

(19) 中华人民共和国国家知识产权局



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102791758 B

(45) 授权公告日 2014.08.20

(21) 申请号 201180012788.2

代理人 邓毅

(22) 申请日 2011.02.16

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

12/719,293 2010.03.08 US

C08G 18/67(2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012.09.07

C08G 18/75(2006.01)

C09D 175/04(2006.01)

C09K 9/02(2006.01)

G02B 1/04(2006.01)

G02B 1/10(2006.01)

G03F 7/038(2006.01)

G03F 7/105(2006.01)

G11B 7/242(2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/025008 2011.02.16

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/112325 EN 2011.09.15

审查员 王兢

(73) 专利权人 光学转变公司

地址 美国佛罗里达州

(72) 发明人 S·E·保莱斯 A·卓普拉

J·P·科尔顿 D·L·费勒

M·F·哈雷 P·H·拉默斯 Y·鲁

K·J·斯图尔特 C·A·泰勒 F·王

E·A·泽兹恩卡

(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 11038

权利要求书3页 说明书58页

(54) 发明名称

制备光敏微颗粒、其非水性纳米分散体的方法及由其制备的制品

(57) 摘要

描述了光敏聚合物微颗粒的非水性纳米分散体，包含：a) 包含有机溶剂的有机连续相；和 b) 分散在该有机连续相中的光敏聚合物微颗粒。该微颗粒包含具有集成表面区域和内部区域的至少部分聚合的组分，其中该表面区域包含溶于所述有机溶剂的聚合物材料，该内部区域包含不溶于所述有机溶剂的聚合物材料，该表面区域和 / 或内部区域是光敏的。还描述了制备所述非水性纳米分散体的方法，含有它们的能固化的成膜组合物，和光敏涂覆的基材。

CN 102791758

1. 光敏聚合物微颗粒的非水性分散体,包含 :
 - a) 包含有机溶剂的有机连续相 ;和
 - b) 分散在该有机连续相中的光敏聚合物微颗粒,其中该微颗粒包含具有集成表面区域和内部区域的至少部分聚合的组分,其中该表面区域包含溶于该有机溶剂的聚合物材料,该内部区域包含不溶于该有机溶剂的聚合物材料,并且该表面区域和 / 或内部区域是光敏的。
2. 权利要求 1 的非水性分散体,其中该有机溶剂是包括醇、醚、酰胺、腈、酯、酮、和 / 或内酰胺的极性溶剂。
3. 权利要求 2 的非水性分散体,其中该醇是二醇。
4. 权利要求 2 的非水性分散体,其中该醇是乙二醇。
5. 权利要求 1 的非水性分散体,其中该光敏材料是基本上非能从该光敏聚合物微颗粒萃取的。
6. 权利要求 1 的非水性分散体,其中该光敏聚合物微颗粒是磁性的、磁响应的、导电的、二色的、发色的和 / 或与交联材料有化学反应性的。
7. 权利要求 1 的非水性分散体,进一步包含纳米颜料和 / 或非光敏染料。
8. 制备光敏微颗粒的非水性分散体的方法,包括 :
 - a) 制备光敏材料和能聚合组分的水性分散体,其中该能聚合组分包含至少一个亲水性官能团和至少一个疏水性官能团 ;
 - b) 使 a) 的分散体处于足以形成微颗粒的条件 ;
 - c) 至少部分地聚合该能聚合组分 ;
 - d) 将该分散体与包含有机溶剂的有机连续相合并 ;和
 - e) 从该分散体除去水使得非水性分散体的最终水含量少于 30 重量%;其中 e) 在 d) 之前或之后进行。
9. 权利要求 8 的方法,其中该有机溶剂是包括醇、醚、酰胺、腈、酯、酮、和 / 或内酰胺的极性溶剂。
10. 权利要求 9 的方法,其中该醇是二醇。
11. 权利要求 9 的方法,其中该醇是乙二醇。
12. 权利要求 8 的方法,其中该亲水性官能团由基本上亲水性的单体提供和该疏水性官能团由基本上疏水性的单体提供,其中所述基本上疏水性的单体表现出低于 10 的亲水性 - 亲油性平衡数,所述基本上亲水性的单体表现出大于 10 的亲水性 - 亲油性平衡数。
13. 权利要求 12 的方法,其中该基本上亲水性的单体由三异氰酸酯和 / 或聚碳酸酯官能的二醇制备,该聚碳酸酯官能的二醇由 1,6- 己二醇与光气或碳酸二甲酯的反应制备。
14. 权利要求 12 的方法,其中该能聚合组分进一步包含至少一种不同于该基本上亲水性的单体或不同于该基本上疏水性的单体的能共聚材料。
15. 权利要求 8 的方法,其中 b) 包括使 a) 的分散体处于高剪切应力条件。
16. 制备光敏微颗粒的非水性分散体的方法,包括 :
 - a) 制备基本上亲水性的预聚物组分的水性分散体 ;
 - b) 制备基本上疏水性的预聚物组分的水性分散体,其中该 a) 和 / 或 b) 的分散体进一步包含光敏材料 ;

- c) 合并 a) 和 b) 的分散体以形成混合物并使该混合物处于足以形成微颗粒的条件；
d) 聚合该混合物中的预聚物组分；
e) 使该混合物与包含有机溶剂的有机连续相合并；和
f) 从该混合物除去水使得最终水含量少于 30 重量%；其中 f) 在 e) 之前或之后进行，其中所述基本上疏水性的预聚物组分表现出低于 10 的亲水性 - 亲油性平衡数，所述基本上亲水性的预聚物组分表现出大于 10 的亲水性 - 亲油性平衡数。
17. 权利要求 16 的方法，其中该光敏材料为具有至少一个能与 a) 和 / 或 b) 的预聚物组分聚合的官能团的有机光致变色材料。
18. 权利要求 16 的方法，其中步骤 c) 包括使该混合物处于高剪切应力条件。
19. 权利要求 16 的方法，其中该光敏材料选自荧光材料、磷光材料、非线性光学材料、光致变色材料或它们的混合物。
20. 权利要求 16 的方法，其中该有机溶剂为包括醇、醚、酰胺、腈、酯、酮、和 / 或内酰胺的极性溶剂。
21. 权利要求 20 的方法，其中该醇是二醇。
22. 权利要求 20 的方法，其中该醇是乙二醇。
23. 能固化的光敏成膜组合物，其由以下制备：
(a) 包含至少一种具有反应性官能团的材料的成膜组分；和
(b) 光敏聚合物微颗粒的非水性分散体，其包含：
i) 包含有机溶剂的有机连续相；和
ii) 分散在该有机连续相中的光敏聚合物微颗粒，其中该微颗粒包含具有集成表面区域和内部区域的至少部分聚合的组分，其中该表面区域包含至少一个基本上亲水性的区，该内部区域包含至少一个基本上疏水性的区，并且该表面区域和 / 或内部区域是光敏的，其中所述基本上疏水性的区表现出低于 10 的亲水性 - 亲油性平衡数，所述基本上亲水性的区表现出大于 10 的亲水性 - 亲油性平衡数。
24. 权利要求 23 的成膜组合物，其中该成膜组分 (a) 包含通式 $R_xM(OR')_{z-x}$ 的烷氧化物，其中 R 为有机基团，M 为硅、铝、钛、和 / 或锆，各 R' 独立地为烷基，z 是 M 的价态，且 x 为小于 z 的数。
25. 权利要求 23 的成膜组合物，其中该有机溶剂为包括醇、醚、酰胺、腈、酯、酮、和 / 或内酰胺的极性溶剂。
26. 权利要求 25 的成膜组合物，其中该醇是二醇。
27. 权利要求 25 的成膜组合物，其中该醇是乙二醇。
28. 用权利要求 23 的能固化的成膜组合物涂覆的基材。
29. 权利要求 28 涂覆的基材，其中该基材为选自矫正透镜、非矫正透镜、隐型眼镜、眼内透镜、放大镜、防护性透镜和护目镜的眼科元件，并且其中在固化后，该成膜组合物的折射率大于 1.5。
30. 权利要求 23 的成膜组合物，其中成膜组分 (a) 中具有反应性官能团的材料包括氨基塑料、封端的或游离的多异氰酸酯、和 / 或烯属不饱和化合物。
31. 权利要求 30 的成膜组合物，其中成膜组分 (a) 中具有反应性官能团的材料包括氨基塑料，并且其中该微颗粒的表面区域的基本上亲水性的区由异氰脲酸酯制备，其中所述

基本上亲水性的区表现出大于 10 的亲水性 - 亲油性平衡数。

32. 权利要求 23 的成膜组合物，其中该光敏聚合物微颗粒含有与成膜组分 (a) 中的材料中的反应性官能团有反应性的官能团。

33. 权利要求 23 的成膜组合物，其中该光敏聚合物微颗粒是光致变色的。

制备光敏微颗粒、其非水性纳米分散体的方法及由其制备的制品

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请是 2004 年 7 月 16 日提交的美国专利申请第 10/892919 号的部分继续申请，该部分继续申请在此以其全部内容通过引用纳入。

技术领域

[0003] 本发明涉及光敏聚合物微颗粒的非水性纳米分散体。本发明还涉及制备该非水性纳米分散体的方法、包含它们的能固化的成膜组合物、和光敏涂覆的基材。

[0004] 光敏材料表现出对电磁辐射包括红外线、可见光和紫外线辐射以及激发发射的光放大或激光的响应。这种响应可以是这样类型的发光，其中可见的辐射由光敏材料在暴露后发出，例如荧光和磷光材料；其中穿过该材料的电磁辐射波长有改变，例如非线性光学材料；或其中有可逆的颜色变化，例如光致变色材料。

[0005] 光敏微颗粒的水性分散体、和含有它们的含水成膜组合物会具有一些缺点。例如，含水成膜组合物往往在配制期间产生泡沫，比溶剂型组合物多得多。发泡会使应用变困难。含水成膜组合物的应用经常需要昂贵的湿度控制装置，因为相对湿度影响涂层的流动性质和干燥速率。对于有机辅助溶剂的选择在含水组合物中是有限的，这是因为蒸发速率和差的与水性介质的相容性。而且，水的高表面张力导致某些基材难以润湿。与含水组合物接触的生产装备和生产线需要是耐腐蚀的。这通常涉及在生产状况中使用塑料或昂贵的不锈钢。含水组合物由于酸在水中的稳定化机理而难以保持无酸。在含水涂层中，使用具有水敏感官能团如环氧基的材料是有问题的，因为会出现外观问题如在潮湿状况中的雾浊。微生物体的生长在含水组合物中也是个问题。

[0006] 有些产品利用了光敏材料展现出的现象，例如光学元件如光学存储元件和显示元件。虽然加入表现出光敏性质的水性芯/壳微颗粒的产品是已知的，希望提供非水性产品，其中可以容易地控制微颗粒中光敏材料的性质，使得可以避免含水组合物的缺点。还希望最终产品的某些物理性质如硬度或耐磨损性可以得到控制而不会不利地影响在该产品中使用的光敏材料的性质。

[0007] 发明的具体说明

[0008] 如在本说明书和所附权利要求中所使用的，单数形式的“一”、“一个”和“该”包括复数指代物，除非明确地和无疑义地限制为一个指代物。

[0009] 为了本说明书的目的，除非另有说明，所有表达成分、反应条件、和说明书和权利要求中使用的其它参数的量的数字应理解为在所有情况下都由术语“约”修饰。因此，除非有相反说明，以下说明书和权利要求中给出的数值参数都是近似值，它们可根据本发明寻求获得的期望的性质而变化。最至少，并且不试图限制等同原则适用于权利要求，各数值参数应至少根据所记录的有效数字的数值和适用通常的舍入法来解释。

[0010] 本文中的所有数值范围包括该引用的数值范围中的所有数值和所有数值的范围。虽然表示本发明最宽泛范围的数值范围和参数是近似值，但具体的实例中给出的数值是尽

可能精确地报告的。然而,任何数值固有地含有由于它们各自测量方式中具有的标准偏差带来的某些误差。

[0011] 本文中给出的本发明的各种实施方式和实施例对于本发明的范围来说均应理解为是非限制性的。

[0012] 术语“单体”包括单一的单体单元和包含几个单体单元的低聚物。

[0013] 术语“光化学辐射”包括具有范围从紫外(“UV”)光范围到可见光范围,再到红外线范围的电磁辐射波长的光。可以用于本发明中使用的固化涂覆组合物的光化学辐射的电磁辐射波长通常为150-2,000纳米(nm),180-1,000nm,或200-500nm。还可以使用波长范围10-390nm的紫外线辐射。合适的紫外线光源的实例包括水银弧光灯,碳弧光灯,低、中或高压水银灯,涡流等离子弧光灯和紫外线发光二极管。合适的紫外线发光灯可以包括,但不限于,在灯管长度上的输出功率为200-600瓦/英寸(79-237瓦/厘米)的中压水银蒸气灯。

[0014] 根据本发明,提供了光敏聚合物微颗粒的非水性分散体,其包含:a) 包含有机溶剂的有机连续相;和 b) 分散在该有机连续相中的光敏聚合物微颗粒,其中该微颗粒包含具有集成表面区域和内部区域的至少部分聚合的组分,其中该表面区域包含溶于所述有机溶剂的聚合物材料,所述内部区域包含不溶于所述有机溶剂的聚合物材料,并且该表面区域和/或内部区域是光敏的。

[0015] 有机连续相中的有机溶剂典型地为极性溶剂并可包括,例如,一种或多种醇,如单醇或二醇,包括乙二醇(glycol)、醚、酰胺、腈、酯、酮、和/或内酰胺。极性溶剂定义为这样的分子,其具有不均匀分布的电荷,使各分子的一端比另一端正性更强,使得溶于其中的溶质易于形成离子。特别合适的溶剂的实例可以包括正丁醇、异丁醇、异丙醇、苄醇、乙二醇、丙二醇、四氢糠醇、丙二醇单丁基醚、乙二醇单己基醚、乙二醇单丁基醚、二甘醇丁基醚、乙二醇单甲基醚、丙二醇单甲基醚、二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮、甲基乙基酮、甲基戊基酮、**TEXANOL®**溶剂(其记载为2,2,4-三甲基-1,1,3-戊二醇单异丁酯和可购自Eastman Chemical Co.)、和所述溶剂的混合物。有机溶剂的使用可以在形成交联的聚合物微颗粒的过程中起辅助作用。

[0016] 光敏聚合物微颗粒分散在有机连续相中。该微颗粒包含具有集成表面区域和内部区域的至少部分聚合的组分。该表面区域和内部区域之一或两者可为光敏的。该表面区域包含溶于有机溶剂的聚合物材料,并且内部区域包含不溶于所述有机溶剂的聚合物材料。

[0017] 本发明的非水性纳米分散体可以各种方式的任一种制备。例如,非水性分散体可如下制备:

[0018] a) 制备光敏材料和能聚合组分的水性分散体,其中该能聚合组分包含至少一个亲水性官能团和至少一个疏水性官能团;

[0019] b) 使a)的分散体处于足以形成微颗粒的条件,如高剪切应力条件;

[0020] c) 至少部分地聚合能聚合组分;

[0021] d) 将该分散体与包含有机溶剂、典型地为极性溶剂的有机连续相合并;和

[0022] e) 从该分散体除去水使得非水性分散体的最终水含量少于30重量%。应注意,e)可在d)之前或之后进行。

[0023] 本发明的非水性纳米分散体可以包含少于30重量%的量的水。

[0024] 步骤 a) 中制备的水性分散体中的能聚合组分可包含至少一个基本上亲水性的单体和至少一个基本上疏水性的单体,该亲水性单体和该疏水性单体能够至少部分地形成缔合有光敏材料如光致变色材料的能聚合组分的微颗粒。或者,水性分散体可包含有效量的至少一种光敏材料,至少一种能聚合组分包含至少一个亲水性官能团和至少一个疏水性官能团。该光敏材料和能聚合组分能够形成至少部分地交联的光敏聚合物微颗粒。该能聚合组分还可包含至少一种基本上亲水性的的预聚物,至少一种基本上疏水性的的预聚物,和有效量的至少一种有机光致变色材料包含至少一个能聚合基团,该能聚合组分能够形成至少部分地交联的光致变色聚合物微颗粒。

[0025] 该能聚合组分可以进一步包含能与基本上亲水性的和基本上疏水性的单体中至少之一共聚的材料,该材料在下文中称为“能共聚材料”。另外,该能聚合组分可以具有能与交联材料反应的官能度,与宿主材料相容和具有与本文所述的光敏聚合物微颗粒相关的性质。

[0026] 短语“能够至少部分地形成缔合有光敏材料的能聚合组分的微颗粒”是指适于自组装成至少部分地形成的微颗粒的能聚合组分。微颗粒的自组装是由于与包含能聚合组分的基本上亲水性的单体的亲水性官能团和包含能聚合组分的基本上疏水性的单体的疏水性官能团在亲水性和疏水性上的差异造成的包含能聚合组分。光敏材料可以通过选择亲水性光敏材料、疏水性光敏材料或具有使光敏材料与所得微颗粒或能聚合组分以化学方式或物理方式缔合的其它性质的光敏材料来与微颗粒缔合。

[0027] 形成微颗粒后,典型地使微颗粒聚合。短语“至少部分地聚合和形成至少部分地交联的聚合物微颗粒”是指能聚合组分中一些到所有单体或预聚物反应和结合,以形成链状聚合物材料,并且一些到所有这些链状聚合物材料上的反应性基团反应和交联以形成聚合物网络,其中一些到所有链互联。前述反应性基团能够进行本领域技术人员已知的聚合反应的化学基团。此类能聚合基团的实例包括甲基丙烯酰氧基、丙烯酰氧基、乙烯基、烯丙基、羧基、氨基、巯基、环氧基、羟基和异氰酸酯基。

[0028] 步骤 b) 和 c) 中形成的聚合的微颗粒通常具有芯 / 壳结构,该结构能够使它们特别适用于制备本发明的非水性纳米分散体,尤其是,极性非水性纳米分散体。芯(即内部区域)和壳(即该表面区域)聚合物彼此共价连接或缔合。否则,壳聚合物与有机连续相中溶剂的相容性会使壳从芯材料溶走。而且,芯是交联的和 / 或包含本身不溶于有机连续相的材料,并且壳包含这样的聚合物,即如果该聚合物不与不溶性芯连接就会完全溶于有机连续相。壳聚合物的溶解性使芯 / 壳微颗粒与所述溶剂相容,而芯的不溶性通过防止微颗粒完全溶于溶剂而保持微颗粒的完整性。

[0029] 当在步骤 d) 中将分散体与有机连续相合并时,可将分散体倒入有机连续相或进行相反操作。使用已知方法如通过超滤、减压蒸馏或通过离心将水从分散体除去。

[0030] 制备根据本发明的光敏微颗粒的非水性分散体的进一步方法包括:

[0031] a) 制备基本上亲水性的预聚物组分的水性分散体;

[0032] b) 制备基本上疏水性的预聚物组分的水性分散体,其中 a) 和 / 或 b) 的分散体进一步包含光敏材料;

[0033] c) 合并 a) 和 b) 的分散体以形成混合物和使混合物处于足以形成微颗粒的条件;

[0034] d) 聚合该混合物中的预聚物组分;

[0035] e) 将该混合物与包含有机溶剂、典型地为极性溶剂的有机连续相合并；和

[0036] f) 从该混合物除去水，使得非水性分散体的最终水含量少于 30 重量%。应注意，f) 可在 e) 之前或之后进行。

[0037] 佐剂材料也可以掺入非水性分散体，例如在加工能聚合组分中有辅助作用或赋予所得微颗粒期望的特性的常规成分。此类成分的实例包括流变性控制剂，表面活性剂，引发剂，催化剂，固化抑制剂，还原剂，酸，碱，防腐剂，交联材料，自由基给体，自由基清除剂，稳定剂如紫外线和热稳定剂，和粘结促进剂，如有机官能硅烷、硅氧烷、钛酸盐和锆酸盐，这些佐剂材料对于本领域技术人员是已知的。

[0038] 本发明的非水性纳米分散体任选可包含其它着色剂，如纳米颜料、纳米调色剂、和 / 或非敏染料。此类着色剂特别适用于制备所谓“暗到更暗 (dark-to-darker)”涂覆组合物。术语“纳米颜料”是指这样的颜料，其平均初级粒径最高达 100nm。

[0039] 如前所述，用于制备本发明的非水性纳米分散体的水性分散体可包含至少一种能聚合组分，该至少一种能聚合组分包含至少一种基本上亲水性的单体和至少一种基本上疏水性的单体。如本文中使用的，术语“基本上亲水性的单体”和“基本上疏水性的单体”是指单体与彼此相比的相对亲水性或疏水性特性。能聚合组分的基本上亲水性的单体比基本上疏水性的单体更具亲水性。相应地，能聚合组分的基本上疏水性的单体比基本上亲水性的单体更具疏水性。确定材料亲水性 / 疏水性特性的一种方法是公知的亲水性 - 亲油性平衡 (HLB) 数。HLB 数通常范围在 1-20，其中 1 为油溶性材料和 20 为水溶性材料。利用这样的体系，本发明中说的基本上疏水性的材料会表现出低于 10 的 HLB，而本发明中说的基本上亲水性的材料会表现出大于 10 的 HLB。

[0040] 基本上亲水性的单体与基本上疏水性的单体的比例可以宽幅变化。能聚合组分中基本上亲水性的单体和基本上疏水性的单体的重量 % 各自可以为范围在 2-98 重量%，以总能聚合组分固体重量为 100% 计。基本上亲水性的单体与基本上疏水性的单体的比例的实例可以为，但不限于，20 :80 和 50 :50。

[0041] 在某些实施方式中，基本上亲水性的单体基本上与水相容，具有对水的亲和性，和 / 或能够使用常规混合手段至少部分地溶于水中。本发明的能聚合单体组分中使用的基本上亲水性的单体可以包括本领域技术人员已知的任何亲水性单体。此类亲水性单体的实例包括包含以下亲水性官能团的单体，如：酸官能团；羟基官能团；腈官能团；氨基官能团；酰胺官能团；氨基甲酸酯官能团；离子官能团，如季铵或锍基团；或所述官能团的混合物。

[0042] 用于制备能聚合组分的单体的亲水性和疏水性程度可以变化，如本领域技术人员已知的。能聚合组分的基本上疏水性的单体可以转化成基本上亲水性的单体。例如，能聚合组分的疏水性单体上的异氰酸酯基可以通过使异氰酸酯基与有机官能硅烷如氨基丙基三乙氧基硅烷反应而被硅氧烷基团官能化。在水中分散后，能水解的基团，例如烷氧基硅烷，至少部分地水解形成亲水性硅醇基团。如果能与醇或它们自身反应，这些亲水性基团可以转回疏水性基团。相同的官能化过程可以用聚合的和交联的光敏聚合物微颗粒上可用的异氰酸酯基进行。

