



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201529825 A

(43) 公開日：中華民國 104 (2015) 年 08 月 01 日

(21) 申請案號：103139106

(22) 申請日：中華民國 103 (2014) 年 11 月 11 日

(51) Int. Cl. :

*C09K9/02 (2006.01)**C08L5/16 (2006.01)**C08L71/00 (2006.01)**C08K5/1545 (2006.01)**C08K5/357 (2006.01)**G02B1/10 (2015.01)**G02B5/23 (2006.01)**G02C7/10 (2006.01)*

(30) 優先權：2013/11/11 日本

2013-232830

2013/11/12 日本

2013-234153

(71) 申請人：德山股份有限公司 (日本) TOKUYAMA CORPORATION (JP)

日本

(72) 發明人：清水康智 SHIMIZU, YASUTOMO (JP)；森力宏 MORI, KATSUHIRO (JP)；百田

潤二 MOMODA, JUNJI (JP)

(74) 代理人：周良謀；周良吉

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：1 共 123 頁

(54) 名稱

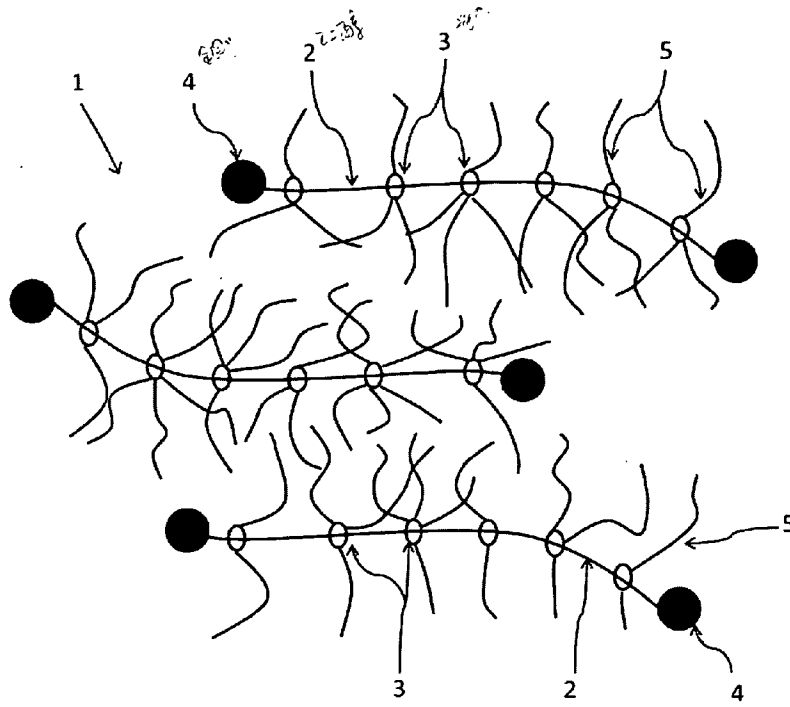
光致變色組成物

PHOTOCHROMIC COMPOSITION

(57) 摘要

本發明之光致變色組成物的特徵為含有：聚輪烷(A)，具有由軸分子與將該軸分子包合之多數環狀分子構成的複合分子結構；及光致變色化合物(B)。

A photochromic composition of the present invention contains a polyrotaxane (A) and a photochromic compound (B), wherein polyrotaxane (A) has a complex molecular structure consisting of plurality of annular molecules and axle molecules which are enclosed within the annular molecules.



- 1 . . . 聚輪烷
- 2 . . . 軸分子
- 3 . . . 環狀分子
- 4 . . . 大體積的末端基
- 5 . . . 側鏈

圖 1



申請日: 103.11.11

201529825

【發明摘要】

IPC分類:

C09K9/02(2006.01)
C08L5/16(2006.01)
C08L71/00(2006.01)
C08K5/1545(2006.01)
C08K5/357(2006.01)
G02B1/10(2006.01)
G02B5/23(2006.01)
G02C7/10(2006.01)

【中文發明名稱】 光致變色組成物

【英文發明名稱】 PHOTOCROMIC COMPOSITION

【中文】

本發明之光致變色組成物的特徵為含有：聚輪烷(A)，具有由軸分子與將該軸分子包合之多數環狀分子構成的複合分子結構；及光致變色化合物(B)。

【英文】

A photochromic composition of the present invention contains a polyrotaxane (A) and a photochromic compound (B), wherein polyrotaxane (A) has a complex molecular structure consisting of plurality of annular molecules and axle molecules which are enclosed within the annular molecules.

【指定代表圖】 圖1

【代表圖之符號簡單說明】

- 1 聚輪烷
- 2 軸分子
- 3 環狀分子
- 4 大體積的末端基
- 5 側鏈

【特徵化學式】

無。

【發明說明書】

【中文發明名稱】 光致變色組成物

【英文發明名稱】 PHOTOCHROMIC COMPOSITION

【技術領域】

【0001】

本發明係關於新穎的光致變色組成物。

【先前技術】

【0002】

吡烯化合物、俘精酸酐(fulgide)化合物、螺吡啶化合物等為代表的光致變色化合物，有以下特性，即若照射到太陽光或水銀燈之光之類的含紫外線的光線，會快速地變色，且若停止光照射而放在暗處，則回到原本的顏色的特性(光致變色性)，活用此特性，已使用在各種用途，尤其光學材料的用途。

【0003】

例如：利用使用光致變色化合物而賦予光致變色性的光致變色眼鏡鏡片，在有如太陽光之含紫外線之光線照射的戶外會快速著色而作為太陽眼鏡的作用，且於無如此的光照射的戶內則褪色成透明的通常的眼鏡的作用，近年其需求增大。

【0004】

為了對於光學材料賦予光致變色性，一般係將光致變色化合物和塑膠材料併用，具體而言已知有如下的方法。

(a) 使光致變色化合物溶解於聚合性單體，使其聚合以直接將鏡片等光學材料予以成形之方法。

此方法稱為揉合(knead)法。

(b) 將分散有光致變色化合物的樹脂層利用塗覆或注塑聚合以設置在鏡片等塑膠成形品的表面的方法。

此方法稱為疊層法。

(c) 將2片光學片利用由分散有光致變色化合物的黏著材樹脂形成的黏著層予以接合。

此方法稱為黏結劑法。

【0005】

而針對已賦予光致變色性的光學物品等光學材料進一步要求如下的特性。

(I) 照射紫外線前在可見光域的著色度(初始著色)低。

(II) 照射紫外線時之著色度(發色濃度)高。

(III) 停止紫外線照射後直到回到原本狀態的速度(褪色速度)快。

(IV) 發色~褪色的可逆作用的重複耐久性好。

(V) 保存安定性高。

(VI) 容易成形為各種形狀。

(VII) 可在機械強度不降低的狀態賦予光致變色性。

【0006】

因此，爲了在以前述(a)~(c)之方法製造有光致變色性之光學材料等時仍能滿足如上述要求，已有各種提案被提出，但現狀爲：須要關於發色濃度、褪色速度等能展現更優異之光致變色性。

【0007】

例如：前述揉合法的好處是使用玻璃模而可低廉且大量地生產光致變色塑膠鏡片，目前許多光致變色塑膠鏡片都是以此方法生產。

但是揉合法對於鏡片基材要求強度，須提高分散有光致變色化合物的基質樹脂的機械強度。所以，變得難展現優良的光致變色性。亦即，因為基質樹脂中存在的光致變色化合物的分子的自由度變低，所以損及光致變色可逆反應。

【0008】

例如：關於如此的揉合法，專利文獻1記載：對於含有異氰酸酯單體與硫醇單體的單體組成物添加光致變色化合物的方法。又，專利文獻2揭示含有特定之(甲基)丙烯酸基聚合性單體與光致變色化合物之光致變色硬化性組成物。

然而，使該等組成物聚合硬化而成形獲得的光致變色鏡片，機械強度雖高，但是於光致變色性，尤其褪色速度的方面並不令人滿意。

【0009】

另一方面，疊層法、黏結劑法比起前述揉合法，係以在各種基材表面形成的薄層展現光致變色性，故為了展現和揉合法為同等的發色濃度，須以高濃度溶解光致變色化合物。於此情形，取決於光致變色化合物的種類，會有溶解性不足，於保存中析出等問題。又，因展現光致變色性的層薄，故有時光致變色化合物的耐久性差。

【0010】

例如：專利文獻3揭示在塑膠鏡片上利用旋塗等塗佈光致變色硬化性組成物，使其光硬化而形成光致變色塗覆層(此疊層法也稱為塗覆法)。

又，專利文獻4揭示使用彈性體襯墊、黏貼帶或間隔件等構件，確保塑膠鏡片與玻璃模之間有間隙，於此間隙使光致變色硬化性組成物流入並使其聚合硬化，以製成光致變色層的方法(以下也稱為2段聚合法)。

再者，專利文獻5揭示：製造利用含有光致變色化合物之聚胺甲酸酯樹脂黏著層將透明的碳酸酯片予以接合而得之疊層片(黏結劑法)。

【0011】

但是，專利文獻3~5中任一者均係利用摻合了光致變色化合物的薄層展現光致變色性，故當使用溶解性低的光致變色化合物時，會有發色濃度減低的傾向，而且有時光致變色化合物的耐久性差。

【0012】

如上，現在的公知技術，會有發色濃度、褪色速度某一者不令人滿意的傾向。

【先前技術文獻】**【專利文獻】****【0013】**

【專利文獻1】 WO2012/176439號

【專利文獻2】 WO2009/075388號

【專利文獻3】 WO2011/125956號

【專利文獻4】 WO2003/011967號

【專利文獻5】 WO2013/099640號

【發明內容】**【發明欲解決之課題】****【0014】**

因此本發明之目的為提供可賦予發色濃度、褪色速度均優良的光致變色性的光致變色組成物。

本發明之另一目的在於提供能形成除了光致變色性，機械特性、成形性也優良之光致變色硬化體的光致變色組成物。

【解決課題之方式】**【0015】**

本案發明人等爲了解決上述課題而努力研究。其結果藉由組合光致變色化合物與聚輪烷而成功地解決該課題。

【0016】

亦即依照本發明提供一種光致變色組成物，其特徵爲含有：聚輪烷(A)，具有由軸分子與將該軸分子包合之多數環狀分子構成的複合分子結構；及光致變色化合物(B)。

又，本發明中，上述聚輪烷(A)，係有以下結構之分子的複合體：在多數環狀分子的環內有鏈狀的軸分子貫穿且於軸分子的兩端有體積大的基鍵結，利用立體障礙使環狀分子不能從軸分子脫出。

如聚輪烷之分子之複合體，稱爲超分子(Supramolecule)。

【0017】

本發明之光致變色組成物可理想地採取以下態樣。

(1) 聚輪烷(A)擁有的環狀分子所含之環爲環糊精環、冠醚環、苯并冠環、二苯并冠環或二環己基并冠環。

(2) 貫穿前述環狀分子的環內的軸分子具有於兩端有體積大的基的鏈狀結構，鏈狀部分由聚乙二醇形成且兩端的體積大的基爲金剛烷基。

(3) 令在每1個前述軸分子能包合的環狀分子的最大包合數爲1時，聚輪烷(A)中之環狀分子係以0.001~0.6之範圍之包合數存在。

(4) 聚輪烷(A)中之環狀分子所含之環的至少一部分有側鏈導入。

(5) 前述側鏈係由具有3~20個碳原子的有機鏈重複多次而形成。

(6) 前述側鏈導入到前述環擁有的全部官能基的6%以上。

(7) 前述側鏈有聚合性官能基導入。

(8) 前述聚合性官能基爲自由基聚合性基、環氧基、OH基、SH基、NH₂基、環硫基(episulfide group)、硫坦基(thietanyl)、NCO基或NCS基。

(9) 每100質量份聚輪烷(A)含有0.0001~10質量份的量的光致變色化合物(B)。

(10) 再者，含有聚合性單體(C)。

(11) 再者，含有聚合硬化促進劑(D)。

【0018】

依照本發明，提供將含有上述聚合性單體(C)之光致變色組成物硬化而得之光致變色硬化體；及在光學基材的表面形成有由該光致變色硬化體構成之層的光致變色疊層體。

依照本發明，更提供一種光致變色疊層片，係彼此面對的2片透明片介隔由上述光致變色硬化體構成之黏著層接合而成。

【發明之效果】

【0019】

藉由使用本發明之光致變色組成物，如後述實施例所示，可展現發色性及褪色速度均提高的光致變色性。

【0020】

如上述光致變色性之展現，係由於同時使用光致變色化合物及聚輪烷所獲致，就其理由，本案發明人等認為如下。

亦即據相信：聚輪烷擁有的環狀分子可於軸分子上滑動，所以在此環狀分子的周圍會形成空間，利用此空間能使光致變色化合物的可逆結構變化快速發生，其結果可帶來褪色速度的提高、發色濃度的提高。再者，藉由導入已導入側鏈的環狀分子，據相信：能更快速地使存在於高柔軟性的側鏈附近的光致變色化合物的可逆結構變化發生。

