

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>7</sup>

G02B 5/23

C07D311/92 C07D413/00

# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98805899.5

[43]公开日 2000年7月5日

[11]公开号 CN 1259209A

[22]申请日 1998.5.1 [21]申请号 98805899.5

[30]优先权

[32]1997.5.2 [33]FR [31]97/05459

[86]国际申请 PCT/US98/09073 1998.5.1

[87]国际公布 WO98/50807 英 1998.11.12

[85]进入国家阶段日期 1999.12.7

[71]申请人 康宁股份有限公司

地址 美国纽约州

[72]发明人 O·布雷内 Y·P·常 D·亨利

X·拉福斯

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 白益华

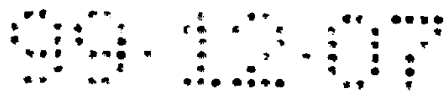
权利要求书 5 页 说明书 21 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 光致变色组合物,光致变色化合物和聚合物或共聚物基质

[57]摘要

本发明涉及一种光致变色组合物,它包括 2-(对-二甲氨基苯基)-2-(对-甲氧基苯基)-5-甲基-7,9-二甲氧基-[2H]-萘并[1,2-b]吡喃(化合物(I)),和 3-(对-甲氧基苯基)-3-苯基-6-吗啉代-3H-萘并-[2,1-b]吡喃(化合物(II))。本发明还涉及所述化合物(I)和(II)本身、含该化合物,最好是其混合物的聚合物或共聚物基质,全部或部分由这些基质制成的和/或含有一种和/或另一种所述化合物(I)和(II)的成品。

ISSN 1000-4274



## 权 利 要 求 书

1. 一种光致变色组合物，它包括：

5 +2-(对-二甲氨基苯基)-2-(对-甲氧基苯基)-5-甲基-7,9-二甲氧基-[2H]-  
萘并[1,2-b]吡喃(化合物(I))，和  
+3-(对甲氧基苯基)-3-苯基-6-吗啉代-3H-萘并-[2,1-b]吡喃(化合物  
(II))。

2. 如权利要求1所述的光致变色组合物，其特征在于其中的2-(对-二甲氨基  
10 苯基)-2-(对-甲氧基苯基)-5-甲基-7,9-二甲氧基-[2H]-萘并[1,2-b]吡喃(化  
合物(I))/3-(对-甲氧基苯基)-3-苯基-6-吗啉代-3H-萘并-[2,1-b]吡喃(化合物  
(II))的重量比为7-10，较好为8-9。

3. 组合使用2-(对-二甲氨基苯基)-2-(对-甲氧基苯基)-5-甲基-7,9-二甲  
15 氧基-[2H]-萘并[1,2-b]吡喃(化合物(I))和3-(对-甲氧基苯基)-3-苯基-6-吗啉  
代-3H-萘并-[2,1-b]吡喃(化合物(II))作为光致变色剂；两种光致变色剂化合物  
(I)与化合物(II)的重量比为7-10。

4. 2-(对-二甲氨基苯基)-2-(对-甲氧基苯基)-5-甲基-7,9-二甲氧基-[2H]-  
萘并[1,2-b]吡喃。

5. 3-(对-甲氧基苯基)-3-苯基-6-吗啉代-3H-萘并-[2,1-b]吡喃。

6. 聚合物或共聚物基质，其特征在于它包括至少一种如权利要求4和5所  
20 述的化合物，最好是权利要求1或2所述的化合物的混合物。

7. 如权利要求6所述的聚合物或共聚物基质，其特征在于所述聚合物或共  
聚物选自：

a) 任意卤化的一、二、三或四丙烯酸或一、二、三或四甲基丙烯酸的烷酯、  
25 环烷酯、芳酯或芳烷酯，或者带有至少一个醚基团和/或酯基团和/或碳酸酯基团  
和/或氨基甲酸酯基团和/或硫代氨基甲酸酯基团和/或脲和/或酰胺基团；

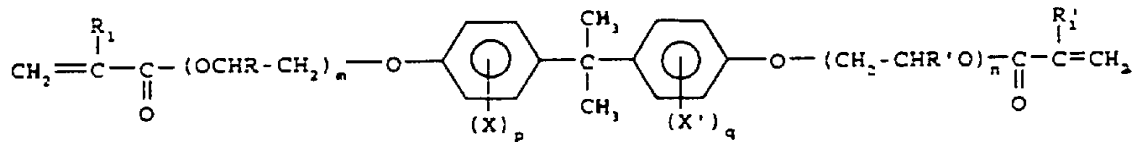
b) 聚苯乙烯、聚醚、聚酯、聚碳酸酯、聚氨基甲酸酯、聚环氧烷、聚脲、  
聚氨酯、聚硫氨酯、聚硅氧烷、聚丙烯腈、聚酰胺、脂族或芳族聚酯、乙烯基聚  
合物、乙酸纤维素、乙酸三纤维素、乙酸-丙酸纤维素或聚乙烯醇缩丁醛；

c) 上述两种或多种类型的单体的共聚物或聚合物混合物；

30 d) 由包括至少一种或多种 a) 类二官能单体和一种或多种 b) 类二官能单体的  
混合物的组合物通过自由基聚合得到的共聚物；

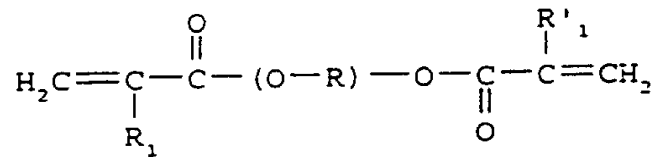
\* a) 类二官能单体，它具有下列一种或另一种通式(A)和(A')：

+通式(A):



其中:

- R<sub>1</sub>、R<sub>1</sub>'、R 和 R' 相同或不同，分别为氢或甲基;
- 5 -m 和 n 各自为自 0 至 4 的整数; 较好分别为 1 或 2;
- X 和 X' 相同或不相同，为卤素，较好为氯和/或溴;
- p 和 q 分别为自 0 至 4 的整数;
- +通式(A'):

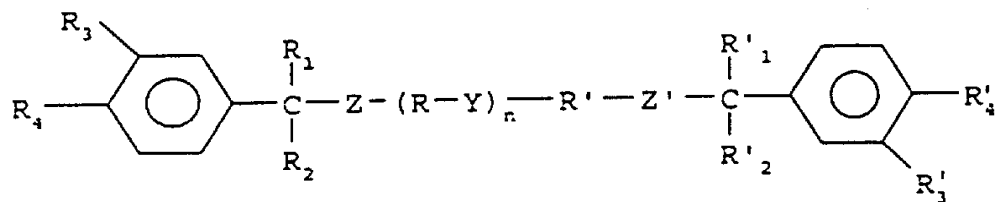


10 其中:

- R<sub>1</sub> 和 R<sub>1</sub>' 相同或不相同，分别为氢或甲基;
- R 是具有 2-8 个碳原子的直链或支链的烷基、具有 3-6 个碳原子的环烷基、通式(R'-O-R'')的醚基，其中 R' 和 R'' 相同或不同，分别为具有 2-4 个碳原子的直链和支链烷基;

15 \* b)类二官能单体，它是长链烯基二官能低聚物，具有一个或另一个下列通式(B)、(B')和(B''):

+ 通式(B):



其中:

- 20 -R<sub>1</sub>、R<sub>1</sub>'、R<sub>2</sub> 和 R<sub>2</sub>' 相同或不同，分别为氢或具有 1-4 个碳原子的直链或支链的烷基，较好为直链烷基，最好为甲基;
- R<sub>3</sub> 和 R<sub>4</sub> 各不相同，分别一个为氢，另一个为具有 2-6 个碳原子的烯基，较好具有 2-4 个碳原子，最好是异丙烯基;

$-R_3'$  和  $R_4'$  各不相同, 分别一个为氢, 另一个为具有 2-6 个碳原子的烯基, 较好具有 2-4 个碳原子, 最好为异丙烯基;

$-Z$  为氨基甲酸酯基官能团 ( $-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-$ ), 硫代氨基甲酸酯基官能团 ( $-\text{NH}-\text{CO}-\text{S}-$ ) 或脲官能团 ( $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$ );

5  $-Z'$  与  $Z$  无关, 并最好对于  $Z$ , 分别为氨基甲酸酯基官能团 ( $-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-$ ), 硫代氨基甲酸酯基官能团 ( $-\text{S}-\text{CO}-\text{NH}-$ ) 或脲官能团 ( $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$ );

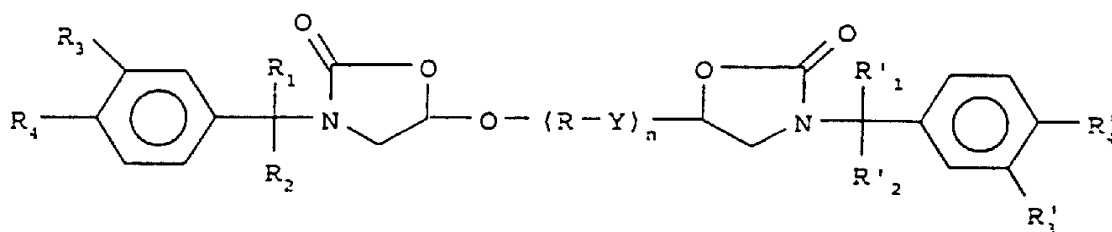
$-R'$  为具有 2-4 个碳原子的直链或支链烷基;

$-$ 当  $n \geq 2$  时,  $R$  相同或不同, 为具有 2-4 个碳原子的直链或支链烷基;

$-$ 当  $n \geq 2$  时,  $Y$  相同或不相同, 为氧或硫;