[0043] 对于这样的疏水性到亲水性转化过程来说合适的有机官能硅烷的实例可以包括，但不限于，4-氨基丁基三乙氧基硅烷、羧基甲基三乙氧基硅烷、异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、巯基甲基甲基 - 二乙氧基硅烷、或它们的混合物。

[0044] 含亲水性酸官能团的单体的实例可以包括,但不限于,丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸 β -羧乙酯、丙烯酰氧基丙酸、2-丙烯酰胺甲基丙烷磺酸、丙烯酸(3-磺丙基)酯酸、巴豆酸、二羟甲基丙酸、富马酸、富马酸的单(C_1-C_8)烷基酯、马来酸、马来酸的单(C_1-C_8)烷基酯、衣康酸、衣康酸的单(C_1-C_8)烷基酯和它们的混合物。

[0045] 含亲水性羟基官能团的单体的实例可以包括但不限于甲基丙烯酸2-羟基乙酯、丙烯酸2-羟基乙酯、丙烯酸聚(乙二醇)酯、甲基丙烯酸聚(乙二醇)酯、甲基丙烯酸羟基丙酯、丙烯酸羟基丙酯、甲基丙烯酸羟基丁酯、丙烯酸羟基丁酯、丙烯酸羟基甲基乙酯、丙烯酸羟基甲基丙酯、二己内酯丙烯酸酯、二乙醇胺、二甲醇胺或它们的混合物。含腈官能团的单体的实例包括甲基丙烯腈和丙烯腈。

[0046] 含亲水性氨基官能团的单体的实例可以包括,但不限于,烯丙基胺,二甲基烯丙基胺,甲基丙烯酸2-(二甲基氨基)乙酯,甲基丙烯酸2-(叔丁基氨基)乙酯,4-氨基苯乙烯,二甲基氨基乙基乙烯基醚,和N-(3-二甲基氨基丙基)甲基丙烯酰胺。

[0047] 合适的含亲水性离子官能团的单体的实例可以包括,但不限于,烯丙基三甲基氯化铵、2-三甲基铵乙基丙烯酰氯、和乙烯基苄基二甲基氯化銨。

[0048] 含亲水性酰胺官能团的单体的实例可以包括,但不限于,甲基丙烯酰胺和丙烯酰胺。

[0049] 含亲水性氨基甲酸酯官能团的单体的实例可以包括,但不限于,烯丙基氨基甲酸酯、乙烯基氨基甲酸酯、羟基乙基氨基甲酸酯和甲基丙烯酸酐的反应产物、和羟基乙基氨基甲酸酯与异氟尔酮二异氰酸酯的反应产物和羟基乙基丙烯酸酯。

[0050] 含亲水性乙烯基官能团的单体的实例可以包括,但不限于,乙酸乙烯酯、乙烯基吡咯烷酮和丙酸乙烯酯。

[0051] 在本发明的某些实施方式中,疏水性单体可以包括这样的单体,该单体基本上不含亲水性官能度和与水基本上不相容,具有对水的较低亲和性和 / 或使用常规混合手段仅能够微溶于水。能聚合组分中使用的疏水性单体可以包括本领域技术人员已知的任何疏水性单体。疏水性官能团的实例可以包括,但不限于,具有4个以上碳原子的烃。此类官能团的进一步非限制性实例包括于下文对疏水性单体的说明。

[0052] 疏水性单体的非限制性实例可以包括,能自由基聚合的单体,包括,但不限于,乙烯基芳族单体,例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、叔丁基苯乙烯和乙烯基甲苯;卤化乙烯基和偏卤化乙烯,例如氯乙烯和偏二氯乙烯;乙烯基酯;乙烯基醚,丁酸乙烯酯,在烷基中具有4-17个碳原子的丙烯酸和甲基丙烯酸的烷基酯,包括丁基甲基丙烯酸酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸环己酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸4-叔丁基环己基酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸丁基己基酯、丙烯酸丁基己基酯、甲基丙烯酸异辛酯、丙烯酸异辛酯、甲基丙烯酸异癸酯、丙烯酸异癸酯、甲基丙烯酸降冰片酯、丙烯酸降冰片酯、甲基丙烯酸月桂酯和丙烯酸月桂酯;和它们的混合物。

[0053] 其它合适的疏水性单体可以包括,例如,具有基本上非能水解的取代基如具有3以上碳原子的烷氧基的有机官能硅烷。

[0054] 在某些实施方式中,能聚合组分包含至少一种能共聚材料,其不同于至少一种基本上亲水性的单体和至少一种基本上疏水性的单体。能共聚材料可以与基本上亲水性的单体反应以形成基本上亲水性的预聚物和 / 或与基本上疏水性的单体反应以形成基本上疏

水性的预聚物。

[0055] 能共聚材料可以是能与基本上亲水性的单体和基本上疏水性的单体至少之一共聚的任何材料。例如,能共聚材料可以为结构骨架形成材料。合适的能共聚材料可以选自:含烯属不饱和基团的材料;本领域技术人员已知的含异氰酸酯的材料,例如异氰酸酯和其它相应反应性材料例如多元醇的反应产物,其中该反应产物具有至少一个反应性异氰酸酯基;本领域技术人员已知的含羟基的单体;本领域技术人员已知的含环氧基的单体;本领域技术人员已知的含羧基的单体;本领域技术人员已知的含碳酸酯基的单体,例如包含至少一个碳酸酯基的多元醇和乙烯基单体的反应产物,和包含至少一个碳酸酯基的多元醇和包含一个反应性异氰酸酯基和至少一个能聚合双键的异氰酸酯的反应产物,如美国专利申请公布US2003/0136948(现为美国专利6,998,072)第[0041]-[0065]段所述,其公开内容在此通过引用纳入;或所述能共聚材料的混合物。

[0056] 能共聚材料还可以包括,含甲硅烷基的材料,例如具有至少一个能聚合基团的有机官能硅烷,如前述有机官能硅烷。

[0057] 合适的能共聚材料如含烯属不饱和基团的单体的非限制性实例可以包括,具有选自羟基、羧基、氨基、巯基、(甲基)丙烯酰氧基的官能团的乙烯基单体和烯属不饱和单体,例如甲基丙烯酰氧基或丙烯酰氧基、异氰酸酯基或它们的混合物,这些是本领域技术人员已知的。能共聚材料可以具有两个以上相同的能聚合基团或两个以上不同的能聚合基团。通常,能共聚材料选自具有至少一个选自羟基、氨基、巯基或它们的混合的官能团的(甲基)丙烯酸类单体。

[0058] 当必要时,用于形成能聚合组分的基本上亲水性的单体和/或基本上疏水性的单体根据聚合时各聚合物的玻璃化转变温度提供的性质来选择,如本领域技术人员已知的。例如,形成玻璃化转变温度高于室温例如23°C的聚合物的单体趋于形成更坚固或更硬的聚合物,而形成玻璃化转变温度低于室温的聚合物的单体往往较软和更具柔性。用于形成聚合物微颗粒状况的单体的性质可以影响光敏材料的性能。例如,在根据构型变化而表现出活化和非活化状态的有机光致变色材料的情况下,软的和柔性的状况允许更多的移动自由度并可以使性能提高,或者更坚固和更硬的状况允许较少的移动自由度并可以导致性能下降。用具有可以影响光敏材料性能的性质的材料配制能聚合组分能使所得光敏聚合物微颗粒具有这样的状况,其中光敏材料的性能可以独立于光敏聚合物微颗粒周围的状况而得到控制。例如,光敏聚合物微颗粒本身可由是软的和柔性的,但由坚固和硬的基体或环境包围或包埋在坚固和硬的基体或环境中。

[0059] 聚合后,基本上亲水性的单体和基本上疏水性的单体各自形成聚合物,其玻璃化转变温度可以宽泛地变化。基本上疏水性的单体聚合后形成的聚合物的玻璃化转变温度可大于或等于基本上亲水性的单体聚合后形成的聚合物的玻璃化转变温度。或者,基本上疏水性的单体聚合后形成的聚合物的玻璃化转变温度可小于或等于基本上亲水性的单体聚合后形成的聚合物的玻璃化转变温度。

[0060] 基本上疏水性的单体可选择为形成聚合后的聚合物的玻璃化转变温度低于23°C,例如22.9°C-100°C或22°C-90°C。或者,基本上亲水性的单体选择为形成聚合后的聚合物的玻璃化转变温度等于或大于23°C,例如23°C-130°C或24°C-100°C。

[0061] 基本上亲水性的单体和/或基本上疏水性的单体可以为适配成形成基本上坚固

和 / 或基本上柔性的链段的聚氨酯材料。通过选择组分例如异氰酸酯和多元醇制备聚氨酯材料以形成坚固或柔性的链段,从而形成合适类型的链段的原理是本领域技术人员已知的。参见例如美国专利 6,187,444 在第 3 栏 49 行 - 第 4 栏 46 行中硬和软链段的讨论,其公开内容在此通过引用纳入。聚氨酯材料的刚性链段赋予其中使用它的所得材料以不易弯曲且不会断裂的韧性。聚氨酯材料的柔性的链段导致材料柔韧和能够完全弯曲或从直线或形状变化而不会断裂。在本发明的某些实施方式中,基本上疏水性的单体是聚氨酯材料,例如聚氨酯(甲基)丙烯酸酯预聚物,其适于形成柔性链段,并且基本上亲水性的单体为聚氨酯材料,例如聚氨酯(甲基)丙烯酸酯预聚物,其适配成形成刚性链段。或者,基本上疏水性的单体为适配成形成刚性链段的聚氨酯材料,和基本上亲水性的单体为适于形成柔性链段的聚氨酯材料。

[0062] 本发明的聚氨酯材料可以用可以宽泛地变化的异氰酸酯和多元醇,胺和 / 或硫醇制备。合适的材料和方法是聚氨酯制备领域技术人员已知的。

[0063] 当聚氨酯形成组分如具有羟基、巯基和 / 或氨基和异氰酸酯的有机组分被结合以制备本发明的聚氨酯材料时,成分的相对量典型地表达为反应性异氰酸酯基团的可用数与反应性羟基、巯基和 / 或氨基的可用数之比,例如 NCO :X 的当量比,其中 X 表示 OH、SH、NH 和 / 或 NH₂。例如,当一 NCO 当量重量的异氰酸酯组分的与一 X 当量重量的含羟基、巯基和 / 或氨基的组分反应时,获得 NCO :X 比为 1.0 :1.0。聚氨酯材料的 NCO :X 当量比可以宽泛地变化。例如, NCO :X 的当量比可以范围在 0.3 :1.0-3.0 :1.0 和所以涵盖在其间的范围。当该比例大于 1.0 :1.0 时,过量的异氰酸酯基可以被封端和 / 或进一步反应,例如与脲或有机官能硅烷,以形成亲水性基团,如本领域技术人员已知的。

[0064] 异氰酸酯组分的非限制性实例可以包括,含具有游离的、封端的(例如用合适的封端剂)或部分地封端的异氰酸酯的组分改性的或未改性的异氰酸酯,如本领域技术人员已知的,其选自:甲苯-2,4-二异氰酸酯;甲苯-2,6-二异氰酸酯;二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯;二苯基甲烷-2,4'-二异氰酸酯;对亚苯基二异氰酸酯;联苯基二异氰酸酯;3,3'-二甲基-4,4'-二亚苯基二异氰酸酯;四亚甲基-1,4-二异氰酸酯;六亚甲基-1,6-二异氰酸酯;2,2,4-三甲基己烷-1,6-二异氰酸酯;赖氨酸甲酯二异氰酸酯;双(异氰酸酯基乙基)富马酸酯;异氟尔酮二异氰酸酯;亚乙基二异氰酸酯;十二烷-1,12-二异氰酸酯;环丁烷-1,3-二异氰酸酯;2-庚基-3,4-双(9-异氰酸酯基壬基)-1-戊基-环己烷;环己烷-1,3-二异氰酸酯;环己烷-1,4-二异氰酸酯;二环己基甲烷-4,4-二异氰酸酯或亚甲基双(4-环己基异氰酸酯);甲基环己基二异氰酸酯;六氢甲苯-2,4-二异氰酸酯;六氢甲苯-2,6-二异氰酸酯;六氢亚苯基-1,3-二异氰酸酯;六氢亚苯基-1,4-二异氰酸酯;m-四甲基二甲苯二异氰酸酯;p-四甲基二甲苯二异氰酸酯;全氢二苯基甲烷-2,4'-二异氰酸酯;全氢二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯或它们的混合物。可使用三异氰酸酯如任何合适的二异氰酸酯的缩二脲,包括 1,4-四亚甲基二异氰酸酯和 1,6-六亚甲基二异氰酸酯。而且,可以使用环脂族二异氰酸酯的缩二脲如异氟尔酮二异氰酸酯和 4,4'-亚甲基-双(环己基异氰酸酯)。可制备缩二脲的合适的芳烷基二异氰酸酯的实例有间亚二甲苯基二异氰酸酯和 α,α,α',α'-四甲基间亚二甲苯基二异氰酸酯。还可使用其它三官能异氰酸酯,例如,异氟尔酮二异氰酸酯的三聚体、三异氰酸酯基壬烷、三苯基甲烷三异氰酸酯、1,3,5-苯三异氰酸酯、2,4,6-甲苯三异氰酸酯、三羟甲基和四甲基二甲苯二异氰酸酯的加合物(由

CYTEC Industries 以商品名 CYTHANE 3160 出售), 和 DESMODURN 3300 和 DESMODUR N 3600, 它们是六亚甲基二异氰酸酯的三聚体, 可购自 Bayer Corporation。

[0065] 当基本上亲水性的单体由三异氰酸酯(尤其是异氰脲酸酯)制备时, 可将由其制备的含非水性纳米分散体的光敏微颗粒配制成含氨基塑料树脂的涂层, 从而, 该涂层与由二异氰酸酯制备的含非水性纳米分散体的光敏微颗粒制得的类似涂层相比, 可表现出由雾度测量的改进的在沸水中对基材的粘结性。三异氰酸酯的其它优点包括, 与由二异氰酸酯制备的类似光致变色微颗粒相比, 由三异氰酸酯制备的光致变色微颗粒有更快的褪色动力学。而且, 由三异氰酸酯制备的基本上亲水性的单体趋于比由二异氰酸酯制备的类似亲水性单体具有更好的长期稳定性。

[0066] 当聚氨酯材料在催化剂的存在下形成时, 催化剂可以选自: 路易斯碱, 路易斯酸和插入型催化剂, 如 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第 5 版, 1992, 卷 A21, 第 673–674 页所述, 其公开内容在此通过引用纳入。

[0067] 可用于本发明作为形成聚氨酯的组分的有机多元醇的非限制性实例可以包括, (a) 聚碳酸酯多元醇; (b) 低分子量多元醇, 例如重均分子量少于 500 的多元醇, 如脂族二醇, 例如, C₂–C₁₀ 脂族二醇、三醇, 多羟基醇和烷氧基化低分子量多元醇; (c) 聚酯多元醇; (d) 聚醚多元醇; (e) 含酰胺的多元醇; (f) 聚丙烯酸类多元醇; (g) 环氧基多元醇; (h) 多羟基聚乙烯基醇; (i) 聚氨酯多元醇; 或 (j) 它们的混合物。前述聚碳酸酯多元醇可以通过本领域中已知的方法形成, 如例如美国专利 5,143,997 第 3 栏 43 行 – 第 6 栏 25 行, 和 5,527,879 第 2 样 10 行 – 第 3 样 48 行中披露的。例如, 聚碳酸酯一般通过醇或苯酚与光气的反应获得, 或由醇或苯酚与碳酸二烷基或二芳基酯的酯交换获得。在本发明的特定实施方式中, 使用的聚碳酸酯官能的二醇由二醇与光气或碳酸二甲酯的反应获得, 所述二醇如 1,6-己二醇, C₂(乙二醇)-C₃₆ 二醇如新戊二醇、丁二醇、1,10-癸二醇、丁基乙基丙二醇、2-乙基-1,3-己二醇、环己烷二甲醇、2,2,4-三甲基戊烷-1,3-二醇、酯二醇 204、和 / 或聚四氢呋喃 (Mn 250)。经常使用 Mn<2000 的聚碳酸酯二醇, 如 Mn<1000 的聚碳酸酯二醇。当非水性纳米分散体用于制备含有非羟基溶剂(例如酯、醚、芳烃、和 / 或酮)的溶剂型涂覆组合物时, 使用这样的聚碳酸酯官能的二醇是特别合适的。在微颗粒和溶剂之间表现出改进的相容性, 这由减少的颗粒聚集得到证实。

[0068] 其它多元醇也可由本领域中已知的方法制备, 如美国专利 6,187,444 第 7 样 25 行 – 第 12 样 15 行所述。所述公开内容在此通过引用纳入。

[0069] 用于制备本发明的聚氨酯材料的有机多元醇, 例如二醇、三醇等, 可以用于与异氰酸酯形成预聚物或加合物。而且, 基本上亲水性的或基本上疏水性的预聚物各自可以由亲水性单体如二羟甲基丙酸、或疏水性单体如 C₈ 脂族二醇与预聚物的异氰酸酯反应性基团反应来制备。所述预聚物可以是基本上亲水性的或基本上疏水性的聚氨酯(甲基)丙烯酸酯预聚物, 例如聚氨酯丙烯酸酯预聚物、聚氨酯甲基丙烯酸酯预聚物或它们的混合物。

[0070] 本发明的非水性纳米分散体包括有效量的至少一种光敏材料。术语“有效量的光敏材料”是指当用合适的电磁辐射波长照射时, 能聚合组分和所得光敏聚合物微颗粒中这样的量光敏材料产生能通过仪器或目视观察检测的响应, 如光敏材料发射的辐射的波长或量上的变化, 穿过该光敏材料的辐射的波长上的变化或该光敏材料的可见颜色的上的变化。术语“光敏材料”包括有机光敏材料, 无机光敏材料或它们的混合物, 但不包括着色

剂如颜料和固定的调色染料和常规二色染料,除非二色性质与如下所述的光致变色材料相关。所述着色剂可作为佐剂组分包含于本发明的非水性纳米分散体和能固化的成膜组合物中。在一个实例中,该光敏材料选自荧光染料、磷光染料、非线性光学材料、光致变色材料或它们的混合物。

[0071] 任选地,该光敏材料进一步包含之前所述的一种或多种能聚合基团。用于将能聚合基团连接到光敏材料的各种方法是本领域技术人员已知的。参见例如,美国专利6,113,814第8栏42行-第22栏7行,其公开内容在此通过引用纳入。可以采用的其它方法是用于将官能团连接到非光敏材料的那些,如美国专利5,919,846第2栏35行-第4栏42行的方法。光敏材料可以是至少部分地结合到能聚合组分的链状聚合物材料上。

[0072] 如本领域技术人员已知的,当原子或分子从较高向较低的电子状态通过时,荧光和磷光染料发射可见的辐射。两种染料的区别在于,曝露于辐射后从荧光染料的发光发生的比从磷光染料的发光快。

[0073] 本领域技术人员已知的荧光染料可以在本发明中用作光敏材料。参见Haugland, R. P. (1996) *Molecular Probes Handbook for Fluorescent Probes and Research Chemicals* 第6版。荧光染料的实例包括蒽、并四苯、并五苯、苯胺、二苯甲酮、香豆素、荧光素、茋和它们的混合物。

[0074] 本领域技术人员已知的磷光染料可以在本发明中用作光敏材料。磷光染料的实例包括:金属-配体络合物如三(2-苯基吡啶)铱[$\text{Ir}(\text{ppy})_3$] ;2,3,7,8,12,13,17,18-八乙基-21H,23H-卟啉铂(II) [PtOEP] 和有机染料如曙红(2',4',5',7'-四溴荧光素)、2,2'-二吡啶和赤鲜红(2',4',5',7'-四碘荧光素)。

[0075] 非线性光学材料(NLO)可以具有独特的结晶结构,即相对于电磁辐射是光学各向异性的,但也可以是非晶的,例如砷化镓,以及掺入多种发色团如分散红1[2873-52-8]4-(N-乙基-N-2-羟基乙基)氨基-4'-硝基偶氮苯的聚合物。如本文中使用的术语“各向异性”是指具有至少一个值当在至少一个不同的方向上测量时不同的性质。因此,“光学各向异性材料”是有至少一种光学性质值在至少一个不同的方向上测量时不同的材料。基于NLO材料的各向异性特性,如本领域技术人员已知的,材料的排序或定向用于利用这些材料的非线性性能的全部优点。一些NLO材料根据取向、温度、光波长等改变穿过它们的光。NLO材料的这种性质的实例是,低波长的红光进入磷酸二氢铵晶体,释放聚积较高能量的光子,并作为较高波长的蓝光离开。参见D. Arivuoli "Fundamentals of nonlinear optical materials" *PRAMANA-journal of physics* Vol 57, Nos 5&6 Nov. & Dec. 2001, pp. 871-883, 其公开内容在此通过引用纳入。

[0076] 本领域技术人员已知的NLO材料可以在本发明中用作光敏材料。参见Nalwa, H. S. 和 Miyata, S, Editors, *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*, CRC, 1997。

[0077] 除前述材料之外的NLO材料的实例包括:4-二甲基胺-4-硝基芪;4-[4-(苯基偶氮)-1-萘基偶氮]苯酚;N-乙基-N-(2-羟基乙基)-4-(4-硝基苯基偶氮)苯胺;和(S)-(-)-1-(4-硝基苯基)-2-吡咯烷甲醇。

[0078] 光致变色材料具有至少两种状态,第一状态具有第一吸收光谱和第二状态具有与第一吸收光谱不同的第二吸收光谱,并且能够至少响应于至少两种不同波长的光化学辐射

在两种状态之间切换。例如，在第一吸收光谱例如“透明”状态的光致变色材料的异构体A暴露于第一波长的光并异构化成第二吸收光谱例如“有色”状态的异构体B，其在暴露于第二和不同的波长的光时或当暴露于第一波长的光时不连续地异构化回异构体A。典型地，将透明状态的光致变色材料视为“未活化”和在有色状态视为“活化”。在光致变色材料的类别内，有热可逆的和非热可逆的光致变色材料。热可逆的光致变色材料能够至少响应于光化学辐射而在第一和第二状态之间切，并响应于热能量，例如任何形式的热，或活化辐射的去除而返回到第一状态。非热可逆的（或光可逆的）光致变色材料适于响应于光化学辐射而不是热能量切换状态。

