 同时为底涂料提供了所需要的功能益处例如阻隔和粘合性能。

底涂层的厚度可以在宽范围内变化。在一系列的非限制性的实施方案中, 它能够是一个或几个单分子层厚度的表面改性底涂处理剂, 它能够是 0.1 - 10 微米, 更通常 0.1 - 2 或 3 微米。底涂层的厚度能够在上述值的任何组合之间变化, 包括所列举的值在内。

在一个非限制性的实施方案中, 被涂覆到该粘合增强涂层上的聚合物涂料组合物选自热塑性或热固性涂料组合物。在另一个非限制性实施方案中, 该聚合物涂料组合物是选自聚氨酯, 氨基塑料树脂, 聚(甲基)丙烯酸酯, 聚酐, 聚丙烯酰胺, 环氧树脂或聚硅烷中的热固性涂料组合物。

如下所述的各种涂料组合物是大家所熟知的并用一些组分和根据本领域中技术人员完全了解和知道的方法来制备。粘合促进涂层和任何后续涂层的施涂用的非限制性基材包括任何类型的基材。非限制性例子包括，纸，玻璃，陶瓷，木材，砖石，纺织品，金属和聚合物有机宿主材料。

在一个非限制性的实施方案中，能够用于制备本发明的光致变色涂层制品的光致变色聚氨酯涂料能够通过有机多元醇组分和异氰酸酯组分在光致变色化合物存在下的催化或未催化反应来生产。聚氨酯制备用的原材料和方法已描述在 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第五版, 1992, A21 卷, 第 665 到 716 页。可用于制备聚氨酯涂料的方法和原材料例如有机多元醇、异氰酸酯和其它组分的非限制性例子公开在 US 专利 4,889,413 和 6,187,444 B1 中。

在一个非限制性的实施方案中，能够用于生产本发明的光致变色涂层制品的光致变色氨基塑料树脂涂料组合物能够通过光致变色材料与具有选自羟基、氨基甲酸酯、脲或它们的混合基团中的至少两个官能团的官能化组分和氨基塑料树脂(例如描述在 US 专利 4,756,973, 6,432,544 B1 和 6,506,488 中的交联剂)的反应产物混合来制备。

在一个非限制性的实施方案中，考虑用于制备本发明的光致变色涂层制品的光致变色聚硅烷涂料组合物是通过水解至少一种硅烷单体如环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷，乙烯基三甲氧基硅烷，甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷，四甲氧基硅烷，四乙氧基甲硅烷和/或甲基三甲氧基硅烷和将该水解产物与描述在 US 专利 4,556,605 中的至少一种光致变色材料混合来制备。

在一个非限制性的实施方案中，设计用于制备本发明的光致变色涂层制品的光致变色聚(甲基)丙烯酸酯涂料组合物能够由光致变色材料与按照在 US 专利 6,025,026 和 6,150,430 和 WO 出版物 01/02449 A2 中所述的单-, 二-或多官能的(甲基)丙烯酸酯混合来制备。

在一个非限制性的实施方案中，能够用于制备本发明的光致变色

涂层制品的聚酞光致变色涂料组合物能够通过包括至少一种已描述在 US 专利 6,432,544 B1 中的有机光致变色材料的组合物中的羟基官能化组分和聚合物酸酞官能化组分的反应来制备。能够用于制备聚酞光致变色涂料的羟基-官能化组分, 酸酞-官能化组分和其它组分的非限制性例子已公开在 US 专利 4,798,745, 4,798,746 和 5,239,012 中。

在一个非限制性的实施方案中, 设计用于制备本发明的光致变色涂层制品的光致变色聚丙烯酰胺涂料组合物能够通过光致变色材料与包括 N-烷氧基甲基(甲基)丙烯酰胺和在 US 专利 6,060,001 中所述的至少一种其它可共聚的烯属不饱和单体的可聚合的烯属不饱和组合物的自由基引发的反应产物进行混合来制备。制备 N-烷氧基甲基(甲基)丙烯酰胺官能化聚合物的方法已描述在 US 专利 5,618,586 中。

在一个非限制性的实施方案中, 能够用于制备本发明的光致变色涂层制品的光致变色环氧树脂涂料组合物能够通过混合光致变色化合物, 环氧树脂或聚环氧化物和描述在 US 专利 4,756,973 和 6,268,055 B1 中的固化剂来制备。

在另一个非限制性实施方案中, 有或者没有光致变色化合物的聚合物涂料的类型包括: 漆, 例如用于基材的装饰、保护和/或鉴别的颜料着色的液体或浆料; 和油墨, 例如, 用于比如在安全文件(例如诸如钞票、护照和驾驶执照之类的文件, 对于它们来说真实性的认证或证实是所需要的)上产生验证标记时书写和印刷在基材上的颜料着色的液体或浆料。

聚合物涂料的施涂能够通过包括在涂料技术中所使用的方法当中的任何一种来进行, 非限制性例子包括, 喷涂, 旋涂, 旋涂和喷涂, 刮涂, 幕涂, 浸涂, 流延或辊涂以及用于制备覆盖层的方法如描述在 US 专利 4,873,029 中的那一类型的方法。所选择的涂覆方法还取决于所需涂层的厚度。

在本发明的光致变色和非光致变色的制品上的涂层的厚度能够广泛地变化。具有 1 到 50 微米的厚度的涂层能够通过包括在涂料技术中所使用的方法来施涂。厚度大于 50 微米的涂层可能需要多层涂料的施涂或

典型地用于覆盖涂层(overlays)的模塑方法。在另一非限制性实施方案中,该涂层能够具有1到10,000微米,5到1000微米,8到400微米或10到250微米的厚度。聚合物涂层的厚度能够在这些值的任何结合之间,包括所列举的范围,例如20到200微米的厚度。

在一个非限制性的实施方案中,在聚合物涂层施涂于基材表面之后,该涂层至少部分地固化。在另一个非限制性实施方案中,用于固化该光致变色聚合物涂层的方法包括用于固化该粘合增强涂层的方法。此类方法包括自由基聚合,热聚合,光聚合或它们的结合。附加的非限制性方法包括用红外线,紫外线, γ 或电子辐射辐射该宿主材料以便引发可聚合组分的聚合反应。在这之后接着进行加热步骤。