【0021】

因此當於此光致變色組成物中摻合聚合性單體等並使其聚合硬化而形成硬化體時，藉由上述環狀分子的滑動，能形成不致干擾光致變色化合物的可逆結構變化的程度的空間，能使褪色速度、發色濃度提高。

由此可理解：本發明之光致變色組成物當例如利用揉合法將光致變色鏡片進行成形時，可無損於光致變色性(發色濃度及褪色速度)而達成機械強度的提高。又，於利用疊層法、黏結劑法形成顯示光致變色性之層時，也能確保充分的發色濃度。

【圖式簡單說明】

【0022】

【圖1】顯示本發明使用之聚輪烷之分子結構之概略圖。

【實施方式】

【0023】

本發明之光致變色組成物含有聚輪烷(A)及光致變色化合物(B)，且因應使用形態，可以適當摻合聚合性單體(C)、聚合硬化促進劑(D)，也可更含有其他公知的摻合劑。

【0024】

(A) 聚輪烷；

聚輪烷為公知的化合物，如圖1所示，就全體而言以“1”表示之聚輪烷分子，具有由鏈狀的軸分子“2”與環狀分子“3”形成的複合分子結構。亦即，多數環狀分子“3”將鏈狀的軸分子“2”予以包含，環狀分子“3”擁有的環的內部被軸分子“2”貫穿。因此環狀分子“3”雖能在軸分子“2”上自由地滑動，但是軸分子“2”的兩端形成大體積的末端基“4”，可防止環狀分子“3”從軸分子“2”脫落。

第 7 頁，共 119 頁(發明說明書)

亦即，如前述，因為環狀分子“3”能在軸分子“2”上滑動，故可確保能容許光致變色化合物之可逆反應的空間，能獲得高發色濃度、快褪色速度。

【0025】

該聚輪烷中，有各種軸分子為已知，例如：鏈狀部分只要能將環狀分子擁有的環貫穿即可，直鏈狀或分支鏈均可，一般係由聚合物形成。

作為形成如此的軸分子的鏈狀部分的聚合物，可以列舉聚乙烯醇、聚乙烯基吡咯烷酮、纖維素系樹脂(羧基甲基纖維素、羥基乙基纖維素、羥基丙基纖維素等)、聚丙烯醯胺、聚環氧乙烷、聚乙二醇、聚丙二醇、聚乙烯基縮醛、聚乙烯基甲醚、多元胺、聚乙烯亞胺、酪蛋白、明膠、澱粉、烯烴系樹脂(聚乙烯、聚丙烯等)、聚酯、聚氯乙烯、苯乙烯系樹脂(聚苯乙烯、丙烯腈-苯乙烯共聚合樹脂等)、丙烯酸系樹脂(聚(甲基)丙烯酸、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酸甲酯、丙烯腈-丙烯酸甲酯共聚合樹脂等)、聚碳酸酯、聚胺甲酸酯、氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚合樹脂、聚乙烯基丁縮醛、聚異丁烯、聚四氫呋喃、聚苯胺、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS樹脂)、聚醯胺(尼龍等)、聚醯亞胺、聚二烯(聚異戊二烯、聚丁二烯等)、聚矽氧烷(聚二甲基矽氧烷等)、聚砒、聚亞胺、聚乙酸酐、聚尿素、聚硫醚、聚磷氮烯、聚酮聚伸苯基、聚鹵烯烴等。該等聚合物也可適當共聚合，且也可為經改性者。

本發明中，作為形成鏈狀部分之聚合物的理想者，為聚乙二醇、聚異戊二烯、聚異丁烯、聚丁二烯、聚丙二醇、聚四氫呋喃、聚二甲基矽氧烷、聚乙烯、聚丙烯、聚乙烯醇或聚乙烯基甲醚，最理想為聚乙二醇。

【0026】

再者，作為形成於鏈狀部分之兩端的體積大的基，只要是防止環狀分子從軸分子脫離的基即可，無特殊限制，考量體積大之觀點，可列舉金剛烷基、三

苯甲基、螢光素基(fluoresceinyl)、二硝基苯基、及苈基體，尤其考量導入的容易性等的觀點，可以列舉金剛烷基。

【0027】

上述軸分子之分子量不特別限定，若太大，和其他成分，例如和適當摻合之聚合性單體(C)間的相溶性有變差的傾向，若太小，則環狀分子的可動性下降，光致變色性有下降的傾向。從如此的觀點，軸分子的重量平均分子量 M_w 為1000~100000，尤其5000~80000，尤佳為10000~50000之範圍較理想。

【0028】

又，環狀分子只要具有能包含如上述軸分子的大小的環即可，如此的環可以列舉環糊精環、冠醚環、苯并冠環、二苯并冠環及二環己基并冠環，尤其環糊精環為較佳。

又，環糊精環有 α 體(環內徑0.45~0.6nm)、 β 體(環內徑0.6~0.8nm)、 γ 體(環內徑0.8~0.95nm)，本發明中，尤其 α -環糊精環及 γ -環糊精環較理想， α -環糊精環最理想。

【0029】

具有如上述環之環狀分子，係多個包含1個軸分子，但一般令能在每1個軸分子包含的環狀分子的最大包含數為1時，環狀分子之包含數宜為0.001至0.6，更佳為0.002至0.5，又更佳為0.003至0.4之範圍較佳。環狀分子之包含數若太多，環狀分子相對於1個軸分子密集地存在，故其可動性下降，有光致變色性下降的傾向。又，包含數若太少，軸分子間の間隙變窄，能容許光致變色化合物分子之可逆反應の間隙減少，因此仍有光致變色性下降的傾向。

【0030】

又，環狀分子對於1個軸分子之最大包含數，可以從軸分子之長度及環狀分子擁有的環的厚度算出。

例如：若取軸分子之鏈狀部分以聚乙二醇形成，且環狀分子擁有的環為 α -環糊精環的情形為例，可以如下方式計算最大包合數。

亦即，聚乙二醇的重複單元 $[-CH_2-CH_2O-]$ 2個的分量近似於1個 α -環糊精環的厚度。因此從此聚乙二醇之分子量計算出重複單元數，並求出此重複單元數的1/2作為環狀分子的最大包合數。令此最大包合數為1.0，可調整環狀分子之包合數為前述範圍內。

【0031】

又，本發明中，上述環狀分子擁有的環也可以有側鏈導入。此側鏈於圖1以“5”表示。

亦即，藉由將如此的側鏈“5”導入於環，能更確實地在相鄰的軸分子間形成適度的空間，能確實地確保能容許光致變色化合物分子的可逆反應的間隙，能展現優良的光致變色性。又，如此的側鏈“5”於聚輪烷形成擬似交聯結構，藉此能使得使用本發明之光致變色組成物形成之光致變色硬化體的機械強度提高。

【0032】

上述側鏈宜利用碳數落於3~20之範圍內的有機鏈的重複形成，如此的側鏈之平均重量分子量為300~10000，較佳為350~8000，更佳為350~5,000之範圍內，最佳為400~1500之範圍內。亦即，側鏈若太小，確保能容許光致變色化合物分子之可逆反應的間隙的作用不足，側鏈若太大，則難以將後述光致變色化合物緊密地混合於聚輪烷，結果會有難以充分活用由聚輪烷確保的空間的傾向。

【0033】

再者，如上述側鏈係利用環狀分子擁有的環所具有的官能基，並將此官能基進行修飾以導入。例如： α -環糊精環具有18個羥基作為官能基，藉此羥基導入側鏈。亦即，對於1個 α -環糊精環最多可導入18個側鏈。本發明中，為了使前述側鏈之作用能充分發揮，宜將如此的環擁有的全部官能基數之6%以上，尤其30%

以上以側鏈修飾較佳。順帶一提，上述 α -環糊精環之18個羥基中的9個有側鏈鍵結時，其修飾度成爲50%。

【0034】

本發明中，如上述側鏈(有機鏈)的大小只要是在前述範圍內即可，可爲直鏈狀也可爲分枝狀，可以利用開環聚合；自由基聚合；陽離子聚合；陰離子聚合；原子移動自由基聚合、RAFT聚合、NMP聚合等活性自由基聚合；等，使適當化合物和前述環擁有的官能基反應以將適當大小的側鏈予以導入。

【0035】

例如可以利用開環聚合，導入來自於環狀內酯、環狀醚、環狀縮醛、環狀胺、環狀碳酸酯、環狀亞胺基醚、環狀硫碳酸酯等環狀化合物的側鏈，該等之中，考量取得容易且反應性高，進一步容易調整大小(分子量)的觀點，宜使用環狀醚、環狀矽氧烷、內酯、環狀碳酸酯較佳。合適的環狀化合物之具體例如下。

【0036】

環狀醚；

環氧乙烷

1,2-環氧丙烷

表氯醇

表溴醇

1,2-環氧丁烷

2,3-環氧丁烷

異環氧丁烷

氧雜環丁烷

3-甲基氧雜環丁烷

3,3-二甲基氧雜環丁烷

四氫呋喃

2-甲基四氫呋喃

3-甲基四氫呋喃

【0037】

環狀矽氧烷；

六甲基環三矽氧烷

八甲基環四矽氧烷

【0038】

內酯；

4員環內酯、例如： β -丙內酯、 β -甲基丙內酯、L-絲胺酸- β -內酯等。

5員環內酯、例如： γ -丁內酯、 γ -己內酯、 γ -庚內酯、 γ -辛內酯、 γ -癸內酯、 γ -十二內酯、 α -己基- γ -丁內酯、 α -庚基- γ -丁內酯、 α -羥基- γ -丁內酯、 γ -甲基- γ -癸內酯、 α -亞甲基- γ -丁內酯、 α,α -二甲基- γ -丁內酯、D-赤酮酸內酯、 α -甲基- γ -丁內酯、 γ -壬內酯、DL-泛內酯、 γ -苯基- γ -丁內酯、 γ -十一內酯、 γ -戊內酯、2,2-五亞甲基-1,3-二氧戊環-4-酮、 α -溴- γ -丁內酯、 γ -巴豆內酯、 α -亞甲基- γ -丁內酯、 α -甲基丙烯醯氧- γ -丁內酯、 β -甲基丙烯醯氧- γ -丁內酯等。

6員環內酯、例如： δ -戊內酯、 δ -己內酯、 δ -辛內酯、 δ -壬內酯、 δ -癸內酯、 δ -十一內酯、 δ -十二內酯、 δ -十三內酯、 δ -十四內酯、DL-甲瓦龍酸內酯 (Mevalonolactone)、4-羥基-1-環己烷羧酸 δ -內酯、單甲基- δ -戊內酯、單乙基- δ -戊內酯、單己基- δ -戊內酯、1,4-二噁烷-2-酮、1,5-二氧雜環庚烷-2-酮等。

7員環內酯、例如：無烷基- ϵ -己內酯、二烷基- ϵ -己內酯、單甲基- ϵ -己內酯、單乙基- ϵ -己內酯、單己基- ϵ -己內酯、二甲基- ϵ -己內酯、二正丙基- ϵ -己內酯、二正己基- ϵ -己內酯、三甲基- ϵ -己內酯、三乙基- ϵ -己內酯、三-正- ϵ -己內酯、 ϵ -己內

酯、5-壬基-氧雜環庚烷-2-酮、4,4,6-三甲基-氧雜環庚烷-2-酮、4,6,6-三甲基-氧雜環庚烷-2-酮、5-羥基甲基-氧雜環庚烷-2-酮等。

8員環內酯、例如： ζ -庚內酯等。

其他的內酯、例如：內酯、交酯、二交酯、四甲基糖苷、1,5-二氧雜環庚烷-2-酮、第三丁基己內酯等。

【0039】

環狀碳酸酯；

碳酸仲乙酯

碳酸仲丙酯

碳酸1,2-仲丁酯

1,2-碳酸甘油酯

4-(甲氧基甲基)-1,3-二氧戊環-2-酮(4-(methoxymethyl)-1,3-dioxolan-2-one)