10  $-n$  是这样定义的一个整数, 它使得在  $Z$  和  $Z'$  两个主要基团之间的长链所含的碳原子总数至少为 18, 最好为自 18 至 112;

+通式 ( $B'$ ):

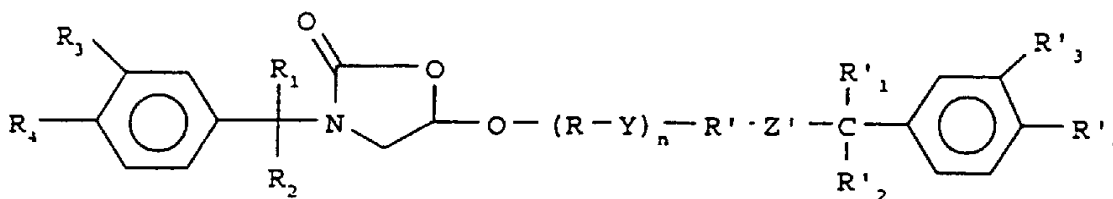


其中:

15  $-R_1, R_2, R_3, R_4, R_1', R_2', R_3', R_4', R$  和  $Y$  与上面通式 ( $B$ ) 中的定义相同;

$-n$  是这样定义的一个整数, 它使得主要部分  $(R-Y)_n$  的长链所含的碳原子总数至少为 22, 最好为自 22 至 104;

+通式 ( $B''$ ):



20

其中:

$-R_1, R_2, R_3, R_4, R_1', R_2', R_3', R_4', R, R'$  和  $Y$  与上面通式 ( $B$ ) 中的定义相同;

$-Z'$  是氨基甲酸酯官能团 ( $-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-$ ) 或  $Z'$  是硫代氨基甲酸酯官能团 ( $-\text{S}-$

CO-NH-), Z' 较好是氨基甲酸酯官能团;

-n 是这样定义的一个整数, 它使得主要部分 (R-Y)<sub>n</sub>-R' 的长链所含的碳原子总数至少为 22, 最好为自 22 至 104。

8. 如权利要求 7 所述的聚合物或共聚物基质, 其特征在于共聚物是通过如  
5 d) 所述的组合物的自由基聚合制得的; a) 类二官能单体的式 (A) 中:

- R<sub>1</sub> 和 R<sub>1</sub>' 同为甲基;
- R 和 R' 同为氢或甲基;
- m 和 n 分别为 1 或 2;
- p 和 q 同为 0;

10 较好的是 R 和 R' 为氢, m=n=2;

和/或对称的长链烯基二官能低聚物的式 (B) 和/或式 (B') 和/或式 (B'') 中 R<sub>1</sub>、R<sub>1</sub>'、R<sub>2</sub>、R<sub>2</sub>' 同为甲基, R<sub>3</sub> 和 R<sub>3</sub>' 同为异丙烯基, R<sub>4</sub> 和 R<sub>4</sub>' 同为氢。

9. 如权利要求 7 或 8 所述的聚合物或共聚物基质, 其特征在于共聚物是通过  
15 通过自由基聚合如权利要求 7 的 d) 所述的组合物制得的; 烯基二官能低聚物的式 (B) 和/或式 (B') 和/或式 (B'') 中的长链聚氧亚烷基和/或聚硫亚烷基在式 (B) 或式 (B'') 的低聚物时用 (R-Y)<sub>n</sub>-R' 表示、在式 (B') 的低聚物时用 (R-Y)<sub>n</sub> 表示的分子量为 500-2000g/mol, 长链的分子量较好至少为 600g/mol 并低于 900g/mol。

10. 如权利要求 7-9 中任何一项所述的聚合物或共聚物基质, 其特征在于共  
20 聚物是通过自由基聚合如权利要求 7 的 d) 所述的组合物制得的; b) 类二官能低聚物的式 (B) 中:

- Z 或 Z' 为脲基团 (-NH-CO-NH-);
- R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>1</sub>'、R<sub>2</sub>'、R<sub>3</sub>' 和 R<sub>4</sub>' 与权利要求 8 中的定义相同;
- R' 代表亚乙基或亚丙基;

25 -n 是等于 13 或 19 的整数, 当 (R-Y)<sub>n</sub> 是聚氧亚乙基链时, 它使 Z 和 Z' 之间的碳原子总数等于 28 或 40; 或者是 10 或 14 的整数, 当 (R-Y)<sub>n</sub> 是聚氧亚丙基链时, 它使 Z 和 Z' 之间的碳原子总数等于 33 或 45; 或者当 (R-Y)<sub>n</sub> 是聚氧亚乙基/聚氧亚丙基混合链时, n 是下限值 (自 10 至 13) 和上限值 (自 14 至 19) 之间的整数;

或者 Z 和 Z' 分别是式 (-NH-CO-O-) 和式 (-O-CO-NH-) 的氨基甲酸官能团;

-R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>1</sub>'、R<sub>2</sub>'、R<sub>3</sub>' 和 R<sub>4</sub>' 与权利要求 8 中的定义相同;

30 -R' 是亚乙基;

-(R-Y)<sub>n</sub> 是长链聚氧亚乙基;

-n 是 13 或 19 的整数, 它使 Z 和 Z' 两个主要基团之间的长链所含的碳原

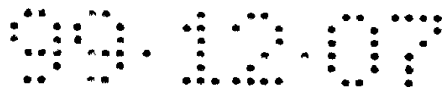
子总数为 28 或 40。

11. 如权利要求 7-10 中任何一项所述的聚合物或共聚物基质，其特征在于共聚物是通过自由基聚合如权利要求 7 的 d) 所述的组合物制得的；按 100 重量份 a) 类和 b) 类单体混合物计，a) 类单体的量为 40-99 重量份。

5 12. 如权利要求 11 所述的聚合物或共聚物基质，其特征还在于它含有有效量的自由基聚合引发剂。

13. 如权利要求 12 所述的聚合物或共聚物基质，其特征在于自由基引发剂选自热引发剂、光引发剂及其混合物。

10 14. 窗玻璃、光学仪器、眼镜和太阳眼镜类成品，它包括全部或部分由权利仪器 6-13 中任何一项所述的基质制成的镜片和/或含有至少一种权利要求 4 和 5 的化合物，最好是权利要求 1 或 2 的混合物。



## 说明书

### 光致变色组合物，光致变色化合物 和聚合物或共聚物基质

5

本发明的目的是制备特别有效的光致变色组合物，在该组合物基质中混有两种光致变色化合物。本发明包括组合使用两种光致变色化合物。本发明是对两种光致变色化合物的双重选择的基础上形成的，一方面选择两种光致变色化合物的固有性能，另一方面选择它们相互之间的相容性以及它们的互补性(就获得的色调而言)。

10

本发明最后涉及聚合物或共聚物基质，它混有一种或另一种，最好同时混有两种光致变色化合物，并涉及全部或部分由这种基质制成的成品，如窗玻璃、光学仪器、眼镜或太阳镜制品等。

15

在多色光或单色光(如紫外光)的作用下，光致变色化合物能改变颜色，并在终止光照时或者在温度和/或与初始的照射光不同的多色光或单色光的作用下，它会返回其初始的颜色。

光致变色化合物具有各种用途，例如，用于制造眼镜镜片，隐形眼镜镜片，防阳光玻璃，滤光片、相机镜片或摄影设备镜片或其它光学仪器和观察仪，窗玻璃，装饰品，单据元件或甚至用于通过光学记入(编码)来储存信息。。

20

在眼镜光学领域中，尤其在眼镜行业中，含有一种或多种光致变色化合物的光致变色镜片必须：

-在无紫外光时具有高的透光性，

-在阳光照射下具有低的透光性(高着色性)，

-适当的着色和褪色动力学，

25

-消费者可接受的色调(较好是灰色或棕色)，在镜片着色和褪色过程中保持所选的色调，

-在 0-40°C 的温度范围内保持性能，

-具有长的耐久性，由于这种镜片是高级矫正镜片，因此较昂贵。

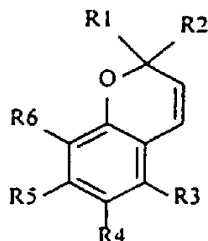
30

事实上这些镜片特性是由其所含有的活性光致变色化合物以及还必须与构成镜片的有机或无机基质完全相容的化合物决定的。

另外，应注意在实践中形成灰色或棕色的色调(被消费者所接受的色调)需要使用至少两种不同颜色(即具有截然不同的最大可见光吸收波长)的光致变色

剂。这种组合对光致变色化合物提出了其它要求。具体地说，除了它们随时间的稳定性和与塑料或无机基质的相容性以外，两种或多种组合使用的活性光致变色化合物的着色和褪色动力学必须基本相同。

在现有技术所述的许多光致变色化合物中，可提到苯并吡喃和萘并吡喃，这些化合物描述在美国专利 3,567,605、3,627,690、4,818,096、4,826,977、5,200,116、5,238,981、5,458,814、WO 96/04576 和检索公开号 No. 36144 中，它具有下列通式：



这些化合物被声称能满足上述要求。事实上，即使这些化合物确实具有一种或多种所需的基本性能(如无紫外光时的高透光性和在阳光辐照下的高着色性)，但是它们当中也没有一种能全部兼有工业上制造满意制品所需的性能。

面对这种情况，本申请人提出了一种基于双重选择的新的解决方法。

申请人事事实上相信，一方面选择未公开的专利申请 FR 96 09384 所述的化合物中的一种光致变色化合物(本发明化合物(I)，它呈紫色)，另一方面选择专利申请 WO-A-94 22850 所述的化合物中的一种光致变色化合物(化合物 II，它呈黄色)，化合物(I)和化合物(II)本身均是有效的，并且两者组合在一起尤其令人感兴趣，因为这两种化合物能很好地相容并且能互补成灰色的色调(为消费者所接受)。