保护涂层(其中的一些能够含有聚合物形成用有机硅烷)作为底涂层改进后续施涂的涂层的粘合性的用途在现有技术中是已知的。在一个非限制性的实施方案中,使用不可调色(non-tintable)的涂料。商品涂料产品的非限制性例子包括分别可从SDC Coatings, Inc.和PPG Industries, Inc.商购的SILVUE® 124和HI-GARD®涂料。另外,取决于涂层制品的预定用途,在一个非限制性的实施方案中,需要将合适的保护涂层如耐磨涂层和/或用作氧阻隔层的涂层施涂在涂料组合物的暴露表面上,以便分别地防止摩擦和磨损的划伤以及氧与光致变色化合物的相互作用。

该短语“至少部分地耐磨涂层或涂膜”指,根据在与ASTM F-735(使用振动砂磨方法的透明塑料和涂层的耐磨性的标准试验方法)相当的方法中的试验,所具有的耐磨性大于标准参考材料(典型地由从PPG Industries, Inc商购的CR-39®单体制成的塑料)的涂层或涂膜。

也已知为硬涂层的保护涂层的非限制性例子包括以无机材料如硅石、二氧化钛和/或二氧化锆为基础的那些以及属于紫外光可固化的类型的有机硬涂层。在一个非限制性的实施方案中,此类保护涂层能够施涂于包括含有光致变色材料的至少部分地固化聚合物的制品的表面上。

在一个非限制性的实施方案中,本发明的方法进一步包括在已施

涂了粘合增强组合物和光致变色聚合物涂料组合物的该至少部分地固化的涂层基材上涂覆(甲基)丙烯酸酯型辐射可固化涂料组合物的至少部分涂层。

在另一个非限制性实施方案中该(甲基)丙烯酸酯型辐射可固化涂料组合物是这样一种组合物,它在固化之后显示出:(a)对碱金属氢氧化物的水溶液的除去作用的耐受性;(b)与至少部分地耐磨涂层的相容性;和(c)比在基材上的至少部分地固化涂层更高的耐磨性。

在另一非限制性实施方案中,施涂到聚合物涂层上的辐射固化的(甲基)丙烯酸酯型保护涂层能够在用于眼科应用时是透明的,例如,光学透明的,因此不干扰当存在光致变色材料时的光致变色功能,能够牢固地粘合于聚合物涂层上,对无机苛性碱例如碱金属氢氧化物的水溶液的除去作用有抵抗能力,能够是相对于聚合物涂层而言耐划的,并能够与含有有机基硅烷的耐磨涂层是相容的。该(甲基)丙烯酸酯型涂层能够由单个涂层组成,或包括具有相同或不同组成的两个或多个涂层。

该(甲基)丙烯酸酯型涂料能够通过使用丙烯酸或甲基丙烯酸单体或丙烯酸和/或甲基丙烯酸单体的混合物(以下总称为(甲基)丙烯酸单体)来制备。在一个非限制性的实施方案中,(甲基)丙烯酸单体的混合物能够包括单-,二-,三-,四-,和五丙烯酸官能化单体。附加的可共聚合的单体,如环氧单体,例如,含有环氧基官能团的单体,既含有丙烯酸又含有环氧官能团的单体,等等,也可以存在于用于制备该(甲基)丙烯酸酯型涂料的配制剂中,这随后在本文中进行描述。用于制备(甲基)丙烯酸酯型涂料的单体由大量,例如,主要量,如超过50 wt%,的(甲基)丙烯酸官能化单体组成;因此有名称“(甲基)丙烯酸酯型涂料”。

在另一个非限制性实施方案中,用于制备(甲基)丙烯酸酯型涂料的配制剂还可以含有具有至少一个异氰酸酯官能团的组分,例如,有机单异氰酸酯和有机二异氰酸酯,由此在涂料中引入聚氨酯基团。用于本发明中的(甲基)丙烯酸酯型涂料能够具有下列物理性能:即,是

透明的，能够粘合于聚合物涂层上，能够抵抗由碱金属氢氧化物溶液引起的除去，能够与施涂于其表面上的包含有机基硅烷的耐磨性涂层相容，和能够比聚合物涂层更加耐划，例如比聚合物涂层更硬。本领域中的技术人员能够通过按照在待审查的申请序列号 No.10/229,773(2002年8月28日申请，它的公开内容被引入这里供参考)中的实施例的叙述中描述的标准试验规程，容易地确定(甲基)丙烯酸酯型涂料是否符合这些物理要求。

在一个非限制性的实施方案中，施涂了辐射固化的(甲基)丙烯酸酯型保护涂层的制品进一步包括保护涂层。

在另一个非限制性实施方案中，本发明的制品包括基材，在基材上施涂有底涂层，随后是粘合增强涂层，再接着是光致变色聚合物涂层和保护涂层。在另一非限制性实施方案中，保护涂层是辐射固化的(甲基)丙烯酸酯型保护涂层，在其上施涂有机硅烷保护涂层。在再一个非限制性的实施方案中，有机硅烷保护涂层直接施涂到光致变色聚合物涂层上但没有插入辐射固化的(甲基)丙烯酸酯型保护涂层。

在附加的非限制性的实施方案中，其它涂料或表面处理剂，例如，可调色涂料，至少部分地抗反射的表面涂料，等等，也能够施涂于本发明的制品之上。该短语“至少部分地抗反射的表面涂层”是通过减少由基材表面反射的眩光的量和对于透明基材而言通过增加透光百分率(与无涂层的基材相比)来至少部分地改进所施涂到的基材的抗反射性质的涂层或涂膜。透光百分率的改进可以比无涂层的基材高1-9%。举另一个例子，抗反射涂层涂覆的透明基材的透光百分率可以大于无涂层的表面的透光百分率高达99.9%。

抗反射的表面涂料或涂层，例如，单层或多层的金属氧化物，金属氟化物，或其它此类材料，能够通过真空蒸发、溅射或其它方法沉积到本发明的制品例如镜片之上。

在另一非限制性实施方案中，包括至少部分地固化的粘合改进涂层的制品进一步包括上层基材(superstrate)，例如，包括至少一种有机聚合物材料的膜或片。在一个非限制性的实施方案中，该光致变色