[0079] 热可逆的和非热可逆的光致变色材料都可以在合适的条件下适于显示光致变色和二色（例如至少部分地线性偏振）性质，并被称作光致变色-二色材料。如本文中使用的，“至少部分地线性偏振”是指将光波电场向量的振动的一些或全部限定在一个方向或平面。如以下更详细讨论的，包含光学各向异性材料如非线性光学材料和/或光致变色-二色材料的光敏制品可以至少部分地定向。

[0080] 光致变色材料可以包括多种可以在本发明中用作光敏材料的光致变色材料。例如，光致变色材料可选自无机光致变色材料、有机光致变色材料或它们的混合物。

[0081] 无机光致变色材料可以包括卤化银、卤化镉和/或卤化铜的微晶。其它无机光致变色材料可以例如通过将铕(II)和/或铈(III)加入无机玻璃如钠硅玻璃来制备。无机光致变色材料可加入熔融玻璃并形成成为颗粒，然后掺入本发明的水性组合物以形成包含这样的微粒的微颗粒。玻璃微粒可以由各种本领域中已知的方法中任一种形成。无机光致变色材料进一步描述于Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology第4版第6卷第322-325页。

[0082] 光致变色材料通常是包含至少一个活化吸光最大范围在300-1000纳米的至少一种有机光致变色材料，如本领域技术人员已知的。在某些实施方式中，有机光致变色材料包含(a)可见光 λ 最大值为400-少于550纳米的至少一种有机光致变色材料和(b)可见光 λ 最大值为550-700纳米的至少一种有机光致变色材料的混合物。

[0083] 光致变色材料可以包括以下类别的材料：吡喃、噁嗪、俘精酸酐、俘精酰亚胺、二芳基乙烯或它们的混合物。光致变色材料可以为热可逆的光致变色材料和/或非热可逆的光致变色材料。例如，光致变色材料可选自热可逆的吡喃、热可逆的噁嗪、热可逆的俘精酸酐、热可逆的俘精酰亚胺或它们的混合物。而且，光致变色材料可为非热可逆的俘精酸酐、非热可逆的俘精酰亚胺、非热可逆的二芳基乙烯或它们的混合物。光致变色材料还可为光致变色-二色材料。

[0084] 可以在本发明中使用的光致变色吡喃的实例包括苯并吡喃，和萘并吡喃，例如萘并[1,2-b]吡喃，萘并[2,1-b]吡喃，和茚稠合的萘并吡喃，如美国专利5,645,767第2栏16行-第12栏57行披露的那些，和杂环稠合的萘并吡喃，如美国专利5,723,072第2栏27行-第15栏55行、5,698,141第2栏11行-第19栏45行、6,153,126第2栏26行-第8栏60行、和6,022,497第2栏第21行-第11栏46行披露的那些，上述公开内容在此通过引用纳入，以及螺-9-芴并[1,2-b]吡喃、菲并吡喃、喹啉并吡喃；荧蒽并吡喃和螺吡喃，例如螺（苯并二氢吲哚）萘并吡喃、螺（二氢吲哚）苯并吡喃，螺（二氢吲哚）萘并吡喃，螺（二氢吲哚）喹啉并吡喃和螺（二氢吲哚）吡喃。萘并吡喃和补充性有机光致变色物质

的更具体实例描述于美国专利 5,658,501 第 1 栏 64 行 - 第 13 栏 17 行, 其公开内容在此通过引用纳入。螺(二氢吲哚)吡喃还描述于教课书中, Techniques in Chemistry, 第 III 卷, "Photochromism", 第 3 章, Glenn H. Brown, Editor, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1971, 其也在此通过引用纳入。

[0085] 可以与本文披露的各种实施方式结合使用的光致变色噁嗪的实例包括苯噁嗪、萘噁嗪、和螺噁嗪, 例如螺(二氢吲哚)萘噁嗪、螺(二氢吲哚)吡啶并苯噁嗪、螺(苯并二氢吲哚)吡啶并苯噁嗪、螺(苯并二氢吲哚)萘噁嗪、螺(二氢吲哚)苯噁嗪、螺(二氢吲哚)荧蒽噁嗪、和螺(二氢吲哚)喹啉噁嗪。

[0086] 可以与本文披露的各种实施方式结合使用的热可逆的光致变色俘精酸酐或俘精酰亚胺的实例包括: 俘精酸酐和俘精酰亚胺, 披露于美国专利 4,685,783 第 1 栏 57 行 - 第 5 栏 27 行, 其公开内容在此通过引用纳入, 和任何前述光致变色材料 / 化合物的混合物。

[0087] 当光致变色材料包含至少两种光致变色化合物时, 光致变色化合物可以通过各光致变色化合物上的连接基取代基彼此连接。例如, 光致变色材料可以为适于与宿主材料相容的能聚合光致变色化合物或光致变色化合物 ("相容的光致变色材料")。可以与本文披露的各种实施方式结合使用的能聚合光致变色材料的实例披露于美国专利 6,113,814 第 2 栏 23 行 - 第 23 栏 29 行, 其公开内容在此通过引用纳入。可以在本发明中使用的相容的光致变色材料的实例披露于美国专利 6,555,028 第 2 栏 40 行 - 第 25 栏 26 行, 其公开内容在此通过引用纳入。基本上亲水性的能聚合光致变色材料可以用作能聚合组分中基本上亲水性的单体。或者, 基本上疏水性的能聚合光致变色材料可以用作能聚合组分中基本上疏水性的单体。

[0088] 其它合适的光致变色基团和补充性光致变色基团描述于美国专利 6,080,338 第 2 栏 21 行 - 第 14 栏 43 行; 6,136,968 第 2 栏 43 行 - 第 20 栏 67 行; 6,296,785 第 2 栏 47 行 - 第 31 栏 5 行; 6,348,604 第 3 栏 26 行 - 17 栏 15 行; 6,353,102 第 1 栏 62 行 - 第 11 栏 64 行; 和 6,630,597 第 2 栏 16 行 - 第 16 栏 23 行。前述专利的公开内容在此通过引用纳入。

[0089] 再进一步的合适的光致变色材料包括光致变色 - 二色材料, 如披露于美国专利申请公布 20050004361 (现为美国专利 7,342,112) 第 [0024]-[00157] 段的材料, 其公开内容在此通过引用纳入。此类材料可以用于为如下所述的至少部分定向的微颗粒提供偏振性质。此类光致变色 - 二色化合物的实例包括:

[0090] (1) 3-苯基-3-(4-(4-(3-哌啶-4-基-丙基)哌啶并)苯基)-13,13-二甲基-茚并[2',3':3,4]-萘并[1,2-b]吡喃;

[0091] (2) 3-苯基-3-(4-(4-(3-(1-(2-羟基乙基)哌啶-4-基)丙基)哌啶并)苯基)-13,13-二甲基-茚并[2',3':3,4]-萘并[1,2-b]吡喃;

[0092] (3) 3-苯基-3-(4-(4-(4-丁基-苯基氨基甲酰基)-哌啶-1-基)苯基)-13,13-二甲基-6-甲氧基-7-(4-苯基-哌嗪-1-基)茚并[2',3':3,4]-萘并[1,2-b]吡喃;

[0093] (4) 3-苯基-3-(4-([1,4]-联哌啶基-1'-基)苯基)-13,13-二甲基-6-甲氧基-7-([1,4']联哌啶基-1'-基)茚并[2',3':3,4]-萘并[1,2-b]吡喃;

[0094] (5) 3-苯基-3-(4-(4-苯基-哌嗪-1-基)苯基)-13,13-二甲基-6-甲氧基-7-(4-(4-己基苯甲酰氧基)-哌啶-1-基)茚并[2',3':3,4]-萘并[1,2-b]吡喃; 或

[0095] (6) 所述吡喃的混合物。

[0096] 除了前述光致变色材料, 非热可逆的二芳基乙烯光致变色材料的实例描述于美国专利申请 2003/0174560 第 [0025]-[0086] 段, 并且非热可逆的俘精酸酐或俘精亚胺描述于美国专利 5,631,382 第 2 栏 35 行 - 第 12 样 8 行, 其公开内容在此通过引用纳入。

[0097] 在某些实施方式中, 光敏材料是包含选自如下的吡喃的光致变色材料:

[0098] (a) 3,3-二(4-甲氧基苯基)-6,11,13-三甲基-13-(2-(2-羟基乙氧基)乙氧基)乙氧基)-3H,13H-茚并[2',3':3,4]萘并[1,2-b]吡喃;

[0099] (b) 3-(4-甲氧基苯基)-3-(4-(2-羟基乙氧基)苯基)-13,13-二甲基-3H,13H-茚并[2',3':3,4]萘并[1,2-b]吡喃;

[0100] (c) 3-(4-甲氧基苯基)-3-(4-(2-羟基乙氧基)苯基)-6,7-二甲氧基-11-三氟甲基-13,13-二甲基-3H,13H-茚并[2',3':3,4]萘并[1,2-b]吡喃;

[0101] (d) 3,3-二(4-甲氧基苯基)-13,13-二甲基-3H,13H-茚并[2',3':3,4]萘并[1,2-b]吡喃;

[0102] (e) 3-(4-甲氧基苯基)-3-(4-(2-羟基乙氧基)苯基)-6,11-二氟-13,13-二甲基-3H,13H-茚并[2',3':3,4]萘并[1,2-b]吡喃; 或

[0103] (f) 所述吡喃的混合物。

[0104] 制备有或没有至少一个能聚合基团光致变色材料的方法是本领域技术人员已知的。例如, 并且不限于, 3,3-二(4-甲氧基苯基)-6,11,13-三甲基-13-(2-(2-羟基乙氧基)乙氧基)乙氧基-3H,13H-茚并[2',3':3,4]萘并[1,2-b]吡喃(光致变色材料 A)可以根据美国专利 6,113,814 的实施例 8 的方法制备, 该实施例在此通过引用纳入, 不同的是, 在该方法的步骤 7 中, 三乙二醇代替二甘醇使用。

[0105] 光致变色材料如 (b) 3-(4-(2-羟基乙氧基)苯基)-3-(4-甲氧基苯基)-13,13-二甲基-3H,13H-茚并[2',3':3,4]萘并[1,2-b]吡喃(光致变色材料 B) 可以通过利用本领域技术人员已知的方法使 7,7-二甲基-5-羟基-7H-苯并[C]芴与 1-(4-(2-羟基乙氧基)苯基)-1-(4-甲氧基苯基)-2-丙-1-醇反应来制备。

[0106] 光致变色材料如 (c) 3-(4-甲氧基苯基)-3-(4-(2-羟基乙氧基)苯基)-6,7-二甲氧基-11-三氟甲基-13,13-二甲基-3H,13H-茚并[2',3':3,4]萘并[1,2-b]吡喃(光致变色材料 C) 可以根据美国专利申请公布 2008/0103301 的实施例 1 的方法制备, 不同的是, 在步骤 6 中 1-(4-(2-羟基乙氧基)苯基)-1-(4-甲氧基苯基)-2-丙-1-醇代替 1,1-双(4-甲氧基苯基)-2-丙-1-醇使用, 该实施例在此通过引用纳入。

[0107] 光致变色材料如 (d) 3,3-二(4-甲氧基苯基)-6,11-二甲氧基-13-丁基-13-(2-羟基乙氧基)-3H,13H-茚并[2',3':3,4]萘并[1,2-b]吡喃(光致变色材料 D) 可以使用与如上用于光致变色材料 A 的相同方法制备, 不同的是, 3,3-二(4-甲氧基苯基)-6,11-二甲氧基-13-丁基-13-羟基-3H,13H-茚并[2',3':3,4]萘并[1,2-b]吡喃和乙二醇在 US 6,113,814 的实施例 8 的步骤 7 中一起反应。

[0108] 光致变色材料如 (e) 3-(4-甲氧基苯基)-3-(4-(2-羟基乙氧基)苯基)-6,11-二氟-13,13-二甲基-3H,13H-茚并[2',3':3,4]萘并[1,2-b]吡喃(光致变色材料 E) 可以根据美国专利 7,556,751B2 的实施例 1 中的方法制备, 不同的是, 在步骤 5 中 1-(4-(2-羟基乙氧基)苯基)-1-(4-甲氧基苯基)-2-丙-1-醇代替 1,1-双(4-甲氧基苯基)-2-丙-1-醇。

使用,该实施例在此通过引用纳入。

[0109] 光致变色材料如 3,3- 二 (4- 甲氧基苯基)-6- 甲氧基 -7- 吲哚基 -13- 乙基 -13-(2-(2- 羟基乙氧基) 乙氧基)-3H, 13H- 萘并 [2', 3' :3, 4] 萘并 [1, 2-b] 吡喃可以通过利用本领域技术人员已知的方法使 2- 吲哚基 -3- 甲氧基 -5, 7- 二羟基 -7- 乙基 -7H- 苯并 [C] 芳 (其可根据美国专利 6, 296, 785 实施例 9 的步骤 2 使用适当替换的起始材料制备 (该实施例在此通过引用纳入)) 与 1, 1- 双 (4- 甲氧基苯基)-2- 丙 -1- 醇 (其可根据美国专利 5, 458, 814 实施例 1 发步骤 1 的方法制备 (该实施例在此通过引用纳入)) 反应来制备。

[0110] 类似地,光致变色材料如 3-(4- 氟苯基)-3-(4- 甲氧基苯基)-6, 7- 二甲氧基 -13- 乙基 -13-(2-(2- 羟基乙氧基) 乙氧基)-3H, 13H- 萘并 [2', 3' :3, 4] 萘并 [1, 2-b] 吡喃可以根据用于光致变色材料 A 的方法制备,除了在方法中使用 3-(4- 氟苯基)-3-(4- 甲氧基苯基)-6, 7- 二甲氧基 -13- 乙基 -13- 羟基 -3H, 13H- 萘并 [2', 3' :3, 4] 萘并 [1, 2-b] 吡喃和二甘醇。

[0111] 光致变色材料如 3, 3- 二 (4- 甲氧基苯基)-6, 11, 13- 三甲基 -13- 羟基 -3H, 13H- 萘并 [2', 3' :3, 4] 萘并 [1, 2-b] 吡喃可以根据美国专利 5, 645, 767 实施例 5 的方法制备,该实施例在此通过引用纳入。

[0112] 本文中描述的光敏材料可以选自多种材料。实例包括:单一的光敏化合物;光敏化合物的混合物;包含至少一种光敏化合物的材料,如聚合物树脂或有机单体溶液;这样的材料,如化学结合有至少一种光敏化合物的单体或聚合物;光敏聚合物,例如包含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。

[0113] 当光敏材料为包含至少一个能聚合基团的有机光致变色材料和存在能共聚材料时,能聚合组分典型地包含 2-25 重量 % 的基本上亲水性的预聚物,2-25 重量 % 的基本上疏水性的预聚物,1-45 重量 % 的光致变色材料和 5-95 重量 % 的一种或多种能共聚单体,以能聚合组分固体的总重量为 100% 计。更具体来说,能聚合组分可包含 10-25 重量 % 的基本上亲水性的预聚物,10-25 重量 % 的基本上疏水性的预聚物,5-15 重量 % 的光致变色材料和 35-75 重量 % 的一种或多种能共聚单体。能聚合组分的各组分各自可以范围在前述范围包括的各范围的各数值之间的范围。在某些实施方式中,有机光致变色以最高达 50 重量 % 的能聚合组分总固体重量的量存在。

[0114] 本发明进一步的实例包括至少部分地交联的光敏聚合物微颗粒,其包含至少部分聚合的组分,该至少部分聚合的组分包含集成表面区域和内部区域,其中所述表面区域包含至少一个基本上亲水性的区,所述内部区域包含至少一个基本上疏水性的区,并且所述表面和 / 或内部区域至少之一是光敏的。在某些情况下,光敏的表面和 / 或内部区域包含有效量的选自荧光材料、磷光材料、非线性光学材料、光致变色材料或它们的混合物的至少一种光敏材料。通常,内部区域适于光敏的。光敏材料可基本上是非能萃取的,在特定的情况下,光敏材料是光致变色材料。

[0115] 至少部分地交联的聚合物微颗粒通过能聚合组分在水性环境中的自组装和部分聚合而形成。在微颗粒的自组装期间,基本上亲水性的区取向到外部并形成该表面区域,而基本上疏水性的区取向到内部并形成内部区域。如本文中使用的术语“表面区域”是指微颗粒 (壳) 外侧的连续区,“内部区域”包含微颗粒 (芯) 内侧的连续区,所有的区域都是

集成的。

[0116] 至少一种光敏材料通常适配成基本上非能萃取的。非能萃取的敏材料通常也是光致变色材料。光致变色材料典型地为有机光致变色材料并可以被至少一个能聚合基团取代。基本上非能萃取的是指，基本上非能萃取的光敏材料的微颗粒比基本上能萃取的相同的光敏材料的微颗粒释放较少的光敏材料，因为没有采取防止萃取的措施，例如为光敏材料提供至少一个能够与下述能聚合组分反应的能聚合基团。

[0117] 光敏材料从光敏聚合物微颗粒的相对萃取性（以有机光致变色材料为例）可以通过使有效量的基本上非能萃取的光致变色材料（如前文所述的光致变色 A，其具有至少一个能够与能聚合组分反应的能聚合基团）的光致变色聚合物微颗粒包含于实施例中使用的成膜型涂层组合物的一部分中，和使有效量的基本上能萃取的光致变色材料（前文所述的如光致变色 F，其不具有能够与能聚合组分反应的能聚合基团）的光致变色聚合物微颗粒包含于该涂层组合物的另一部中来测试。本说明书中术语“有效量”是指，使用足够量的光致变色聚合物微颗粒以产生活化后裸眼能辨别的光致变色效果。含各类型光致变色聚合物微颗粒的涂覆组合物作为至少部分涂层涂布到透镜上并至少部分固化，如本文中的实施例所述。对至少部分固化的涂覆的透镜以及相同材料的未涂覆的透镜分别测量它们在合适的波长例如 390 纳米 (nm) 下的吸光率以量度光致变色材料的初始量以及透镜材料的吸光率。未涂覆的透镜的吸光率从各涂覆的透镜的吸光率减去，以计算典型地存在于该透镜材料中的紫外线稳定剂。将涂覆的透镜以及未涂覆的透镜浸渍在分开的具有等量的光敏材料至少部分地可溶的溶剂如四氢呋喃 (THF) 的容器中，将该溶剂保持在 23° C，例如室温。在 30 分钟的间隔时，取出各透镜，干燥和测试它们在 390nm 的吸光率，将未涂覆的透镜的吸光率从各至少部分地涂覆的透镜减去。持续这样，直到涂覆的透镜的吸光率读数不再显著变化，这表明能萃取量的光致变色材料已被萃取。

[0118] 关于本发明的光敏聚合物微颗粒，与由光敏聚合物微颗粒释放的能萃取的光敏材料相比，由光敏聚合物微颗粒释放的基本上非能萃取的光敏材料的量抗议从略微较少到显著较少变化。换句话说，与含能萃取的光致变色材料的微微颗粒颗粒相比，含基本上非能萃取的光敏材料的可以释放 10% 以下到 100% 以下的光敏材料。

[0119] 光敏材料可以通过捕集变成基本上非能萃取的，这是因为其由于光敏材料的尺寸而被捕集在至少部分地交联的聚合物微颗粒的所得聚合物网络内；例如，微粒光敏材料，例如包含无机光致变色材料的玻璃微粒，或具有由于尺寸而会被捕集的数均重量和 / 或构造的光致变色低聚物或光致变色聚合物。或者，光敏材料可通过共价键至少部分地结合到聚合物网络，例如通过至少一个与表面和 / 或内部区域有反应性的官能团。光敏材料还可通过包括物理尺寸、氢键合和共价键合而锁定。

[0120] 已发现，基本上非能萃取的有机光敏材料，例如有机光致变色材料，保留在它们加入的物理相中。例如，与内部区域的基本上疏水性的区缔合的基本上非能萃取的有机光致变色材料往往不会迁移到该表面区域的基本上亲水性区和结晶。

[0121] 本发明光敏聚合物微颗粒的尺寸可以宽泛地变化。例如，本发明微颗粒的尺寸可以范围在 10–10,000 纳米 (nm) 或 20–5000nm 或 30–1500nm 或 40–1000nm 或 50–500nm 或 60–200nm 的平均粒度，例如体积平均粒度，其通过测量颗粒尺寸激光衍射粒度仪确定，假定各颗粒是球形，得到的“粒度”表示完全包围颗粒的最小球的直径。光敏聚合物微颗粒的

平均粒度的范围在任何前述值之间变化,包括记述的值,例如 40–120nm。

[0122] 当光敏聚合物微颗粒的平均粒度低于 50nm 时,该尺寸可以由紫外线或 X- 射线 - 激光散射法,原子力显微法,中子散射或本领域技术人员已知的其它方法确定。当该平均粒度大于 50 纳米和最高达 1000nm 时,该平均粒度可以根据已知可见光 - 激光散射技术测量或它可以通过目视检测透射电子显微镜 ("TEM") 图像的电子显微图来测定,其中测量图像中颗粒的直径,并基于 TEM 图像的放大率计算平均粒度。当该平均粒度大于 1000nm 时,该尺寸可以通过使用本领域技术人员已知的光学显微镜方法测量。

[0123] 前述光敏聚合物微颗粒可以包含可以与交联材料反应的官能度。所述官能度还能够使光敏聚合物微颗粒与宿主材料组分例如聚合物有机材料反应,以使光敏聚合物微颗粒与宿主更相容。术语“更相容”是指,光敏聚合物微颗粒和宿主材料的结合较低可能地表现出浊度或雾度,浊度或雾度是缺乏相容性的典型指示。在本发明的一个实例中,至少一部分适于反应的官能度是亲水性的例如,羟基和羧基官能团。该官能团的实例包括:羟基、羧基、环氧基、氨基甲酸酯、氨基、巯基、酰胺和 / 或脲基团。

[0124] 关于交联材料,交联材料通常选自:包含两个以上反应性不饱和度位点的材料;包含两个以上前述官能团的材料;包含一个或多个反应性不饱和度位点和一个或多个前述官能团的材料;或此类交联材料的混合物。含羟基、羧基、酰胺、和氨基甲酸酯官能团的材料的交联材料实例包括氨基塑料树脂,苯酚塑料树脂或它们的混合物。氨基塑料树脂的实例可以商标 CYMEL 购自 CYTEC Industries, Inc., 例如 CYMEL® 327、328、345、350、370 和 385 和以商标 RES IMENE 购自 Monsanto Chemical Co.