(氯甲基)碳酸仲乙酯

碳酸仲乙烯酯

4,5-二甲基-1,3-二氧雜環戊烯-2-酮(4,5-dimethyl-1,3-dioxol-2-one)

4-氯甲基-5-甲基-1,3-二氧雜環戊烯-2-酮

4-乙烯基-1,3-二氧戊環-2-酮

4,5-二苯基-1,3-二氧戊環-2-酮

4,4-二甲基-5-亞甲基-1,3-二氧戊環-2-酮

1,3-二噁烷-2-酮(1,3-dioxan-2-one)

5-甲基-5-丙基-1,3-二氧戊環-2-酮

5,5-二乙基-1,3-二氧戊環-2-酮

【0040】

上述環狀化合物可以單獨使用，也可以併用多種。

第 13 頁，共 119 頁(發明說明書)

本發明中可理想地使用為內酯及環狀碳酸酯，尤佳為 ϵ -己內酯、 α -乙醯基- γ -丁內酯、 α -甲基- γ -丁內酯、 γ -戊內酯、 γ -丁內酯等內酯，最佳為 ϵ -己內酯。

【0041】

又，利用開環聚合使環狀化合物反應而導入側鏈時，鍵結於環的官能基(例如羥基)有時欠缺反應性，尤其有時因立體障礙等而難以使大的分子直接反應。在如此的情形，例如可採用以下的方法：為了使己內酯等反應，可以實施使環氧丙烷等低分子化合物和官能基反應的羥基丙基化，導入富反應性的官能基(羥基)後，實施使用前述環狀化合物的開環聚合以導入側鏈。

【0042】

又，利用自由基聚合導入側鏈時使用的化合物為自由基聚合性化合物，但是聚輪烷的環狀分子擁有的環不具有成為自由基開始點的活性部位。所以，在使自由基聚合性化合物反應之前，必須先使環擁有之官能基(羥基)和為了形成自由基開始點的化合物反應而形成成為自由基開始點的活性部位。

【0043】

作為用以形成如上述自由基開始點之化合物，以有機鹵素化合物為代表的，例如：2-溴異丁醯溴、2-溴丁酸、2-溴丙酸、2-氯丙酸、2-溴異丁酸、表氯醇、表溴醇、2-氯乙基異氰酸酯等。

亦即該有機鹵素化合物藉由和環狀分子的環擁有的官能基間的縮合反應，鍵結於該環而將含鹵素原子之基(有機鹵素化合物殘基)導入。在自由基聚合時由於鹵素原子的移動等而於此有機鹵素化合物殘基生成自由基，成為自由基聚合開始點，使自由基聚合能進行。

又，成為如上述自由基聚合開始點之有活性部位之基(有機鹵素化合物殘基)，也可以藉由使例如環擁有的羥基和有胺、羧酸、異氰酸酯、咪唑、酸酐等

官能基的化合物反應而將羥基以外的其他官能基導入，並使前述有機鹵素化合物和如此的其他官能基反應而導入。

【0044】

又，作為用以利用自由基聚合導入側鏈而使用的自由基聚合性化合物，宜使用有乙烯性不飽和鍵的基，例如：具有(甲基)丙烯酸基、乙烯基、苯乙烯基等官能基中至少1種之化合物(以下稱為乙烯性不飽和單體)。

作為如此的乙烯性不飽和單體可以列舉以下的化合物。

【0045】

(甲基)丙烯酸烷酯；

(甲基)丙烯酸甲酯

(甲基)丙烯酸乙酯

(甲基)丙烯酸正丙酯

(甲基)丙烯酸正丁酯

(甲基)丙烯酸第三丁酯

(甲基)丙烯酸硬脂酯

(甲基)丙烯酸羥酯；

(甲基)丙烯酸2-羥基乙酯

(甲基)丙烯酸2-羥基丙酯

(甲基)丙烯酸氰酯；

(甲基)丙烯酸氰基乙酯

胺基系(甲基)丙烯酸酯；

(甲基)丙烯醯胺

N,N-二甲基(甲基)丙烯醯胺

N-異丙基(甲基)丙烯醯胺

N,N-二甲胺基乙基(甲基)丙烯酸酯
馬來醯亞胺(甲基)丙烯酸酯
(甲基)丙烯酸氟烷酯；
(甲基)丙烯酸三氟乙酯
(甲基)丙烯酸五氟丁酯
(甲基)丙烯酸矽氧烷酯；
(甲基)丙烯酸參(三甲基矽氧烷基)矽基丙酯
亞烷基二醇多元醇(甲基)丙烯酸酯；
乙二醇(甲基)丙烯酸酯
三乙二醇(甲基)丙烯酸酯
聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯
丙二醇(甲基)丙烯酸酯
聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯
芳香族乙烯基化合物；
苯乙烯
對甲基苯乙烯
間甲氧基苯乙烯
對羥基苯乙烯
乙烯基鹽化合物；
4-乙烯基苯甲酸鈉
對苯乙烯磺酸鈉
兩性離子(甲基)丙烯酸酯；
2-甲氧基丙烯醯氧乙基磷醯膽鹼
[2-(甲基丙烯醯氧)乙基]二甲基(3-硫丙基)氫氧化銨

第 16 頁，共 119 頁(發明說明書)

不飽和單元羧酸或其酯

桂皮酸

巴豆酸

環氧乙烷化合物；

(甲基)丙烯酸環氧丙酯

氧雜環丁烷化合物；

2-氧雜環丁烷(甲基)丙烯酸甲酯

不飽和聚羧酸(酐)；

馬來酸(酐)

富馬酸(酐)

【0046】

又，乙烯性不飽和單體以外，也可以使用有末端乙烯性不飽和鍵之寡聚物或聚合物(以下稱為巨分子單體)。

作為形成如此的巨分子單體的主鏈的成分，可列舉以下者。

【0047】

聚醚；

聚環氧乙烷

聚環氧丙烷

聚環氧丁烷

聚酯；

聚對苯二甲酸乙二醇酯

聚己內酯

有烴主鏈之聚合物；

聚乙烯

聚丙烯

聚苯乙烯

聚乙烯基甲醚

聚(甲基)丙烯酸酯

聚醯胺；

聚六亞甲基己二醯胺

其他的聚合物；

聚醯亞胺酸

聚亞胺胺

聚胺甲酸酯

聚脲

聚二甲基矽氧烷

聚碳酸酯聚合物

上述列舉的各種聚合物的共聚物；

【0048】

上述單體或巨分子單體可分別單獨使用，也可以組合使用2種以上。

使用如此的自由基聚合性化合物，於已導入前述自由基聚合開始點的環的存在下實施自由基聚合(較佳為原子移動自由基聚合、RAFT聚合、NMP聚合等活性自由基聚合)，並調整聚合度為適當之範圍內，能導入前述適當大小的側鏈。

【0049】

從上述說明可理解，導入到環狀化合物的環的側鏈，因應其導入方式，有時會有-O-鍵、-NH-鍵或-S-鍵等所成的重複單元導入，或有羥基、羧基、醯基、苯基、鹵素原子、矽基、巰基、乙烯基、環硫基、硫坦基、NCO基、NCS基等取代基。

再者，取決於爲了導入側鏈而使用之化合物擁有的官能基的種類，其一部分側鏈有時會鍵結於其他軸分子擁有的環狀分子的環的官能基並形成交聯結構。

【0050】

又，本發明使用之聚輪烷中，宜於環狀分子擁有之環中導入能和後述聚合性單體(C)進行聚合反應的聚合性官能基較佳，藉此，和聚合性單體(C)的相溶性提高，而且於將聚合性單體(C)進行聚合而得之硬化體中，光致變色化合物以分散狀態均質地保持在聚輪烷的空隙中，能持續展現優良的光致變色性，且能提高硬化體的機械強度。

【0051】

如此的聚合性官能基係利用前述側鏈而導入者，可藉由適當的作爲側鏈形成用的化合物以導入。

此聚合性官能基以如(甲基)丙烯醯基、乙烯基及烯丙基之類的自由基聚合性基爲代表的，因應聚合性單體(C)的種類，環氧基、OH基、SH基、NH₂基、環硫基、硫坦基、NCO基、或NCS基也作爲聚合性官能基的作用。

例如：環氧基、環硫基、硫坦基會和聚合性單體(C)擁有的NH₂基、NCO基反應。

OH基、SH基，會和聚合性單體(C)擁有的NCO基、NCS基反應而生成胺甲酸酯鍵、硫胺甲酸酯鍵。

NCO基、NCS基，會和聚合性單體(C)擁有的OH基、SH基、或NH₂基反應。

【0052】

本發明中最宜使用的聚輪烷(A)，係以於兩端有金剛烷基鍵結的聚乙二醇作爲軸分子，具有 α -環糊精環作爲環狀分子，且利用聚己內酯而於該環導入側鏈(末端爲OH基)或於側鏈導入有(甲基)丙烯酸基者。

【0053】

(B) 光致變色化合物；

作為顯示光致變色性之光致變色化合物，可使用其本身為公知者，此等可以單獨使用1種，也可以併用2種以上。

作為如此的光致變色化合物，代表者為俘精酸酐化合物、吡烯化合物及螺吡啶化合物，例如：在日本特開平2-28154號公報、日本特開昭62-288830號公報、WO94/22850號小冊、WO96/14596號小冊等眾多文獻已揭示。

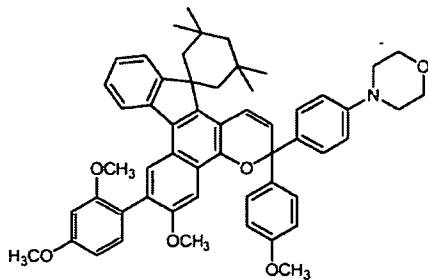
【0054】

本發明中，公知的光致變色化合物之中，考量發色濃度、初始著色性、耐久性、褪色速度等光致變色性之觀點，使用有茚并[2,1-f]萘并[1,2-b]吡喃骨架之吡烯化合物更佳，尤其分子量為540以上的吡烯化合物因為發色濃度及褪色速度特別優異，故較為理想。

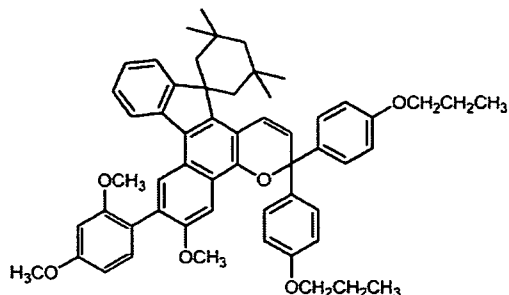
以下所示之吡烯化合物係本發明中特別宜使用的吡烯化合物的例。

【0055】

【化1】

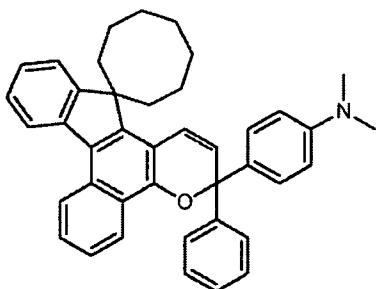


【化2】

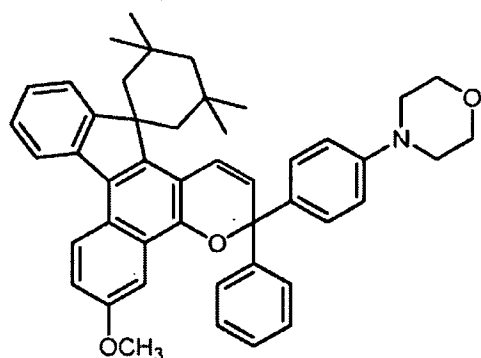


【0056】

【化3】



【化4】



【0057】

(C) 聚合性單體；

本發明之光致變色組成物中，視需要可以摻合聚合性單體(C)。作為如此的聚合性單體，可以列舉自由基聚合性單體(C1)、環氧系聚合性單體(C2)、能形成胺甲酸酯鍵、脲鍵等之胺甲酸酯或尿素系聚合性單體(C3)、及(C1)~(C3)以外的其他聚合性單體(C4)，尤其當於聚輪烷(A)之側鏈導入聚合性基時，使用能和如此的聚合性基反應的聚合性單體較理想。