材料能够位于上层基材中。在另一个非限制性实施方案中，该上层基材能够是至少部分地偏振片。该短语“至少部分地偏振片”是与如果偏振片不存在时所产生的全部眩光相比将眩光的量减少了 5-100%的偏振片。

上层基材的有机聚合物材料与下面作为基材或宿主材料所描述的有机聚合物材料相同。有机聚合物材料的非限制性例子包括热固性或热塑性材料，例如热塑性聚氨酯上层基材。

在再一个非限制性的实施方案中，该上层基材能够由粘合改进涂料组合物粘结于基材上。将上层基材施加于基材上的非限制性条件包括在加热基材的同时施加 150 - 400 磅/平方英寸 (psi) (1034 到 2758 kPa) 的压力。还能够采用亚大气压力，例如，真空，来促使上层基材被抽吸并遵循基材形状，这是本领域技术人员已知的。非限制性例子包括以 0.001 毫米汞柱到 20 毫米汞柱 (0.13 Pa 到 2.7 kPa) 范围内的亚大气压力下施加。

在一个非限制性的实施方案中，在上层基材施加于具有粘合改进涂层的基材的至少一个表面上之后，它能够进一步包括叠加到上层基材上的保护涂层或涂膜。在一个非限制性的实施方案中，此类保护涂层或涂膜用作至少部分地耐磨涂层或涂膜。在另一个非限制性实施方案中，该上层基材和保护膜能够作为层压材料来组合，能够在该层压基材的外表面上施涂保护涂层。

非限制类型的保护涂层包括由紫外线辐射可固化的和/或含有有机硅烷的上述硬涂层。保护涂层的厚度能够广泛地变化并包括了该光致变色聚合物涂层的上述范围。非限制类型的保护膜包括由诸如热固性和热塑性材料之类的有机聚合物材料组成的那些。在另一个非限制性实施方案中，该保护膜是由聚碳酸酯组成的热塑性薄膜。保护膜或片的厚度能够广泛地变化。典型地，此类涂膜具有 1 - 20 密耳 (0.025 - 0.5 mm) 的厚度。

在一个非限制性的实施方案中，基材可以是属于固体透明或光学澄清材料的聚合有机材料，例如，具有至少 70%的透光率和适合于光

学应用的材料，如选自平光镜片和眼科镜片，窗，汽车透明部件，例如，风挡，飞行器透明部件，塑料薄膜，聚合物膜等之中的光学元件。

能够用作本发明的制品的基材的聚合物有机材料的非限制性例子包括：聚(甲基)丙烯酸酯，聚氨酯，聚硫氨酯，热塑性聚碳酸酯，聚酯，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，聚(乙酸乙烯酯)，乙酸纤维素，丙酸纤维素，丁酸纤维素，醋酸丁酸纤维素，聚苯乙烯或其它聚合物类，比如通过聚合下述单体所制备的均聚物和共聚物，这些单体选自双(烯丙基碳酸酯)单体，苯乙烯单体，二烯丙基苯单体，乙烯基苯单体，例如，描述在US专利5,475,074中的那些单体，二烯丙基季戊四醇单体，多元醇(烯丙基碳酸酯)单体，例如，二甘醇双(烯丙基碳酸酯)，乙酸乙烯酯单体，丙烯腈单体，单-或多官能团的，例如，二-或多官能的，(甲基)丙烯酸酯单体如(甲基)丙烯酸(C_1 - C_{12})烷基酯，例如，(甲基)丙烯酸甲基酯，(甲基)丙烯酸乙基酯，(甲基)丙烯酸丁基酯等等，(甲基)丙烯酸聚(氧化烯)酯，聚(烷氧基化苯酚(甲基)丙烯酸酯)，二甘醇(甲基)丙烯酸酯，乙氧基化双酚A(甲基)丙烯酸酯，乙二醇(甲基)丙烯酸酯，聚(乙二醇)(甲基)丙烯酸酯，乙氧基化苯酚(甲基)丙烯酸酯，烷氧基化多元醇(甲基)丙烯酸酯，例如，乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯单体，尿烷(甲基)丙烯酸酯单体，如描述在US专利5,373,033中的那些，或它们的混合物。聚合物有机材料的其它实例公开在US专利5,753,146，第8栏，62行到第10栏，34行。

在另一个非限制性实施方案中，透明共聚物和透明聚合物的共混合物也合适作为聚合物材料。该材料能够是光学澄清的聚合有机材料，后者从热塑性聚碳酸酯树脂，如从双酚A和光气形成的碳酸酯连接的树脂，它以商标LEXAN销售；聚酯，如以商标MYLAR销售的材料；聚(甲基)丙烯酸甲酯，如以商标PLEXIGLAS销售的材料；多元醇(烯丙基碳酸酯)单体，尤其二甘醇双(烯丙基碳酸酯)(该单体是以商标CR-39销售的)的聚合产物，以及多元醇(烯丙基碳酸酯)(例如，二甘醇双(烯丙基

碳酸酯))与其它可共聚的单体材料之间的共聚物,和有含末端二丙烯酸酯官能团的聚氨酯的共聚物(如在US专利4,360,653和4,994,208中所述)的聚合产物;和有脂族尿烷的共聚物(它的末端含有烯丙基或丙烯酰基官能团,如在US专利5,200,483中所述)制备。

在一个非限制性的实施方案中,可以包括在聚合物涂层或聚合物涂膜中的光致变色材料能够包括下列类别的物质:色烯,例如,萘并吡喃,苯并吡喃,茚并萘并吡喃类和菲并吡喃;螺吡喃,例如,螺(苯并二氢吡喃)萘并吡喃,螺(二氢吡喃)苯并吡喃,螺(二氢吡喃)萘并吡喃,螺(二氢吡喃)喹啉并吡喃和螺(二氢吡喃)吡喃;噁嗪,例如,螺(二氢吡喃)吩噁嗪,螺(二氢吡喃)吡啶并苯并噁嗪,螺(苯并二氢吡喃)吡啶并苯并噁嗪,螺(苯并二氢吡喃)吩噁嗪和螺(二氢吡喃)苯并噁嗪;汞双硫脲盐,俘精酸酐,俘精酰亚胺和此类光致变色化合物的混合物。