[0125] 多异氰酸酯和封端的多异氰酸酯和聚吖丙啶可以用作含羟基和伯和 / 或仲氨基的材料的交联材料。合适用作本发明的光敏微颗粒的交联剂的多异氰酸酯和封端的异氰酸酯的实例是描述于美国专利 4,546,045 第 5 栏第 16–38 行;和美国专利 5,468,802 第 3 栏第 48–60 行的那些,其公开内容在此通过引用纳入。

[0126] 用于羟基和伯和 / 或仲氨基的交联材料的实例包括本领域熟知的酸酐。合适用作交联材料的酸酐的实例是描述于美国专利 4,798,746 第 10 栏第 16–50 行;和美国专利 4,732,790 第 3 栏第 41–57 行的那些,其公开内容在此通过引用纳入。

[0127] 用于羧基官能团交联材料的实例包括聚环氧烷物和碳二亚胺,如日本 Nissinbo Industries Inc 制造以商标 CARBODILITE 出售的材料。

[0128] 用于含环氧基官能团的材料的交联材料的实例为本领域熟知的多元酸。合适用作交联材料的多元酸的实例是描述于美国专利 4,681,811 第 6 栏 45 行 – 第 9 栏 54 行的那些,其公开内容在此通过引用纳入。

[0129] 用于碳酸酯和未阻隔酯交联材料的实例包括本领域熟知的多胺。合适用作本发明的光敏聚合物微颗粒的交联材料的多胺的实例是描述于美国专利 4,046,729 第 6 栏 61 行 – 第 7 样 26 行的那些,其公开内容在此通过引用纳入。

[0130] 用于含羟基官能团的材料的交联材料的实例包括硅氧烷、硅烷和 / 或它们的水解产物,这是硬涂层制备涂氟溶液如由 PPG Industries, Inc 出售的 Hi-Gard® 涂覆溶液的典型组分。进一步的实例包括甲硅烷基取代的材料如三 [3(三甲氧基甲硅烷基)丙基] 异氰脲酸酯,这是本领域熟知的。

[0131] 当期望和合适时,前述交联材料的混合物可以使用。

[0132] 在一系列进一步的实施方式中,与交联材料的反应性和其它物理性质,如下文所述的那些,可以与本发明的光敏聚合物微颗粒关联。微颗粒可以通过在能聚合组分形成期间和 / 或至少部分地交联的光敏聚合物微颗粒形成之后加入带来这些性质的材料而适于具有这些性质。

[0133] 通过在微颗粒的制备期间和 / 或之后引入磁性材料和 / 或磁性响应的金属氧化物而使光敏聚合物微粒是磁性的或磁性响应的。所述材料的实例包括超顺磁性金属氧化物、顺磁性金属氧化物、铁磁性金属氧化物,例如铁氧体,或它们的混合物,如本领域技术人员已知的。磁性微粒可购自 Dynal Biotech 或可以使用本领域认可的方法制备,如披露于例如美国专利 4,358,388 第 1 栏 42 行 - 第 7 样 39 行,和 5,356,713 第 1 样 47 行 - 第 5 样 12 行中的那些,其公开内容在此通过引用纳入。

[0134] 光敏聚合物微颗粒可以通过加入导电的材料到光敏聚合物微颗粒而是导电的。导电的填料,如碳填料,炭黑或金属纤维可以在微颗粒的制备期间和 / 或之后加入。加入的导电的材料的量可以宽泛地变化,条件是符合或超过逾渗阈值,例如微颗粒将传导电流的填料浓度,导电的聚合物还可以通过在能聚合组分中包含此类聚合物的单体来加入微颗粒。导电聚合物的实例包括:基于聚苯胺的聚合物、基于聚吡咯的聚合物、基于聚噻吩的聚合物、基于聚环氧乙烷的聚合物或它们的共聚物。导电的材料的制备和使用可以采用本领域技术人员已知的技术完成。参见 Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology 第 4 版第 9 卷,“导电的聚合物”,61-88 页,其公开内容在此通过引用纳入。

[0135] 可以通过将非光敏染料和 / 或颜料加入能聚合组分和 / 或微颗粒使得微颗粒发色来进行光敏聚合物微颗粒的着色。非光敏染料和颜料的实例包括本领域技术人员已知的多种有机或无机材料。非光敏染料的实例包括固定调色剂如可溶的和可分散的调色剂,颜料的实例包括有机金属氧化物,和粉末和有机颜料如动物、植物或合成颜料。前述非光敏有机染料和颜料还可以使用作为实例的二色材料而是能聚合的,如下文所述。

[0136] 有机颜料的实例包括喹吖啶酮、酞菁、异二氢吲哚、蒽嘧啶、苯并蒽酮、黄烷土酮、茈酮、茈蒽酮、它们的取代的衍生物和它们的混合物。无机颜料的实例包括二氧化钛、氧化铁、氧化铬、铬酸铅、炭黑或它们的混合物。

[0137] 本发明的光敏聚合物微颗粒可以通过加入如前所述的光致变色 - 二色材料和 / 或常规二色材料和至少部分地使它们定向而变成至少部分偏振。二色材料对透射辐射的两个正交平面偏振组分之一的吸收能够比对另一个的更强。因此,二色材料能够使透射辐射至少部分地线性偏振。然而,虽然二色材料能够优先吸收透射辐射的两个正交平面偏振组分之一,如果该二色化合物的分子没有合适地定位或布置,将不会实现透射辐射的净线性偏振。也就是说,由于二色材料分子的随机定位,单独分子的选择性吸收将相互抵消,使得不能实现净或总体线性偏振效果。因此,通常需要适当地定位或布置,例如至少部分地使二色材料分子在另一材料内定向从而形成常规线性偏振元件。例如通过拉伸聚合物片材来定向二色材料,以生产用于太阳镜的线性偏振滤片或透镜,这是本领域技术人员已知的。

[0138] 合适的常规二色材料的实例包括偶氮甲川、靛蓝、硫靛蓝、花青素、阴丹、喹酞酮染料、茈、酞吡呤、三苯并二噁嗪、吲哚并喹啉、咪唑 - 三嗪、四嗪、偶氮和 (多) 偶氮染料、苯醌、萘醌、蒽醌和 (聚) 茴醌、蒽嘧啶、碘和碘酸盐。二色材料可以是能聚合二色材料。也就是说,二色材料可以包括至少一个能聚合基团。例如,虽然不限于此,至少一种二色材料可

以具有由至少一个能聚合基团封端的至少一个烷氧基、聚烷氧基、烷基、或聚烷基取代基。

[0139] 制备光敏微颗粒的非水性分散体的各种方法中提到的短语“使材料处于足以至少部分地形成微颗粒的条件”包括使材料处于高剪切应力条件以将材料粒化成微颗粒。高剪切应力可以通过任何本领域技术人员已知的高剪切应力技术实现。

[0140] 如本文中使用的，术语“高剪切应力条件”是指，不仅包括高剪切应力技术，如以下详细讨论的液-液撞击技术，还包括通过机械手段的高速剪切。应理解，如期望，将应力施加到水性组合物的任何模式都可以采用，只要施加了足够的应力以实现水性组合物的粒化以形成微颗粒。

[0141] 水性组合物可以通过使用可购自 Massachusetts, Newton 的 Microfluidics Corporation 的 **MICROFLUIDIZER®** 乳化剂而受到合适的剪切应力条件。

MICROFLUIDIZER® 高压撞击乳化剂详细描述于美国专利 4,533,254, 其在此通过引用纳入。该设备由高压（最高达约 1.4×10^5 kPa (20,000psi)）泵和其中进行乳化的反应室组成。在一个实例中，制备掺混物的预乳液，然后使其受到高剪切应力。泵迫使该掺混物进入所述室，在那里其分成至少两个料流，料流以非常高的速度通过至少两个狭缝并撞击，使得形成小颗粒，例如使掺混物“粒化”。

[0142] 各水性组合物典型地以约 3.5×10^4 –约 1×10^5 kPa (5,000 和 15,000psi) 的压力穿过乳化剂多次或直到产生至少部分地形成的微颗粒。各水性组合物在乳化剂中的多次穿过可以使得微颗粒具有较小的平均粒度和较窄的粒度分布范围。当使用前述 **MICROFLUIDIZER®** 乳化剂时，通过液-液撞击施加应力。如上所述，可以采用其它方式将应力施加到预乳化掺混物，只要施加足够的应力以实现至少部分地形成的微颗粒，至少部分地形成的微颗粒可以通过多次处理而进一步减小尺寸。例如，施加高剪切应力条件的备选方法是使用超声波能量、均化器、转子/定子混合器和/或喷射分散器。

[0143] 至少部分地形成的光敏聚合物微颗粒的能聚合组分的聚合可以通过用引发量的辐射照射组合物和/或向该组合物加入引发量的材料例如能够使通过如自由基聚合、热聚合、光聚合或它们的组合的方法进行聚合的引发剂来实现。使用于制备本发明的光敏聚合物微颗粒的材料聚合的方法是本领域技术人员熟知的，并且可以使用任何述已知技术。

[0144] 例如，能聚合组分可以通过热聚合，例如在 22° C-150° C 的温度，通过光聚合或该两种方法的组合而至少部分聚合。虽然说明了至少部分地形成的微颗粒中能聚合组分的热聚合的温度范围，本领域技术人员将领会，可采用除本文披露的温度之外的其它温度。

[0145] 通过辐射引发聚合的方法包括使用紫外线、可见光、红外线、微波、伽玛或电子束辐射从而引发能聚合组分的聚合反应。这之后可以进行热步骤以固化任何未反应的能聚合材料。

[0146] 能聚合组分的聚合可以通过在水性组合物包含引发量的能够产生自由基的材料如有机过氧基化合物或偶氮双(有机腈)化合物，例如引发剂来实现。可以用作热聚合引发剂的合适的有机过氧基化合物的实例包括：叔丁基氢过氧化物，过氧基单碳酸酯，如叔丁基过氧基碳酸异丙酯；过氧基二碳酸酯，如过氧基二碳酸二(2-乙基己基)酯、过氧基二碳酸二(仲丁基)酯和过氧基二碳酸二异丙酯；二酰基过氧化物，如 2,4-二氯苯甲酰过氧化物、异丁酰基过氧化物、癸酰基过氧化物、月桂酰基过氧化物、丙酰基过氧化物、乙酰基过氧化物、苯甲酰过氧化物、对氯苯甲酰过氧化物；过氧基酯，如过氧基新戊酸叔丁酯、过氧基

辛酸叔丁酯、和过氧基异丁酸叔丁酯；甲基乙基酮过氧化物，乙酰基环己烷磺酰基过氧化物。热引发剂中优选那些不使所得聚合物微颗粒退色并且可以参与不需要额外热的氧化还原引发剂体系的那些，如本领域技术人员已知的。参见，例如，“Redox Polymerization”，G. S. Misra, Prog. Polym. Sci. Vol 8, pp. 61–131, 1982, 其公开内容在此通过引用纳入。

[0147] 可以用作热聚合引发剂合适的偶氮双（有机腈）化合物的实例包括：2, 2'-偶氮双(2, 4-二甲基戊烷腈)、1, 1'-偶氮双环己烷腈、偶氮双异丁酰腈或它们的混合物。

[0148] 用于引发和聚合能聚合组分的热聚合引发剂的量可以变化，并且取决于使用的特定引发剂。只需要引发和保持聚合反应所需要的量。相对于偶氮双（有机腈）化合物，每100份能聚合组分(phm)可以使用0.01–5.0份的该引发剂。典型地，热固化循环包括在引发剂存在下在20分钟–2小时加热能聚合组分至范围在室温到最高达125°C的温度。虽然说明了至少部分地形成的微颗粒中能聚合组分的热聚合的时间范围，本领域技术人员将领会，可以使用除本文披露的时间间隔之外的时间间隔。

[0149] 能聚合组分的光聚合可以在光引发剂的存在下使用紫外线光和/或可见光进行。

[0150] 可以在本发明中使用的光引发剂的实例包括裂解型光引发剂和夺氢型光引发剂。

[0151] 裂解型光引发剂的实例包括苯乙酮、 α -氨基烷基苯酮、安息香醚、苯甲酰肟、酰基膦氧化物和二酰基膦氧化物或所述引发剂的混合物。此类光引发剂的市售实施例是**DAROCURE®** 4265, 可购自 CibaChemicals, Inc。夺氢型光引发剂的实例包括苯并苯酮、Michler's酮、噻吨酮、蒽醌、莰酮、芴酮、香豆素酮或所述引发剂的混合物。

[0152] 夺氢型光引发剂典型地在如胺和加入的其它氢给体材料的材料存在下更好地起作用，以提供用于夺取的不稳定的氢原子。典型的氢给体相对于氧或氮定位于 α 位的活性氢，例如醇、醚和叔胺，或直接连接到硫的活性氢原子，例如硫醇。在没有所述加入的材料下，光引发仍可以通过从体系的单体、低聚物或其它组分夺取氢来进行。

[0153] 阳离子光引发剂也可以与前述光引发剂结合使用。与夺氢型光引发剂一起使用的阳离子引发剂的实例是氢给体材料，如丁酰基氯三苯基丁基硼酸酯，或所述材料的组合。阳离子光引发剂的进一步实例是鎓盐，其描述于美国专利5,639,802, 第8栏59行–第10栏46行，其公开内容在此通过引用纳入。

[0154] 用于引发和聚合至少部分地形成的微颗粒的能聚合组分的光聚合引发剂的量可以变化并且取决于使用的特定引发剂。只需要引发和保持聚合反应所需要的量。光聚合引发剂可以以0.01重量%–5重量%的量使用，基于能聚合组分的重量。

[0155] 用于光聚合的光源选自发射紫外线光和/或可见光的那些。光源可以为汞灯、掺有FeI₃和/或GaI₃的水银灯、杀菌灯、氘灯、钨灯金属卤化物灯或所述灯的组合。典型地，光引发剂或光引发剂组合的吸光谱匹配灯泡例如H灯泡、D灯泡、Q灯泡和/或V灯泡的光谱输出以得到最高的固化效率。曝露时间可以变化，这取决于光源的波长和强度、光引发剂、和能聚合组分。至少部分地形成的微颗粒也可以使用不需要存在引发剂的电子束工艺至少部分聚合。

[0156] 使用热和/或光聚合方法聚合光敏微颗粒中的能聚合组分的引发剂和方法的进一步描述披露于美国专利6,602,603第11栏1行–第13栏36行，和美国专利7,001,952第11栏15行–50行，其公开内容在此通过引用纳入。

[0157] 本发明还提供了能固化的光敏成膜组合物，其由(a)包含至少一种具有反应性官

能团发材料的成膜组分和 (b) 光敏聚合物微颗粒的非水性分散体,如任何上述的那些,来制备。所述成膜组合物通常是溶剂型的;合适的溶剂包括涂层制剂领域已知的那些,例如醇,如丁醇;酮,如甲基戊基酮;芳烃,如二甲苯,AROMATIC/SOLVESSO 100,芳族溶剂的共混物,可购自Exxon Mobil Chemicals;和二醇醚,如亚烷基二醇单烷基或二烷基醚;酯如烷氧基烷基乙酸酯;和任何前述物质的混合物。

[0158] 成膜组分 (a) 可包含通式 $R_xM(OR')_{z-x}$ 的烷氧化物,其中 R 为有机基团,M 为硅、铝、钛、和 / 或锆,各 R' 独立地为烷基基团,z 为 M 的价态,和 x 是小于 z 的数并且可等于零。所述烷氧化物可用于制备溶胶 - 凝胶,即溶液 - 凝胶涂层。合适的有机基团的实例包括,但不局限于,烷基、乙烯基、甲氧基烷基、苯基、3-缩水甘油醚氧基丙基和 3- 甲基丙烯酰氧基丙基。烷氧化物可以进一步与本领域已知的其它化合物和 / 或聚合物混合和 / 或反应。特别合适的是包含由有机烷氧基硅烷的至少部分水解而形成的硅氧烷的组合物。合适的含烷氧化物的化合物的实例和制备它们的方法描述于美国专利 6,355,189 ;6,264,859 ;6,469,119 ;6,180,248 ;5,916,686 ;5,401,579 ;4,799,963 ;5,344,712 ;4,731,264 ;4,753,827 ;4,754,012 ;4,814,017 ;5,115,023 ;5,035,745 ;5,231,156 ;5,199,979 ; 和 6,106,605 中。所述烷氧化物和其制备详细描述于美国专利申请公布 20060246305 的第 [0015]-[0023] 段,其在此通过引用纳入。使用这样的烷氧化物能降低干涉和使成膜组合物和基材之间的折射率差异最小,尤其是当基材是下述的高折射率光学级别基材时。

[0159] 此外,或另外,成膜组分 (a) 可包含任何以上列出的交联材料,如氨基塑料,包括自缩合氨基塑料。

[0160] 成膜组分 (a) 可包含热固性聚合物材料、热塑性聚合物材料或所述聚合物材料的混合物。例如,成膜组分 (a) 可包含热固性聚合物材料,其选自聚氨酯,与封端的或游离多异氰酸酯结合的多元醇,聚 (脲 - 聚氨酯),氨基塑料树脂,聚硅氧烷,多元酸酐,聚丙烯酰胺,环氧基树脂或聚 (甲基) 丙烯酸酯,例如聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯酸酯或它们的混合物。成膜组分 (a) 可包含一种或多种不同的烯属不饱和单体,能使用光化学辐射如 UV 辐射固化。

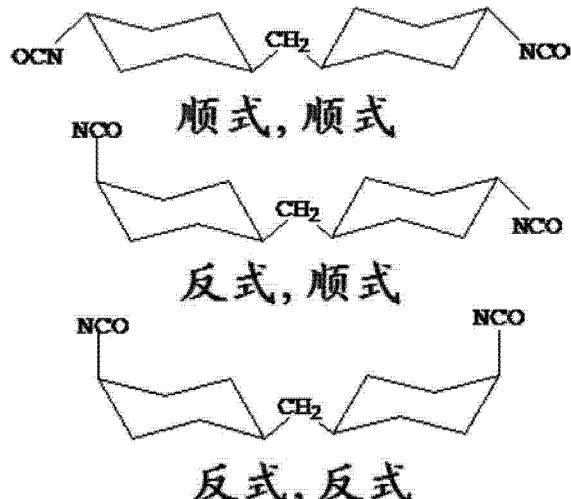
[0161] 当成膜组分 (a) 包含与封端的或游离多异氰酸酯结合的多元醇,可用的多异氰酸酯有多种和宽泛变化。实例可以包括,脂族多异氰酸酯,其中一个或多个异氰酸酯基直接连接到环脂族环的环脂族多异氰酸酯,其中一个或多个异氰酸酯基不直接连接到环脂族环的环脂族多异氰酸酯,其中一个或多个异氰酸酯基直接连接到芳族环的芳族多异氰酸酯,和其中一个或多个异氰酸酯基不直接连接到环脂族环的芳族多异氰酸酯,和它们的混合物。当使用芳族多异氰酸酯时,通常应注意选择不引起含聚氨酯的材料带颜色 (例如黄色) 的材料。

[0162] 多异氰酸酯可以包括,脂族或环脂族二异氰酸酯,芳族二异氰酸酯,它们的环状二聚体和环状三聚体,和它们的混合物。合适的多异氰酸酯的实例可以包括,Desmodur N 3300 (六亚甲基二异氰酸酯三聚体),其可购自Bayer;Desmodur N 3400 (60% 六亚甲基二异氰酸酯二聚体和 40% 六亚甲基二异氰酸酯三聚体)。还合适的有Tri xene BL7960,封端的异氰酸酯,其可购自Baxenden Chemicals,Ltd。多异氰酸酯可以包括,二环己基甲烷二异氰酸酯和它们的异构体混合物。如本文和权利要求中使用的,术语“异构体混合物”是指多异氰酸酯的反式 - 反式、顺式 - 顺式、和 / 或反式 - 顺式异构体的混合物。用于本发明的

异构体混合物的实例可以包括,4,4' - 亚甲基双(环己基异氰酸酯)的顺式 - 顺式异构体,下文称作 "PICM"(对异氰酸酯基环己基甲烷),PICM的反式 - 顺式异构体,PICM的反式 - 反式异构体,和它们的混合物。

[0163] 用于本发明的合适的异构体包括4,4' - 亚甲基双(环己基异氰酸酯)的以下三种异构体。

[0164]



[0165] PICM可以通过本领域熟知的方法如美国专利2,644,007 ;2,680,127 和 2,908,703 中披露的方法使4,4' - 亚甲基双(环己基胺)(PACM)光气化来制备,上述专利在此通过引用纳入。光气化后, PACM 异构体混合物可以在室温在液相、部分地液相、或固相中产生 PICM。或者, PACM 异构体混合物可以通过亚甲基二苯胺的氢化和 / 或通过 PACM 异构体混合物在水和醇如甲醇和乙醇的存在下的分步结晶而获得。

[0166] 可以使用的其它脂族和环脂族二异氰酸酯包括3- 异氰酸酯基 - 甲基 -3,5,5- 三甲基环己基 - 异氰酸酯 ("IPDI"),其可购自 ArcoChemical, 和间四甲基二甲苯二异氰酸酯 (1,3- 双 (1- 异氰酸酯基 -1- 甲基乙基) - 苯),其可以商品名**TMXDI®** (Meta) 脂族异氰酸酯购自 Cytec Industries Inc。

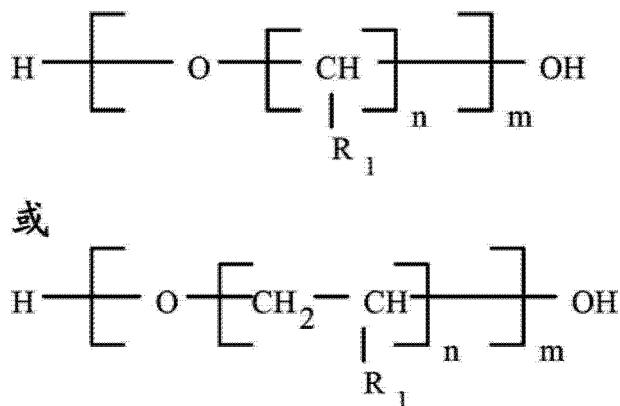
[0167] 如本文中使用的和权利要求,术语 "脂族和环脂族二异氰酸酯" 是指以直链或环状连接的6-100个碳原子,其具有两个二异氰酸酯反应性端基。用于本发明的脂族和环脂族二异氰酸酯可以包括, TMXDI 和式 R-(NCO)₂ 的化合物,其中 R 表示脂族基团或环脂族基团。