【0058】

(C1) 自由基聚合性單體；

自由基聚合性單體(C1)，特別是在聚輪烷(A)之側鏈導入自由基聚合性的官能基時可理想地使用，大致分類為：有(甲基)丙烯酸基之(甲基)丙烯酸系聚合性

單體(C1-1)、有乙烯基之乙烯基系聚合性單體(C1-2)、有烯丙基之烯丙基系聚合性單體(C1-3)、倍半矽氧烷系聚合性單體(C1-4)。

以下呈現其具體例。

【0059】

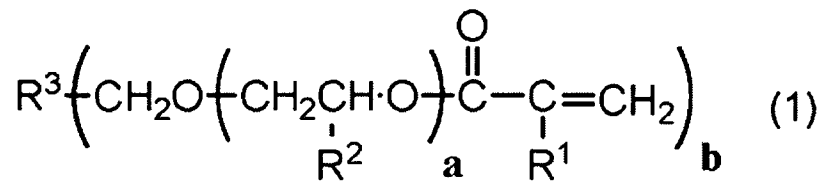
(C1-1) (甲基)丙烯酸系聚合性單體之例；

下式(1)~(4)所示之化合物

【0060】

式(1)表示之化合物

【化5】



式中， R^1 為氫原子或甲基，

R^2 為氫原子或碳數1~2之烷基，

R^3 為碳數1~10之3~6價之有機基，

a為以平均值計為0~3之數，b為3~6之數。

R^2 表示之碳數1~2之烷基宜為甲基為較佳。 R^3 表示之有機基可以列舉：從多元醇衍生的基、3~6價之烴基、含有3~6價之胺甲酸酯鍵之有機基。

【0061】

上式(1)表示之化合物具體而言如下。

三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯

三羥甲基丙烷三丙烯酸酯

四羥甲基甲烷三甲基丙烯酸酯

四羥甲基甲烷三丙烯酸酯

四羥甲基甲烷四甲基丙烯酸酯

四羥甲基甲烷四丙烯酸酯

三羥甲基丙烷三乙二醇三甲基丙烯酸酯

三羥甲基丙烷三乙二醇三丙烯酸酯

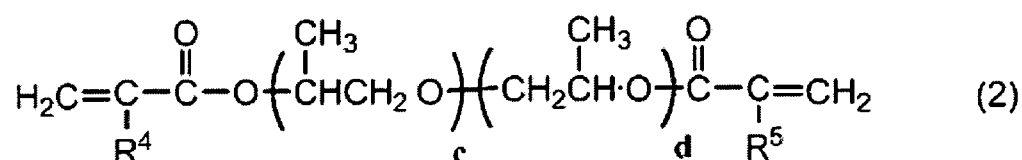
二(三羥甲基丙烷)四甲基丙烯酸酯

二(三羥甲基丙烷)四丙烯酸酯

【0062】

式(2)表示之化合物

【化6】



式中， R^4 及 R^5 各為氫原子、或甲基，

c 及 d 各為0以上之整數。

惟 R^4 與 R^5 均為甲基時， $c+d$ 為平均值且為2以上未達7， R^4 為甲基且 R^5 為氫原子時， $c+d$ 為平均值且為2以上未達5， R^4 與 R^5 均為氫原子時， $c+d$ 為平均值且為2以上未達3。

【0063】

若具體例示上式(2)表示之化合物，係如以下。

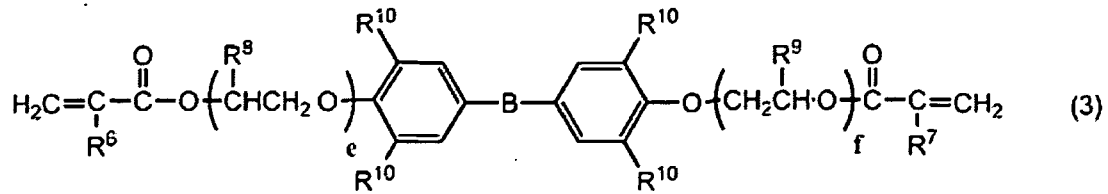
聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、

例如：三丙二醇二甲基丙烯酸酯、四丙二醇二甲基丙烯酸酯等。

【0064】

式(3)表示之化合物

【化7】



式中， R^6 及 R^7 各為氫原子或甲基，

R^8 及 R^9 各為氫原子或甲基，

R^{10} 為氫原子或鹵素原子，

B 為 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-(\text{SO}_2)-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)-$ 中之任一者，

e 及 f 各為 1 以上之整數， $e+f$ 為平均值且為 2 以上 30 以下。

又，上式(3)表示之聚合性單體，通常係以分子量不同的分子之混合物的形態獲得。所以 e 及 f 以平均值表示。

【0065】

上式(3)表示之化合物之具體例，例如：以下的雙酚 A 二(甲基)丙烯酸酯。

2,2-雙[4-甲基丙烯醯氧·乙氧基]苯基]丙烷($e+f=2$)

2,2-雙[4-甲基丙烯醯氧·二乙氧基]苯基]丙烷($e+f=4$)

2,2-雙[4-甲基丙烯醯氧·聚乙氧基]苯基]丙烷($e+f=7$)

2,2-雙(3,5-二溴-4-甲基丙烯醯氧乙氧基)苯基]丙烷($e+f=2$)

2,2-雙(4-甲基丙烯醯氧二丙氧基)苯基]丙烷($e+f=4$)

2,2-雙[4-丙烯醯氧·二乙氧基]苯基]丙烷($e+f=4$)

2,2-雙[4-丙烯醯氧·聚乙氧基]苯基]丙烷($e+f=3$)

2,2-雙[4-丙烯醯氧·聚乙氧基]苯基]丙烷($e+f=7$)

2,2-雙[4-甲基丙烯醯氧(聚乙氧基)苯基]丙烷($e+f=10$)、

2,2-雙[4-甲基丙烯醯氧(聚乙氧基)苯基]丙烷($e+f=17$)、

2,2-雙[4-甲基丙烯醯氧(聚乙氧基)苯基]丙烷($e+f=30$)、

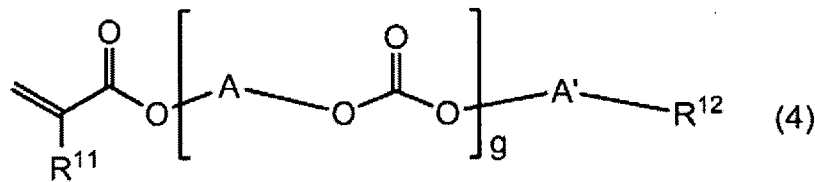
2,2-雙[4-丙烯醯氧(聚乙氧基)苯基]丙烷($e+f=10$)、

2,2-雙[4-丙烯醯氧(聚乙氧基)苯基]丙烷($e+f=20$)

【0066】

式(4)之化合物

【化8】



式中， g 為平均值且為1~20之數，

A 及 A' 彼此可相同也可不同，各為碳數2~15之直鏈狀或分支狀之伸烷基， A 存在多個時，多數 A 可為相同基也可為不同基，

R^{11} 為氫原子、或甲基，

R^{12} 為(甲基)丙烯醯基氧基或羥基。

【0067】

上式(4)表示之化合物可以藉由聚碳酸酯二醇與(甲基)丙烯酸反應以製造。

在此，使用的聚碳酸酯二醇可列舉以下者。

三亞甲基二醇、四亞甲基二醇、五亞甲基二醇、六亞甲基二醇、八亞甲基二醇、九亞甲基二醇等聚亞烷基二醇的光氣化獲得之聚碳酸酯二醇(有500~2000之數平均分子量者)；

2種以上之聚亞烷基二醇之混合物，例如：三亞甲基二醇與四亞甲基二醇之混合物、四亞甲基二醇與六亞甲基二醇之混合物、五亞甲基二醇與六亞甲基二醇之混合物、四亞甲基二醇與八亞甲基二醇之混合物、六亞甲基二醇與八亞

甲基二醇之混合物等)的光氯化化獲得之聚碳酸酯二醇(數量平均分子量500~2000)；

1-甲基三亞甲基二醇之光氯化獲得之聚碳酸酯二醇(數量平均分子量500~2000)；

【0068】

又，也可以使用上式(1)~(4)表示之化合物以外的(甲基)丙烯酸系聚合性單體，如此的(甲基)丙烯酸系聚合性單體有如以下者。

甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯(尤其平均分子量293)

甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯(尤其平均分子量468)

甲氧基聚乙二醇丙烯酸酯(尤其平均分子量218)

甲氧基聚乙二醇丙烯酸酯(尤其平均分子量454)

二乙二醇二甲基丙烯酸酯

三乙二醇二甲基丙烯酸酯

四乙二醇二甲基丙烯酸酯

五乙二醇二甲基丙烯酸酯

五丙二醇二甲基丙烯酸酯

二乙二醇二丙烯酸酯

三乙二醇二丙烯酸酯

四乙二醇二丙烯酸酯

五乙二醇二丙烯酸酯

三丙二醇二丙烯酸酯

四丙二醇二丙烯酸酯

五丙二醇二丙烯酸酯

聚丙二醇與聚乙二醇之混合物構成的二甲基丙烯酸酯(具有2個聚乙烯、2個聚丙烯的重複單元)

聚乙二醇二甲基丙烯酸酯(尤其平均分子量330)

聚乙二醇二甲基丙烯酸酯(尤其平均分子量536)

聚四亞甲基二醇二甲基丙烯酸酯(尤其平均分子量736)

三丙二醇二甲基丙烯酸酯

四丙二醇二甲基丙烯酸酯

聚丙二醇二甲基丙烯酸酯(尤其平均分子量536)

聚乙二醇二丙烯酸酯(尤其平均分子量258)

聚乙二醇二丙烯酸酯(尤其平均分子量308)

聚乙二醇二丙烯酸酯(尤其平均分子量508)

聚乙二醇二丙烯酸酯、(尤其平均分子量708)

聚乙二醇甲基丙烯酸酯丙烯酸酯(尤其平均分子量536)

(聚乙二醇/聚丙二醇)二丙烯酸酯共聚物(尤其平均分子量330)

乙氧基化環己烷二甲醇丙烯酸酯(尤其平均分子量434)

聚酯寡聚物六丙烯酸酯

己內酯改性二新戊四醇六丙烯酸酯

4官能聚酯寡聚物(分子量2,500~3,500、DaicelUCB 公司、EB80等)

4官能聚酯寡聚物(分子量6,000~8,000、DaicelUCB 公司、EB450等)

6官能聚酯寡聚物(分子量45,000~55,000、DaicelUCB 公司、EB1830等)

4官能聚酯寡聚物(尤其分子量10,000之第一工業製藥公司、GX8488B等)

乙二醇雙環氧丙基甲基丙烯酸酯

1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯

1,9-壬二醇二甲基丙烯酸酯

新戊二醇二甲基丙烯酸酯

雙(2-甲基丙烯醯氧乙基硫乙基)硫醚

雙(甲基丙烯醯氧乙基)硫醚

雙(丙烯醯氧乙基)硫醚

1,2-雙(甲基丙烯醯氧乙硫基)乙烷

1,2-雙(丙烯醯氧乙基)乙烷

雙(2-甲基丙烯醯氧乙基硫乙基)硫醚

雙(2-丙烯醯氧乙基硫乙基)硫醚

1,2-雙(甲基丙烯醯氧乙基硫乙硫基)乙烷

1,2-雙(丙烯醯氧乙基硫乙硫基)乙烷

1,2-雙(甲基丙烯醯氧異丙基硫異丙基)硫醚

1,2-雙(丙烯醯氧異丙基硫異丙基)硫醚

甲基丙烯酸硬脂酯

甲基丙烯酸月桂酯

丙烯酸甲酯

丙烯酸乙酯

丙烯酸丁酯

丙烯酸辛酯

丙烯酸月桂酯

(甲基)丙烯酸之酯，例如：(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)

丙烯酸苯酯、

(甲基)丙烯酸2-羥基乙酯

硫丙烯酸或硫甲基丙烯酸之酯，例如

硫丙烯酸甲酯、硫丙烯酸苄酯、硫甲基丙烯酸苄酯

多官能性胺甲酸酯(甲基)丙烯酸酯

【0069】

又，作為上述多官能性胺甲酸酯(甲基)丙烯酸酯，以多元醇與聚異氰酸酯之反應產物為代表。

在此，聚異氰酸酯，例如：六亞甲基二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、離胺酸異氰酸酯、2,2,4-六亞甲基二異氰酸酯、二聚物酸二異氰酸酯、異亞丙基雙-4-環己基異氰酸酯、二環己基甲烷二異氰酸酯、降苾烯二異氰酸酯或甲基環己烷二異氰酸酯。