此类光致变色化合物和互补光致变色化合物描述在US专利4,931,220中在第8栏,52行到第22栏,40行;US5,645,767中在第1栏,10行到第12栏,57行;5,658,501在第1栏,64行到第13栏,17行;6,153,126在第2栏,18行到第8栏,60行;6,296,785在第2栏,47行到第31栏,5行;6,348,604在第3栏,26行到第17栏,15行;和6,353,102在第1栏,62行到第11栏,64行,上述专利的公开内容被引入这里供参考。螺(二氢吡喃)吡喃也描述在教科书,Techniques in Chemistry,第III卷,“光致变色现象(Photochromism)”,第3章,Glenn H. Brown, Editor, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1971中。

在另一个非限制性实施方案中,可聚合的光致变色材料,如公开在US专利5,166,345中在第3栏,36行到第14栏,3行中的可聚合的吩噁嗪;公开在US专利5,236,958中在第1栏,45行到第6栏,65行中的可聚合的螺苯并吡喃;公开在US专利5,252,742中在第1栏,45行到第6栏,65行中的可聚合的螺苯并吡喃和螺苯并硫代吡喃;公开在US专利5,359,085中在第5栏,25行到第19栏,55行中的可聚合的俘精酸酐;公开在US专利5,488,119中在第1栏,29行到第7

栏, 65 行中的可聚合的并四苯二酮; 公开在 US 专利 5, 821, 287 中在第 3 栏, 5 行到第 11 栏, 39 行中的可聚合的螺噁嗪; 公开在 US 专利 6, 113, 814 中在第 2 栏, 23 行到第 23 栏, 29 行中的可聚合的多烷氧基化萘并吡喃; 和公开在 W097/05213 和申请序列号 No. 09/828, 260 (2001 年 4 月 6 日申请) 中的可聚合的光致变色化合物都能够使用。关于可聚合的光致变色材料的上述专利的公开内容被引入这里供参考。

能够使用的光致变色材料的其它非限制性实例包括有机金属双硫脲盐 (dithiozonate), 例如, (芳基偶氮)-硫代甲酸芳基酰肼酸盐 (hydrazidate), 例如, 描述在例如 US 专利 3, 361, 706 第 2 栏, 27 行到第 8 栏, 43 行中的汞双硫脲盐; 和俘精酸酐和俘精酰亚胺, 例如, 该 3-咪喃基和 3-噻吩基俘精酸酐和俘精酰亚胺, 它们描述在 US 专利 4, 931, 220 第 1 栏, 39 行至第 22 栏, 41 行中, 它的公开内容被引入这里供参考。

附加的非限制性的实例是对于也能够用于本发明的光致变色的制品中的聚合引发剂的作用有抵抗作用的有机光致变色材料的形式。此类有机光致变色材料包括包封在金属氧化物中的光致变色化合物, 金属氧化物已描述在美国专利 4, 166, 043 和 4, 367, 170 第 1 栏, 36 行到第 7 栏, 12 行中, 它们的公开内容被引入这里供参考。

在另一个非限制性实施方案中, 设计使用的无机光致变色体系典型地含有卤化银, 卤化镉和/或卤化铜的晶粒。其它非限制性的无机光致变色玻璃体系能够通过将铈 (II) 和/或铈 (III) 添加到苏打-石英玻璃中来制备。此类无机光色玻璃体系描述在 Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 第 4 版, 第 6 卷, 第 322-325 页, 它的公开内容被引入这里供参考。

在这里描述的光致变色材料能够选自各种材料。非限制性例子包括: 当然的单种光致变色化合物; 光致变色化合物的混合物; 包括至少一种光致变色化合物的材料, 如塑料聚合物树脂或有机单体或低聚物溶液; 有至少一种光致变色化合物化学结合到其上面的单体或聚合

物之类材料；包括和/或具有化学结合到其上面的至少一种光致变色化合物的材料，该材料的外表面被包封（包封是涂覆的一种形式），例如被聚合物树脂或保护涂层如金属氧化物包封，该保护涂层防止光致变色材料与外部物质如氧，水分和/或对光致变色材料有消极作用的化学品的接触，此类材料能够在施涂保护涂层之前形成微粒，如在US专利4,166,043和4,367,170中所述，光致变色聚合物，例如，包括结合在一起的光致变色化合物的光致变色聚合物；或它们的混合物。

用于光致变色的制品中的光致变色材料能够通过各种方式与宿主材料例如聚合物涂层或涂膜相结合。在一系列的非限制性的实施方案中，光致变色材料能够引入，例如，溶解和/或分散到宿主材料中，与宿主材料的其它组分聚合，例如在反应注塑，或薄膜挤出操作中和/或被引入到被施涂于基材上的至少部分涂层或涂膜中，例如，至少部分地固化的聚合物涂层或施涂于基材一个表面上的膜的至少部分覆盖层。或者，该光致变色材料能够通过吸入(imbibition)，渗透或现有技术中已知的其它转移方法被引入到至少部分地固化的涂层或涂膜中。

在另一个非限制性实施方案中，被引入到聚合物涂料组合物和/或聚合物膜中的光致变色材料的量能够广泛地变化。典型地，使用足够的量在活化之后生产凭肉眼可辨别的光致变色效应。一般，该量能够被描述为光致变色用量。所使用的具体用量常常取决于在其辐射之后所需的颜色强度和取决于用于引入光致变色材料的方法。典型地，在一个非限制性的实施方案中，引入的光致变色用量越多，颜色强度越多地达到某个极限。有一个点，在该点之后任何更多材料的添加不会具有引起注意的效果，尽管如果需要的话可以添加更多的材料。

所使用的上述光致变色材料的相对量将会变化并部分地取决于此类材料的活化物质的颜色的相对强度，所需的极限颜色，和施加于该宿主材料和/或基材中的方法。在一个非限制性的实施方案中，由吸入法引入到光致变色光学宿主材料例如涂层或涂膜中的光致变色材料的量能够广泛地变化。在另一非限制性实施方案中，它能够是 0.01 -

2.0, 或 0.05 - 1.0 毫克/平方厘米该光致变色化合物所引入或施加的表面。引入或施加于宿主材料中的光致变色性物质的量能够在这些值的任何结合之间, 包括所列举范围在内, 例如, 0.015 - 1.999 毫克/平方厘米。