[0168] 成膜组分(a)中的多元醇可包括这样的化合物,其具有至少两个包括OH基团的活性氢基团并可额外地包括伯胺基团、仲胺基团、硫醇基团、和 / 或它们的组合。典型地使用单一的仅具有 OH 基团的多官能的化合物;类似地,可使用单一的具有混合官能团的多官能的化合物。

[0169] 用于本发明的制备成膜组分中的聚氨酯材料的合适的含 OH 的材料可以包括,聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚己内酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、和它们的混合物。

[0170] 聚醚多元醇的实例有聚亚烷基醚多元醇,其包括具有以下结构式的那些:

[0171]



[0172] 其中取代基 R1 是氢或含 1-5 个碳原子的低级烷基，包括混合的取代基，n 典型地为 2-6 和 m 为 8-100 或更高。包括的有聚(氧四亚甲基)二醇，聚(氧四亚乙基)二醇，聚(氧-1,2-亚丙基)二醇，和聚(氧-1,2-亚丁基)二醇。

[0173] 环氧化物的实例可以包括环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷、环氧戊烷，亚芳烷基氧化物，如但不限于环氧苯乙烯，环氧乙烷和环氧丙烷的混合物。聚氧亚烷基多元醇可以利用随机或逐步氧烷基化通过亚烷基氧化物的混合物来制备。

[0174] 还可用的有各种多元醇的氧烷基化形成的聚醚多元醇，所述多元醇例如，二醇如乙二醇、1,6-己二醇、双酚 A 等，或其它高级多元醇如三羟甲基丙烷、季戊四醇等。所述的可用的较高官能度的多元醇可以例如通过如蔗糖或山梨糖醇的化合物的氧烷基化来制备。一种常用的氧烷基化方法是多元醇与亚烷基氧化物例如环氧丙烷或环氧乙烷在酸性或碱性催化剂的存在下反应。具体的聚醚包括以名称 TERATHANE 和 TERACOL 销售的那些，可购自 E. I. Du Pont de Nemours and Company, Inc.，和 POLYMEG，可购自 Q O Chemicals, Inc.，Great Lakes Chemical Corp 的子公司。

[0175] 用于本发明的聚醚二醇可以包括，但不限于，聚四亚甲基醚二醇。

[0176] 含多元醇的聚醚可以包括包含环氧乙烷-环氧丙烷和 / 或环氧乙烷-环氧丁嵌段的嵌段共聚物烷。Pluronic R, Pluronic L62D, Tetronic R 和 Tetronic，其可购自 BASF，可以用作本发明中含多元醇的聚醚材料。

[0177] 合适的聚酯二醇可以包括，具有 4-10 个碳原子一种或多种二羧酸如己二酸、琥珀酸或癸二酸与一种或多种具有 2-10 个碳原子的低分子量二醇如乙二醇、丙二醇、二甘醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、1,6-己二醇和 1,10-癸二醇的酯化产物。聚酯二醇可以为己二酸与 2-10 个碳原子的二醇的酯化产物。

[0178] 用于本发明的合适的聚己内酯二醇可以包括，E-己内酯与一种或多种以上列出的低分子量二醇的反应产物。聚己内酯可通过己内酯在二官能的活性氢化合物如水或至少一种以上列出低分子量二醇的存在下缩合而制备。聚己内酯二醇的具体实例包括聚己内酯聚酯二醇，可作为 CAPA® 2047 和 CAPA® 2077 购自 Solvay Corp。

[0179] 聚碳酸酯多元醇是本领域已知的和市售的，如 RavencarbTM107 (Enichem S. p. A.)。聚碳酸酯多元醇可以通过有机二醇如二醇和碳酸二烷基酯反应来制备，如美国专利 4,160,853 中所述。多元醇可以包括，具有各种聚合度的聚六甲基碳酸酯。

[0180] 二醇材料可以包括低分子量多元醇，如分子量少于 500 的多元醇，和它们的相容的混合物。如本文中使用的，术语“相容的”是指二醇彼此互溶从而形成单一相。这些多

元醇的实例可以包括，低分子量二醇和三醇。如使用，三醇的量选择为避免在聚氨酯中有高程度的交联。高程度的交联能够导致能固化的聚氨酯不能通过温和的热和压力形成。有机二醇典型地含有 2-16 个，或 2-6 个，或 2-10 个碳原子。此类二醇的实例可以包括，乙二醇、丙二醇、二甘醇、三甘二醇、四甘醇、一缩丙二醇、二缩三丙二醇、1, 2-、1, 3- 和 1, 4- 丁二醇、2, 2, 4- 三甲基-1, 3- 戊二醇、2- 甲基-1, 3- 戊二醇、1, 3-、2, 4- 和 1, 5- 戊二醇、2, 5- 和 1, 6- 己二醇、2, 4- 庚二醇、2- 乙基-1, 3- 己二醇、2, 2- 二甲基-1, 3- 丙二醇、1, 8- 辛二醇、1, 9- 壬二醇、1, 10- 癸二醇、1, 4- 环己二醇、1, 4- 环己烷二甲醇、1, 2- 双(羟基乙基)-环己烷、甘油、四羟甲基甲烷，如但不限于季戊四醇、三羟甲基乙烷和三羟甲基丙烷；和它们的异构体。

[0181] 含 OH 的材料的重均分子量可以为例如至少 60，或至少 90，或至少 200。此外，含 OH 的材料的重均分子量可以为例如少于 10,000，或少于 7000，或少于 5000，或少于 2000。

[0182] 用于本发明的含 OH 的材料可以包括由至少一个低分子量二羧酸，如己二酸制备的三酯。

[0183] 用于本发明的聚酯二醇和聚己内酯二醇可以使用已知的酯化或酯交换方法制备，如例如 D. M. Young, F. Hostettler 等人的 "Polyester from Lactone", Union Carbide F-40, 147 页中所述。

[0184] 聚酯二醇还可以由 1, 6- 己二醇和己二酸；1, 10- 癸二醇和己二酸；或 1, 10- 癸二醇和己内酯的反应制备。

[0185] 用于本发明的多元聚可以选自：(a) 己二酸与选自 1, 4- 丁二醇、1, 6- 己二醇、新戊二醇、或 1, 10- 癸二醇的至少一种二醇的酯化产物；(b) E- 己内酯与选自 1, 4- 丁二醇、1, 6- 己二醇、新戊二醇、或 1, 10- 癸二醇的至少一种二醇的反应产物；(c) 聚四亚甲基二醇；(d) 脂族聚碳酸酯二醇，和 (e) 它们的混合物。

[0186] 通常在本发明的成膜组合物中，光敏聚合物微颗粒含有与成膜组分 (a) 中的材料的反应性官能团有反应性的官能团，使得微颗粒变成与组合物集成。这样的官能团可为任何如上讨论的那些。

[0187] 本发明的成膜组合物可用于涂覆基材和制备光敏涂覆的制品。所述基材可为任何光学元件，如光学存储元件、显示元件、眼科元件、窗元件或镜子元件。

[0188] 涂布到基材和固化后，本发明的能固化的成膜组合物通常表现出的折射率大于 1.5，通常为 1.55-1.65，更通常为 1.58-1.60。

[0189] 基材可包含至少部分固化的聚合物有机材料，其选自热固性聚合物有机材料、热塑性聚合物有机材料或所述聚合物有机材料的混合物。在本发明的其它实施方式中，聚合物有机材料选自聚(C1-C12 烷基甲基丙烯酸酯)、聚(氧亚烷基二甲基丙烯酸酯)、聚(烷氧基化苯酚甲基丙烯酸酯)、纤维素乙酸酯、纤维素三乙酸酯、纤维素乙酸酯丙酸酯、纤维素乙酸酯丁酸酯、聚(乙酸乙烯酯)、聚(乙烯基醇)、聚(氯乙烯基)、聚(偏二氯乙烯)、热塑性聚碳酸酯、聚酯、聚氨酯、聚硫代氨酯、聚砜硫代氨酯、聚(脲-聚氨酯)、聚(对苯二甲酸乙二酯)、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)、聚乙烯基缩丁醛，或由双(碳酸烯丙基酯)单体、多官能丙烯酸酯单体、多官能甲基丙烯酸酯单体、二甘醇二甲基丙烯酸酯单体、二异丙烯基苯单体、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、烷氧基化多羟基醇聚丙烯酸酯单体、苯乙烯单体、聚氨酯丙烯酸酯单体、丙烯酸缩水甘油酯单体、甲基丙烯酸缩水甘油酯单体、二亚烯丙基季戊四醇单体或所述单体的混合物制备的聚合物。

[0190] 合适的用于制备本发明光学元件的基材具有至少 1.55 的折射率并包括非塑料基材如玻璃。更通常来说，使用常用于光学应用的基材，包括多元醇（碳酸烯丙基酯）单体，例如双二醇碳酸烯丙基酯如二甘醇双（碳酸烯丙基酯），该单体以商标 CR-39 由 PPG Industries, Inc 出售；聚脲-聚氨酯（聚脲聚氨酯）聚合物，其例如通过聚氨酯预聚物和二胺固化剂的反应制备，一种这样的聚合物的组合物以商标 TRIVEX 由 PPG Industries, Inc 出售；多元醇（甲基）丙烯酰基封端的碳酸酯单体；二甘醇二甲基丙烯酸酯单体；乙氧基化苯酚甲基丙烯酸酯单体；二异丙烯基苯单体；乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯单体；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；聚氨酯丙烯酸酯单体；聚（乙氧基化双酚 A 二甲基丙烯酸酯）；聚乙酸乙烯酯；聚乙烯基醇；聚氯乙烯；聚（偏二氯乙烯）；聚乙烯；聚丙烯；聚氨酯；多硫代聚氨酯；热塑性聚碳酸酯，如连接碳酸酯的树脂，其得自双酚 A 和光气，一种这样的材料以商标 LEXAN 出售；聚酯，如以商标 MYLAR 出售的材料；聚（对苯二甲酸乙二酯）；聚乙烯基缩丁醛；聚（甲基丙烯酸甲酯），如以商标 PLEXIGLAS 出售的材料，和通过多官能的异氰酸酯与多硫醇或聚环硫化物单体与多硫醇、多异氰酸酯、多异硫代异氰酸酯和任选烯属不饱和单体或含卤化芳族的乙烯基单体进行均聚合的或共聚物的和 / 或三元聚合的反应而制备的聚合物。还涵盖的有上述单体的共聚物，和所述聚合物的共混物，和与其它聚合物的共聚物，例如形成互穿网络产品。典型地，基材的折射率为 1.55–1.67，通常为 1.55–1.65。硫代聚氨酯、聚碳酸酯、和 / 或基于硫的聚氨酯脲是最常用的基材。

[0191] 光学元件包括：光学存储元件如用于光学存储和图像处理的设备；眼科元件如矫正透镜、非矫正透镜、隐型眼镜、眼内透镜、放大镜、防护性透镜和护目镜（visor）；窗元件如建筑物、汽车、摩托车和飞机的透明体、滤片、光棚、和光学开关；镜子元件；和显示元件如屏幕、显示器、液晶单元、有机光发光器件和安全元件。

[0192] 如本文中使用的术语“光学”是指与光和 / 或视觉相关或有关的。光学存储元件可以包括，图像处理设备和光学数据储存设备。在这样的光学存储元件中，设备与光信号的相互作用引起该设备的光学内存在一段时间内变化，直到有图像被处理或保留的形式的变化，或直到有信息被保留以供进一步改变或删除的形式的变化。如本文中使用的术语“眼科”是指与眼睛和视觉相关或有关的。眼科元件的实例包括矫正和非矫正透镜，包括单焦或多焦透镜，其可为分段的或非分段的多焦透镜（如，但不限于，双焦透镜、三焦透镜和渐进式透镜），以及用于矫正、保护、或改善（装饰性或其它方式）视觉的其它元件，包括但不限于，隐型眼镜、眼内透镜、放大镜、和防护性透镜或护目镜。

[0193] 如本文中使用的术语“窗”是指适于允许辐射传输通过的开孔。窗的实例包括建筑物、汽车和飞机的透明体、滤片、光棚、和光学开关。如本文中使用的术语“镜子元件”是指镜面反射大部分入射光的表面。在本发明中，反射光可以通过与镜子元件连接的光敏聚合物微颗粒的类型而改变。

[0194] 如本文中使用的术语“显示器”是指可见的或机器可读的文字、数字、符号、设计或图形式的信息表示方式。显示元件和设备的实例包括屏幕、显示器、液晶单元、有机光发

光器件和安全元件。如本文中使用的术语“液晶单元”是指含作为能够有序化的各向异性材料的液晶材料的结构。活性液晶单元是这样的单元，其中液晶材料能够通过施加外力如电场或磁场而在有序化和无序化状态之间切换，或在两种有序化状态之间切换。无源液晶单元是这样的单元，其中液晶材料保持有序状态。有源液晶单元元件或设备一个实例是液晶显示器。

[0195] 如本文中使用的术语“有序化”是指例如通过用另一结构或材料定向，或通过一些其它力或效应使得达到合适的排布或位置。因此，如本文中使用的术语“有序化”涵盖使材料有序化的接触方法，如用另一结构或材料定向，和材料有序化的非接触方法，如暴露于外力或效应。术语“有序化”还涵盖接触和非接触方法的组合。

[0196] 至少部分地有序化液晶材料以及其它各向异性材料如非线性光学材料，光致变色 - 二色材料以及二色染料的方法的实例，根据本文披露的各种实施方式，使用液晶材料作为实例，包括将至少一部分液晶材料暴露于以下至少之一：磁场、电场、线性偏振红外线辐射、线性偏振紫外线辐射、线性偏振可见辐射和剪切力。

[0197] 除了至少部分地有序化液晶材料的前述方法，液晶材料可以通过用另一材料或结构如取向装置定向至少一部分液晶材料而至少部分地有序化。如本文中使用的术语“取向装置”是指这样的机构，该机构可以便于暴露于该机构至少一部分的一种或多种其它结构的定位。取向装置的进一步信息披露于 2004 年 5 月 17 日提交的美国专利申请 P-108,935 第 [0153]-[0288] 段，其公开内容在此通过引用纳入。

[0198] 光学元件通常选自光学存储元件、显示元件、眼科元件、窗元件或镜子元件。显示器元件通常选自屏幕、显示器、液晶单元、有机光发光器件或安全元件。在特定的实施方式中，光学元件为有机光发光器件“OLED”，其中第一表面为阳极，第二表面为阴极和定位于它们之间的材料为发光材料，所述发光材料与所述阳极和所述阴极电接触。

[0199] 当电流施加到 OLED 时，阳极注入空穴和阴极注入电子到包含有效量的本发明的光敏聚合物微颗粒的发光材料中。注入的空穴和电子各自朝向相反的带电电极迁移。当电子和空穴局部化于相同分子上时，形成“激发子”，其为具有激发能量状态的局部化的电子 - 空穴对。当激发子通过本领域技术人员已知的发光机理松弛时，发出了光。参见，例如，美国专利 6,687,266 第 2 栏 47 行 - 第 18 样 59 行，其公开内容在此通过引用纳入。在这些情况下，至少部分地交联的光敏聚合物微颗粒典型地包含有效量的选自荧光材料、磷光材料或它们的混合物的光敏材料。

[0200] 安全元件的实例包括这样的制品，其具有掺入和或连接到制品至少一个表面的至少一部分的有效量的至少部分地交联的本发明的光敏聚合物微颗粒。光敏聚合物微颗粒的有效量为该微颗粒能够鉴别该制品的量。有效量的光敏微颗粒可以局部化于鉴别标记中。所述安全元件的实例包括但不限于：访问卡和通行证，例如票、胸章、身份或成员卡、借记卡等；可转让证券和非可转证券，例如汇票、支票、债券、钞票、储蓄凭证、股票凭证等；官方文件，例如货币、许可证、身份证件、福利卡、签证、护照、官方证书、契约等；消费品，例如软件、小型光碟（“CD”）、数字视频光碟（“DVD”）、器具、消费电子品、运动产品、汽车等；信用卡；或购物标牌、标签和包装。

[0201] 安全元件可以连接到选自透明基材和反射基材的基材的至少一部分。或者，当需要反射基材时，如果该基材不是反射的或对拟定的应用来说反射不足，在施加鉴别标记前，

可以首先将反射材料施加至该基材的至少一部分。例如，至少部分地反射的铝涂层可以施加到该基材的至少一部分，然后在其上形成安全元件。再进一步来说，安全元件可以连接到选自未调色的基材、调色的基材、光致变色基材、调色的光致变色基材、至少部分地线性偏振、至少部分地圆形偏振的基材、和至少部分地椭圆形偏振的基材的基材的至少一部分。在某些情况下，安全元件为至少部分地线性偏振的安全元件。

[0202] 此外，安全元件可以进一步包含一种或多种其它涂层或片材以形成具有视角依赖特性的多层反射安全元件，如描述于美国专利 6,641,874 第 1 栏 6 行 – 第 13 栏 28 行的，其在此通过引用纳入。

[0203] 如本文中使用的术语“至少部分地线性偏振”修饰涂层或基材时是指适于使辐射线性偏振（例如将光波电场向量振动的一些或全部限定在一个方向）的涂层或基材。如本文中使用的术语“至少部分地圆形偏振”修饰涂层或基材时是指适于使辐射的一些或全部圆形偏振。如本文中使用的术语“至少部分地椭圆形偏振”修饰涂层或基材时是指适于使辐射的一些或全部椭圆形偏振。如本文中使用的，术语“光致变色”当修饰涂层或基材时，时是指具有至少响应于光化学辐射而变化的可见光辐射的吸收光谱涂层或基材。另外，如本文中使用的，修饰基材时，术语“调色的光致变色”是指含着色剂以及光致变色材料的基材，其具有至少响应于光化学辐射而变化的可见光、紫外线和 / 或红外线辐射的吸收光谱。因此，例如，当暴露于光化学辐射时，调色的光致变色基材可以具有着色剂的第一颜色特性和着色剂和光致变色材料的组合的第二颜色特性。

[0204] 施加本发明成膜组合物的方法包括用于施加涂层的本领域中已知的方法，如旋涂、喷涂、喷涂和旋涂、幕涂、流动涂、浸涂、注塑、流延、辊涂、线涂、和包塑。根据一个实例，包含光敏聚合物微颗粒的至少部分涂层施加到模具中，例如通过包塑基材形成在涂层上或预成型的基材置于涂层上，并且使涂层至少部分固化。在这样的情况下，涂层可以作为包含光敏聚合物微颗粒的液体或粉末涂层施加。包含下述的聚合物片材的光致变色制品也可以使用包塑方法制备。

[0205] 涂覆的基材可进一步包含额外的涂层如底漆涂层、耐磨涂层、抗反射涂层、设置于光敏涂层和耐磨涂层之间的过渡涂层、至少部分偏振的聚合物膜或涂层和它们的组合。

[0206] 如上所述，在一些情况下，底漆涂层施加到基材表面，然后施加能固化的成膜组合物。底漆涂层设置于基材和能固化的成膜组合物之间，并起到防止聚合物涂层组分与基材彼此相互作用的阻隔涂层的作用，和 / 或起到促进能固化的成膜组合物与基材表面的粘结的粘合层的作用。底漆可通过任何已知方法施加到基材，例如喷涂、旋涂、铺涂、幕涂、辊涂或浸涂；并可施加到清洁过的和未处理的、或清洁的和经处理的（例如经化学处理或等离子处理的）基材表面。底漆涂层是本领域技术人员已知的。合适的底漆涂层的选择取决于使用的基材，即底漆涂层必须与基材表面和能固化的成膜组合物化学和物理相容，同时提供对底漆涂层来说期望的功能益处，即阻隔和粘合性质。

[0207] 底漆涂层可为一个或几个单分子层厚，并且范围可以为 0.1-10 微米，更通常为 0.1-2 或 3 微米。底漆的厚度可以在前述值的任何组合之间变化，包括所引用的值。一种涵盖的实施方式的合适的底漆涂层包含有机官能硅烷，如甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷，暴露于光化学辐射时产生酸的催化剂材料，例如，鎓盐，和有机溶剂，如二甘醇二甲醚或异丙基醇，如美国专利 6,150,430 所述，其公开内容在此通过引用纳入。

[0208] 底漆涂层的进一步实例描述于美国专利 6,025,026, 其中描述了基本上不含有机硅氧烷但包含具有至少一个烯属连接基的有机酸酐和含异氰酸酯的材料的组合物。该公开内容也在此通过引用纳入。施加底漆后, 可用醇如 2-丙醇, 然后用水漂洗基材, 并在 60° C-80° C 干燥最多半小时。

[0209] 前述涂层可以以自表面的如下顺序连接到基材相同表面的至少一部分: 底漆层, 光敏层, 过渡层, 耐磨层, 偏振膜或涂层, 抗反射层, 耐磨层; 或底漆层, 光敏层, 过渡层, 耐磨层, 和抗反射层; 或光敏层, 过渡层, 和偏振层; 或底漆层, 光敏层, 和偏振层; 或底漆层, 光敏层, 和抗反射层。前述涂层的多种不同组合是可行的, 如本领域技术人员已知的。所有前述涂层可以施加到基材的一个或多个表面, 例如光学基材的两个表面。光敏涂层典型地施加到一个表面。基材可以为本文中描述的作为基材的任何材料。在一个实例中, 该基材为光学元件。在特定的实例中, 光学元件为眼科元件。

[0210] 可以在本发明中使用的底漆涂层的实例包括包含偶联剂、偶联剂的至少部分水解产物、和它们的混合物的涂层。如本文中使用的“偶联剂”是指具有至少一个与至少一个表面上的基团能够反应、结合和 / 或缩合的基团的材料。偶联剂可以在至少两个可以为类似或非类似的表面的界面处起分子的作用。偶联剂可以是单体、预聚物和 / 或聚合物。所述材料包括有机 - 金属, 如硅烷、钛酸盐、锆酸盐、铝酸盐, 锆铝酸盐、它们的水解产物和它们的混合物。如本文中使用的短语“偶联剂的至少部分水解产物”是指偶联剂上的能水解的基团的至少一些到全部被水解了。适用的底漆涂层的其它实例包括描述于美国专利 6,025,026 第 3 栏 3 行 - 第 11 栏 40 行和美国专利 6,150,430 第 2 样 39 行 - 第 7 样 58 行的那些底漆涂层, 其公开内容在此通过引用纳入。