另一方面，作為多元醇可列舉有碳數2~4之環氧乙烷、環氧丙烷、環氧己烷的重複單元的聚亞烷基二醇、或聚己內酯二醇等聚酯二醇。又，也可例示聚碳酸酯二醇、聚丁二烯二醇、或新戊四醇、乙二醇、丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、1,8-壬二醇、新戊二醇、二乙二醇、二丙二醇、1,4-環己烷二醇、1,4-環己烷二甲醇、甘油、三羥甲基丙烷等。

【0070】

又，亦可使用此等聚異氰酸酯與多元醇之反應而形成之胺甲酸酯預聚物進一步與2-羥基(甲基)丙烯酸酯反應而得的反應混合物、使前述二異氰酸酯和2-羥基(甲基)丙烯酸酯直接反應而得的反應混合物即胺甲酸酯(甲基)丙烯酸酯單體等。

【0071】

此等胺甲酸酯預聚物及胺甲酸酯(甲基)丙烯酸酯單體以下列市售品為代表的。

例如：3官能以上者可以列舉新中村化學工業(股)製之U-4HA(分子量596、官能基數4)、U-6HA(分子量1019、官能基數6)、U-6LPA(分子量818、官能基數6)、U-15HA(分子量2,300、官能基數15)。

第 29 頁，共 119 頁(發明說明書)

2官能者，可以列舉新中村化學工業(股)製之U-2PPA(分子量482)、UA-122P(分子量1,100)、U-122P(分子量1,100)、及Daicel UCB 公司製之EB4858(分子量454)。

再者，作為(甲基)丙烯酸基當量為600以上者，可列舉新中村化學工業(股)製之U-108A、U-200PA、UA-511、U-412A、UA-4100、UA-4200、UA-4400、UA-2235PE、UA-160TM、UA-6100、UA-6200、U-108、UA-4000、UA-512及日本化藥(股)製UX-2201、UX3204、UX4101、6101、7101、8101等。

【0072】

該等聚異氰酸酯、多元醇、為兩者之反應產物的多官能胺甲酸酯(甲基)丙烯酸酯，也可以作為後述胺甲酸酯系聚合性單體(C4)使用。

【0073】

(C1-2) 乙烯基系聚合性單體；

作為有乙烯基之乙烯基系聚合性單體，可以列舉甲基乙烯基酮、乙基乙烯基酮、乙基乙烯醚、苯乙烯、乙烯基環己烷、丁二烯、1,4-戊二烯、二乙烯基硫醚、二乙烯基砜、1,2-二乙烯基苯、1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基丙烷二矽氧烷、二乙二醇二乙烯醚、己二酸二乙烯酯、癸二酸二乙烯酯、乙二醇二乙烯醚、二乙烯基亞砜、二乙烯基過硫醚、二甲基二乙烯基矽烷、1,2,4-三乙烯基環己烷、甲基三乙烯基矽烷、 α -甲基苯乙烯及 α -甲基苯乙烯二聚物等。

上述例示之乙烯基系聚合性單體之中， α -甲基苯乙烯及 α -甲基苯乙烯二聚物作為聚合調整劑而作用，使光致變色組成物的成形性提高。

【0074】

(C1-3) 烯丙基系聚合性單體

作為有烯丙基的烯丙基系聚合性單體，可以列舉以下者。

二乙二醇雙烯丙基碳酸酯

甲氧基聚乙二醇烯丙醚(尤其平均分子量550)

甲氧基聚乙二醇烯丙醚(尤其平均分子量350)

甲氧基聚乙二醇烯丙醚(尤其平均分子量1500)

聚乙二醇烯丙醚(尤其平均分子量450)

甲氧基聚乙二醇-聚丙二醇烯丙醚(尤其平均分子量750)

丁氧基聚乙二醇-聚丙二醇烯丙醚(尤其平均分子量1600)

甲基丙烯酸醯氧聚乙二醇-聚丙二醇烯丙醚(尤其平均分子量560)

苯氧基聚乙二醇烯丙醚(尤其平均分子量600)

甲基丙烯酸醯氧聚乙二醇烯丙醚(尤其平均分子量430)

丙烯醯氧聚乙二醇烯丙醚(尤其平均分子量420)

乙烯氧基聚乙二醇烯丙醚(尤其平均分子量560)

苯乙烯氧基聚乙二醇烯丙醚(尤其平均分子量650)

甲氧基聚乙炔硫二醇烯丙基硫醚(尤其平均分子量730)

【0075】

又，烯丙基系聚合性單體藉由作為連鎖移動劑作用，能使光致變色組成物的光致變色性(發色濃度、褪色速度)提高。

【0076】

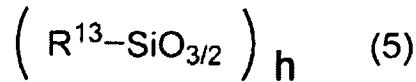
(C1-4) 倍半矽氧烷聚合性單體；

倍半矽氧烷聚合性單體採取籠狀、梯狀、無規這些各種分子結構，具有(甲基)丙烯酸基等自由基聚合性基。

作為如此的倍半矽氧烷聚合性單體之例，可列舉下式(5)表示者。

【0077】

【化9】



式中，h為聚合度，為3~100之整數，

多個 R^{13} 可以彼此相同也可不同，為自由基聚合性基、含有自由基聚合性基之有機基、氫原子、烷基、環烷基、烷氧基或苯基，且至少1個 R^{13} 為自由基聚合性基、或含有自由基聚合性基之有機基。

【0078】

在此，作為 R^{13} 表示之自由基聚合性基、或含有自由基聚合性基之有機基，可列舉：(甲基)丙烯酸基；(甲基)丙烯醯氧基丙基、(3-(甲基)丙烯醯氧基丙基)二甲基矽氧基等具有有(甲基)丙烯酸基之有機基；烯丙基；烯丙基丙基、烯丙基丙基二甲基矽氧基等具有烯丙基之有機基；乙烯基；乙烯基丙基、乙烯基二甲基矽氧基等具有乙烯基之有機基；等。

【0079】

又，本發明中也可使用上述列舉的(C1)~(C4)以外的其他自由基聚合性單體。

作為如此的其他自由基聚合性單體，可以列舉 γ -甲基丙烯醯氧丙基三甲氧基矽烷、 γ -甲基丙烯醯氧丙基甲基二甲氧基矽烷等。

【0080】

(C2) 環氧系聚合性單體；

此聚合性單體，在分子內具有環氧基作為聚合性基，尤其，於聚輪烷(A)之側鏈導入羥基、NH₂基、NCO基作為聚合性官能基時特別理想。

如此的環氧系聚合性單體大致分類為脂肪族環氧化合物、脂環族環氧化合物及芳香族環氧化合物，其具體例可列舉以下者。

【0081】

脂肪族環氧化合物；

環氧乙烷

2-乙基環氧乙烷

丁基環氧丙醚

苯基環氧丙醚

2,2'-亞甲基雙環氧乙烷

1,6-己烷二醇二環氧丙醚

乙二醇二環氧丙醚

二乙二醇二環氧丙醚

三乙二醇二環氧丙醚

四乙二醇二環氧丙醚

九乙二醇二環氧丙醚

丙二醇二環氧丙醚

二丙二醇二環氧丙醚

三丙二醇二環氧丙醚

四丙二醇二環氧丙醚

九丙二醇二環氧丙醚

新戊二醇二環氧丙醚

三羥甲基丙烷三環氧丙醚

甘油三環氧丙醚

二甘油四環氧丙醚

新戊四醇四環氧丙醚

參(2-羥基乙基)異氰尿酸酯之二環氧丙醚

參(2-羥基乙基)異氰尿酸酯之三環氧丙醚

【0082】

脂環族環氧化合物；

異佛爾酮二醇二環氧丙醚

雙-2,2-羥基環己基丙烷二環氧丙醚

【0083】

芳香族環氧化合物；

間苯二酚二環氧丙醚

雙酚A二環氧丙醚

雙酚F二環氧丙醚

雙酚S二環氧丙醚

鄰苯二甲酸二環氧丙酯

苯酚酚醛清漆聚環氧丙醚

甲酚酚醛清漆聚環氧丙醚

【0084】

又，上述以外，可以使用分子內同時有環氧基及硫原子的環氧系聚合性單體。如此的含硫原子環氧系聚合性單體，特別有助於折射率提高，有鏈狀脂肪族系及環狀脂肪族系者，其具體例如下。

【0085】

鏈狀脂肪族系含硫原子環氧系聚合性單體；

雙(2,3-環氧丙基)硫醚

雙(2,3-環氧丙基)二硫醚

雙(2,3-環氧丙硫基)甲烷

1,2-雙(2,3-環氧丙硫基)乙烷

1,2-雙(2,3-環氧丙硫基)丙烷

第 34 頁，共 119 頁(發明說明書)

1,3-雙(2,3-環氧丙硫基)丙烷
 1,3-雙(2,3-環氧丙硫基)-2-甲基丙烷
 1,4-雙(2,3-環氧丙硫基)丁烷
 1,4-雙(2,3-環氧丙硫基)-2-甲基丁烷
 1,3-雙(2,3-環氧丙硫基)丁烷
 1,5-雙(2,3-環氧丙硫基)戊烷
 1,5-雙(2,3-環氧丙硫基)-2-甲基戊烷
 1,5-雙(2,3-環氧丙硫基)-3-硫雜戊烷
 1,6-雙(2,3-環氧丙硫基)己烷
 1,6-雙(2,3-環氧丙硫基)-2-甲基己烷
 3,8-雙(2,3-環氧丙硫基)-3,6-二硫雜辛烷
 1,2,3-參(2,3-環氧丙硫基)丙烷
 2,2-雙(2,3-環氧丙硫基)-1,3-雙(2,3-環氧丙基硫甲基)丙烷
 2,2-雙(2,3-環氧丙基硫甲基)-1-(2,3-環氧丙硫基)丁烷

【0086】

環狀脂肪族系含硫原子環氧系聚合性單體；

1,3-雙(2,3-環氧丙硫基)環己烷
 1,4-雙(2,3-環氧丙硫基)環己烷
 1,3-雙(2,3-環氧丙基硫甲基)環己烷
 1,4-雙(2,3-環氧丙基硫甲基)環己烷
 2,5-雙(2,3-環氧丙基硫甲基)-1,4-二硫雜吡
 2,5-雙[<2-(2,3-環氧丙硫基)乙基>硫甲基]-1,4-二硫雜吡
 2,5-雙(2,3-環氧丙基硫甲基)-2,5-二甲基-1,4-二硫雜吡

【0087】

(C3) 胺甲酸酯或脲系聚合性單體；

此聚合性單體係聚合性重複單元利用胺甲酸酯鍵、脲鍵而連鎖者，尤其聚輪烷(A)之側鏈導入環氧基、環硫基、硫坦基、OH基、SH基、NH₂基、NCO基或NCS基作為聚合性官能基時為有效。

例如：胺甲酸酯鍵係以多元醇與聚異氰酸酯的反應形成者，在此胺甲酸酯鍵之中，也包括多元醇與聚異硫氰酸酯之反應、或多元硫醇與聚異硫氰酸酯之反應形成的硫胺甲酸酯鍵。

又，脲鍵係以多元胺與聚異氰酸酯的反應形成者，於此脲鍵之中也包括多元胺與聚異硫氰酸酯之反應形成的硫脲鍵。

由上述說明可理解：本發明中，作為胺甲酸酯或脲系聚合性單體，係從多元醇(C3-1)、多元硫醇(C3-2)、多元胺(C3-3)、聚異氰酸酯(C3-4)、聚異硫氰酸酯(C3-5)之中選用多種化合物以形成上述胺甲酸酯鍵(硫胺甲酸酯鍵)或脲鍵(硫脲鍵)。