因此，本发明的第一方面涉及一种光致变色组合物，它包括：

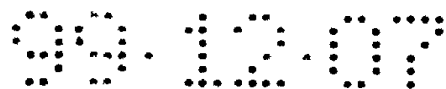
+2-(对-二甲氨基苯基)-2-(对-甲氧基苯基)-5-甲基-7,9-二甲氧基-[2H]-萘并[1,2-b]吡喃(化合物(I))，和

+3-(对-甲氧基苯基)-3-苯基-6-吗啉代-3H-萘并-[2,1-b]吡喃(化合物(II))。

该光致变色组合物所含的化合物(I)和化合物(II)的重量比宜为 7-10，较好为 8-9。显示灰色调的最佳结果在该含量范围内。

因此，根据第一个目的，本发明涉及组合使用 2-(对-二甲基氨基苯基)-2-(对-甲氧基苯基)-5-甲基-7,9-二甲氧基-[2H]-萘并[1,2-b]吡喃(化合物(I))，和 3-(对-甲氧基苯基)-3-苯基-6-吗啉代-3H-萘并-[2,1-b]吡喃(化合物(II))作为





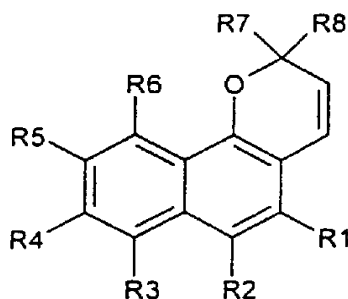
光致变色剂；两种光致变色剂化合物(I)与化合物(II)的重量比宜为 7-10，较好为 8-9。一般在聚合物基质中组合使用这两种化合物，使之具有所需的光致变色性能。

5 这种组合使用特别令人感兴趣，因为光致变色化合物(化合物(I)和化合物(II))各自具有令人感兴趣的的光致变色性能，两者能相容(尤其从动力学和热学观点看)并且颜色互补(见下列实施例)。

下面将详细描述本发明光致变色组合物的化合物(I)和(II)。两种化合物的通式和合成方法将在本说明书的实施例部分介绍。这些化合物是本申请要求保护的。

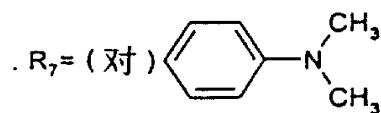
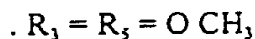
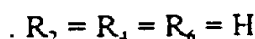
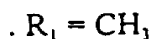
10 本发明的化合物(I)是 2-(对-二甲氨基苯基)-2-(对-甲氧基苯基)-5-甲基-7,9-二甲氧基-[2H]-萘并[1,2-b]吡喃。

光致变色萘并吡喃的通式描述在本申请人 1996 年 7 月 25 日提交的 FR 96 09384 专利申请中；其通式为：

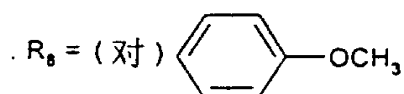


15 取代基  $R_3$ - $R_6$  中至少两个取代基(最好是  $R_3$  和  $R_5$ )是  $C_1$ - $C_6$  烷氧基(最好是甲氧基)。在 FR 96 09384 申请中，对  $R_7$  和  $R_8$  进行广义上的描述，尤其它们是被至少一个  $C_1$ - $C_5$  烷氧基、 $C_1$ - $C_5$  烷基、 $C_2$ - $C_{12}$  氨基(amine)、 $C_6$ - $C_{12}$  芳基或  $CF_3$  基团任意取代的芳族或多芳族基团。在 FR 96 09384 号申请中，还描述了合成萘并吡喃的常规合成方法：缩合适当取代的 1-萘酚衍生物(含取代基  $R_1$ - $R_6$ )和炔丙醇衍生物(带  
20 取代基  $R_7$  和  $R_8$ )。

在本发明中，申请人选择上面通式的化合物(I)(一种紫色分子)，其中：



99.12.07



令人惊奇的是，该化合物具有很令人感兴趣的比其同系物更优良的光致变色性能，尤其具有：

- 淡的初始颜色；
- 5 -在可见光谱中的两个吸收带具有强的着色性(见下表 $\lambda_{\max 1}$ 和 $\lambda_{\max 2}$ )；
- 合适的褪色动力学(符合本申请的要求)；
- 低的热依赖性(dependence)。

申请人特别评价了它在有机基质中的性能，这将在本说明书中进一步说明。所述基质是基于短链的(甲基)丙烯酸酯二官能单体和长链的烯烃二官能单体。在

10 基质(厚度小于2mm)中的用量为0.05重量%，该化合物产生的效果如下表所示：

化合物	$\lambda_{\max 1}$	$\lambda_{\max 2}$	在 489nm 的 T0*	在 588nm 的 T0*	在 489nm 产生的 DO**	在 588nm 产生的 DO**	$t_{1/2}^{***}$
I	489nm	588nm	85%	86%	0.58	0.94	127s

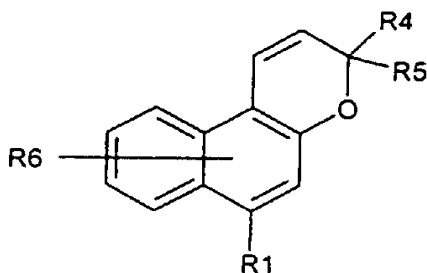
\* T0: 光照前的透光度；

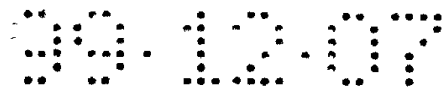
\*\* 产生的  $DO = DO_x - DO_0$ ，其中  $DO_0$  是光照前的光密度， $DO_x$  是氙灯(40,000lux)辐照后的光密度；

15 \*\*\* $t_{1/2}$  = 以秒为单位的褪色一半所需的时间。该参数表示回复至初始状态的动力学。在上述条件辐照 15 分钟( $DO_{15}$ )，停止辐照，观察回复至  $(DO_{15} - DO_0)/2$  所需的时间，该时间即为  $t_{1/2}$ 。

本领域的普通技术人员可由上面的结果直接得知从 FR 96 09384 号申请的许多萘并吡喃中选出的化合物(I)的优点。但是，化合物(I)必须与互补色黄色光致变色剂一起使用，以提供灰色的色调。

20 本发明化合物 II 包括 3-(对-甲氧基苯基)-3-苯基-6-吗啉代-3H-萘并-[2,1-b]吡喃。这种光致变色萘并吡喃的通式描述在 WO-A-94 22850 号申请中；其通式为：





通式中:

-R<sub>1</sub> 是氨基 (最好是吗啉代或哌啶子基);

-R<sub>4</sub> 和 R<sub>5</sub> 分别代表烷基、烯基、杂环基或碳环基 (较好是苯基、对-甲氧基苯基或三氟甲基苯基) 或者两者连接在一起形成环或杂环;

5 -R<sub>6</sub> 是氢或取代基。

萘并吡喃的特征在于在 6 位上具有一个取代的氨基 (取代基 R<sub>1</sub>)。它们的合成方法与上面 FR 96 09384 号申请中所述化合物的合成方法相似: 缩合适当取代的 2-萘酚衍生物 (带取代基 R<sub>1</sub> 和 R<sub>6</sub>) 和炔丙醇衍生物 (带取代基 R<sub>4</sub> 和 R<sub>5</sub>)。

在本发明中, 申请人选择上述通式的化合物 II (一种黄色分子), 其中:

R<sub>1</sub> = 吗啉代

R<sub>4</sub> = 苯基

R<sub>5</sub> = 对-甲氧基苯基

R<sub>6</sub> = H。

10 化合物 (II) 优于其同系物的原因在于它可获得:

-淡的初始色彩;

-高的着色性;

-褪色动力学; 和

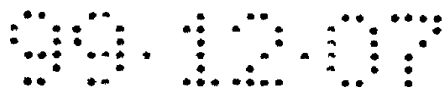
-热依赖性这些综合性能。

15 这种断言被下表的结果所确认。化合物 C1、C2 和 C3 是 WO-A-9422850 号申请的其它萘并吡喃化合物, 它们可用实施例部分导出的通式表示。用与上面化合物 (I) 相同的条件试验化合物 (II)、C1、C2 和 C3。

化合物	$\lambda_{max}$ (nm)	T0 (%)	产生的 D0	$t_{1/2}$ (s)
II	439	79	1.65	88
C1	456	74	1.37	52
C2	430	68	1.60	150
C3	430	79	1.77	164

20 化合物 (II) 还和化合物 (I) 一起在有利的条件下 (初始色彩、令人感兴趣的着色性、合适的褪色性和可接受的热依赖性) 呈现消费者可接受的色调, 即灰色。

事实上化合物 (II) 具有决定其作为化合物 (I) 的有效组合组分的规格, 经过对化合物 (I) 的光谱曲线进行分析后, 申请人建立了这种规格。它列于下表:



$\lambda_{max}$ (nm)	T0 (%)	产生的 DO	$t_{1/2}$ (s)
435-450	>77	>1.50	<127

因此，在本发明中，申请人选择了两种相容有效的光致变色化合物，并要求保护单独的这两种化合物或要求保护两者的混合物。

一般来说，本发明光致变色组合物仅含有两种化合物，对其重量比进行优化使之能获得所需的灰色的色调。但是，本发明也不排除在本发明组合物中至少含有 5 一种其它明显相容的光致变色化合物。