[0211] 如本文中使用的, 术语“过渡涂层”是指有助于在两个涂层之间产生性质梯度的涂层。例如, 过渡涂层可以有助于在相对硬的涂层和相对软的涂层之间产生硬度梯度。过渡涂层的实例包括辐射固化的基于丙烯酸酯的薄膜, 如描述于美国专利 7,452,611 中的, 其涂层的公开内容在此通过引用纳入。

[0212] 至少部分地耐磨和其它防护性涂层的实例包括包含有机硅烷、有机硅氧烷的耐磨涂层, 基于无机材料如二氧化硅、氧化钛和 / 或氧化锆的耐磨涂层, 紫外线光能固化类型的有机耐磨涂层, 改进光敏材料的耐疲劳性的阻隔氧的涂层, UV 保护涂层, 和它们的组合。

[0213] 短语“至少部分地耐磨涂层或片材”是指耐磨性大于标准参比材料的防护性聚合物材料的涂层或至少部分片材, 标准参比材料例如由可购自 PPG Industries, Inc 的 CR-39® 单体制备聚合物, 以与使用振荡砂方法进行的透明塑料和涂层耐磨损性的 ASTM F-735 标准测试方法相当的方法测试。

[0214] 短语“至少部分地抗反射涂层”是指这样的涂层, 该涂层通过减少基材表面的强光反射量, 并且, 对于透明基材来说提高与未涂覆的基材相比的百分比透光率, 来至少部分地改进涂布有该涂层的基材的抗反射特性。抗反射涂层的实例包括单层或多层的金属氧化物、金属氟化物、或其它这样的材料, 它们可以通过真空蒸镀、溅射、或其它方法沉积到本发明的制品上。

[0215] 至少部分地线性偏振涂层的实例包括, 但不限于, 包含常规二色化合物 (例如但不限于之前讨论的那些) 的涂层。

[0216] 本发明更具体来说描述于以下实施例, 实施例只意图进行说明, 因为其中的多种

改型和变化对本领域技术人员来说是明显的。

[0217] 在部分 I 中,组分 A-T 表示结合并反应以制备光致变色微颗粒的非水性纳米分散体的实施例 1-14 和光致变色微颗粒的材料的水性分散体的比较例 1 和 2。在部分 II 中,描述了加入部分 I 的光致变色微颗粒的涂覆组合物,以及涂覆的透镜的制备和对涂覆的透镜进行的物理测试。在部分 III 中,描述了在有选择的涂覆的透镜上的光致变色性能测试。

[0218] 实施例和比较例中使用的水都是去离子水。进行凝胶渗透色谱法 (GPC), 使用聚苯乙烯标准物,其分子量以数均分子量 (M_n) 克 / 摩、重均分子量 (M_w) 克 / 摆、和多分散性指数 (PDI) 报告。超声波破碎使用 Fischer Scientific Model FS30D 超声波破碎仪以 42KHz 的输出频率和所示的时间进行。固体百分比测试通过以下方式进行:将已知量的材料加入铝盘,加入丙酮以均匀将其均匀分布在铝盘上,在炉子中在 120° C 加热 1 小时,确定与初始重量的质量差和计算百分比。百分比水分析通过 Karl Fischer 滴定使用 Metrohm 758KFD Titrino 自动滴定系统和 HYDRANAL® Composite 5K 试剂进行。

[0219] 部分 I- 材料和方法

[0220] 组分 A- 亲水性聚氨酯预聚物

[0221] 以下材料以所述顺序加入适当装备的反应烧瓶如配有电子温度探头、机械搅拌器、冷凝管、和加热套的四颈圆底烧瓶。

[0222]

<u>进料</u>	<u>材料</u>	<u>重量, 克</u>
A	2, 2- 二羟甲基丙酸	100. 6
	丁基化羟基甲苯	0. 9
	亚磷酸三苯酯	0. 9
	二月桂酸二丁基锡	0. 9
	N- 甲基吡咯烷酮	120. 0
B	SR495B ⁽¹⁾	258. 3
C	二环己基甲烷二异氰酸酯	393. 0
D	甲苯	376. 0
	二乙醇胺	78. 9
	甲苯	78. 9

[0223] (1) 报告为己内酯丙烯酸酯,可购自 Sartomer Company, Inc。

[0224] 进料 A 在烧瓶中在 100° C 的温度搅拌,直到所有固体溶解。进料 B 加入和将混合

物再加热到 80° C。将进料 C 在 15 分钟时间加入, 将所得混合物保持在 80° C 3 小时, 并冷却至低于 50° C。加入进料 D 和所得混合物搅拌 30 分钟, 并冷却至低于 65° C。室温。最终产物为极其粘性的透明黄色溶液。

[0225] 组分 B- 亲水性聚氨酯预聚物

[0226] 以下材料以所述顺序加入适当装备的反应烧瓶。

<u>进料</u>	<u>材料</u>	<u>重量, 克</u>
A	2, 2-二羟甲基丙酸	13. 4
	丁基化羟基甲苯	0. 2
	亚磷酸三苯酯	0. 2
	二月桂酸二丁基锡	0. 2
	N-甲基吡咯烷酮	13. 4
B	Sartomer 495B ⁽¹⁾	68. 9
C	DESMODUR® N3600 ⁽²⁾	109. 6
	甲苯	100. 6
D	二乙醇胺	21. 0
	甲苯	28. 4

[0228] (2) 报告为聚官能的脂族多异氰酸酯树脂, 可购自 BayerMaterials Science LLC。

[0229] 进料 A 在烧瓶中在 55° C 的温度搅拌变成混浊溶液。加入进料 B, 将混合物保持在 55° C。将进料 C 在 15 分钟时间内加入, 将所得混合物保持在 55° C 1 小时。将混合物加热到 60° C, 保持在该温度 3 小时, 然后除去加热浴。加入进料 D, 将所得混合物搅拌 75 分钟, 并冷却至低于 50° C。最终产物为透明粘性溶液。固体 % 确定为 63. 32。

[0230] 组分 C- 亲水性聚氨酯预聚物

[0231] 以下材料以所述顺序加入适当装备的反应烧瓶。

<u>进料</u>	<u>材料</u>	<u>重量, 克</u>
A	2, 2-二羟甲基丙酸	6. 7
	丁基化羟基甲苯	0. 1
	亚磷酸三苯酯	0. 1
	二月桂酸二丁基锡	0. 1
	N-甲基吡咯烷酮	13. 4
B	Sartomer 495B ⁽¹⁾	34. 4
	甲苯	50. 2
C	DESMODUR® N3600 ⁽²⁾	54. 78
D	二乙醇胺	10. 5
	甲苯	7. 51

[0233] 进料 A 在烧瓶中在 50° C 的温度搅拌并变成混浊溶液。加入进料 B, 将混合物保

持在 50° C。将进料 C 在 15 分钟时间内加入，将所得混合物保持在 50° C 2.5 小时，混合物变成粘性和透明。除去加热浴，将混合物冷却到室温。加入进料 D，将所得混合物搅拌 30 分钟。最终产物为透明粘性溶液。固体 % 确定为 62.39。

[0234] 组分 D- 亲水性聚氨酯预聚物

[0235] 以下材料以所述顺序加入适当装备的反应烧瓶。

[0236]

<u>进料</u>	<u>材料</u>	<u>重量, 克</u>
A	丁酮	60.0
	2, 2-二羟甲基丙酸	5.4
	丁基化羟基甲苯	0.1
	亚磷酸三苯酯	0.1
	二月桂酸二丁基锡	0.1
	DESMODUR® N3600 ⁽²⁾	43.82
B	Sartomer 495B ⁽¹⁾	27.6
C	丁酮	11.5
D	二乙醇胺	8.4
	丁酮	10.0

[0237] 将进料 A 在搅拌下加入反应烧瓶。将所得混合物加热回流 (80° C)，并保持在该温度 20 分钟直到混合物变成透明溶液。将混合物冷却到 65° C，并将进料 B 使用滴液漏斗滴加。使用进料 C 漂洗滴液漏斗。将混合物加热到 75° C 和保持在该温度 4 小时。所得混合物冷却至低于 60° C 并加入进料 D。将混合物搅拌 30 分钟。所得实施例的红外光谱显示没有能测到的异氰酸酯。固体 % 为 53.51。

[0238] 组分 E- 亲水性聚氨酯预聚物

[0239] 以下材料以所述顺序加入适当装备的反应烧瓶。

[0240]

<u>进料</u>	<u>材料</u>	<u>重量, 克</u>
A	二羟甲基丙酸	24.1
	亚磷酸三苯酯	0.4
	二月桂酸二丁基锡	0.4
	丁基化羟基甲苯	0.4
	N-甲基吡咯烷酮	28.9
B	Sartomer SR495B ⁽¹⁾	61.9
C	DESMODUR® W ⁽³⁾	94.3
	甲苯	103.0
D	二乙醇胺	18.9

[0241]		1-甲氧基-2-丙醇	18.9
	E	1-甲氧基-2-丙醇	47.5

[0242] (3) 报告为双(4-异氰酸酯基环己基)甲烷, 可购自 Bayer Materials Science LLC。

[0243] 进料 A、B 和 C 在搅拌下依次加入适当装备的反应烧瓶。将所得混合物加热到 80° C 和保持在该温度 5 小时。将所得混合物冷却到 60° C 和进料 B 加入。将反应混合物冷却和加入进料 C。最终产物以 100 重量 % 树脂固体计的酸值为 51, 固含量为 50% 和 Mn 为 1620, 由凝胶渗透色谱法测得。

[0244] 组分 F- 亲水性聚氨酯预聚物

[0245] 以下材料以所述顺序加入适当装备的反应烧瓶。

<u>进料</u>	<u>材料</u>	<u>重量, 克</u>
A	二羟甲基丙酸	13.4
	聚(六亚甲基碳酸酯)二醇平均 Mn 860	86.0
	亚磷酸三苯酯	0.2
	二月桂酸二丁基锡	0.2
	丁基化羟基甲苯	0.1
B	异氟尔酮二异氰酸酯	66.6
	甲基乙基酮	165.0
C	Sartomer SR495B ⁽¹⁾	34.4
	甲基乙基酮	20.0
D	二乙醇胺	10.5
	1-甲氧基-2-丙醇	10.5
E	1-甲氧基-2-丙醇	14.9

[0247] 进料 A 和 B 在搅拌下依次加入适当装备的反应烧瓶。所得混合物加热到 60° C 和将进料 C 在 15 分钟内加入。所得混合物加热到 80° C 并保持在该温度 5 小时。所得混合物冷却到 60° C 并加入进料 D, 使反应混合物放热到 67° C。将反应混合物冷却并将进料 E 加入。最终产物以 100 重量 % 树脂固体计的酸值为 27, 固含量为 50% 和 Mn 为 2290, 由凝胶渗透色谱法测得。

[0248] 组分 G- 亲水性聚氨酯预聚物

[0249] 以下材料以所述顺序加入适当装备的反应烧瓶。

进料	材料	重量, 克
A	N-甲基吡咯烷酮	100.6
	二羟甲基丙酸	100.6
	4-甲基-2,6-二叔丁基苯酚	0.9
	亚磷酸三苯酯	0.9
	二月桂酸二丁基锡	0.9
[0250]		
B	Sartomer SR495B ⁽¹⁾	253.8
C		
C	DESMODUR® W ⁽³⁾	393.0
D		
D	甲苯	376.0
E		
E	二乙醇胺	78.9
E	甲苯	78.9

[0251] 将进料 A 在搅拌下依次加入适当装备的反应烧瓶。将所得混合物加热到 100° C 并加入进料 B。将反应混合物冷却到 80° C 和将进料 C 缓慢加入，同时保持反应混合物在 80° C 3 小时。加入进料 D，然后加入进料 E。

[0252] 组分 H- 亲水性聚氨酯预聚物

[0253] 步骤 1- 聚碳酸酯丙烯酸酯低聚物

[0254] 以下材料以所述顺序加入适当装备的反应烧瓶。

[0255]

材料	重量, 克
甲基丙烯酸羟基乙酯	32.5
三亚甲基碳酸酯	229.7
甲基氢醌	0.05
甲基醚氢醌	0.05
辛酸锡	0.13

[0256] 将混合物在 120° C 加热 20 小时，然后冷却。最终产物的固含量为 93.7%，Mn 为 1601 和 Mw 为 2127，由凝胶渗透色谱法测得。

[0257] 步骤 2- 亲水性聚氨酯预聚物

[0258] 将以下材料以所述顺序加入适当装备的反应烧瓶。

<u>进料</u>	<u>材料</u>	<u>重量, 克</u>
A	二羟甲基丙酸	40.2
	步骤 1 的产物	105.0
	三乙胺	18.2
	甲基异丁基酮	75.9
B	DESMODUR® W ⁽³⁾	131.0
C	甲基异丁基酮	20.0
D	水	775.4
	二乙醇胺	10.5
	亚乙基二胺	3.0
	二甲基乙醇胺	8.0
E	甲基异丁基酮	20.0
F	二甲基乙醇胺	3.7

[0259]

[0260] 进料 A 在搅拌下加入适当装备的反应烧瓶。混合物加热到 90° C 5 分钟并冷却到 50° C。进料 B 在 10 分钟内加入, 然后加入进料 C 以漂洗滴液漏斗。将反应混合物加热到 80° C 和保持在该温度 2 小时。进料 D 在另一适当装备的反应烧瓶中加热到 60° C, 并将由进料 A-C 所得的混合物加入, 然后加入进料 E 以漂洗反应烧瓶。反应冷却并将进料 F 加入。最终产物的酸值为 13.7, 固体 % 为 25.0, pH 为 7.68 和 Brookfield 粘度为 1240cps, 使用 #3 纺轴在 50rpm。

[0261] 组分 I- 光致变色疏水性聚氨酯预聚物

[0262] 以下材料以所述顺序加入适当装备的反应烧瓶。

<u>进料</u>	<u>材料</u>	<u>重量, 克</u>
A	甲苯	112
B	DDI® 1410 二异氰酸酯 ⁽⁴⁾	65.45
	丁基化羟基甲苯	0.1573
	二月桂酸二丁基锡	0.1577
C	光致变色 A ⁽⁵⁾	30.0
D	甲苯	10.7
E	Sartomer SR495B ⁽⁶⁾	64.51

[0263]

[0264] (4) 报告为脂族二异氰酸酯, 可购自 Cognis。

[0265] (5) 光致变色 A 为 3, 3- 二 (4- 甲氧基苯基)-6, 11, 13- 三甲基 -13-(2-(2- 羟基乙氧基) 乙氧基)-3H, 13H- 苷并 [2', 3':3, 4] 萍并 [1, 2-b] 吡喃

[0266] 将进料 A 加入适当装备的反应烧瓶。加入进料 B 和将混合物搅拌和加热到 90° C。达到 90° C 后, 进料 C 通过滴液漏斗加入和进料 D 用于漂洗滴液漏斗。加入完成后, 所得混合物保持在 90° C 1.5 小时。将混合物冷却到 80° C。通过针孔鼓泡进入混合物下加入进料 E。所得混合物加热到 80° C 1 小时。冷却后, 最终产物转移到玻璃罐。四个批料的算术平均固体 % 为 51.1%。

[0267] 组分 J- 光致变色疏水性聚氨酯预聚物

[0268] 以下材料以所述顺序加入适当装备的反应烧瓶。

<u>进料</u>	<u>材料</u>	<u>重量, 克</u>
A	DDI® 1410 二异氰酸酯 ⁽⁴⁾	88.1
	二月桂酸二丁基锡	0.52
	丁基化羟基甲苯	0.52
	甲苯	169.0
B	光致变色 A ⁽⁵⁾	40.4
	甲苯	10.0
C	Sartomer SR495B ⁽¹⁾	86.7
	甲苯	20.0
D	甲苯	16.0

[0270] 进料 A 加入适当装备的反应烧瓶, 将混合物搅拌和加热到 90° C。达到 90° C 后, 进料 B 在 30 分钟内分步加入, 加入完成后, 所得混合物保持在 90° C 2 小时。将混合物冷却到 80° C。进料 C 在 15 分钟内加入, 并将温度保持在 80° C 3 小时。冷却后, 加入进料 D。固体 % 为 50.0%。

[0271] 组分 K- 疏水性聚氨酯预聚物

[0272] 步骤 1-p- 己内酯增容的染料

[0273] 以下材料以所述顺序加入适当装备的反应烧瓶。

[0274]

<u>进料</u>	<u>材料</u>	<u>重量, 克</u>
A	光致变色 B ⁽⁶⁾	32.5
	异丙醇铝	3.5
	二氯甲烷 (无水)	260.0
B	e- 己内酯	64.8
C	盐酸 (10wt% 溶液)	35.0
D	二氯甲烷 (无水)	120(mL)

[0275] (6) 光致变色 B 为 3-(4-甲氧基苯基)-3-(4-(2-羟基乙氧基)苯基)-13,13-二甲基-3H,13H-茚并[2',3':3,4]萘并[1,2-b]吡喃。

[0276] 进料 A 加入适当装备的反应烧瓶，并将混合物在室温通过超声破碎溶解 10 分钟。所得反应混合物置于氮气下，加入进料 B 和将反应混合物在 32° C 搅拌 7 小时。将反应溶液用进料 C 驹冷。进料 D 加入和所得混合物在 32° C 搅拌 30 分钟。将反应混合物分层，收取有机层，用盐水（25 克）洗涤和干燥，用碳酸氢钠（0.5 克）、中性氧化铝（3 克）和硫酸镁中和。所得有机层通过滤纸过滤和在真空下除去溶剂。最终产物为暗紫色 / 红色油状物，其固体 % 为 90+%，Mn 为 1920 克 / 摩和 PDI 为 1.30，由凝胶渗透色谱法测得。

[0277] 步骤 2- 疏水性聚氨酯预聚物

[0278] 以下材料以所述顺序加入适当装备的反应烧瓶。

[0279]

<u>进料</u>	<u>材料</u>	<u>重量, 克</u>
A	DDI® 1410 二异氰酸酯 ⁽⁴⁾	65.1
	二月桂酸二丁基锡	0.187
	丁基化羟基甲苯	0.07
	甲苯 (无水)	113.0
B	步骤 1 的产物	95.0
	甲苯 (无水)	95.0
C	Sartomer SR495B ⁽⁵⁾	59.1
	甲苯 (无水)	10.0

[0280] 进料 A 在搅拌下加入适当装备的反应烧瓶。将混合物加热到 90° C，进料 B 在 20 分钟内分步加入。所得混合物保持在 90° C 和搅拌 1.5 小时。将反应混合物冷却到 80° C 并加入进料 C。所得混合物在空气气氛下保持在 80° C 并冷却到室温。最终产物为暗紫色 / 红色粘性溶液，其固体 % 为 50.0，Mn 为 2510 和 PDI 为 1.42，由凝胶渗透色谱法测得。

[0281] 组分 L- 疏水性聚氨酯预聚物

[0282] 步骤 1-p- 己内酯增容的染料

[0283] 以下材料以所述顺序加入适当装备的反应烧瓶。

[0284]

<u>进料</u>	<u>材料</u>	<u>重量, 克</u>
A	光致变色 C ⁽⁷⁾	70.0
	异丙醇铝	6.42
	二氯甲烷 (无水)	525.0
B	e- 己内酯	131.4
C	10wt% 盐酸溶液	75.0
D	二氯甲烷 (无水)	250(mL)

[0285] (7) 光致变色 C 为 3-(4-甲氧基苯基)-3-(4-(2-羟基乙氧基)苯基)-6,7-二甲氧基-11-三氟甲基-13,13-二甲基-3H,13H-茚并[2',3':3,4]萘并[1,2-b]吡喃。

[0286] 进料 A 加入适当装备的反应烧瓶, 将混合物在室温通过超声破碎溶解 10 分钟。所得反应混合物置于氮气下, 加入进料 B, 将反应混合物在 32° C 搅拌 7 小时。将反应溶液用进料 C 驚冷。进料 D 加入, 将所得混合物在 32° C 搅拌 30 分钟。将反应混合物分层, 收取有机层, 用盐水(50 克)洗涤和干燥, 用碳酸氢钠(0.5 克)、中性氧化铝(5.0 克)和硫酸镁中和。所得有机层通过滤纸过滤和在真空下除去溶剂。最终产物为暗绿色油状物, 其固体% 为 90+%, Mn 为 1950 克 / 摩和 PDI 为 1.29, 由凝胶渗透色谱法测得。

[0287] 步骤 2- 疏水性聚氨酯预聚物

[0288] 以下材料以所述顺序加入适当装备的反应烧瓶。

<u>进料</u>	<u>材料</u>	<u>重量, 克</u>
A	DDI® 1410 二异氰酸酯 ⁽⁴⁾	129.0
	二月桂酸二丁基锡	0.37
	丁基化羟基甲苯	0.13
	甲苯(无水)	230.0
B	步骤 1 的产物	210.2
	甲苯(无水)	210.0
C	Sartomer SR495B ⁽⁵⁾	117.2
	甲苯(无水)	10.0

[0289] [0290] 进料 A 在搅拌下加入适当装备的反应烧瓶。将混合物加热到 90° C 和将进料 B 在 20 分钟内分步加入。所得混合物保持在 90° C 并搅拌 1.5 小时。将反应混合物冷却到 80° C, 加入进料 C。所得混合物在空气气氛下保持在 80° C 并冷却到室温。最终产物为暗绿色微粘性溶液, 其固体% 为 50.0, Mn 为 2100 和 PDI 为 1.49, 由凝胶渗透色谱法测得。

[0291] 组分 M- 疏水性聚氨酯预聚物

[0292] 步骤 1-p- 己内酯增容的染料

[0293] 以下材料以所述顺序加入适当装备的反应烧瓶

<u>进料</u>	<u>材料</u>	<u>重量, 克</u>
A	光致变色 D ⁽⁶⁾	50.5
	异丙醇铝	3.7
	二氯甲烷(无水)	380.0
B	e-己内酯	96.1
C	10wt% 盐酸溶液	35.0
D	二氯甲烷(无水)	120 (mL)

[0294] [0295] (8) 光致变色材料 D 为 3,3- 二 (4- 甲氧基苯基)-6,11- 二甲氧基-13- 丁基-13-(2- 羟基乙氧基)-3H,13H- 茚并[2',3':3,4] 萘并[1,2-b] 吡喃。