【0088】

又，於前述聚輪烷之側鏈導入羥基、巯基(SH基)、NH₂基、NCO基等作為聚合性基時，因在該胺甲酸酯或脲系聚合性單體所形成之聚合鏈中納入側鏈，故較理想。

【0089】

作為如此的胺甲酸酯或脲系聚合性單體的1種使用的化合物，具體而言可以使用以下者。

【0090】

(C3-1) 多元醇；

多元醇是一分子中有2個以上的OH基的化合物，例如以：二-、三-、四-、五-、六-羥基化合物、1分子中含有2個以上的OH基的聚酯(聚酯多元醇)、1分子

中含有2個以上的OH基的聚醚(以下稱為聚醚多元醇)、1分子中含有2個以上的OH基的聚碳酸酯(聚碳酸酯多元醇)、1分子中含有2個以上的OH基的聚己內酯(聚己內酯多元醇)、1分子中含有2個以上的OH基的丙烯酸系聚合物(聚丙烯酸基多元醇)為代表。

具體例示該等化合物如下。

【0091】

脂肪族醇；

乙二醇

二乙二醇

丙二醇

二丙二醇

丁二醇

新戊二醇

甘油

三羥甲基乙烷

三羥甲基丙烷

丁烷三醇

1,2-甲基葡萄糖苷

新戊四醇

二新戊四醇

三新戊四醇

山梨醇

赤蘚醇

蘇糖醇

核糖醇(ribitol)

阿拉伯糖醇(arabinitol)

木糖醇

阿洛醇(allitol)

甘露糖醇

半乳糖醇(dulcitol)

艾杜糖醇 (iditol)

甘醇(glycol)

肌醇

己三醇

三甘油

二甘油

三乙二醇

聚乙二醇

參(2-羥基乙基)異氰尿酸酯

環丁二醇

環戊二醇

環己二醇

環庚二醇

環辛二醇

環己二甲醇

羥基丙基環己醇、

三環[5,2,1,0,2,6]癸烷-二甲醇

雙環[4,3,0]-壬二醇

二環己烷二醇

三環[5,3,1,1]十二烷二醇

雙環[4,3,0]壬烷二甲醇

三環[5,3,1,1]十二烷-二乙醇

羥基丙基三環[5,3,1,1]十二醇

螺[3,4]辛二醇

丁基環己二醇

1,1'-雙環亞己二醇

環己三醇

麥芽糖醇

乳糖醇

【0092】

芳香族醇；

二羥基萘

三羥基萘

四羥基萘

二羥基苯

苯三醇

聯苯四醇

五倍子酚

(羥基萘基)五倍子酚

三羥基菲

雙酚A

雙酚F

亞二甲苯二醇

四溴雙酚A

【0093】

含硫多元醇

雙-[4-(羥基乙氧基)苯基]硫醚

雙-[4-(2-羥基丙氧基)苯基]硫醚

雙-[4-(2,3-二羥基丙氧基)苯基]硫醚

雙-[4-(4-羥基環己氧基)苯基]硫醚

雙-[2-甲基-4-(羥基乙氧基)-6-丁基苯基]硫醚

對於上述含硫多元醇就羥基每1個加成平均3分子以下的環氧乙烷及/或環氧丙烷而得的化合物

二-(2-羥基乙基)硫醚

雙(2-羥基乙基)二硫醚

1,4-二硫雜吡-2,5-二醇

雙(2,3-二羥基丙基)硫醚

肆(4-羥基-2-硫雜丁基)甲烷

雙(4-羥基苯基)砜

四溴雙酚S

四甲基雙酚S

4,4'-硫雙(6-第三丁基-3-甲基苯酚)

1,3-雙(2-羥基乙基硫乙基)-環己烷

【0094】

聚酯多元醇；

利用多元醇與多元酸之縮合反應獲得之化合物

第 40 頁，共 119 頁(發明說明書)

聚醚多元醇；

分子中有2個以上的含活性氫之基的化合物與環氧烷反應而得之化合物及其改性體。

聚己內酯多元醇；

利用 ϵ -己內酯的開環聚合獲得的化合物

聚碳酸酯多元醇；

利用1種以上的低分子多元醇類的光氯化獲得之化合物

利用使用碳酸仲乙酯、碳酸二乙酯、碳酸二苯酯等之酯交換法獲得之化合物

聚丙烯酸基多元醇；

利用含羥基之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯與能和此等酯共聚合之單體的共聚合獲得之化合物

【0095】

(C3-2) 多元硫醇；

多元硫醇係一分子中有2個以上的SH基的化合物，具體而言，可列舉以下的化合物。

【0096】

脂肪族多元硫醇；

甲二硫醇

1,2-乙二硫醇

1,1-丙二硫醇

1,2-丙二硫醇

1,3-丙二硫醇

2,2-丙二硫醇

1,6-己二硫醇
1,2,3-丙烷三硫醇
肆(巯基甲基)甲烷
1,1-環己二硫醇
1,2-環己二硫醇
2,2-二甲基丙-1,3-二硫醇
3,4-二甲氧基丁-1,2-二硫醇
2-甲基環己-2,3-二硫醇
雙環[2,2,1]庚-*exo-cis*-2,3-二硫醇
1,1-雙(巯基甲基)環己烷
硫蘋果酸雙(2-巯基乙酯)
2,3-二巯基琥珀酸(2-巯基乙酯)
2,3-二巯基-1-丙醇(2-巯基乙酸酯)
2,3-二巯基-1-丙醇(3-巯基乙酸酯)
二乙二醇雙(2-巯基乙酸酯)
二乙二醇雙(3-巯基丙酸酯)
1,2-二巯基丙基甲醚
2,3-二巯基丙基甲醚
2,2-雙(巯基甲基)-1,3-丙二硫醇
雙(2-巯基乙基)醚
乙二醇雙(2-巯基乙酸酯)
乙二醇雙(3-巯基丙酸酯)
1,4-雙(3-巯基丁醯氧)丁烷
1,4-丁二醇雙(3-巯基丙酸酯)

1,4-丁二醇-雙(硫甘醇酸酯)
 1,6-己烷二醇-雙(硫甘醇酸酯)
 四乙二醇雙(3-巰基丙酸酯)
 三羥甲基丙烷參(2-巰基乙酸酯)
 三羥甲基丙烷參(3-巰基丙酸酯)
 三羥甲基乙烷參(3-巰基丁酸酯)
 三羥甲基丙烷參(3-巰基丁酸酯)
 新戊四醇肆(2-巰基乙酸酯)
 新戊四醇肆(3-巰基丙酸酯)
 1,2-雙(2-巰基乙硫基)-3-巰基丙烷
 二新戊四醇陸(3-巰基丙酸酯)
 新戊四醇肆(3-巰基丁酸酯)
 1,4-雙(3-巰基丁醯氧)丁烷
 三羥甲基丙烷參(3-巰基丁酸酯)
 三羥甲基乙烷參(3-巰基丁酸酯)
 1,2-雙[(2-巰基乙基)硫]-3-巰基丙烷
 2-巰基甲基-1,3-丙二硫醇
 2-巰基甲基-1,4-丁二硫醇
 2,4,5-參(巰基甲基)-1,3-二硫戊環
 2,2-雙(巰基甲基)-1,4-丁二硫醇
 4,4-雙(巰基甲基)-3,5-二硫雜庚烷-1,7-二硫醇
 2,3-雙(巰基甲基)-1,4-丁二硫醇
 2,6-雙(巰基甲基)-3,5-二硫雜庚烷-1,7-二硫醇
 4-巰基甲基-1,8-二巰基-3,6-二硫雜辛烷

第 43 頁，共 119 頁(發明說明書)

2,5-雙巰基甲基-1,4-二硫雜吡

1,1,3,3-肆(巰基甲硫基)丙烷

5,7-二巰基甲基-1,11-二巰基-3,6,9-三硫雜十一烷

4,7-二巰基甲基-1,11-二巰基-3,6,9-三硫雜十一烷

4,8-二巰基甲基-1,11-二巰基-3,6,9-三硫雜十一烷4-巰基甲基-1,8-二巰基-3,6-

二硫雜辛烷

【0097】

芳香族多元硫醇：

1,2-二巰基苯

1,3-二巰基苯

1,4-二巰基苯

1,2-雙(巰基甲基)苯

1,3-雙(巰基甲基)苯

1,4-雙(巰基甲基)苯

1,2-雙(巰基乙基)苯

1,3-雙(巰基乙基)苯

1,4-雙(巰基乙基)苯

1,2-雙(巰基甲氧基)苯

1,3-雙(巰基甲氧基)苯

1,4-雙(巰基甲氧基)苯

1,2-雙(巰基乙氧基)苯

1,3-雙(巰基乙氧基)苯

1,4-雙(巰基乙氧基)苯

1,2,3-三巰基苯

1,2,4-三巯基苯
1,3,5-三巯基苯
1,2,3-參(巯基甲基)苯
1,2,4-參(巯基甲基)苯
1,3,5-參(巯基甲基)苯
1,2,3-參(巯基乙基)苯
1,2,4-參(巯基乙基)苯
1,3,5-參(巯基乙基)苯
1,2,3-參(巯基甲氧基)苯
1,2,4-參(巯基甲氧基)苯
1,3,5-參(巯基甲氧基)苯
1,2,3-參(巯基乙氧基)苯
1,2,4-參(巯基乙氧基)苯
1,3,5-參(巯基乙氧基)苯
1,2,3,4-四巯基苯
1,2,3,5-四巯基苯
1,2,4,5-四巯基苯
1,2,3,4-肆(巯基甲基)苯
1,2,3,5-肆(巯基甲基)苯
1,2,4,5-肆(巯基甲基)苯
1,2,3,4-肆(巯基乙基)苯
1,2,3,5-肆(巯基乙基)苯
1,2,4,5-肆(巯基乙基)苯
1,2,3,4-肆(巯基乙基)苯

1,2,3,5-肆(巯基甲氧基)苯
1,2,4,5-肆(巯基甲氧基)苯
1,2,3,4-肆(巯基乙氧基)苯
1,2,3,5-肆(巯基乙氧基)苯
1,2,4,5-肆(巯基乙氧基)苯
2,2'-二巯基聯苯
4,4'-二巯基聯苯
4,4'-二巯基聯苄
2,5-甲苯二硫醇
3,4-甲苯二硫醇
1,4-萘二硫醇
1,5-萘二硫醇
2,6-萘二硫醇
2,7-萘二硫醇
2,4-二甲基苯-1,3-二硫醇
4,5-二甲基苯-1,3-二硫醇
9,10-蒽二甲烷硫醇
1,3-二(對甲氧基苯基)丙烷-2,2-二硫醇、
1,3-二苯基丙烷-2,2-二硫醇
苯基甲烷-1,1-二硫醇
2,4-二(對巯基苯基)戊烷
1,4-雙(巯基丙基硫甲基)苯

【0098】

鹵素取代芳香族多元硫醇；

第 46 頁，共 119 頁(發明說明書)

2,5-二氯苯-1,3-二硫醇
 1,3-二(p-氯苯基)丙烷-2,2-二硫醇
 3,4,5-三溴-1,2-二巰基苯
 2,3,4,6-四氯-1,5-雙(巰基甲基)苯

【0099】

含雜環多元硫醇；

2-甲胺基-4,6-二硫醇-sym-三吡
 2-乙胺基-4,6-二硫醇-sym-三吡
 2-胺基-4,6-二硫醇-sym-三吡
 2-咪啉代-4,6-二硫醇-sym-三吡
 2-環己胺基-4,6-二硫醇-sym-三吡
 2-甲氧基-4,6-二硫醇-sym-三吡
 2-苯氧基-4,6-二硫醇-sym-三吡
 2-苯硫氧基-4,6-二硫醇-sym-三吡
 2-硫丁氧基-4,6-二硫醇-sym-三吡
 1,3,5-參(3-巰基丁醯氧乙基)-1,3,5-三吡-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮

【0100】

巰基以外尚含硫原子之芳香族多元硫醇；

1,2-雙(巰基甲硫基)苯
 1,3-雙(巰基甲硫基)苯
 1,4-雙(巰基甲硫基)苯
 1,2-雙(巰基乙硫基)苯
 1,3-雙(巰基乙硫基)苯
 1,4-雙(巰基乙硫基)苯

1,2,3-參(巯基甲硫基)苯
 1,2,4-參(巯基甲硫基)苯
 1,3,5-參(巯基甲硫基)苯
 1,2,3-參(巯基乙硫基)苯
 1,2,4-參(巯基乙硫基)苯
 1,3,5-參(巯基乙硫基)苯
 1,2,3,4-肆(巯基甲硫基)苯
 1,2,3,5-肆(巯基甲硫基)苯
 1,2,4,5-肆(巯基甲硫基)苯
 1,2,3,4-肆(巯基乙硫基)苯
 1,2,3,5-肆(巯基乙硫基)苯
 1,2,4,5-肆(巯基乙硫基)苯
 及上述多元硫醇之核烷基化物