在另一个非限制性实施方案中, 被引入到用于形成涂层、涂膜或聚合产物的可聚合的组合物中的光致变色材料的总量能够广泛地变化, 例如, 它能够是以在可聚合的组合物中的固体重量为基础的 0.01 - 40 wt%。在另一非限制性实施方案中, 光致变色材料的浓度是 0.1 - 30 wt%, 1 - 20 wt%, 5 - 15 wt%, 或 7 - 14 wt%。在可聚合的组合物中光致变色材料的量能够在这些值的任何结合之间, 包括列举范围在内, 例如, 0.011 - 39.99 wt%。

在一个非限制性的实施方案中, 相容性(化学上和颜色上)固定的调色染料能够被添加或施加到用于生产光致变色的制品的基材或宿主材料例如聚合物涂层和/或聚合物涂膜中, 以实现更美观的结果, 用于医用目的, 或为了时尚的原因。所选择的具体染料能够加以变化并取决于所要实现的上述需要和结果。在一个非限制性的实施方案中, 该染料能够进行选择以补偿从活化光致变色材料所产生的颜色, 例如, 为了实现更中性颜色或吸收入射光的特殊波长。在另一个非限制性实施方案中, 该染料能够进行选择以便当光致变色材料处于未活化状态时为宿主材料提供所需的色调。

在各种非限制性的实施方案中, 助剂材料也可以被引入到用于生产光致变色的制品的宿主材料中。此类助剂能够在光致变色材料的应用或引入之前、同时或之后被使用。例如, 紫外线吸收剂能够在光致变色材料被添加到组合物中之前与光致变色材料掺混或该吸收剂能够作为在光致变色的制品和入射光之间的涂层或涂膜被叠加例如重叠。

此外, 稳定剂能够在光致变色材料被添加到组合物中之前与光致变色材料掺混, 以改进该光致变色材料的抗光疲劳性。稳定剂的非限制性例子包括受阻胺光稳定剂(HALS), 不对称二芳基草酰胺(草酰替苯胺)化合物和单线态氧猝灭剂, 例如, 与有机配位体形成的镍离子配合

物，多酚抗氧化剂或此类稳定剂的混合物都可以考虑。在一个非限制性的实施方案中，它们能够单独或结合使用。此类稳定剂已描述在 US 专利 4,720,356, 5,391,327 和 5,770,115 中。

本发明更具体地在下面的实施例中进行描述，它们仅仅举例说明而已，因为其中的许多改进和变化对于本领域中技术人员是显而易见的。

实施例 1-12 属于本发明的粘合增强配制剂。对比实施例 A, B 和 C 是偶联剂组合物，它基本上不含有包括至少 2 个环氧基的含环氧基的物质。实施例 13 描述了在部分 A 中镜片用粘合增强涂料组合物的清洗和涂覆，在部分 B 中镜片的固化，在部分 C 中光致变色聚合物涂层的施涂，在部分 D 中光致变色涂层的固化和在部分 E 中各镜片的粘合试验。

实施例 1

部分 A

下列物质按照所述的顺序添加到装有搅拌器的合适容器中。

投料 1

物质	重量(克)
γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷	20.5
四甲氧基硅烷	5.5
去离子水	7.3
硝酸(70%)	1 滴

投料 2

物质	重量(克)
氢氧化四甲铵(25%)	1 滴
DOWANOL™ PM ⁽¹⁾	31.3
DOWANOL™ PMA ⁽²⁾	31.3

投料 3

物质	重量(克)
TMPTGE ⁽³⁾	11.6

THS ⁽⁴⁾

1.5

(1) 丙二醇单甲醚溶剂，可以从 Dow Chemical Company 获得。

(2) 丙二醇单甲醚乙酸酯溶剂，可以从 Dow Chemical Company 获得。

(3) 三羟甲基丙烷三缩水甘油基醚。

(4) 三芳基铈六氟磷酸盐，混合的，在碳酸亚丙基酯中 50%，并且可从 Aldrich 获得。

添加投料 1 并且在五分钟内，从硅烷的水解产生的放热引起反应混合物的温度从 15°C 升高到 35°C。将该容器浸入冰浴中并在 25°C 下保持三十分钟，同时进行混合。添加投料 2，所得混合物搅拌五分钟。添加投料 3，所得混合物搅拌 2 小时

部分 B

下列物质按照所述的顺序添加到装有搅拌器的合适容器中并混合 2 小时。

物质	重量(克)
部分 A 的产物	20.1
甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷	7.4
THS	0.1
DYNOL® 604 ⁽⁵⁾	0.07

(5) 表面活性剂，据报道可从 Air Products and Chemicals, Inc 获得的乙氧基化炔二醇。

实施例 2

按照实施例 1 部分 B 的程序，不同的是下列物质按所述顺序和所述量使用。

物质	重量(克)
实施例 1 的部分 A 的产物	15.0
甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷	5.6
THS	0.08
DYNOL® 604	0.05

实施例 3

下列物质按照所述的顺序添加到装有搅拌器的合适容器中并混合 2 小时。

物质	重量(克)
EPON [®] 828 ⁽⁶⁾	11.4
甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷	11.4
2-(甲基丙烯酰氧基)乙基琥珀酸酯	3.9
TMPTGE	3.3
DOWANOL [™] DPM ⁽⁷⁾	12.1
THS	1.8

(6) 从 Shell Chemical Co 获得的缩水甘油基封端的聚(双酚 A-共聚-表氯醇)。

(7) 从 Dow Chemical Co 获得的二(丙二醇)甲基醚的异构体的混合物。

实施例 4

按照实施例 1 部分 B 的程序, 不同的是下列物质按所述顺序和所述量使用。

物质	重量(g)
实施例 1 的部分 A 的产物	15.4
甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷	6.7
2-(甲基丙烯酰氧基)乙基琥珀酸酯	2.2
THS	0.05
DOWANOL [™] DPM	5.7

实施例 5

按照实施例 1 部分 B 的程序, 不同的是下列物质按所述顺序和所述量使用。

物质	重量(g)
实施例 1 的部分 A 的产物	15.1

甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷	6.6
2-(甲基丙烯酰氧基)乙基琥珀酸酯	2.2
THS	0.3
DOWANOL™ DPM	5.8