[0296] 进料 A 加入适当装备的反应烧瓶，在室温将混合物通过超声破碎溶解 10 分钟。所得反应混合物置于氮气下，加入进料 B，将反应混合物在 32° C 搅拌 7 小时。将反应溶液用进料 C 驳冷。加入进料 D，将所得混合物在 32° C 搅拌 30 分钟。将反应混合物分层，收取有机层，用盐水洗涤（15 克）和干燥，用碳酸氢钠（0.5 克），中性氧化铝（5.0 克）和硫酸镁中和。所得有机层通过滤纸过滤和在真空下除去溶剂。最终产物为亮绿色油状物，其固体 % 为 90+%，Mn 为 1430 克 / 摩和 PDI 为 1.81，由凝胶渗透色谱法测得。

[0297] 步骤 2- 疏水性聚氨酯预聚物

[0298] 以下材料以所述顺序加入适当装备的反应烧瓶。

<u>进料</u>	<u>材料</u>	<u>重量, 克</u>
A	DDI® 1410 二异氰酸酯 ⁽⁴⁾	94.5
	二月桂酸二丁基锡	0.27
	丁基化羟基甲苯	0.94
	甲苯（无水）	160.0
B	步骤 1 的产物	160.0
	甲苯（无水）	160.0
C	Sartomer SR495B ⁽¹⁾	85.7
	甲苯（无水）	10.0

[0299]

[0300] 将进料 A 在搅拌下加入适当装备的反应烧瓶。将混合物加热到 90° C，将进料 B 在 20 分钟内分步加入。所得混合物保持在 90° C 和搅拌 1.5 小时。将反应混合物冷却到 80° C，加入进料 C。所得混合物在空气气氛下保持在 80° C 1 小时并冷却到室温。最终产物为亮绿色微粘性溶液，其固体 % 为 50.0，Mn 为 2440 和 PDI 为 1.55，由凝胶渗透色谱法测得。

[0301] 组分 N- 疏水性聚氨酯预聚物

[0302] 以下材料以所述顺序加入适当装备的反应烧瓶。

<u>进料</u>	<u>材料</u>	<u>重量, 克</u>
A	光致变色 E ⁽⁹⁾	30.0
	二月桂酸二丁基锡	0.185
	丁基化羟基甲苯	0.184
	甲苯（无水）	105.0
B	DDI® 1410 二异氰酸酯 ⁽⁴⁾	76.9
	甲苯（无水）	60.0
C	Sartomer SR495B ⁽¹⁾	75.8
	甲苯（无水）	60.0

[0303]

[0304] (9) 光致变色材料 E 为 3-(4- 甲氧基苯基)-3-(4-(2- 羟基乙氧基) 苯基)-6, 11- 二氟-13, 13- 二甲基-3H, 13H- 苓并 [2', 3':3, 4] 萘并 [1, 2-b] 吡喃。

[0305] 进料 A 在搅拌下加入适当装备的反应烧瓶。将混合物加热到 90° C 和将进料 B

在 20 分钟内分步加入。所得混合物保持在 90° C 和搅拌 1.5 小时。将反应混合物冷却到 80° C, 加入进料 C。所得混合物在空气气氛下保持在 80° C 1 小时并冷却到室温。最终产物为暗紫色微粘性溶液, 其固体 % 为 45. 0。

[0306] 组分 0- 疏水性聚氨酯预聚物

[0307] 步骤 1

[0308] 以下材料以所述顺序加入适当装备的反应烧瓶。

[0309]

<u>进料</u>	<u>材料</u>	<u>重量, 克</u>
A	光致变色 A ⁽⁵⁾	112. 0
	三亚甲基碳酸酯	146. 0
	异丙醇铝	3. 3
	氯仿	400 (mL)
B	甲苯	200
C	异氰酸基甲基丙烯酸乙酯	12. 6
	月桂酸二丁锡	4(滴)

[0310] 进料 A 加入适当装备的反应烧瓶。将反应混合物在氮气气氛下搅拌 48 小时。之后, 所得混合物用稀盐酸, 10 重量 % 碳酸氢钠溶液洗涤, 并用硫酸镁干燥。过滤硫酸镁后, 将所得溶液在 90° C 真空干燥 1 小时。加入进料 B, 将混合物搅拌。加入进料 C, 将所得混合物在氮气气氛下保持在 76° C 3 小时。

[0311] 组分 P- 疏水性聚氨酯预聚物

[0312] 依照用于制备组分 0 的工序, 不同的是, 53. 6 克光致变色 A 代替 112. 0 克使用。

[0313] 组分 Q- 光致变色疏水性聚氨酯甲基丙烯酸酯

[0314] 向 1 升适当装备的反应烧瓶加入以下材料 :

[0315]

<u>进料</u>	<u>材料</u>	<u>重量, 克</u>
A	光致变色 A ⁽⁵⁾	26. 8
	三亚甲基碳酸酯	72. 0
	氯仿 (无水)	200 (mL)
	异丙醇铝	1. 65

B	甲苯(无水)	100
C	月桂酸二丁锡	2(滴)
	异氰酸酯甲基丙烯酸乙酯	6.3

[0316] 进料 A 加入, 将反应烧瓶用氮气吹扫, 用橡胶隔膜封住, 混合下加热到 35° C, 保持在该温度 3.5 小时。所得暗紫色溶液用氯仿 (200mL) 和盐酸溶液 (8 克浓 HCl 在 200 克水中) 洗涤。分离水相并除去, 用 200mL 的 10 重量 % 碳酸氢钠水性溶液洗涤有机相。所得有机相用硫酸镁干燥, 过滤和加入旋转蒸发烧瓶。在 90° C 旋转蒸发 1 小时后, 加入进料 B 暗紫色油状物, 然后加入进料 C。所得混合物加热到 76° C, 用氮气吹扫, 用橡胶隔膜封住, 并在 76° C 搅拌 3 小时。之后, 将反应混合物冷却到室温和搅拌约 12 小时。

[0317] 组分 R

[0318] 以下材料以所述顺序加入适当装备的反应烧瓶。

进料	材料	重量, 克
A	DDI® 1410 二异氰酸酯 ⁽⁴⁾	17.8
	二月桂酸二丁基锡	0.042
	丁基化羟基甲苯	0.042
	甲苯	10.0
B	光致变色 C ⁽⁷⁾	8.0
	甲苯	55.0
C	Sartomer SR495B ⁽¹⁾	17.6
	甲苯	10.0

[0319] [0320] 进料 A 加入适当装备的反应烧瓶, 将混合物搅拌和加热到 90° C。达到 90° C 后, 进料 B 在 20 分钟内分步加入, 加入完成后, 所得混合物保持在 90° C 1.5 小时。将混合物冷却到 80° C。进料 C 在 15 分钟内加入, 并在空气气氛下将温度保持在 80° C 1 小时。固体 % 为 50.0。

[0321] 组分 S

[0322] 依照制备组分 R 的工序, 使用下列材料以产生具有 50 固体 % 的最终产物。

[0323]

<u>进料</u>	<u>材料</u>	<u>重量, 克</u>
A	光致变色 C ⁽⁷⁾	15.0
	二月桂酸二丁基锡	0.079
	丁基化羟基甲苯	0.079
	甲苯	95.3
B	DDI [®] 1410 二异氰酸酯 ⁽⁴⁾	32.8
	甲苯	9.0
C	Sartomer SR495B ⁽¹⁾	32.4
	甲苯	8.0

[0324] 组分 T

[0325] 依照制备组分 R 的工序, 使用下列材料以产生具有 50 固体 % 的最终产物。

[0326]

<u>进料</u>	<u>材料</u>	<u>重量, 克</u>
A	光致变色 C ⁽⁷⁾	30.0
	二月桂酸二丁基锡	0.185
	丁基化羟基甲苯	0.185
	甲苯	105.0
B	DDI [®] 1410 二异氰酸酯 ⁽⁴⁾	76.9
	甲苯	60.0
C	Sartomer SR495B ⁽¹⁾	75.8
	甲苯	60.0

[0327] 实施例 1

[0328] 以下材料以下述顺序加入。

<u>进料</u>	<u>材料</u>	<u>重量, 克</u>
A	组分 A	10. 0
	丙烯酸丁酯	5. 4
	二甲基乙醇胺	0. 337
	水	60. 0
	组分 I	15. 023
	甲苯	4. 4
B		
	水	5. 45
	硫酸铁铝 (1 wt%水溶液)	0. 08
C	过氧化叔丁基	0. 04
	水	4. 6
D	焦亚硫酸钠	0. 05
D	丙二醇	31. 0

[0329] 预乳液通过在玻璃烧杯中搅拌进料 A 来制备。将该预乳液在室温超声波破碎 10 分钟。将该预乳液通过 **Microfluidizer®** M-110P 在 12,500psi 下循环 8 次。

Microfluidizer® M-110P 可以购自 MFICCorporation, Newton, MA 的 Microfluidics™ 分部。预乳液的循环期间没有使用冷却水。预乳液的所得温度为约 20–27° C。在 10 分钟内加入进料 B, 然后加入进料 C。将所得乳状紫色分散体转移到旋转蒸发烧瓶并加入进料 D。将所得分散体蒸发, 直到不再收集到水和获得恒定重量。确定固体为 29. 22%,

[0330] 实施例 2

[0331] 依照实施例 1 的工序, 不同的是, 将预乳液循环 4 次, 而不是 8 次, 下列材料用于制备乳状紫色分散体, 其固体水平为 30. 14%。

<u>进料</u>	<u>材料</u>	<u>重量, 克</u>
A	组分 B	13.0
	丙烯酸丁酯	8.0
	二甲基乙醇胺	0.24
	水	108.0
	组分 I	20.5
	甲苯	12.5
B		
	水	12.0
	硫酸铁铝 (1 wt%水溶液)	0.10
	过氧化叔丁基	0.05
C	水	20.0
	焦亚硫酸钠	0.06
D	丙二醇	39.0

[0334] 实施例 3

[0335] 依照实施例 1 的工序, 不同的是, 将预乳液超声波粉碎 5 分钟而不是 10 分钟和循环 6 次而不是 8 次, 并且将冷却水加入外部浴以保持预乳液温度为 20–27° C。下列材料用于制备乳状紫色分散体, 其固体水平为 31.55% 和水百分比为 9.79%。

<u>进料</u>	<u>材料</u>	<u>重量, 克</u>
A	组分 C	40.0
	丙烯酸丁酯	21.6
	二甲基乙醇胺	0.728
	水	240.0
	组分 I	60.96
	甲苯	17.6
B	水	21.81
	硫酸铁铝 (1 wt%水溶液)	0.32
	过氧化叔丁基	0.16
C	水	18.2
	焦亚硫酸钠	0.2
D	丙二醇	61.0

[0337] 实施例 4

[0338] 依照实施例 1 的工序, 不同的是, 将预乳液超声波粉碎 5 分钟而不是 10 分钟和循环 6 次而不是 8 次, 并将冷却水加入外部浴以保持预乳液温度为 20–27° C。下列材料用于制备乳状紫色分散体, 其固体水平为 33.81% 和水百分比为 3.60%。

[0339]

<u>进料</u>	<u>材料</u>	<u>重量, 克</u>
A	组分 D	11.88
	丙烯酸丁酯	5.92
	二甲基乙醇胺	0.196
	水	66.0
	组分 I	16.61
	甲苯	4.84
B	水	6.0
	硫酸铁铝 (1 wt% 水溶液)	0.176
	过氧化叔丁基	0.088
C	水	5.0
	焦亚硫酸钠	0.11
D	丙二醇	28.2

[0340] 实施例 5

[0341] 以下材料以下述顺序加入。

[0342]

<u>进料</u>	<u>材料</u>	<u>重量, 克</u>
A	组分 F	72.6
	二甲基乙醇胺	1.09
	丙烯酸丁酯	13.09
	组分 K	167.6
	甲苯	24.2
B	水	489.5
C	水	44.0
	硫酸铁铝	0.009
	过氧化叔丁基	0.44
D	水	71.5

	焦亚硫酸钠	0.55
E	丙二醇	208.0

[0343] 预乳液通过以下方式制备：将进料 A 加入窄口瓶，然后搅拌，和在搅拌下加入进料 B。将该预乳液在室温超声波破碎 5 分钟。将该预乳液通过 **Microfluidizer®** M-110P 在 12,000psi 下循环 6 次。**Microfluidizer®** M-110P 可以购自 MFIC Corporation, Newton, MA 的 Microfluidics™ 分部。将所得混合物加热到 35° C，并在搅拌下加入进料 C 的成分。在 10 分钟内加入进料 D 的成分。加入完成后，将所得混合物加热到 55° C 30 分钟。加入进料 E 并将所得乳状紫色分散体转移到在最高 55° C 下运行的旋转蒸发烧瓶。将所得分散体蒸发，直到不再收集到水和获得恒定重量。确定固体为 36.0% 和水百分比为 1.6。

[0344] 实施例 6

[0345] 依照实施例 5 的方法，不同的是，使用下列材料来制备乳状紫色非水性分散体，其固体水平为 35.5% 和水百分比为 2.0。

[0346]

<u>进料</u>	<u>材料</u>	<u>重量, 克</u>
A	组分 F	72.6
	二甲基乙醇胺	1.09
	丙烯酸丁酯	13.09
	组分 L	143.6
	甲苯	24.2
B	水	500.5
C	水	44.0
	硫酸铁铝	0.009
	过氧化叔丁基	0.44
D	水	71.5
	焦亚硫酸钠	0.55
E	丙二醇	209.0

[0347] 实施例 7

[0348] 依照实施例 5 的方法,不同的是,使用下列材料来制备乳状紫色非水性分散体,其固体水平为 36. 0%。

[0349]

<u>进料</u>	<u>材料</u>	<u>重量, 克</u>
A	组分 F	16. 55
	二甲基乙醇胺	0. 25
	丙烯酸丁酯	2. 78
	组分 M	34. 52
	甲苯	5. 5
B	水	110. 0
C	水	10. 0
	硫酸铁铝	0. 002
	过氧化叔丁基	0. 10
D	去离子水	16. 3
	焦亚硫酸钠	0. 125
E	丙二醇	45. 3

[0350] 实施例 8

[0351] 依照实施例 5 的方法,不同的是,使用下列材料来制备乳状紫色非水性分散体,其固体水平为 36. 0%。

[0352]

<u>进料</u>	<u>材料</u>	<u>重量, 克</u>
A	组分 F	58. 9
	二甲基乙醇胺	0. 88
	丙烯酸丁酯	13. 6

	组分 N	121.2
	甲苯	19.6
B	水	392.0
C	水	35.6
	硫酸铁铝	0.0071
	过氧化叔丁基	0.356
D	水	58.0
	焦亚硫酸钠	0.445
E	丙二醇	175.0

[0353] 实施例 9

[0354] 以下材料按所述顺序加入。

[0355]

<u>进料</u>	<u>材料</u>	<u>重量, 克</u>
A	组分 G	32.16
	丙烯酸丁酯	17.1
	二甲基丙烯酸乙二醇酯	3.6
	二甲基乙醇胺	1.13
	水	132.0
B	组分 P	35.2
	甲基异丁基酮	15.0
	甲苯	19.6
C	水	10.0
	硫酸铁铝 (1 wt% 水溶液)	0.13
	过氧化叔丁基	0.1
D	水	10.0
	焦亚硫酸钠	0.2
E	丙二醇	101.5

[0356] 预乳液通过在玻璃烧杯中搅拌进料 A 15 分钟来制备。将预乳液 (155.0 克) 加入

Microfluidizer® M-110P 的储槽。开始循环后,加入进料 B。将所得混合物循环,直到混合物温度达到 60° C,然后使冷却水返回以将温度降低到 30° C。循环持续 15 分钟。在 10 分钟内加入进料 C,然后加入进料 D,所得乳状紫色分散体转移到旋转蒸发烧瓶,并加入进料 E。将所得分散体蒸发,直到不再收集到水和获得恒定重量。固体水平确定为 28. 2%。

[0357] 实施例 10

[0358] 依照实施例 9 的工序,不同的是,将 162.7 克进料 A 进料到 Microfluidizer 的储槽和以下材料用于制备产物,其固体水平为 28.7%。

进料	材料	重量, 克
A	组分 G	19.20
	丙烯酸丁酯	16.44
	二甲基丙烯酸乙二醇酯	2.40
	二甲基乙醇胺	0.72
	水	124.0
B	组分 Q	18.91
	甲基异丁基酮	12.0
C	水	10.0
	硫酸铁铝 (1 wt% 水溶液)	0.16
	过氧化叔丁基	0.08
D	水	10.0
	焦亚硫酸钠	0.1
E	丙二醇	79.8

[0359]

[0360] 实施例 11

[0361] 依照实施例 9 的工序,不同的是,将 145.93 克进料 A 进料到 Microfluidizer 的储槽和以下材料用于制备产物,其固体水平为 30.6%。

进料	材料	重量, 克
A	组分 G	19.20
	二甲基丙烯酸乙二醇酯	2.01
	二甲基乙醇胺	0.72
	水	124.0
B	组分 Q	56.72
	甲基异丁基酮	12.0
C	水	10.0

[0362]

[0363]

	硫酸铁铝 (1 wt%水溶液)	0.16
	过氧化叔丁基	0.08
D	水	10.0
	焦亚硫酸钠	0.1
E	丙二醇	79.8

[0364] 实施例 12

[0365] 依照实施例 5 的方法,不同的是,使用下列材料,将进料 E 加入 144 克由加入进料 D 所得的产物以制备最终产物,其固体水平为 32.8%。

[0366]

<u>进料</u>	<u>材料</u>	<u>重量, 克</u>
A	组分 J	9.1
	二甲基乙醇胺	0.31
	丙烯酸丁酯	5.3
	组分 R	14.9
	甲苯	7.0
B	水	48.0
C	水	12.0
	硫酸铁铝 (1 wt%水溶液)	0.07
	过氧化叔丁基	0.04
D	水	10
	焦亚硫酸钠	0.04
E	丙二醇	30.0

[0367] 实施例 13

[0368] 依照实施例 5 的方法,不同的是,使用下列材料,并将进料 E 加入 138 克由加入进料 D 所得的产物以制备最终产物,其固体水平为 34.1%。

[0369]

<u>进料</u>	<u>材料</u>	<u>重量, 克</u>
A	组分 J	9.1
	二甲基乙醇胺	0.31

[0370]

	丙烯酸丁酯	5.3
	组分 S	14.9
	甲苯	7.0
B	水	48.0
C	水	12.0
	硫酸铁铝 (1 wt%水溶液)	0.07
	过氧化叔丁基	0.04
D	水	10
	焦亚硫酸钠	0.04
E	丙二醇	32.0

[0371] 实施例 14

[0372] 依照实施例 5 的方法, 不同的是, 使用下列材料, 并将进料 E 加入 150 克由加入进料 D 所得的产物以制备最终产物, 其固体水平为 31.1%。

[0373]

进料	材料	重量, 克
A	组分 J	9.4
	二甲基乙醇胺	0.32
	丙烯酸丁酯	5.4
	组分 R	15.3
	甲苯	7.2
B	水	50.0
C	水	12.0
	硫酸铁铝 (1 wt%水溶液)	0.07
	过氧化叔丁基	0.04
D	水	10.0
	焦亚硫酸钠	0.05
E	丙二醇	32.0

[0374] 比较例 1

[0375] 依照实施例 5 的方法, 不同的是, 使用下列材料来制备乳状紫色非水性分散体, 其固体水平为 30.0%。

[0376]

<u>进料</u>	<u>材料</u>	<u>重量, 克</u>
A	组分 E	15.9
	二甲基乙醇胺	0.47
	丙烯酸丁酯	8.0
	组分 J	21.5
	甲苯	5.5
B	水	115.0
C	水	10
	硫酸铁铝	0.002
	过氧化叔丁基	0.10
D	水	16.0
	焦亚硫酸钠	0.125
E	丙二醇	52.5

[0377] 比较例 2

[0378] 以下材料按所述顺序加入。

[0379]

<u>进料</u>	<u>材料</u>	<u>重量, 克</u>
A	组分 H	46.26
	丙烯酸丁酯	10.18
	水	45.12
B	组分 J	22.45
	甲基异丁基酮	16.0

C	水	30.0
D	水	12.1
	硫酸铁铝	0.0013
	过氧化叔丁基 (70wt%, 水中)	0.06
E	水	10.0
	焦亚硫酸钠	0.08

[0380] 预乳液通过在玻璃烧杯中搅拌进料 A 来制备。将预乳液 (84.63 克) 加入 Microfluidizer® M-110T 的储槽。开始循环后，加入进料 B。将所得混合物再循环 10 分钟。将所得混合物加入适当装备的反应烧瓶。进料 C 用于漂洗 Microfluidizer 和加入反应烧瓶。将进料 D 加入反应混合物，然后在 10 分钟的时间加入进料 E。在进料 E 的添加期间，反应混合物的温度从 19° C 升到 23° C。将所得乳状紫色分散体转移到旋转蒸发。将所得分散体蒸发，直到除去溶剂和水和获得恒定重量。收取了总计 70 克的水性分散体，其固体水平为 39.7% 和 pH 为 7.88。

[0381] 部分 II- 涂覆组合物的制备，涂覆的透镜及其物理测试

[0382] 部分 A- 三聚氰胺涂层制剂

[0383] 以克表示的以下量材料以所列顺序加入一液盎司大小的玻璃罐，并且在各次加入后充分混合以均匀地分散材料。加入完成后，在室温下将各混合物在 Wheaton 台式滚瓶机上以最高刻度设定滚瓶最少 4 小时。

[0384] 表 1- 实施例 1A、2A、3A、3B、3C 和 4A 的制剂

[0385]

	实施例 1A	实施例 2A	实施例 3A	B 实施例 3B	实施例 3C	实施例 4A
<u>材料</u>	<u>进料 A</u>					
实施例 1	5.46					
实施例 2		4.40				
实施例 3			5.71	7.11	3.78	
实施例 4						8.45
<u>材料</u>	<u>进料 B</u>					
SIU9055.0 ⁽¹⁰⁾	0.23	0.19	0.24	0.35	0.23	0.42
<u>材料</u>	<u>进料 C</u>					
CYMEL® 327 ⁽¹¹⁾ 树脂	1.77	1.46	1.39	2.66	2.00	3.05
<u>材料</u>	<u>进料 D</u>					
TINUVIN® 292 ⁽¹²⁾	0.06	0.05	0.06	0.08	0.04	0.09