【0101】

巯基以外尚含硫原子之脂肪族多元硫醇；

雙(巯基甲基)硫醚

雙(巯基乙基)硫醚

雙(巯基丙基)硫醚

雙(巯基甲硫基)甲烷

雙(2-巯基乙硫基)甲烷

雙(3-巯基丙基)甲烷

1,2-雙(巯基甲硫基)乙烷

1,2-(2-巯基乙硫基)乙烷

1,2-(3-巯基丙基)乙烷

1,3-雙(巰基甲硫基)丙烷
 1,3-雙(2-巰基乙硫基)丙烷
 1,3-雙(3-巰基丙硫基)丙烷
 1,2-雙(2-巰基乙硫基)-3-巰基丙烷
 2-巰基乙硫基-1,3-丙二硫醇
 1,2,3-參(巰基甲硫基)丙烷
 1,2,3-參(2-巰基乙硫基)丙烷
 1,2,3-參(3-巰基丙硫基)丙烷
 肆(巰基甲硫基甲基)甲烷
 肆(2-巰基乙基硫甲基)甲烷
 肆(3-巰基丙基硫甲基)甲烷
 雙(2,3-二巰基丙基)硫醚
 2,5-二巰基-1,4-二硫雜吡
 雙(巰基甲基)二硫醚、雙(巰基乙基)二硫醚
 雙(巰基丙基)二硫醚
 上述化合物之硫甘醇酸或巰基丙酸之酯
 羥基甲基硫醚雙(2-巰基乙酸酯)
 羥基甲基硫醚雙(3-巰基丙酸酯)
 羥基乙基硫醚雙(2-巰基乙酸酯)
 羥基乙基硫醚雙(3-巰基丙酸酯)
 羥基丙基硫醚雙(2-巰基乙酸酯)
 羥基丙基硫醚雙(3-巰基丙酸酯)
 羥基甲基二硫醚雙(2-巰基乙酸酯)
 羥基甲基二硫醚雙(3-巰基丙酸酯)

羥基乙基二硫醚雙(2-巯基乙酸酯)
 羥基乙基二硫醚雙(3-巯基丙酸酯)
 羥基丙基二硫醚雙(2-巯基乙酸酯)
 羥基丙基二硫醚雙(3-巯基丙酸酯)
 2-巯基乙醚雙(2-巯基乙酸酯)
 2-巯基乙醚雙(3-巯基丙酸酯)
 1,4-二硫雜吡-2,5-二醇雙(2-巯基乙酸酯)
 1,4-二硫雜吡-2,5-二醇雙(3-巯基丙酸酯)
 2,5-雙(巯基甲基)-1,4-二硫雜吡
 2,5-雙(2-巯基乙基)-1,4-二硫雜吡
 2,5-雙(3-巯基丙基)-1,4-二硫雜吡
 2-(2-巯基乙基)-5-巯基甲基-1,4-二硫雜吡
 2-(2-巯基乙基)-5-(3-巯基丙基)-1,4-二硫雜吡
 2-巯基甲基-5-(3-巯基丙基)-1,4-二硫雜吡
 硫甘醇酸雙(2-巯基乙酯)
 硫二丙酸雙(2-巯基乙酯)
 4,4'-硫二丁酸雙(2-巯基乙酯)
 二硫二甘醇酸雙(2-巯基乙酯)
 二硫二丙酸雙(2-巯基乙酯)
 4,4'-二硫二丁酸雙(2-巯基乙酯)
 硫二甘醇酸雙(2,3-二巯基丙酯)
 硫二丙酸雙(2,3-二巯基丙酯)
 二硫二甘醇酸雙(2,3-二巯基丙基酯)
 二硫二丙酸(2,3-二巯基丙酯)

第 50 頁，共 119 頁(發明說明書)

【0102】

巯基以外尚含有硫原子之含雜環多元硫醇；

3,4-噻吩二硫醇

四氫噻吩-2,5-二巯基甲基

2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑

【0103】

含異氰尿酸酯基之多元硫醇；

1,2-雙[(2-巯基乙基)硫]-3-巯基丙烷

參-{(3-巯基丙醯氧基)-乙基}-異氰尿酸酯

1,3,5-參(3-巯基丁醯氧乙基)-1,3,5-三吡-2,4,6(1H、3H、5H)-三酮

參-[(3-巯基丙醯氧基)-乙基]-異氰尿酸酯

【0104】

(C3-3) 多元胺；

多元胺是一分子中有2個以上的NH₂基的化合物，其具體例可列舉以下的化合物。

乙二胺

六亞甲基二胺

異佛爾酮二胺

九亞甲基二胺

十一亞甲基二胺

十二亞甲基二胺

間二甲苯二胺

1,3-丙烷二胺

腐胺(putrescine)

2-(2-胺基乙胺基)乙醇

二乙三胺

對苯二胺

間苯二胺

三聚氰胺

1,3,5-苯三胺

【0105】

(C3-4) 聚異氰酸酯；

聚異氰酸酯係一分子中有2個以上的NCO基的化合物，其具體例可列舉以下的化合物。

【0106】

脂肪族異氰酸酯；

伸乙基二異氰酸酯

三亞甲基二異氰酸酯

四亞甲基二異氰酸酯

六亞甲基二異氰酸酯

八亞甲基二異氰酸酯

九亞甲基二異氰酸酯

2,2'-二甲基戊烷二異氰酸酯

2,2,4-三甲基六亞甲基二異氰酸酯

十亞甲基二異氰酸酯

伸丁基二異氰酸酯

1,3-丁二烯-1,4-二異氰酸酯

2,4,4-三甲基六亞甲基二異氰酸酯

1,6,11-十一亞甲基三異氰酸酯
 1,3,6-六亞甲基三異氰酸酯
 1,8-二異氰酸基4-異氰酸酯甲基辛烷
 2,5,7-三甲基-1,8-二異氰酸基-5-異氰酸酯甲基辛烷
 雙(異氰酸基乙基)碳酸酯
 雙(異氰酸基乙基)醚、

1,4-丁二醇二丙醚- ω , ω' -二異氰酸酯

離胺酸二異氰酸基甲酯

離胺酸三異氰酸酯

2-異氰酸基乙基-2,6-二異氰酸基己酸酯

2-異氰酸基丙基-2,6-二異氰酸基己酸酯

【0107】

脂環族異氰酸酯；

異佛爾酮二異氰酸酯

降莧烷二異氰酸酯

雙(異氰酸基甲基)環己烷

二環己基甲烷二異氰酸酯

環己烷二異氰酸酯

甲基環己烷二異氰酸酯

二環己基二甲基甲烷二異氰酸酯

2,2'-二甲基二環己基甲烷二異氰酸酯

雙(4-異氰酸酯正亞丁基)新戊四醇

二聚酸二異氰酸酯

2-異氰酸基甲基-3-(3-異氰酸基丙基)-5-異氰酸基甲基-雙環[2,2,1]-庚烷

2-異氰酸基甲基-3-(3-異氰酸基丙基)-6-異氰酸基甲基-雙環[2,2,1]-庚烷

2-異氰酸基甲基-2-(3-異氰酸基丙基)-5-異氰酸基甲基-雙環[2,2,1]-庚烷

2-異氰酸基甲基-2-(3-異氰酸基丙基)-6-異氰酸基甲基-雙環[2,2,1]-庚烷

2-異氰酸基甲基-3-(3-異氰酸基丙基)-6-(2-異氰酸基乙基)-雙環[2,2,1]-庚烷

2-異氰酸基甲基-3-(3-異氰酸基丙基)-6-(2-異氰酸基乙基)-雙環[2,1,1]-庚烷

2-異氰酸基甲基-2-(3-異氰酸基丙基)-5-(2-異氰酸基乙基)-雙環[2,2,1]-庚烷

2-異氰酸基甲基-2-(3-異氰酸基丙基)-6-(2-異氰酸基乙基)-雙環[2,2,1]-庚烷

1,3,5-參(異氰酸基甲基)環己烷

【0108】

芳香族異氰酸酯；

亞二甲苯二異氰酸酯

雙(異氰酸基乙基)苯

雙(異氰酸基丙基)苯

$\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -四甲基亞二甲苯二異氰酸酯

雙(異氰酸基丁基)苯

雙(異氰酸基甲基)萘

雙(異氰酸基甲基)二苯醚

鄰苯二甲酸雙(異氰酸基乙酯)

均三甲苯三異氰酸酯

2,6-二(異氰酸基甲基)呋喃

伸苯基二異氰酸酯

甲伸苯基二異氰酸酯

乙基伸苯基二異氰酸酯

異丙基伸苯基二異氰酸酯

二甲基伸苯基二異氰酸酯

二乙基伸苯基二異氰酸酯

二異丙基伸苯基二異氰酸酯

三甲基苯三異氰酸酯

苯三異氰酸酯

萘二異氰酸酯

甲基萘二異氰酸酯

聯苯二異氰酸酯

甲苯胺二異氰酸酯

4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯

3,3'-二甲基二苯基甲烷-4,4'-二異氰酸酯

聯苄-4,4'-二異氰酸酯、雙(異氰酸酯苯基)乙烯

3,3'-二甲氧基聯苯-4,4'-二異氰酸酯

三苯基甲烷三異氰酸酯

聚合性MDI

萘三異氰酸酯

二苯基甲烷-2,4,4'-三異氰酸酯

3-甲基二苯基甲烷-4,6,4'-三異氰酸酯

4-甲基-二苯基甲烷-3,5,2',4',6'-五異氰酸酯

苯基異氰酸基甲基異氰酸酯

苯基異氰酸基乙基異氰酸酯

四氫伸萘基二異氰酸酯

六氫苯二異氰酸酯

六氫二苯基甲烷-4,4'-二異氰酸酯

二苯醚二異氰酸酯

乙二醇二苯醚二異氰酸酯

1,3-丙二醇二苯醚二異氰酸酯

二苯基酮二異氰酸酯

二乙二醇二苯醚二異氰酸酯

二苯并呋喃二異氰酸酯

咪唑二異氰酸酯

乙基咪唑二異氰酸酯

二氯咪唑二異氰酸酯

【0109】

含硫脂肪族異氰酸酯；

硫二乙基二異氰酸酯

硫二丙基二異氰酸酯

硫二己基二異氰酸酯

二甲基碲二異氰酸酯

二硫二甲基二異氰酸酯

二硫二乙基二異氰酸酯

二硫二丙基二異氰酸酯

二環己基硫醚-4,4'-二異氰酸酯

1-異氰酸酯甲硫基-2,3-雙(2-異氰酸基乙硫基)丙烷

1,2-雙(2-異氰酸基乙硫基)乙烷

1,1,2,2-肆(異氰酸基甲硫基)乙烷

2,2,5,5-肆(異氰酸基甲硫基)-1,4-二噻吡

2,4-二硫雜戊烷-1,3-二異氰酸酯

2,4,6-三硫雜庚烷-3,5-二異氰酸酯

2,4,7,9-四硫雜戊烷-5,6-二異氰酸酯

雙(異氰酸基甲硫基)苯基甲烷

【0110】

脂肪族硫醚系異氰酸酯；

雙[2-(異氰酸基甲硫基)乙基]硫醚

【0111】

芳香族硫醚系異氰酸酯；

二苯基硫醚-2,4'-二異氰酸酯

二苯基硫醚-4,4'-二異氰酸酯

3,3'-二甲氧基-4,4'-二異氰酸酯二苄基硫醚

雙(4-異氰酸酯甲基苯)硫醚

4,4'-甲氧基苯硫乙二醇-3,3'-二異氰酸酯

【0112】

芳香族二硫醚系異氰酸酯；

二苯基二硫醚-4,4'-二異氰酸酯

2,2'-二甲基二苯基二硫醚-5,5'-二異氰酸酯

3,3'-二甲基二苯基二硫醚-5,5'-二異氰酸酯

3,3'-二甲基二苯基二硫醚-6,6'-二異氰酸酯

4,4'-二甲基二苯基二硫醚-5,5'-二異氰酸酯

3,3'-二甲氧基二苯基二硫醚-4,4'-二異氰酸酯

4,4'-二甲氧基二苯基二硫醚-3,3'-二異氰酸酯

【0113】

芳香族砜系異氰酸酯；

第 57 頁，共 119 頁(發明說明書)