本发明化合物及其混合物((I)、(II)、(I)+(II))可均匀地分散在聚合物基质中或其表面上。事实上本发明化合物最感兴趣的用途是其中的光致变色化合物均匀地分散在聚合物、共聚物或聚合物混合物中或其表面上。包含有本发明光致变色化合物(化合物(I)、化合物(II))并较好是本发明光致变色化合物的混合物的 10 共聚物或聚合物基质构成了本发明的另一个目的。

可设想使用多种实施方法来获得这种基质。在本领域普通技术人员已知的方法中，可例举出将光致变色化合物在硅油中、在脂族或芳族烃中、在二元醇中的悬浮液或溶液扩散在聚合物或共聚物中，或者将其由另一种聚合物基质扩散在聚合物或共聚物中。根据聚合物基质的性质，所述扩散通常是在 50-200°C 的温度下 15 进行 15 分钟至数小时。另一种实施技术包括将光致变色化合物混合在可聚合物质的配方中，将该混合物沉积在表面上或置于模具中，随后进行共聚。这些和其它实施技术的描述见 1992 年由 Ed. Blackie and Son Ltd 出版的应用光致变色聚合物体系中的 Crano 等的文章《螺噁嗪及其在光致变色镜片中的用途》。

下列产物(聚合物或共聚物)是本发明光致变色化合物的光学用途的较好的 20 聚合物材料的例子，它们可单独使用或以混合物使用：

a) 任意卤化的一、二、三或四丙烯酸或一、二、三或四甲基丙烯酸的烷酯、环烷酯、芳酯或芳烷酯，或者带有至少一个醚基团和/或酯基团和/或碳酸酯基团和/或氨基甲酸酯基团和/或硫代氨基甲酸酯基团和/或脲和/或酰胺基团；

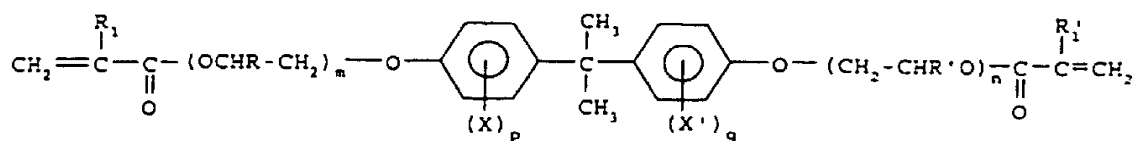
b) 聚苯乙烯、聚醚、聚酯、聚碳酸酯、聚氨基甲酸酯、聚环氧烷、聚脲、 25 聚氨基酯、聚硫氨基酯、聚硅氧烷、聚丙烯腈、聚酰胺、脂族或芳族聚酯、乙烯基聚合物、乙酸纤维素、乙酸三纤维素、乙酸-丙酸纤维素或聚乙烯醇缩丁醛；

c) 上述两种或多种类型的单体的共聚物或聚合物混合物；

d) 由包括至少一种或多种 a) 类二官能单体和一种或多种 b) 类二官能单体的混合物的组合物通过自由基聚合得到的共聚物；

30 \* a) 类二官能单体，它具有下列一种或另一种通式(A)和(A')：

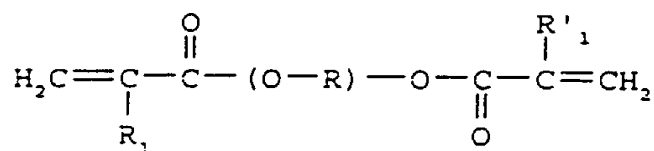
+通式(A):



其中:

- R<sub>1</sub>、R<sub>1</sub>'、R 和 R' 相同或不同，分别为氢或甲基;
- 5 -m 和 n 各自为自 0 至 4 的整数; 较好分别为 1 或 2;
- X 和 X' 相同或不相同，为卤素，较好为氯和/或溴;
- p 和 q 分别为自 0 至 4 的整数;

+通式(A'):



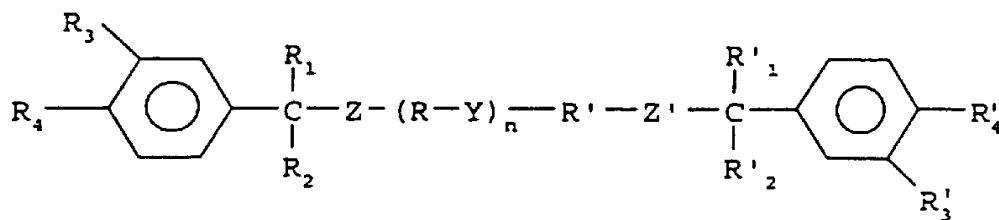
10

其中:

- R<sub>1</sub> 和 R<sub>1</sub>' 相同或不相同，分别为氢或甲基;
- R 是具有 2-8 个碳原子的直链或支链的烷基、具有 3-6 个碳原子的环烷基、
- 15 通式(R' -O-R'') (其中 R' 和 R'' 相同或不同，分别为具有 2-4 个碳原子的直链和支链烷基)的醚基;

\* b)类二官能单体(长链烯基二官能低聚物)具有一个或另一个下列通式(B)、(B')和(B''):

+ 通式(B):



20 其中:

- R<sub>1</sub>、R<sub>1</sub>'、R<sub>2</sub> 和 R<sub>2</sub>' 相同或不同，分别为氢或具有 1-4 个碳原子的直链或支链的烷基，较好为直链烷基，最好为甲基;
- R<sub>3</sub> 和 R<sub>4</sub> 各不相同，分别一个为氢，另一个为具有 2-6 个碳原子的烯基，较

好具有 2-4 个碳原子，最好是异丙烯基；

-R<sub>3</sub>' 和 R<sub>4</sub>' 各不相同，分别一个为氢，另一个为具有 2-6 个碳原子的烯基，较好具有 2-4 个碳原子，最好为异丙烯基；

5 -Z 为氨基甲酸酯基官能团(-NH-CO-O-)，硫代氨基甲酸酯基官能团(-NH-CO-S-)或脲官能团(-NH-CO-NH-);

-Z' 与 Z 无关，并最好对于 Z，分别为氨基甲酸酯基官能团(-O-CO- NH -)，硫代氨基甲酸酯基官能团(-S-CO- NH -)或脲官能团(-NH-CO-NH-);

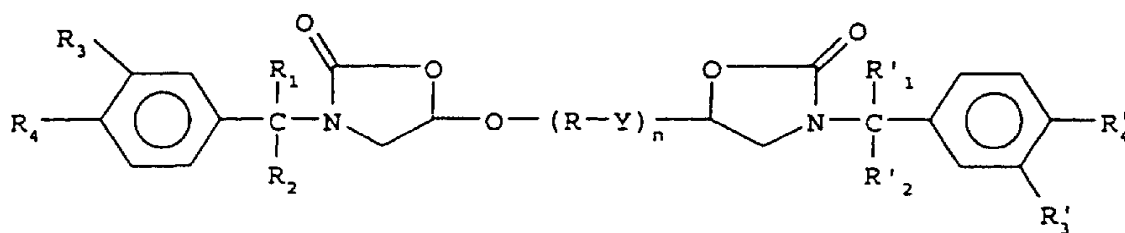
-R' 为具有 2-4 个碳原子的直链或支链烷基；

-当 n≥2 时，R 相同或不同，为具有 2-4 个碳原子的直链或支链烷基；

10 -当 n≥2 时，Y 相同或不相同，为氧或硫；

-n 是这样定义的一个整数，它使得在 Z 和 Z' 两个主要基团之间的长链所含的碳原子总数至少为 18，最好为 18 至 112；

+通式(B' ):



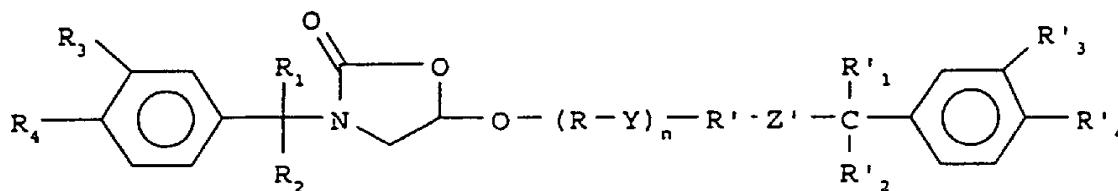
15

其中:

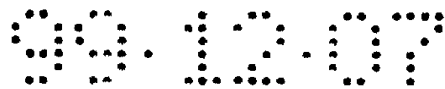
-R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>1</sub>'、R<sub>2</sub>'、R<sub>3</sub>'、R<sub>4</sub>'、R 和 Y 与上面通式(B)中的定义相同；

20 -n 是这样定义的一个整数，它使得主要部分(R-Y)<sub>n</sub>的长链所含的碳原子总数至少为 22，最好为自 22 至 104；

+通式(B' ' )



其中:



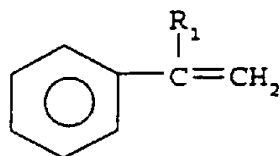
$-R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_1'$ 、 $R_2'$ 、 $R_3'$ 、 $R_4'$ 、 $R$ 、 $R'$  和  $Y$  与上面通式(B)中的定义相同;

$-Z'$  是氨基甲酸酯官能团( $-O-CO-NH-$ )或  $Z'$  是硫代氨基甲酸酯官能团( $-S-CO-NH-$ ),  $Z'$  较好是氨基甲酸酯官能团;

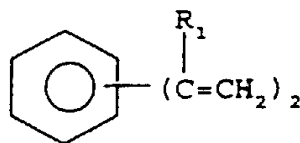
5  $-n$  是这样定义的一个整数, 它使得主要部分  $(R-Y)_n-R'$  的长链所含的碳原子总数至少为 22, 最好为自 22 至 104;