[0386] (10) 报告为脲基丙基三乙氧基硅烷，可购自 Gelest。

[0387] (11) 报告为三聚氰胺甲醛，可购自 Cytec。

[0388] (12) 报告为阻隔胺光稳定剂,可购自 Ciba Specialty Chemicals。

[0389] 部分 B- 涂层的施加

[0390] 直接使用直径为 76 毫米的**PDQ®**涂覆的**Gentex®**聚碳酸酯平透镜。将实施例 1A、2A、3A、3B、3C 和 4A 透镜用 100 瓦功率的氧流速 100 毫升 (mL) / 分钟的氧等离子体处理一分钟。将透镜通过旋涂方法用实施例 1A、2A、3A、3B、3C 和 4A 的溶液涂覆。将各实施例约 1-2mL 的溶液分配到透镜上,并将透镜在 765rpm 旋转 8 秒。将涂覆的透镜在强力烘箱中通过以下固化循环固化 :80° C 5 分钟和 140° C 1 小时,并冷却到室温。将涂覆的透镜用所述氧等离子体处理,并通过旋涂法用**HI-GARD®** 1080 涂覆溶液 (市售的溶胶凝胶硬涂层制备涂覆溶液,来自 PPG Industries, Inc.) 涂覆。约 1-2mL 的 HI-GARD 1080 分配到透镜上,并将透镜在 1067rpm 旋转 8 秒。接着,使涂覆有**HI-GARD®** 1080 涂覆溶液的透镜在 120° C 固化 3 小时。涂覆有实施例 1A 的额外的透镜没有涂覆**HI-GARD®** 1080 涂覆溶液,将其指定为实施例 1B 并测试对下述苛性的耐性。对实施例 1A、2A 和 4A 的透镜进行描述于部分 III 的光致变色测试。

[0391] 部分 C- 物理测试

[0392] 将部分 B 中制备的涂覆的透镜首要粘结测试和辅助粘结测试。对涂覆有实施例 3C 和 4A 的透镜测试雾度,对指定为实施例 1B 的透镜测试对苛性溶液的耐性。

[0393] 首要和辅助粘结测试使用为通过胶带测试 - 方法 B 测量粘结的 ASTM D-3539 标准测试方法改型的方法进行。将标准方法改型为包括,将样品在沸水中保持 30 分钟后,在测试过首要粘结的相同样品上不同位置的再测试,之后进行辅助粘结测试。结果以测试后的 % 残余报告。使用的胶带为 3M#600 透明胶带或 TESA 4651 胶带。结果所有的透镜表现出 100% 的残余。

[0394] 雾度测试在实施例 3C 和 4A 涂覆的透镜上进行。各透镜的雾度在去离子沸水中浸泡 30 分钟后测量。将透镜擦干并在测试前冷却到室温。雾度使用 Hunter Lab UltraScan XE 仪器测量。涂覆有实施例 3C 的透镜的雾度为 0.92,涂覆有实施例 4A 的透镜的雾度为 25.9。较低数表示的较低量的雾度为期望的结果。

[0395] 苛性测试在涂覆有实施例 1B 溶液的透镜上进行。将透镜浸泡在 15 重量 % 氢氧化钠、5 重量 %Dowanol PM 和 80 重量 % 去离子水的苛性溶液,将其在超声波水浴中加热到 60° C。取出透镜后,将其用去离子水漂洗并检查任何涂层损失。将距透镜边缘大于 5.0mm 的涂层损失视为失败。涂覆有实施例 1B 溶液的透镜通过了测试。

[0396] 部分 D- 溶剂相容性测试

[0397] 对实施例 5 和比较例 1 的材料测试相容性,通过在下列多种溶剂中目视观察确定。将实施例 5(0.5 克) 和比较例 -1(0.5 克) 的材料各自加入一系列 20mL 玻璃小瓶。将下列不同溶剂分别以 10 克的量加入各小瓶。下表 2 列出的结果加入后立即确定的,并基于溶解性按 1-5 评分。1 的评分对应于非常差的溶解响应,例如氯化银在水中,而 5 的评分对应于可溶,即完全混溶。

[0398] 表 2- 实施例 5 和比较例 1 的溶剂相容性

[0399]

溶剂	实施例 5	比较例 1
2-庚酮	5	1
丙酮	3	1
乙酸乙酯	3	1
3-乙氧基丙酸乙酯	5	1
1-甲氧基-2-丙醇	5	5
二甲苯	1	1

- [0400] 部分 E-聚氨酯涂层制剂
 [0401] 步骤 1-丙烯酸类多元醇的制备
 [0402] 以下材料按所述顺序加入。

进料	材料	重量, 克
A	DOWANOL® PM ⁽¹³⁾	584.01
B	丙烯酸丁酯	623.52
	丙烯酸羟乙酯	952.98
	甲基丙烯酸丁酯	494.32
	甲基丙烯酸甲酯	547.76
	丙烯酸	53.44
	叔十二硫醇	26.72
	亚磷酸三苯酯	13.36
C	叔戊基过氧基(己酸乙酯)	122.04
	DOWANOL® PM ⁽¹³⁾	104.8
D	DOWANOL® PM ⁽¹³⁾	26.3
	二叔戊基过氧化物	26.3

- [0405] (13) 报告为丙二醇甲基醚, 可购自 the Dow Chemical Company。
 [0406] 将进料 A 在搅拌下加入 1 加仑不锈钢压力反应器, 并将该反应器在大气压力下加热到 99° C。达到 99° C 后, 将反应器密封并进一步加热到 165° C。当反应器在 39psi 达到 165° C 时, 在 3 小时内加入进料 B 和 C。进料 B 和 C 的加入完成并在 62psi 达到 165° C 时, 在 1 小时内将进料 D 加入。在大气压力下加入进料 D 完成后, 将反应器温度保持在 165° C 1 小时。将反应混合物冷却到 90° C, 并通过 10 μm 滤袋倾倒。反应产生 3,500 克树脂, 其固含量为 78.5%。
 [0407] 步骤 2-聚氨酯涂覆组合物 A 和 B 的制备
 [0408] 涂层组合物 A

[0409] 以下材料按所述顺序在混合下加入。

材料	重量, 克
实施例 8	14.9
实施例 6	13.9
实施例 7	6.2
甲基戊基酮	9.9
BYK®-333 ⁽¹⁴⁾	0.02
月桂酸二丁锡	0.21
阻隔胺光稳定剂 (HALS - 1) ⁽¹⁵⁾	0.62
IRGANOX® 245 ⁽¹⁶⁾	0.31
γ-缩水甘油醚氧基丙基三甲氧基硅烷	1.03
步骤 1 的产物	5.0
TRIXENE® BI-7950 ⁽¹⁷⁾	7.8

[0411] (14) 报告为聚醚改性的聚二甲基硅氧烷, 可购自 BYK USA。

[0412] (15) HALS-1 为苯基 (3,5-二叔丁基-4-羟基-苄基)-丙二酸-双 (1,2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基) 酯, 其如美国专利 4,198,334 第 14 栏, 59 行-21 栏 29 行所述制备, 其公开内容在此通过引用纳入。

[0413] (16) 报告为空间位阻酚抗氧化剂, 其可购自 Ciba Specialty Chemicals。

[0414] (17) 报告为 3,5-二甲基吡唑封端的 IPDI 型异氰酸酯, 可购自 Baxenden Chemicals Limited。

[0415] 涂层组合物 B

[0416] 以下材料按所述顺序在混合下加入。

材料	重量, 克
实施例 12	25.0
实施例 13	47.3
实施例 14	63.0
DOWANOL® PM ⁽¹⁸⁾	86.9
BYK®-333 ⁽¹⁴⁾	0.08
月桂酸二丁锡	1.0
SILQUEST® A1100 ⁽¹⁹⁾	5.0
阻隔胺光稳定剂 (HALS - 1) ⁽¹⁵⁾	23.4
TRIXENE® BI 7950 ⁽¹⁷⁾	52.2

[0418] (18) 报告为在甲醇中的 γ-脲基丙基三烷氧基硅烷, 可购自 GE Silicones-OSi Specialties。

[0419] 部分 F- 聚氨酯涂层的涂布

[0420] 直径为 70 毫米的涂覆有 PDQ® 的 Gentex® 聚碳酸酯平透镜直接使用。将用含实施例 6、7 和 8 的涂氟组合物 A 涂覆的透镜和将用含实施例 12、13 和 14 的涂氟组合物 B 涂覆的透镜在 3DT MultiDyne 1 系统中进行电晕处理, 其中将各透镜置于以约 200rpm 旋转的电晕源下约 1 英寸 (2.54cm) 约 3-4 秒。通过旋涂法将透镜涂覆有涂氟组合物 A 和 B 的溶液。将约 1-2mL 的各实施例溶液分配到透镜上, 并将透镜在 1,400rpm 旋转 5 秒, 然后在

2,000rpm 旋转 1 秒。涂覆的透镜在强力烘箱中在 125° C 固化 1 小时并冷却到室温。浸泡透镜以进行描述于部分 III 的光致变色测试。

[0421] 部分 G- 能 UV 固化的丙烯酸类涂覆组合物

[0422] 以下材料按所述顺序加入

	材料	实施例 9A 重量, 克	实施例 9B 重量, 克
[0423]	进料 A SR9003 ⁽¹⁹⁾	0.340	0.340
	EBCRYL® 8301-R ⁽²⁰⁾	0.078	0.078
	EBCRYL® 8405 ⁽²¹⁾	0.089	0.089
	三羟甲基丙烷三丙烯酸酯	0.060	0.060
	双(酰基)氧化膦	0.002	0.002
	二苯基(2,4,6-三甲基甲酰基)-氧化膦	0.002	0.002
	SIM 6500.0 ⁽²²⁾	0.030	0.030
[0424]	进料 B 实施例 9	2.82	2.82
	进料 C PROGLYDE® DMM ⁽²³⁾	0.60	
	NMP ⁽²⁴⁾		0.60

[0424] (19) 报告为丙氧基化新戊二醇二丙烯酸酯, 可购自 SARTOMER。

[0425] (20) 报告为六官能的脂族聚氨酯丙烯酸酯, 可购自 CYTEC Industries Inc.

[0426] (21) 报告为四官能的脂族聚氨酯丙烯酸酯, 可购自 CYTEC Industries Inc.

[0427] (22) 报告为 n- 甲基氨基丙基三甲氧基硅烷, 可购自 GELEST Inc.

[0428] (23) 报告为一缩二丙二醇二甲基醚, 可购自 Dow Chemical Inc.

[0429] (24) NMP 为 N- 甲基吡咯烷酮(生物技术级别), 可购自 AldrichChemical。

[0430] 将进料 A 加入配有搅拌器的合适的容器并混合。加入进料 B, 并将所得混合物搅拌 2-5 分钟。加入进料 C, 并将混合物加热到 60° C 并混合, 直到全部材料溶解。停止搅拌, 将混合物保持在 60° C 30-60 分钟。冷却到室温后, 使用各涂覆溶液涂覆如部分 H 所述的透镜。

[0431] 部分 H- 涂层施加

[0432] 将部分 G 制备的透镜在强力烘箱中在 80° C 炉温加热 15 分钟, 然后通过旋涂法涂覆实施例 9A 和 9B 的溶液。将各实施例约 1-2mL 的溶液分配到透镜上, 并使标示为 9A-1 和 9B-1 的透镜在 1,400rpm 旋转 7 秒和使标示为 9A-2 和 9B-2 的透镜在 1,400rpm 旋转 10 秒。将涂覆的透镜在 EYE UV 固化机中用两个 V 灯泡 (160W/m²) 以 5ft/min (152.4cm/min) 的速度固化。透镜固化后, 对它们用描述于部分 G 的电晕源再处理, 之后将基于专有硅烷的溶胶凝胶硬涂层在 12 秒内以 1,400rpm 的速度涂布到各透镜。然后将涂覆的透镜在强力烘箱中在 105° C 固化 3 小时。浸泡透镜以进行部分 III 所述的光致变色测试。

[0433] 部分 I- 具有市售溶胶凝胶产品涂覆组合物的制备

[0434] 以克表示的量的以下材料按所述顺序加入合适的容器。在进料 B 加入进料 A 后, 将容器振荡最少 5 秒以确保涂覆溶液充分混合。之后, 将溶液保持静置最少 10 分钟以使形

成的任何泡沫消散。

[0435] 表 3- 涂覆组合物 10A、10B、CE-2A 和 CE-2B 的制剂

	实施例 10A	实施例 10B	Ex. CE-2A	Ex. CE-2B
材料	进料 A			
HI-GARD® 1080 ⁽²⁵⁾	90.0	50.0	90	52
材料	进料 B			
实施例 10	10.0	50.0		
比较例 2			10.0	48.0

[0437] (25) 报告为溶胶凝胶硬涂覆溶液, 可购自 PPG Industries, Inc.

[0438] 在制备表 2 中的涂覆溶液后数分钟内, 使比较例 2A 和 2B 的涂层絮凝。部分 B 的工序 - 涂层的施加后, 将实施例 10A 和 10B 的涂层涂布到透镜, 不同的是, 涂覆前, 将透镜用 120 瓦功率的氧等离子体处理 3 分钟而不是用 100 瓦的处理 1 分钟; 涂覆有实施例 10A 溶液的透镜以 463rpm 而不是 765rpm 的转速涂覆; 涂覆的透镜在 80° C 干燥 10 分钟而不是 5 分钟; 和没有涂布接下来的 HI-GARD® 1080 涂覆溶液的涂层。对涂覆的透镜进行首要和辅助粘结测试描述于部分 C- 物理测试。结果, 在首要和辅助粘结测试中, 两组透镜都表现出 100% 的剩余。浸泡透镜以进行部分 III 所述的光致变色测试。

[0439] 部分 J- 具有市售 Hi-Index 溶胶凝胶产品的涂覆组合物的制备

[0440] 依照部分 I 的工序, 使用表 4 中列出的材料以形成仅含市售产品的对照物 (部分 J) 的涂覆组合物, 11A、11B 和 11C。

[0441] 表 4- 对照物和实施例 11A、11B 和 11C 的制剂

	对照(部分 J)	实施例 11A	实施例 11B	Ex. 11C
材料	进料 A			
HI-GARD® 1600LC ⁽²⁶⁾	100.0	90.2	79.9	60.0
材料	进料 B			
实施例 11	0.0	9.8	20.1	40.0

[0443] (26) 报告高指数溶胶凝胶硬涂覆溶液, 可购自 PPG Industries, Inc.

[0444] 依照描述于部分 J 的将涂覆溶液施加到透镜, 不同的是, 转速如下: 对照物 (部分 J) 为 463rpm; 11A 为 493rpm; 11B 为 614rpm; 和 11C 为 704rpm。以固体总重量计, 实施例 11 的固体含量在涂覆溶液中 11A 为 10.7%; 在 11B 中为 21.6%; 和在 11C 中为 42.3%。对各涂覆的透镜测量折射率, 根据 Becke 测试, 描述于 Polarized Light Microscopy (Walter C. McCrone 等人第 126 页, Tenth Printing, 1997, 版权 1984, McCrone Research Institute, 2820 South Michigan Avenue, Chicago, IL 60616-3292)。

[0445] 涂覆有对照物、11A、11B 和 11C 的溶液的透镜的耐磨损性使用通过用于透明塑料和涂层的耐磨损性的振荡砂法的 ASTM F735-81 标准测试方法确定。使测试样品在使用 500 克铝氧粉的 ASTM 测试方法中暴露于 300 次振荡。表 1 所列的单一的样品的拜尔耐磨损性指数 (BARI) 通过未涂覆的测试样品的 % 雾度除以涂覆的测试样品的 % 雾度计算, 该未涂覆测试样品由 CR-39® 单体的均聚物制备。所得数为涂覆的测试样品与 CR-39® 单体制成的未涂覆的测试样品相比耐磨损性有多高的指示。磨损测试之前和之后的雾度和投射用

BYK HAZEGARD® Plus 仪器测量。涂覆的透镜的折射率和 BARI 结果列于表 5。

[0446] 表 5- 涂覆有对照物、11A、11B 和 11C 的透镜的折射率和 BARI

[0447]

涂层类别	折射率	BARI
对照物 (部分 J)	1. 578	4. 6
11A	1. 572	2. 4
11B	1. 562	1. 4
11C	1. 548	1. 1

[0448] 部分 K- 具有市售溶胶凝胶产品的涂覆组合物的制备

[0449] 依照部分 I 的工序, 使用表 6 列出的材料以形成只含市售产品的对照物 (部分 K)、10C、10B、10D、10E、10F、10G、10H、10I 的涂覆组合物。

[0450] 表 6- 对照物 (部分 K)、10C、10D、10E、10F、10G、10H 和 10I 的涂覆组合物制剂

[0451]

涂层类别	进料 A HI-GARD® 1080 ⁽²⁵⁾	进料 B 实施例 10
对照物 (部分 K)	100. 0	0. 0
10C	95. 0	5. 0
10D	90. 0	10. 0
10E	80. 0	20. 0
10F	70. 0	30. 0
10G	60. 0	40. 0
10H	50. 0	50. 0
10I	30. 0	70. 0

[0452] 依照描述于部分 J 的施加涂覆溶液到透镜的工序, 不同的是, 转速列于表 7。

[0453] 表 7 - 涂布的涂层的转速

[0454]

涂层类别	转速 (rpm)
对照物 (部分 K)	1067
10C	463
10D	463
10E	553
10F	614
10G	674

10H	765
10I	1187

[0455] 对涂覆的透镜进行描述于部分 C- 物理测试的首要和辅助粘结测试。结果,对于首要和辅助粘结测试,所有的透镜都表现出 100% 的剩余。拜尔耐磨损性指数如部分 J 所述确定,并且结果以及初始雾度测量列于下表 8。

[0456] 表 8-BARI 和初始雾度结果

[0457]

涂层类别	初始雾度	BARI
对照物 (部分 K)	0. 15%	5. 2
10C	0. 14%	3. 1
10D	0. 16%	2. 5
10E	0. 14%	1. 8
10F	0. 16%	1. 6
10G	0. 15%	1. 4
10H	0. 14%	1. 2
10I	0. 17%	0. 9

[0458] 部分 III- 涂覆的透镜的光二色性能测试

[0459] 表 9 所列的涂覆的透镜的光致变色性能按如下测定。在法国 Essilor, Ltd. 制造的 Bench for Measuring Photochromics ("BMP") 光具座上测试部分 II 中制备的涂覆的透镜的光致变色响应。测试期间将光具座保持在恒温 23° C(73. 4° F)。

[0460] 在光具座上测试前,将各涂覆的透镜以约 14 厘米的距离暴露于 365- 纳米紫外线光约 10 分钟以活化光致变色材料。用 Licor Model Li-1800 辐射谱仪测量透镜处的 UVA(315-380nm) 辐射度,测得为 22. 2 瓦 / 米²。然后将透镜以约 36 厘米的距离置于 500 瓦高强度卤素灯下约 10 分钟以使光致变色材料脱色 (失活)。用 Licor 辐射谱仪测量透镜的照度,测得为 21. 4Klux。将透镜在室温 (21° C-24° C, 或 70° F-75° F) 保持在黑暗环境下至少 1 小时,然后在光具座上测试。在光具座测量前,测量透镜在 390 和 405nm 的紫外线吸收度。

[0461] BMP 光具座配有两个彼此成直角的 150 瓦 ORIEL® #66057 型氘弧灯。灯 1 的光路通过 3mm SCHOTT® KG-2 带通滤光片和用于所需的 UV 和部分可见光辐射度水平的合适的中性密度滤片导向。灯 2 的光路通过 3mm SCHOTT® KG-2 带通滤光片、SCHOTT® 段带 400nm 截至滤片和合适的中性密度滤片导向以提供补充的可见光照度。与各灯成 45° 的 5. 1cm x 5. 1cm(2 英寸 x 2 英寸) 50% 波尔卡点阵分束镜用于混合两个光束。中性密度滤片

和氩弧灯的电压控制的组合用于调节辐射度的强度。专业软件用于 BMP 以控制时间间隔、辐照度、气孔 (air cell) 和样品温度、快门、滤光片选择和响应测量。具有用于通过透镜传输光的光纤电缆的 ZEISS® MCS 501 型分光光度计用于响应和颜色测量。对含组合物 A 和 B 中的光致变色材料混合物的透镜进行适光响应测量, 对包含光致变色 A 的透镜的其余部分进行 565–570nm 下的响应测量。

[0462] 光具座的功率输出, 即透镜暴露于的光剂量调节为 6.7 瓦 / 米² (W/m²) UVA, 从 315–380nm 和 50Klux 照度积分, 和从 380–780nm 积分。功率输出的测量使用 BMP 中所含的视力计和软件进行。

[0463] 响应测量, 以未活化或脱色状态到活化或有色状态的光学密度变化 (ΔOD) 表示, 通过以下方式测定: 确立初始非活化透光率, 打开氩灯的光栅, 和通过在有选择的时间间隔下活化来测量透光率。光学密度的变化根据下式确定: $\Delta OD = \log_{10}(\%Tb/\%Ta)$, 其中 %Tb 是脱色状态的 % 透光率, %Ta 是活化状态的 % 透光率。

[0464] 该测试的结果示于下表 9 中, 其中涂覆的透镜在 390nm 的吸光率以及第一退色半衰期 ("T1/2") 值, 其为在除去活化光源后, 涂层中活化形式的光致变色材料的 ΔOD 达到在 23° C(73.4° F) 的十五分钟 ΔOD 一半的以秒表示的时间间隔。第二退色半衰期 ("2T1/2") 值为以秒表示的涂层中活化形式的光致变色材料的 ΔOD 达到在 23° C(73.4° F) 的十五分钟 ΔOD 四分之一的以秒表示的时间间隔。第三退色半衰期 ("3T1/2") 值为涂层中活化形式的光致变色材料的 ΔOD 达到在 23° C(73.4° F) 的十五分钟 ΔOD 八分之一的以秒表示的时间间隔。

[0465] 表 9- 光致变色响应结果

透镜 #	390 nm 处的吸光率	OD	第一退色半衰期 (sec)	第二退色半衰期(sec)	第三退色半衰期(sec)
1A	1.43	0.76	44	106	301
2A	1.34	0.75	42	97	218
4A	1.39	0.74	43	100	225
组合物 A	1.33	0.64	42	94	172
组合物 B	0.84	0.48	56	135	260
9A-1	1.48	1.02	69	162	334
9A-2	1.42	0.99	70	166	339
9B-1	1.20	0.92	69	162	328
9B-2	1.12	0.88	69	166	328
10A	0.058	0.10	61	138	286
10B	0.25	0.66	56	131	260

[0466] [0467] 本发明已参考其特定实施方式的具体细节进行描述。不意图将这些细节视作对本发明范围的限制, 相反本发明的范围包含于所附权利要求中。