实施例 6

按照实施例 1 部分 B 的程序，不同的是下列物质按所述顺序和所述量使用。

物质	重量 (g)
实施例 1 的部分 A 的产物	9.6
甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷	4.2
2-(甲基丙烯酰氧基)乙基琥珀酸酯	1.4
EPON® 828	5.6
THS	0.1
DOWANOL™ DPM	9.2

实施例 7

按照实施例 1 部分 B 的程序，不同的是下列物质按所述顺序和所述量使用。

物质	重量 (g)
实施例 1 的部分 A 的产物	9.1
甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷	4.0
2-(甲基丙烯酰氧基)乙基琥珀酸酯	1.3
EPON® 828	5.3
DOWANOL™ DPM	9.5
THS	0.8

实施例 8

按照实施例 1 部分 B 的程序，不同的是下列物质按所述顺序和所述量使用。

物质	重量 (g)
实施例 1 的部分 A 的产物	15.3

甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷	6.7
2-(甲基丙烯酰氧基)乙基琥珀酸酯	2.2
THS	0.2
DOWANOL™ DPM	5.7

实施例 9

按照实施例 1 部分 B 的程序, 不同的是下列物质按所述顺序和所述量使用。

物质	重量 (g)
实施例 1 的部分 A 的产物	9.3
甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷	4.1
2-(甲基丙烯酰氧基)乙基琥珀酸酯	1.3
EPON® 828	5.4
THS	0.5
DOWANOL™ DPM	9.3

实施例 10

按照实施例 1 部分 B 的程序, 不同的是下列物质按所述顺序和所述量使用。

物质	重量 (g)
实施例 1 的部分 A 的产物	11.8
甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷	5.1
2-(甲基丙烯酰氧基)乙基琥珀酸酯	1.7
EPON® 828	3.4
THS	0.1
DOWANOL™ DPM	7.8

实施例 11

按照实施例 1 部分 B 的程序, 不同的是下列物质按所述顺序和所述量使用。

物质	重量 (g)
实施例 1 的部分 A 的产物	11.4

甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷	5.0
2-(甲基丙烯酰氧基)乙基琥珀酸酯	1.6
EPON® 828	3.3
THS	0.6
DOWANOL™ DPM	8.1

实施例 12

按照实施例 1 部分 B 的程序，不同的是下列物质按所述顺序和所述量使用。

物质	重量 (g)
实施例 1 的部分 A 的产物	11.6
甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷	5.1
2-(甲基丙烯酰氧基)乙基琥珀酸酯	1.7
EPON® 828	3.4
THS	0.4
DOWANOL™ DPM	8.0

对比实施例 A

部分 A

下列物质按照所述的顺序添加到装有搅拌器的合适容器中并混合 2 小时。

物质	重量 (g)
γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷	348
去离子水	80
硝酸 (70%)	1 滴
DOWANOL™ PM	237
DOWANOL™ PMA	237
氢氧化四甲铵 (25%)	2 滴

部分 B

下列物质按照所述的顺序添加到装有搅拌器的合适容器中并混合 2 小时。

物质	重量 (g)
部分 A 的产物	20.0
甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷	6.3
THS	0.3

对比实施例 B

部分 A

下列物质按照所述的顺序添加到装有搅拌器的合适容器中并混合 2 小时。

物质	重量 (g)
γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷	182
甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷	184
去离子水	81
硝酸 (70%)	1 滴
DOWANOL™ PM	251
DOWANOL™ PMA	251
氢氧化四甲铵 (25%)	1 滴
BYK® 306 ⁽⁸⁾	1

(8) 表面活性剂据报道是从 BYK - Chemie USA 获得的聚醚改性二甲聚硅氧烷共聚物的溶液。

部分 B

下列物质按照所述的顺序添加到装有搅拌器的合适容器中并混合 2 小时。

物质	重量 (g)
部分 A 的产物	10.0
THS	0.2
BYK® 306	0.02

对比实施例 C

部分 A

下列物质按照所述的顺序添加到装有搅拌器的合适容器中并混合

2 小时。

物质	重量 (g)
γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷	216
四甲氧基硅烷	144
去离子水	116
硝酸 (70%)	1 滴
DOWANOL™ PM	237
DOWANOL™ PMA	237
氢氧化四甲铵 (25%)	3 滴

部分 B

下列物质按照所述的顺序添加到装有搅拌器的合适容器中并混合 2 小时。

物质	重量 (g)
部分 A 的产物	10.0
甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷	6.5
THS	0.2

实施例 13

部分 A

具有直径 76 毫米的 PDQ® (可着色的) 或 GLC® (不可着色的) 涂覆的 Gentex® 聚碳酸酯平光镜用洗碗洗涤剂和水手工或在自动化的机器中进行洗涤, 用去离子水漂洗和干燥。实施例 1、2、3 和对比实施例 A、B 和 C 的清洗过的镜片用氧等离子体以 100 毫升 (ml)/分钟的氧的流速在 100 瓦功率下处理一分钟。实施例 4-12 的清洗过的镜片用氧等离子体以 400 mL/分钟的氧的流速在 750 瓦功率下处理五分钟。实施例 1 和 2 和对比实施例 A、B 和 C 的溶液被涂覆到 PDQ® 涂覆的 Gentex® 聚碳酸酯镜片上。实施例 3 至 12 的溶液被涂覆到 GLC® 涂覆的 Gentex® 聚碳酸酯镜片上。

通过将样品经过指定的时间分配到在下面表 1 中所示的速度下旋转的镜片上, 该镜片用实施例 1, 2 和 3 和对比实施例 A、B 和 C 涂覆。

实施例 4-12 的镜片用一定量的溶液涂覆，在 1500 rpm 下旋转 3 秒之后和在 1500-1750 rpm 下旋转 20-25 秒之后得到具有 0.021 g 的湿涂布重量的各镜片。