尤其推荐将本发明化合物(最好以混合物)加入上面 d) 类基质中。这种基质具有良好的光学性能。在这种基质中, 本发明光致变色化合物能快速并最好地显示其优良的光致变色性能。这种基质是由至少一种长链的烯基二官能单体与至少一种短链的(甲基)丙烯酸二官能单体通过自由基共聚而制得。此时形成的基质具有毫微相结构, 使之具有令人感兴趣的性能。事实上, 短链(甲基)丙烯酸酯二官能单体((a)类, 通式(A)、(A'))带来了刚性, 通过长链烯基二官能单体((b)类, 通式(B)、(B'))、(B''))调整该刚性, 长链单体还令人惊奇地使组合物具有优良的光致变色性能。因此, a)类单体和 b)类单体的官能团差异有利地阻滞了形成的可聚合组合物的胶凝。在另一个类似的申请中本申请人要求保护这种基质。其性能和各种有利的变体如下所述。

除了 a)类和 b)类二官能单体以外, 由其制得的可聚合组合物还可含有:  
c)至少一种通式(C)的芳族单乙烯基单体:

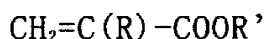


20 其中  $R_1=H$  或  $CH_3$ ; 所述单乙烯基单体最好是苯乙烯; 和/或  
(d)至少一种式(D)的芳族二乙烯基单体:

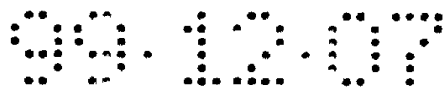


其中  $R_1=H$  或  $CH_3$ ; 所述二乙烯基单体最好是二乙烯基苯, 和/或

25 (e)至少一种式(E)的(甲基)丙烯酸酯单体:



其中  $R=H$  或  $CH_3$ ,  $R'$  是具有 4-16 个碳原子的直链或支链烷基, 任意取代的(一



般被 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基取代) 甲基苯基或甲基苯氧基, 或者是通式-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>n</sub>R' ' 的聚氧乙氧基基团, 其中 n 是 1-10 的整数, R' ' =CH<sub>3</sub> 或 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; 甲基丙烯酸酯单体最好是甲基丙烯酸乙基己酯;

和/或

5 (f) 邻苯二甲基二烯丙酯。

可聚合的组合物一般还含有有效量的至少一种自由基聚合的引发剂和有效量的至少一种聚合调节剂, 所述聚合调节剂较好是链转移剂。

下面将更详细地描述每种加入的化合物或可加入本发明可聚合的组合物中, 尤其是本发明较好的组合物中的化合物的性质和用量, 这些化合物能共聚成  
10 d) 类基质, 在这种基质中可有利地加入本发明光致变色化合物(化合物(I)和/或化合物(II))。

a) 类通式(A)和(A') 单体构成本发明可聚合组合物的短链二官能(甲基)丙烯酸酯单体(即二丙烯酸酯、二甲基丙烯酸酯或混合的丙烯酸酯-甲基丙烯酸酯)。这些单体可具有或不具有明显的对称性(R/R'、R<sub>1</sub>/R<sub>1</sub>'、X/X')。它们能  
15 给予刚性, 从而将机械性能带给由可聚合的组合物获得的聚合物(带给树脂或基质)。

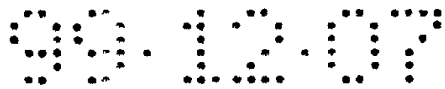
a) 类单体可全部具有相同的通式(A)或(A') 或者可具有不全相同的通式…。因此, 可聚合的组合物(较好的基质的前体)含有:

- 具有相同的通式(A) (至少一种) 单体;
- 20 -或者具有相同的通式(A') (至少一种) 单体;
- 或者不同的通式(A) 单体的混合物(未混合的);
- 或者不同的通式(A') 的单体的混合物(未混合的);
- 或者通式(e) (A) 和通式(e) (A') 单体的混合物(混合的)。

根据本发明较好的变体, 使用一种或多种对称的 a) 类单体。如本发明考虑的那  
25 那样, 可将通式(A)或(A') 中 R<sub>1</sub> 与 R<sub>1</sub>' 基团相同, 式(A) 化合物中 R 和 R' 基团及 X 和 X' 取代基相同的 a) 类通式(A) 或(A') 单体视为对称的。

a) 类式(A) 对称单体是已知的, 可从市场上购得或者本领域的普通技术人员可容易地获得。事实上, 可注意到芳环上不含卤素的单体相当于 WO-A-92/05209 文献式(I) 的第一单体。本领域的普通技术人员通过使用芳环上适当取代的衍生物可容易地获得在芳环上具有卤素的 a) 类式(A) 单体。在本发明中, 较好是式(A)  
30 单体中 R 和 R' 同时为氢或甲基、R<sub>1</sub> 和 R<sub>1</sub>' 为甲基、m 和 n 分别等于 1 或 2、并且 p=q=0。另外, 一种特别好的变体是上述式(A) 中 R=R' =H 并且 m=n=2 的单体。该





单体可购自 Akzo Nobel (NL)，商品名为 DIACRYL 121。不对称的式(A)单体的合成对本领域的普通技术人员不存在特别的问题。

5 通式(A')的单体 a)也是熟知的，它可通过脂族二醇或短链的亚烷基二醇(碳链中最多具有 8 个碳原子)与至少一种(甲基)丙烯酸酯衍生物的常规反应制得，该衍生物的选料取决于是否需要制得的式(A')单体在其端部是对称的或非对称的。

10 在 100 重量份 a)类和 b)类单体的混合物中，在要聚合的组合物中的这些通式 a)单体的加入量一般为 40-99 重量份。如果它们加入的量太小，则在聚合过程中可聚合的组合物具有收缩(retract)的趋势，导致过早脱模(turn out)，进而造成最终树脂的光学性能下降。

b)类通式(B)、(B')和(B'')单体构成本发明可聚合组合物的长链二官能烯基单体。这些单体可具有或不具有或多或少的明显的对称性( $R_1/R_1'$ 、 $R_2/R_2'$ 、 $R_3/R_3'$ 、 $R_4/R_4'$ 、 $Z/Z'$ )。

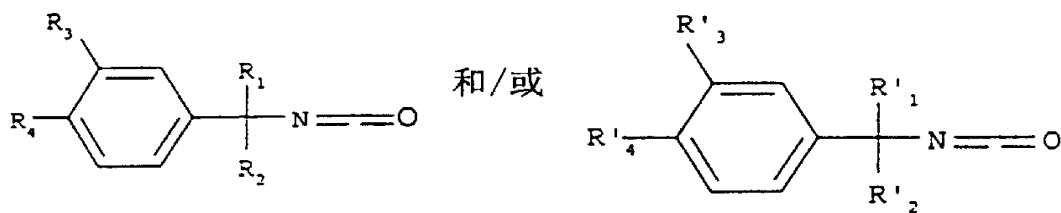
15 b)类的这些单体可具有或不全部具有相同的通式(B)、(B')或(B'')…。因此，本发明还包括可聚合的组合物，它含有：

- 具有相同的通式(B)(至少一种)单体；
- 或者具有相同的通式(B')(至少一种)单体；
- 或者具有相同的通式(B'')(至少一种)单体；
- 或者不同的通式(B)单体的混合物(未混合的)；
- 20 -或者不同的通式(B')的单体的混合物(未混合的)；
- 或者不同的通式(B'')的单体的混合物(未混合的)；
- 或者选自通式(e)(B)、通式(e)(B')和通式(e)(B'')的单体的混合物(二元或三元混合的)。

25 本发明可聚合组合物中存在 b)类单体，通过松散聚合物网络使之软化，而不降低聚合物的交联度。这可使材料在高温下具有令人感兴趣的机械性能，其特征为在聚合物橡胶态“平坦区”具有高的弹性模量值。

可在常规的有机合成条件下通过下列物料的反应制得 b)类单体，这种单体是长链烯基二官能低聚物，该链是聚氧亚烷基链或聚硫亚烷基链，甚至是两者的混合链：

30 -一种或数种具有烯基异氰酸酯型官能团的式 I 和/或式 II 衍生物：



通式 I

通式 II

其中 R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>1</sub>'、R<sub>2</sub>'、R<sub>3</sub>' 和 R<sub>4</sub>' 的定义如上所述。根据本发明较好的变体，使用端部对称的 b) 类单体。为了做到这一点，使用同一种烯基异氰酸酯衍生物 (因此式 I 和式 II 相同)。在一个较好的方式中，使用乙烯基异氰酸酯衍生物，其中 R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=CH<sub>3</sub> (或 R<sub>1</sub>'=R<sub>2</sub>'=CH<sub>3</sub>)、R<sub>3</sub> (或 R<sub>3</sub>') 为异丙烯基团、R<sub>4</sub> (或 R<sub>4</sub>') 为氢，从而相当于 3-异丙烯基-α, α-二甲基苄基异氰酸酯 (上述通用商品名为 m-TMI<sup>®</sup>)。由该衍生物获得的低聚物 (b) 是较好的；

-与一种本身具有长链的化合物，该化合物是：

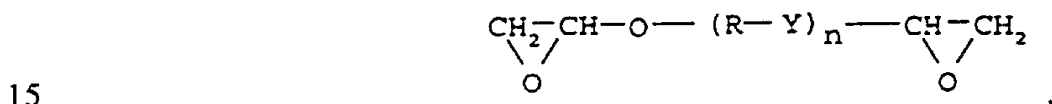
\*端部官能团对称的化合物，该化合物相当于：

10 + 式 HO-(R-Y)<sub>n</sub>-R' -OH 的二醇；

+ 或者式 HS-(R-Y)<sub>n</sub>-R' -SH 的二硫醇；

+ 或者式 H<sub>2</sub>N-(R-Y)<sub>n</sub>-R' -NH<sub>2</sub> 的二胺；它能获得本身对称的式 (B) 低聚物 (本身对称是指式 (B) 单体中 Z 和 Z' 基团是相同性质的官能团)；

+ 或下式的二环氧化合物：

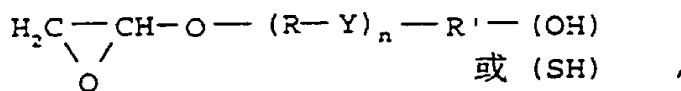


这样该反应导致合成式 (B') 的低聚物；

\*或者是端部官能团不对称的化合物：

20 + 所述官能团可以是醇、硫醇或胺官能团；可具有各种组合：这些化合物能获得其它本身不对称的式 (B) 二官能低聚物 (本身不对称是指式 (B) 单体中 Z 和 Z' 基团是不同性质的官能团)；

+ 该官能团分别为环氧官能团和醇官能团或者环氧官能团和硫醇官能团，此时化合物具有下列通式：

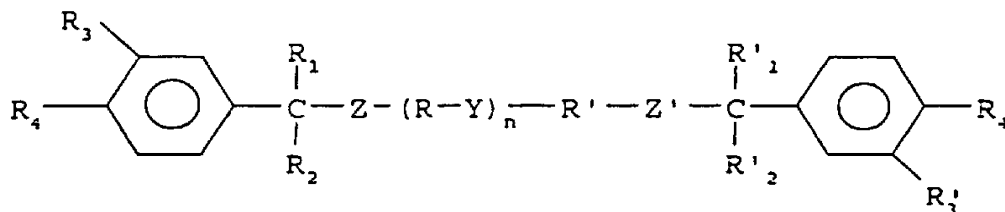


因此该反应导致合成式 (B'') 的低聚物。

在各种情况下，R、R'、Y和n的定义同上；Y较好是氧(此时长链为聚氧亚烷基链)。

5 在上面通式(B、B'、B'')中对应于(R-Y)<sub>n</sub>-R'或(R-Y)<sub>n</sub>基团的长链聚氧亚烷基和/或聚硫亚烷基的分子量一般至少为500g/mol并低于2000g/mol；分子量较好为600-900g/mol。

在一种较好的实施方式中，加入一种或数种本身对称的b)类式(B)单体(如上所限定)：



10 其中，R、R'、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R'<sub>1</sub>、R'<sub>2</sub>、R'<sub>3</sub>、R'<sub>4</sub>和Y的定义同上(并且最好分子的两端相同，即R<sub>1</sub>=R'<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>=R'<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>=R'<sub>3</sub>和R<sub>4</sub>=R'<sub>4</sub>，优选为R<sub>1</sub>=R'<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=R'<sub>2</sub>=CH<sub>3</sub>并且R<sub>3</sub>=R'<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>=R'<sub>4</sub>，R<sub>3</sub>和R<sub>4</sub>中有一个是氢，另一个是异丙烯基)并且Y如上所定义，并且最好是氧(X=O)，和

(α) -Z和Z'分别为式(-NH-CO-O-)和(-O-CO-NH-)的氨基甲酸酯官能团；

15 -n是这样定义的一个整数，它使得Z和Z'两个主要基团之间的长链所含的碳原子总数为18-112，较好在聚氧亚烷基链时为24-112，最好在分子量为600-900g/mol的聚氧亚烷基链时为26-50；

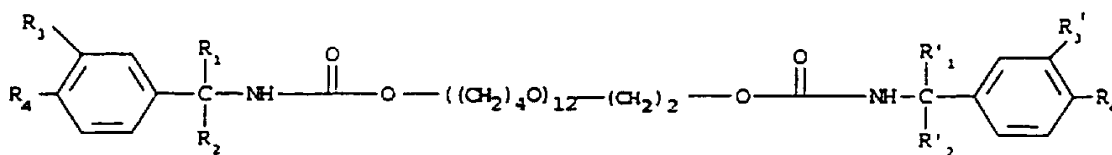
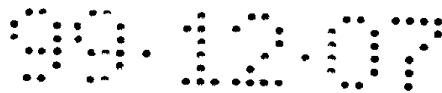
或(β) -Z和Z'分别是式(-NH-CO-S-)和(-S-CO-NH-)的硫代氨基甲酸酯官能团

20 -n是这样定义的一个整数，它使得Z和Z'两个主要基团之间的长链所含的碳原子总数为18-108，较好在聚氧亚烷基链时为24-108，最好在分子量为600-900g/mol的聚氧亚烷基链时为28-46；

或(γ) -Z和Z'是脲官能团(-NH-CO-NH-)

25 -n是这样定义的一个整数，它使得Z和Z'两个主要基团之间的长链所含的碳原子总数为18-112，较好在聚氧亚烷基链时为24-112，最好在分子量为600-900g/mol的聚氧亚烷基链时为28-50。

本领域的普通技术人员可理解，在上面(α)情况下，长链所含的碳原子数等于50的情况下，式(B)可例如写成：



同样，本领域的普通技术人员可理解，一般来说限定主要部分  $(R-Y)_n-R'$  或  $(R-Y)_n$  的长链中的碳原子数的上述最小值与具有聚硫亚烷基链  $(Y=S)$  的化合物中的相一致。

5 在一种较好的方法中，b)类单体具有例如如上所限定的通式(B)，其中：  
 $-R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_1'$  和  $R_2'$  同为甲基； $R_3$  和  $R_3'$  为异丙烯基基团； $R_4$  和  $R_4'$  为氢，  
 和

+Z 和 Z' 都为脲基团  $(-NH-CO-NH-)$ ，和

$-R'$  表示亚乙基或亚丙基基团；

10  $-n$  是等于 13 或 19 的整数，当  $(R-Y)_n$  是聚氧亚乙基链时，它使 Z 和 Z' 之间的碳原子总数等于 28 或 40；或者是 10 或 14 的整数，当  $(R-Y)_n$  是聚氧亚丙基链时，它使 Z 和 Z' 之间的碳原子总数等于 33 或 45；或者当  $(R-Y)_n$  是聚氧亚乙基/聚氧亚丙基混合链时， $n$  是如上所述的下限值(10-13)和上限值(14-19)之间的整数；

15 +或者 Z 和 Z' 分别是式  $(-NH-CO-O-)$  和式  $(-O-CO-NH-)$  的氨基甲酸官能团；

$-R'$  是亚乙基；

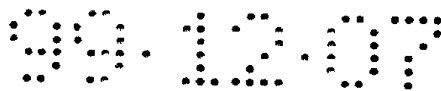
$-(R-Y)_n$  是长链聚氧亚乙基；

$-n$  是 13 或 19 的整数，它使 Z 和 Z' 两个主要基团之间的长链所含的碳原子总数为 28 或 40。

20 按 100 重量份 a)类单体和 b)类单体的混合物计，在要聚合的组合物中 b)类单体的加入量一般为 1-60 重量份。

如已经指出的那样，可聚合的组合物还可含有其它单体。一般来说，按 100 重量份 a)类和 b)类单体的混合物计，该组合物可含有 1-60 重量份(较好 10-50 重量份)至少一种选自烯基单体(如式(C)和(D)以及邻苯二甲酸二烯丙酯(f)的单体)，  
 25 较好是乙烯基和烯丙基单体、(甲基)丙烯酸酯单体(如式(E)单体)及其混合物的单体。根据所需的效果，当加入这些单体时，本领域的普通技术人员会懂得确定和优化各种类型单体的加入量(在任何情况下，按 a)类和 b)类单体混合物计，加入可聚合组合物中的这些单体总量为 1-60 重量份)。

30 将式(C)的乙烯基单体(苯乙烯和/或甲基苯乙烯)与 a)类单体一起加入，以使聚合物网络松散。加入苯乙烯尤其有利，因为这种聚合化合物具有很高的折射率



( $n=1.595$ )。苯乙烯是这类单体中的最好的化合物。

式(D)化合物包括二乙烯基苯(DVB)或二(甲基乙烯基)苯。二乙烯基苯是式(D)化合物中最好的化合物。加入至少一种式(D)化合物的优点在于该化合物以通用的方式缓和式(C)化合物的作用。式(D)化合物的有利作用可由光致变色性能的表现得到证实。对于二乙烯基苯，因为该聚合化合物具有相对高的折射率  
5 ( $n=1.61$ )，它的加入也有利于提高本发明聚合物的折射率。

可聚合的组合物还最好含有至少一种式(E)化合物。它是如上所述的(甲基)丙烯酸酯单体。它可以是(甲基)丙烯酸丁酯、戊酯、己酯、庚酯、辛酯或2-乙基己酯或者甚至是(甲基)丙烯酸乙基三甘醇酯。甲基丙烯酸2-乙基己酯(EHMA)是较  
10 好的式(E)化合物。存在这种化合物的优点在于使聚合材料脱模和对聚合材料进行精加工处理。

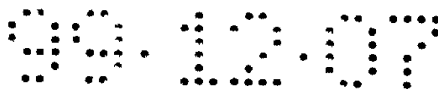
最后，可聚合的组合物可含有邻苯二甲酸二烯丙酯，它特别用于调节折射率和/或其它光学和机械性能。

如上所述，加入式(C)和/或(D)和/或(E)和/或邻苯二甲酸烯丙酯不是必须  
15 的。但是加入这些化合物一般是有利的。

a)类、b)类、(f)和式(C)、(D)和(E)单体是制备共聚物或树脂或基质的可聚合组合物的主要组分(因为它们可以相对合乎逻辑(consequent)的量加入)，在该基质中加入本发明光致变色化合物(I)和/或(II)。共聚物是用常规的自由基共聚法由单体制得的。共聚一般如上所述在有效量的至少一种聚合调节剂和至少一种  
20 自由基聚合引发剂的存在下进行的。