表 1

实施例 No.	分配时间(秒)	旋转速度 (rpm)
1, 2 和 CE-C	9	1500
3	20	3000
CE-A 和 CE-B	9	1100

部分 B

部分 A 的涂覆镜片通过在下列三种条件当中的一种条件下暴露于紫外线辐射来固化：在 DYMAX Corp. 的 Light-Welder® 5000-EC UV 光源的下方，在与光源相距 4 英寸的距离处在 400 瓦特下操作在下面表 2 中所列的时间；在下面所示的速度下，在 300 瓦特每英寸 Fusion “D” 碘化铁掺杂汞灯下方的 4 英寸处运行的紫外线传送带固化线上；或在以 300 瓦特操作的氙气灯的下方，在镜片上方的 2 英寸处具有在灯和镜片之间的 300 纳米截止滤光片，经历在表 2 中所示的时间。

表 2

实施例 镜片#	DYMAX 固化时间 (秒)	UV 传送带速度 (ft/sec)	氙气灯固化时间 (秒)
1A	20		
1B	30		
1C 和 1D	40		
1E		9	
2A	40		
2B	50		
2C		3	
2D		4.5	
2E		6	
3A 至 3E	45		
4A 至 12G			30
CE-A-1		3	
CE-A-2	40		
CE-B-1		3	
CE-B-2		4	
CE-B-3	40		
CE-C-1		3	

部分 C

部分 B 的镜片用选自下列五种配制剂中的光致变色涂料(PC#)进行涂覆。光致变色涂料#1, 2 和 3 在 2 个步骤中制备。光致变色涂料#4 在 3 个步骤中制备并且光致变色涂料#5 在一个步骤中按照下面所述来制备。

光致变色涂料 1, 2 和 3

投料 1

下列物质被加入到装有搅拌器的合适容器中并混合 2 小时。

	PC#1	PC#2	PC#3
物质	(克)	(克)	(克)
NMP ⁽⁹⁾	15.1	15.0	15.0
光致变色剂 1 ⁽¹⁰⁾	2.6	1.4	1.4
光致变色剂 2 ⁽¹¹⁾	0.7	0.4	0.4
光致变色剂 3 ⁽¹²⁾	3.3	1.7	1.7

	PC#1	PC#2	PC#3
物质	(克)	(克)	(克)
光致变色剂 4 ⁽¹³⁾	0.9	0.7	0.7
光致变色剂 5 ⁽¹⁴⁾	0.9	0.9	0.9
光致变色剂 6 ⁽¹⁵⁾	0.9	0.9	0.9
FA-711MM ⁽¹⁶⁾	--	4.0	3.9
I-245 ⁽¹⁷⁾	3.0	2.0	2.1
T-622 ⁽¹⁸⁾	2.0	--	--
TPO ⁽¹⁹⁾	0.3	0.3	0.3
BAPO ⁽²⁰⁾	0.2	0.2	0.2

(9) N-甲基-2-吡咯烷酮溶剂。

(10) 当用紫外光辐射时显示出蓝色的光致变色萘并[1, 2-b]吡喃。

(11) 当用紫外光辐射时显示出蓝色的光致变色萘并[1, 2-b]吡

喃。

(12) 当用紫外光辐射时显示出黄色的光致变色萘并[1,2-b]吡

喃。

(13) 当用紫外光辐射时显示出黄色的光致变色萘并[1,2-b]吡

喃。

(14) 当用紫外光辐射时显示出蓝色的光致变色萘并[1,2-b]吡

喃。

(15) 当用紫外光辐射时显示出黄色的光致变色萘并[1,2-b]吡

喃。

(16) 据报道是 4-(甲基丙烯酰氧基)-1,2,2,6,6-五甲基哌啶的甲基丙烯酸酯官能化位阻胺稳定剂, 可以从 Hitachi Chemical Co 获得。

(17) IRGANOX 245 抗氧化剂稳定剂, 可以从 Ciba Chemicals 获得。

(18) TINUVIN 622 受阻胺光稳定剂, 可以从 Ciba Chemicals 获得。

(19) 二苯基(2,4,6-三甲基苯甲酰基)膦氧化物。

(20) 双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基膦氧化物。

投料 2

下列物质被加入到装有搅拌器的合适容器中并混合 2 小时。

物质	PC#1 (克)	PC#2 (克)	PC#3 (克)
BPA 2 EO DMA ⁽²¹⁾	7.2	3.4	6.0
BPA 10 EODMA ⁽²²⁾	18.9	--	--
TMPTMA ⁽²³⁾	4.0	5.0	10.0
TEGDMA ⁽²⁴⁾	--	15.0	30.0
PC-DMA ⁽²⁵⁾	--	22.0	44.0
MPTMS ⁽²⁶⁾	--	5.1	10.0
投料 1	11.2	13.8	27.5
FC-431 ⁽²⁷⁾	0.6	0.1	0.1

(21) 双酚 A 乙氧基化(1 EO/苯基)二甲基丙烯酸酯。

(22) 双酚 A 乙氧基化(5 EO/苯基)二甲基丙烯酸酯。

- (23) 三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯。
 (24) 三乙二醇二甲基丙烯酸酯。
 (25) 按照以下所述方法制得的聚碳酸酯二甲基丙烯酸酯。
 (26) 甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷。
 (27) 可以从 3M 获得的氟化表面活性剂。

聚碳酸酯二甲基丙烯酸酯

该材料是从下面列出的成分制备的。

表 1

成分	重量(g)
投料 1	
PC-1122 (a)	936.10
THF (b)	500.00
MEHQ (c)	0.20
投料 2	
ICEMA (d)	155.16
THF	500.00

(a) 据报道是聚六亚甲基二碳酸酯的脂族聚碳酸酯二醇，可从 Stahl USA 获得。

(b) 四氢呋喃

(c) 氢醌单甲基醚

(d) 甲基丙烯酸异氰酸根合乙基酯

将投料 1 加入到全玻璃的反应器中。这些成分用空气喷射来混合。对反应器中的投料加热，直至投料达到 60°C 的温度。经过约 1 小时添加投料 2。在投料 2 的添加结束之后，反应混合物混合 6 小时。所得溶液在 40°C 和 10 mm 的汞柱下真空抽提 1 小时。所得聚合物溶液具有约 91.71% 的所测量的总固体含量，以总溶液重量为基础。聚合物具有约 6473 的重均分子量和 2480 的数均分子量，通过使用聚苯乙烯作为标准物由凝胶渗透色谱法测得。