按要共聚的单体重量计，聚合调节剂的最大加入量一般为5重量%，较好为0.01-2重量%。在此要说明的是，假如制得的材料厚度较低( $e < 2.0\text{mm}$ )，则可以不加入这种聚合调节剂。在这种情况下，不会产生散热造成的问题。对于制造厚度大于2.0mm的本发明树脂，存在上述量的聚合调节剂一般是适宜的。要注意的是加入的最大量不要超过上述5%的上限，否则制得的材料玻璃化温度变得太  
25 低。推荐对于制备厚度为1.5-20mm的材料(镜片)，聚合调节剂的含量约为0.5重量%。已提出过基质的着色性和变暗动力学随加入的聚合调节剂的量而增加。同样，当该量提高时，机械耐受性得到提高并且光学品质得到改进。

显然在聚合过程中聚合调节剂宜不破坏存在的光致变色着色剂和/或不诱发  
30 材料自动褪色。聚合调节剂最好是链转移剂。该链转移剂可以是不含卤的链转移剂，如直链烷硫醇或二巯基乙醚。十二烷硫醇可以是直链烷硫醇的一个非限定性例子。不排斥使用其它类型的链转移剂，例如被至少一个芳基或烷基取代的烷硫



醇或硫酚。所有这些化合物均是本领域普通技术人员熟悉的并且可从市场上购得。

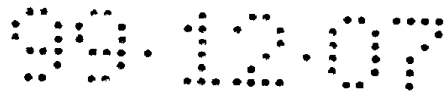
5 自由基聚合引发剂或加入的催化剂(可以是热引发剂、光引发剂或两者的混合物)本身必须对存在的光致变色着色剂基本上是惰性的。按所存在的单体的重量计, 催化剂的用量一般为 0.001-1 重量%, 较好为 0.005-0.5 重量%。

10 对于热致聚合, 引发剂最好选自重氮化合物。这些化合物是本领域普通技术人员已知的并且可从市场上购得。这些重氮化合物的例子有偶氮二异丁腈(AIBN)和 2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)(AMBN)。在不存在这种催化剂或这种催化剂的含量太低的情况下, 需要在较高的温度下进行共聚, 这会使反应难以控制…。在催化剂含量太高的情况下, 会产生过量的自由基, 这种过量的自由基会破坏任选地存在的光致变色着色剂并会加速最终材料的疲劳。在后面一种假设中, 还会使反应加速, 使之难以控制。

15 另一种聚合组合物的方法是使用 UV 或可见光。在这种方法中, 光引发剂可选自本领域已知的引发剂, 如在聚合物科学和技术中的辐照固化, Vol 2, photoinitiating systems-FOUASSIER J.P., RABECK J.F. Elsevier Applied Science pp155. Ch3 中 K. Dictliker 在“用于着色体系的光引发剂”中所述的化合物。在这种情况下, 如热致聚合中那样, 光引发剂必须对光致变色染料基本惰性。适用的光引发剂的例子包括二苯酮、噻吨酮、 $\alpha$ -氨基乙酰苯(acetophenone)衍生物、酰基氧化磷、二酰基氧化磷以及本领域普通技术人员已知的许多其它这种化合物。这种化合物的具体例子包括酰基磷酸酯和酰基二苯并氧化磷(acyldibenzoxaphine oxide)。酰基氧化磷可单独使用, 或者与其它类型的光引发剂, 如 $\alpha$ -羟基酮和苄基二甲醛缩苯乙酮组合使用。光引发剂的一个特别有用的例子是 IRGACURE 819(购自 CIBA-GEIGY)。可单独使用这两种类型的聚合(热和光致聚合), 或者以任何方式组合使用这两种方法以获得镜片。

25 上面详细描述了一种新的聚合物或共聚物基质, 在这种基质中可有利地加入本发明单独的或最好是混合物形式的光致变色化合物。与光致变色化合物一起加入的有:

- 至少一种其它光致变色化合物(参见上面的描述),
- 和/或至少一种非光致变色着色剂, 这是为了在变暗状态下调节灰色调,
- 30 -和/或一种或多种稳定剂, 如抗氧剂,
- 和/或一种或多种抗紫外光剂,
- 和/或一种或多种抗自由基剂,



-和/或一种或多种光致变色激发态失活剂。

这些添加剂能改进加入的光致变色化合物的耐久性。

所述另一种类型的光致变色化合物、非光致变色着色剂、稳定剂是本领域普通技术人员已知的现有技术产品。

- 5 根据本发明最后一个目的，本发明涉及成品或制品（主要用于建筑物、火车、汽车的窗玻璃；光学仪器；眼镜或太阳镜制品，主要是镜片；装饰品；防阳光制品；用于储存信息的制品…），它含有有效量的至少一种光致变色化合物(I)或(II)，并最好含有有效量的化合物(I)和(II)的混合物。该制品可全部或部分由聚合物或共聚物基质制成，基质中含有单独的光致变色化合物(I)或化合物
- 10 (II)，最好是两者的混合物。

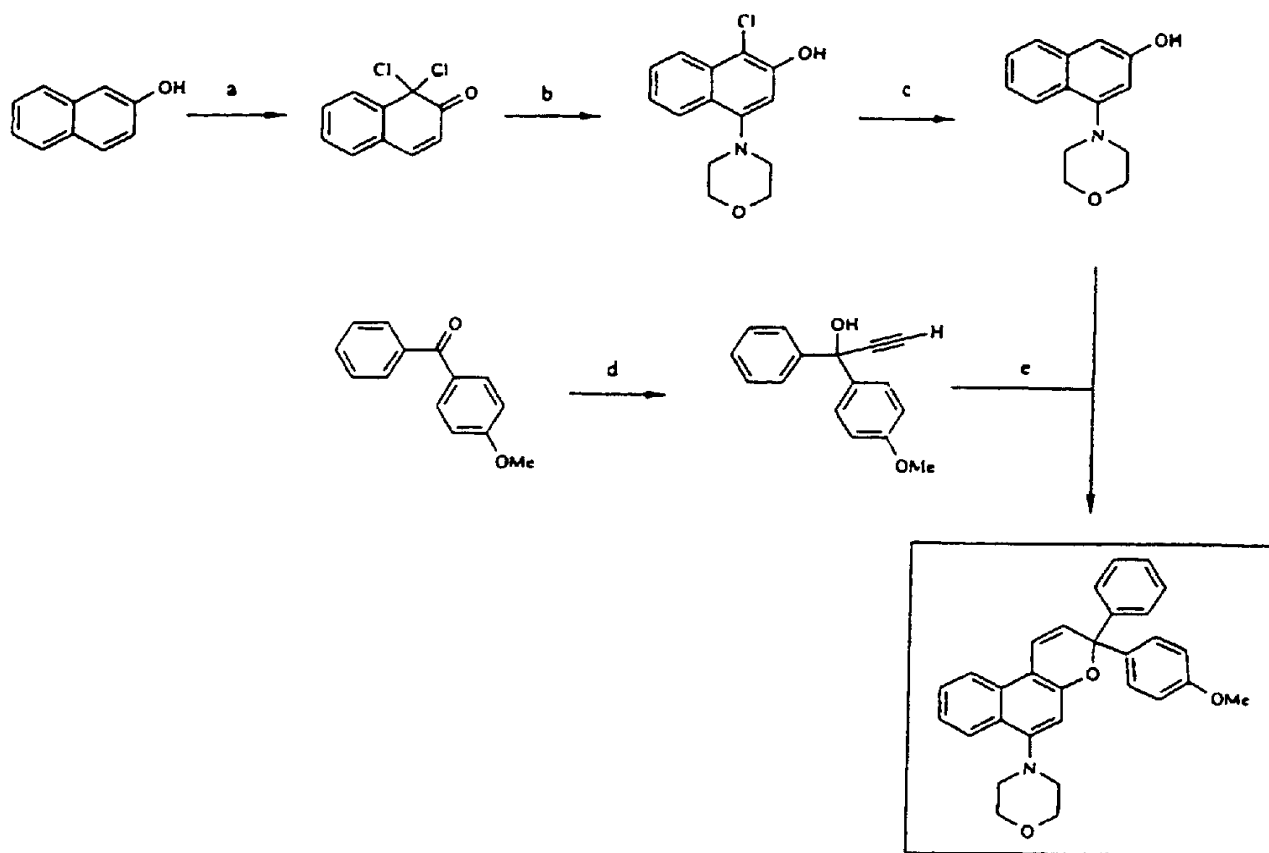
下面将通过实施例、本发明化合物的合成和光致变色性能的证实来说明本发明。

#### 实施例 1 化合物(I)的合成

- 15 在对甲苯磺酸的存在下在回流的四氢呋喃中加热 1-(对-二甲氨基苯基)-1-苯基-2-丙炔基-1-醇和 5,7-二甲氧基-3-甲基-1-萘酚的混合物制得化合物(I) (描述在 FR96 09384 号专利申请中)；所述萘酚是根据 J. Org. Chem. 1986, vol 51, p271-273(Sibi 等)所述方法制得的。

#### 20 2. 合成化合物(II)

化合物(II)是根据下列流程合成的：



合成流程与 W0-A-94 22850 所述的方法基本相同。

5 步骤(a): 根据 J. Chem. Soc. 1945, p280 所述的实验方法在 280g 的乙酸钠存在下使 101g 氯气与 100g 2-萘酚在 560ml 乙酸中进行反应, 得到 144g 1,1-二氯萘-2(1H)-酮。

10 步骤(b): 在环境温度, 将 17.9g 吗啉和 20.8g 三乙胺的混合物加入含有 40g 1,1-二氯萘-2(1H)-酮的 320ml 甲苯溶液中。1.5 小时后, 将混合物倒入 200ml 水中。回收有机相, 依次加入 300ml 水和氢氧化钠浓溶液(50ml)。回收水相并用乙酸中和氢氧化钠, 形成 1-氯-4-吗啉代-2-萘酚沉淀。过滤后, 用水洗涤并干燥, 得到 42g 产物。

步骤(c): 在一个 0.3 升的钢高压釜中, 将 10.5g 1-氯-4-吗啉代-2-萘酚的 150ml 氢氧化钠(2N)和 30ml 乙醇溶液在 3g 钯炭(5%)的存在下在 35°C 和 3 巴的压力下保持 7 小时。随后过滤溶液以除去催化剂。接着用乙酸酸化水相并过滤。用水洗涤沉淀并干燥。如此获得 7.1g 4-吗啉代-2-萘酚。

15 步骤(d): 如 EP-A-250 193 所述, 由 4-甲氧基二苯酮和乙炔化锂(乙二胺配合物)在 DMSO 中合成 1-(对-甲氧基苯基)-1-苯基-2-丙炔基-1-醇。

步骤(e): 在 0.72g 对甲苯磺酸的存在下, 使 0.91g 1-氯-4-吗啉代-2-萘酚

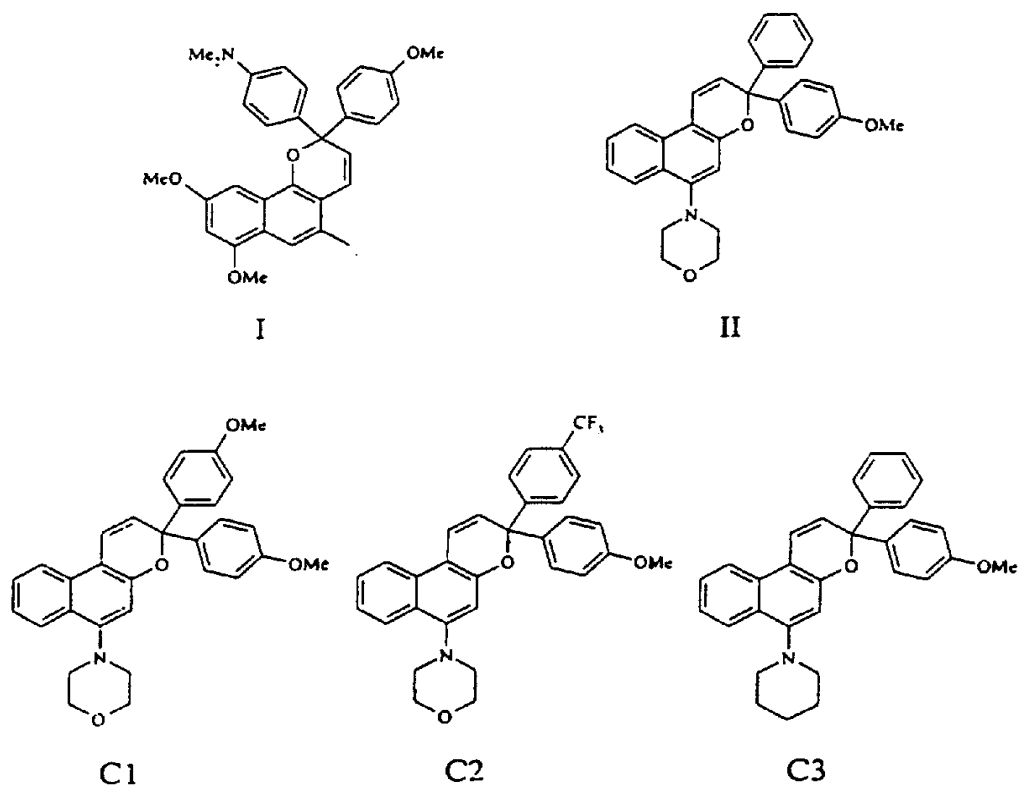


与 0.95g 1-(对-甲氧基苯基)-1-苯基-2-丙炔基-1-醇在 30ml THF 中反应，将其回流 4 小时。接着用 30ml 1N 氢氧化钠中和该溶液，随后用 30ml 甲苯萃取两次。蒸发有机相，在氧化铝柱上用乙酸乙酯/二异丙醚(10/90)混合液洗提用色谱法分离光致变色化合物。如此获得 250mg 3-(对甲氧基苯基)-3-苯基-6-吗啉代-[3H]-萘并-[2,1-b]吡喃(化合物 II)。其结构得到 <sup>1</sup>H NMR 波谱法证实。

3. 合成对比化合物(II)类化合物：

用与上面制备化合物(II)类似的方法制得化合物 C1-C3。

10 化合物(I)、(II)、C1、C2 和 C3 的结构



各个化合物以秒为单位的褪色一半的时间  $t_{1/2}$  如下。该参数表征变暗后回复至初始状态的动力学(请参见本文上面在化合物(I)性能综述的表格中的确切定义)。

15	化合物(I)	127s
	化合物(II)	88s
	化合物 C1	52s
	化合物 C2	150s

化合物 C3 165s

化合物(II)比其某些同系物(C2 和 C3)更重要的原因是显而易见的。

#### 4. 制备光致变色基质

步骤 1: 合成式(B)烯基二官能单体:

- 5 在氮气流中在恒温反应器中将 500g 聚乙二醇 600(Aldrich)在 45℃进行加热。向反应器中加入 2.5g 4-甲氧基苯酚(Aldrich)和 3g 二丁基二月桂酸锡(Aldrich)。随后以约 300g/hr 的速率向反应器中加入 329g 购自 CYTEC Industries 的间异丙烯基- $\alpha, \alpha$ -二甲基苄基异氰酸酯(m-TMI<sup>®</sup>)。m-TMI<sup>®</sup>加料完成后, 将混合物在 50℃搅拌 1 小时, 随后将得到的产物置于环境温度中。

- 10 步骤 2: 制备聚合物或共聚物: 式(A)(甲基)丙烯酸酯二官能单体和式(B)烯基二官能单体的混合物。

将 21g 上面步骤制得的氨基甲酸酯(urethane)单体与 20.5g 二乙烯基苯(Aldrich)、14g 甲基丙烯酸苄酯(Aldrich)和 44.5g 四乙氧基双酚 A 二甲基丙烯酸酯(DIACRYL 121-AKZO)混合。

- 15 步骤 3: 制备基质: 加入光致变色着色剂(两种着色剂的混合物)和聚合条件: 以下表所述的比例向单体的混合物中加入光致变色着色剂(着色剂的量是以每 100g 单体混合物的克数表示的)。

试样	化合物(I)	化合物(II)	C1	C2	C3
1	0.075	0.009	0	0	0
2	0.075	0	0.015	0	0
3	0.075	0	0	0.0075	0
4	0.075	0	0	0	0.006

将购自 AKZO(Perkadox<sup>®</sup>)0.2g 质量的 AMBN(2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈))溶解在各个组合物中。

- 20 在带 PVC 组件的两块玻璃板之间模塑 2mm 厚的平试样。聚合在 60℃进行 8 小时, 随后在 90℃进行 2 小时。加工后, 将试样在 120℃再烘烤 1 小时。

#### 5. 结果

- 25 测定各个试样在浅色状态(T0)和经过滤光的氙光源(分布接近 AM2 Moon)的紫外-可见光照射 15 分钟后的变暗状态(TD15)时在 190-900nm 之间的透光率。根据 ASTM E308-90 法由透射光谱计算出色度坐标 X、Y、Z 和 L、a、b。根据 ASTM

D1925-70 法由这些坐标值计算出浅色状态的黄度指数。试样的光致变色性能列于下表。

试样	*T0	**TD15(25℃)	**TD15(40℃)
1	82.6%	10.7%	34.4%
2	84.4%	13.8%	37.7%
3	82.8%	10.8%	33.4%
4	83.1%	11.4%	32.9%

\*T0 = 在浅色状态下在 560nm 测得的透射率

\*\*TD15 = 经 15 分钟照射后在 560nm 测得的透射率

5

试样	黄度指数	a d15	b d15	a d15	b d15	Δa	Δb
		25℃	25℃	40℃	40℃	a <sub>25</sub> -a <sub>40</sub>	b <sub>25</sub> -b <sub>40</sub>
1	9.8	0.2	-6.8	-0.6	-0.8	0.8	-6.0
2	12.7	4.0	-2.8	2.0	1.4	2.0	-4.2
3	9.9	0.6	-10.3	-0.7	-3.6	1.3	-6.7
4	10.6	4.0	-9.6	-0.8	-2.1	1.8	-7.5

a d15 和 b d15 表示经 15 分钟照射后的变暗状态的色度坐标值，Δa 和 Δb 代表在 25℃ 和 40℃ 之间的颜色变化。

由这些测量数据证实，试样 2 的黄度指数太高，在 40℃ 的着色性 (TD15) 远低于其它试样。该试样在变暗状态的颜色不恒定：在 25℃ 偏紫红色，在 40℃ 为棕色。

10

在变暗状态，试样 3 和 4 在 25℃ 灰中透紫的色调，在 40℃ 为灰中透蓝的色调。试样 1 具有较低的黄度指数，在 25℃ 具有灰中透蓝的色调，在 40℃ 为非彩色的灰色。

总之，试样 1 在 25℃ 和 40℃ 之间具有最佳的颜色一致性 (该试样的 Δa 和 Δb 值较低)，在 40℃ 具有较高的着色性并具有相对低的黄度指数。

15