光致变色涂料#4

下列投料按照所述顺序被添加到装有搅拌器的合适容器中，进行连续混合，直至全部的成分溶解为止。

投料 1

物质	重量 (g)
NMP	15.00
光致变色剂 1	1.14
光致变色剂 2	0.36
光致变色剂 3	1.92
光致变色剂 4	0.90
光致变色剂 6	1.02
光致变色剂 7 ⁽²⁸⁾	0.18
光致变色剂 8 ⁽²⁹⁾	0.48
Keyplast 蓝 ⁽³⁰⁾	0.01
Keyplast 品红 ⁽³¹⁾	0.01
I-245	2.10
FA-711MM	3.90

投料 2

物质	重量(克)
MPTMS	10.00
TMPTMA	10.00
TEGDMA	30.00
BPA2EODMA	6.00
PC1122DMA	44.00
FC-431	0.10

投料 3

物质	重量(克)
BAPO	0.20

TPO 0.30

(28) 当用紫外光辐射时显示出黄色的光致变色萘并[1,2-b]吡喃。

(29) 当用紫外光辐射时显示出蓝色的光致变色萘并[1,2-b]吡喃。

(30) 可从 Keystone Aniline Corp 获得的蓝色染料。

(31) 可从 Keystone Aniline Corp 获得的暗红色染料。

光致变色涂料#5

下列物质按照所述的顺序添加到装有搅拌器的合适容器中并混合 2 小时。

物质	重量 (g)
BPA 2 EO DMA	18.27
BPA 10 EO DMA	72.03
TMPTMA	10.10
NMP	15.15
光致变色剂 1	2.63
光致变色剂 2	0.68
光致变色剂 3	3.31
光致变色剂 4	0.41
I-245	3.02
T-622	2.04
TPO	0.30
BAPO	0.20
FC-431	0.14

对于除了用实施例 4-12 涂覆的那些以外的所有镜片,通过将样品经过在下面表 3 中指定的时间分配到在指定的速度下旋转的镜片上,将上述光致变色涂料施涂于镜片上。镜片 4A-D 至 12A-G 在一种速度下涂覆并在更高速度下旋转,但没有涂料溶液的进一步分配。

表 3

用实施例#涂覆的镜片	光致变色涂料#	分配时间(秒)	旋转速度 (rpm)
1 A-D 至 2 A-D	1	5.0	1,500
3 A-D	2	7.0	1,500
3 E	3	7.0	1,500
4 A-D 至 12 A-G	4	6.0	1,000
		3.6*	2,000
CB-A-1 和 2	5	6.5	1,500
CB-B-1, 2 和 3			
CB-C-1			

* 在这一快速旋转的时间间隔中光致变色涂料没有分配。

部分 D

用对比实施例 A、B 和 C 和实施例 1、2 和 3 涂覆的部分 C 的镜片 (镜片 3E 除外) 通过在两个 400 瓦特/英寸碘化镓汞灯下方以三英尺/分钟的速度运行的 EYE Ultraviolet 传送带线中具有低于 100 ppm 氧的气氛中暴露于紫外线辐射来固化, 一个灯位于该传送带之上的 3.5 英寸处和另一个位于该传送带之上的 7.0 英寸处。镜片 3E 在 EYE 紫外线传送带线上在相同的速度下固化, 不同的是使用“V”型灯泡代替碘化镓掺杂汞灯。在紫外线固化之后镜片 3C 和 3D 也在 100°C 烘箱中放置三小时。实施例 4-12 的镜片在氮气吹扫室中通过暴露于在镜片上方两英寸处的 300 瓦特氙灯泡来进行固化, 同时该镜片在 100 rpm 下旋转 28 秒。

部分 E

涂覆镜片的粘合性通过使用属于 ASTM D-3539 (由胶带试验测量粘合的标准试验方法-方法 B) 的改进形式的程序来测试。

该标准方法经过改进后包括: 在样品在沸水中保持 1 小时之后, 在被测试干燥粘合性的同一样品上的不同位点的再试验, 在此之后进行了湿粘合试验。在试验之后结果按百分保留率来报导。典型地, 如果样品没有通过干燥粘合试验, 它不进行湿粘合试验。所使用的胶带

是 3M #600 透明胶带。结果列在表 4 中。

表 4

实施例 No	在干燥粘合试验中的百分保留率	在湿粘合试验中的百分保留率
1A	70-80	100
1B	90	90
1C	100	100
1D	95	100
1E	100	100
2A	95	95
2B	85-95	100
2C	80	100
2D	100	100
2E	100	100
3A	95	95
3B	95	95
3C	100	100
3D	100	100
3E	100	100
4A	22	20
4B	30	36
4C	20	35
4D	28	32
5A	17	12
5B	12	16
5C	11	10
5D	10	40
6A	26	48
6B	20	33

6C	21	30
6D	33	30
7A	100	100
7B	99	99
7C	100	100
7D	98	90
8A	20	28
8B	11	20
8C	12	35
8D	13	28
9A	92	99
9B	97	90
9C	95	98
9D	97	98
10A	28	38
10B	12	35
10C	10	45
10D	35	25
11A	96	97
11B	93	98
11C	98	99
11D	93	100
12A	17	66
12B	36	55
12C	32	80
12D	28	68
12E	60	70
12F	45	38
12G	33	70

CE-A-1	0	---
CE-A-2	10**	---
CE-B-1	0	---
CE-B-2	0	---
CE-B-3	0	---
CE-C-1	0	---

** 涂层在边缘上从镜片上脱离。在用实施例 1-12 涂覆的镜片当中的任何一个中没有观察到这一缺陷。

表 4 的结果表明，当与用不包括含有环氧基的物质的对比实施例涂覆的镜片相比时，其中偶联剂与具有至少两个环氧基的物质相结合的样品显示出了改进的粘合结果。用对比实施例涂覆的全部镜片 (CE-A-2 除外) 在干燥粘合试验中显示 0% 粘合性而没有进行湿粘合试验。镜片 CE-A-2 在干燥粘合试验中显示 10% 粘合，但是该涂层在边缘上从镜片分离，因此不进行湿粘合试验。

本发明已经参考本发明的具体实施方案的详情进行了描述。不希望此类细节被认为是对本发明的范围的限制，除非它们包括在所附权利要求中。