二苯基砒-4,4'-二異氰酸酯

二苯基砒-3,3'-二異氰酸酯

亞苳基砒-4,4'-二異氰酸酯

二苯基甲烷砒-4,4'-二異氰酸酯

4-甲基二苯基甲烷砒-2,4'-二異氰酸酯

4,4'-二甲氧基二苯基砒-3,3'-二異氰酸酯

3,3'-二甲氧基-4,4'-二異氰酸酯二苳基砒

4,4'-二甲基二苯基砒-3,3'-二異氰酸酯

4,4'-二-第三丁基二苯基砒-3,3'-二異氰酸酯

4,4'-二甲氧基苯乙烯二砒-3,3'-二異氰酸酯

4,4'-二氯二苯基砒-3,3'-二異氰酸酯

【0114】

磺酸酯系異氰酸酯：

4-甲基-3-異氰酸酯苯磺醯基-4'-異氰酸酯苯酚酯

4-甲氧基-3-異氰酸酯苯磺醯基-4'-異氰酸酯苯酚酯

【0115】

芳香族磺酸醯胺系異氰酸酯：

4-甲基-3-異氰酸酯苯磺醯基醯胺苯-3'-甲基-4'-異氰酸酯

二苯磺醯基-乙二胺-4,4'-二異氰酸酯

4,4'-二甲氧基苯磺醯基-乙二胺-3,3'-二異氰酸酯

4-甲基-3-異氰酸酯苯磺醯基醯胺苯-4-甲基-3'-異氰酸酯

【0116】

含硫雜環異氰酸酯：

噻吩-2,5-二異氰酸酯

噻吩-2,5-二異氰酸甲酯、
 1,4-二噻吡-2,5-二異氰酸酯
 1,4-二噻吡-2,5-二異氰酸甲酯
 1,3-二硫戊環-4,5-二異氰酸酯
 1,3-二硫戊環-4,5-二異氰酸甲酯
 1,3-二硫戊環-2-甲基-4,5-二異氰酸甲酯
 1,3-二硫戊環-2,2-二異氰酸乙酯
 四氫噻吩-2,5-二異氰酸酯
 四氫噻吩-2,5-二異氰酸甲酯
 四氫噻吩-2,5-二異氰酸乙酯
 四氫噻吩-3,4-二異氰酸甲酯

【0117】

再者，上述聚異氰酸酯之鹵素取代體、烷基取代體、烷氧基取代體、硝基取代體、和多元醇之預聚物型改性體、碳二亞胺改性體、尿素改性體、雙縮脲改性體、二聚物化或三聚物化反應產物等也可使用。

【0118】

(C3-5) 聚異硫氰酸酯；

聚異硫氰酸酯係一分子中有2個以上的NCS基的化合物，其具體例可列舉以下的化合物。

【0119】

脂肪族異硫氰酸酯；

1,2-二異硫氰酸酯乙烷
 1,3-二異硫氰酸酯丙烷
 1,4-二異硫氰酸酯丁烷

1,6-二異硫氰酸酯己烷

對伸苯基二異亞丙基二異硫氰酸酯

【0120】

脂環族異硫氰酸酯；

環己基異硫氰酸酯

環己烷二異硫氰酸酯

【0121】

芳香族異硫氰酸酯；

苯基異硫氰酸酯

1,2-二異硫氰酸苯酯

1,3-二異硫氰酸苯酯

1,4-二異硫氰酸苯酯

2,4-二異硫氰酸甲苯酯

2,5-二異硫氰酸酯間二甲苯二異氰酸酯

4,4'-二異硫氰酸1,1'-聯苯酯

1,1'-亞甲基雙(4-異硫氰酸苯酯)

1,1'-亞甲基雙(4-異硫氰酸2-甲基苯酯)

1,1'-亞甲基雙(4-異硫氰酸3-甲基苯酯)

1,1'-(1,2-乙烷二基)雙(4-異硫氰酸苯酯)

4,4'-二異硫氰酸酯二苯基酮

4,4'-二異硫氰酸酯3,3'-二甲基二苯基酮

苯醯替苯胺-3,4'-二異硫氰酸酯

二苯醚-4,4'-二異硫氰酸酯

二苯胺-4,4'-二異硫氰酸酯

【0122】

含雜環異硫氰酸酯；

2,4,6-三異硫氰酸酯1,3,5-三吡

【0123】

羰基異硫氰酸酯；

己二醇二異硫氰酸酯

壬二醇二異硫氰酸酯

碳酸二異硫氰酸酯

1,3-苯二羰基二異硫氰酸酯

1,4-苯二羰基二異硫氰酸酯

(2,2'-聯吡啶)-4,4'-二羰基二異硫氰酸酯

【0124】

再者，也可使用除了異硫氰酸酯基的硫原子以外尚具有至少1個硫原子的多官能的異硫氰酸酯。作為如此的多官能異硫氰酸酯可以列舉以下的化合物。

含硫脂肪族異硫氰酸酯；

硫雙(3-異硫氰酸酯丙烷)

硫雙(2-異硫氰酸酯乙烷)

二硫雙(2-異硫氰酸酯乙烷)

含硫芳香族異硫氰酸酯；

1-異硫氰酸酯4- { (2-異硫氰酸酯)磺醯基 } 苯

硫雙(4-異硫氰酸苯酯)

磺醯基雙(4-異硫氰酸苯酯)

亞磺醯基雙(4-異硫氰酸苯酯)

二硫雙(4-異硫氰酸苯酯)

4-異硫氰酸1- { (4-異硫氰酸苯基)磺醯基 } -2-甲氧基-苯酯

4-甲基-3-異硫氰酸酯苯磺醯基-4'-異硫氰酸苯酯

4-甲基-3-異硫氰酸酯苯磺醯基醯胺苯-3'-甲基-4'-異硫氰酸酯

含硫雜環異硫氰酸酯；

噻吩-2,5-二異硫氰酸酯

1,4-二噻吡-2,5-二異硫氰酸酯

【0125】

可上述胺甲酸酯或脲系聚合性單體(C3)分別利用聚合以形成胺甲酸酯鍵、脲鍵的方式組合使用。

【0126】

(C4) 其他的聚合性單體；

本發明中，上述聚合性單體(C1)~(C3)以外，爲了提高折射率的目的，可以使用環硫醚系聚合性單體(C4-1)、硫坦基系聚合性單體(C4-2)，且可爲了提高光致變色性，使用單官能聚合性單體(C4-3)。再者，也可使用分子中有不同類型的多種聚合性基的複合型聚合性單體(C4-4)。

【0127】

(C4-1) 環硫醚系聚合性單體；

此聚合性單體係分子內有2個以上的環硫基的化合物，尤其於聚輪烷(A)之側鏈導入SH基作爲聚合性官能基的情形爲理想。具體而言可列舉以下的化合物。

雙(1,2-環硫乙基)硫醚

雙(1,2-環硫乙基)二硫醚

雙(2,3-環硫丙基)硫醚

雙(2,3-環硫丙基)甲烷

雙(2,3-環硫丙基)二硫醚

雙(2,3-環硫丙基二硫)甲烷
 雙(2,3-環硫丙基二硫)乙烷
 雙(6,7-環硫基-3,4-二硫雜庚基)硫醚
 雙(6,7-環硫基-3,4-二硫雜庚基)二硫醚
 2,5-雙(2,3-環硫丙基二硫甲基) 1,4-二噻吡
 1,3-雙(2,3-環硫丙基二硫甲基)苯
 1,6-雙(2,3-環硫丙基二硫甲基)-2-(2,3-環硫丙基二硫乙硫基)-4-硫雜己烷
 1,2,3-參(2,3-環硫丙基二硫)丙烷
 1,1,1,1-肆(2,3-環硫丙基二硫甲基)甲烷
 1,3-雙(2,3-環硫丙基二硫)-2-硫雜丙烷
 1,4-雙(2,3-環硫丙基二硫)-2,3-二硫雜丁烷
 1,1,1-參(2,3-環硫丙基二硫)甲烷
 1,1,1-參(2,3-環硫丙基二硫甲硫基)甲烷
 1,1,2,2-肆(2,3-環硫丙基二硫)乙烷
 1,1,2,2-肆(2,3-環硫丙基二硫甲硫基)乙烷
 1,1,3,3-肆(2,3-環硫丙基二硫)丙烷
 1,1,3,3-肆(2,3-環硫丙基二硫甲硫基)丙烷
 2-[1,1-雙(2,3-環硫丙基二硫)甲基]-1,3-二硫呔
 2-[1,1-雙(2,3-環硫丙基二硫甲硫基)甲基]-1,3-二硫呔

【0128】

(C4-2) 硫呔基系聚合性單體；

此聚合性單體，於聚輪烷(A)之側鏈導入SH基作為聚合性官能基時為有效，
 係分子內有2個以上的硫呔基的硫呔化合物。如此的硫呔基系聚合性單體的一部
 分同時具有多數硫呔基及環硫基，其列舉於上述環硫醚系聚合性單體之項目。

第 63 頁，共 119 頁(發明說明書)

其他的硫坦基系聚合性單體中，有：分子內有金屬原子的含金屬硫坦化合物、及不含金屬的非金屬系硫坦化合物。

【0129】

非金屬系硫坦化合物；

雙(3-硫坦基)二硫醚

雙(3-硫坦基)硫醚

雙(3-硫坦基)三硫醚

雙(3-硫坦基)四硫醚

1,4-雙(3-硫坦基)-1,3,4-三硫雜丁烷

1,5-雙(3-硫坦基)-1,2,4,5-四硫雜戊烷

1,6-雙(3-硫坦基)-1,3,4,6-四硫雜己烷

1,6-雙(3-硫坦基)-1,3,5,6-四硫雜己烷

1,7-雙(3-硫坦基)-1,2,4,5,7-五硫雜庚烷

1,7-雙(3-硫坦基硫)-1,2,4,6,7-五硫雜庚烷

1,1-雙(3-硫坦基硫)甲烷

1,2-雙(3-硫坦基硫)乙烷

1,2,3-參(3-硫坦基硫)丙烷

1,8-雙(3-硫坦基硫)-4-(3-硫坦基硫甲基)-3,6-二硫雜辛烷

1,11-雙(3-硫坦基硫)-4,8-雙(3-硫坦基硫甲基)-3,6,9-三硫雜十一烷

1,11-雙(3-硫坦基硫)-4,7-雙(3-硫坦基硫甲基)-3,6,9-三硫雜十一烷

1,11-雙(3-硫坦基硫)-5,7-雙(3-硫坦基硫甲基)-3,6,9-三硫雜十一烷

2,5-雙(3-硫坦基硫甲基)-1,4-二噻吡

2,5-雙[[2-(3-硫坦基硫)乙基]硫甲基]-1,4-二噻吡

2,5-雙(3-硫坦基硫甲基)-2,5-二甲基-1,4-二噻吡

第 64 頁，共 119 頁(發明說明書)

雙硫坦基硫醚

雙(硫坦基硫)甲烷

3-[(硫坦基硫)甲硫基]甲硫基]硫坦

雙硫坦基二硫醚

雙硫坦基三硫醚

雙硫坦基四硫醚

雙硫坦基五硫醚

1,4-雙(3-硫坦基二硫)-2,3-二硫雜丁烷

1,1,1-參(3-硫坦基二硫)甲烷

1,1,1-參(3-硫坦基二硫甲硫基)甲烷

1,1,2,2-肆(3-硫坦基二硫)乙烷

1,1,2,2-肆(3-硫坦基二硫甲硫基)乙烷

【0130】

含金屬硫坦化合物；

此硫坦化合物於分子內就金屬原子而言含有Sn原子、Si原子、Ge原子、Pb原子等14族的元素；Zr原子、Ti原子等4族的元素；Al原子等13族的元素；或Zn原子等12族的元素；等，例如特別理想者為以下的化合物。

烷基硫(硫坦基硫)錫；

甲硫基參(硫坦基硫)錫

乙基硫參(硫坦基硫)錫

丙基硫參(硫坦基硫)錫

異丙基硫參(硫坦基硫)錫

雙(烷基硫基)雙(硫坦基硫)錫；

雙(甲硫基)雙(硫坦基硫)錫

第 65 頁，共 119 頁(發明說明書)

雙(乙硫基)雙(硫坦基硫)錫

雙(丙硫基)雙(硫坦基硫)錫

雙(異丙硫基)雙(硫坦基硫)錫

烷基硫(烷硫基)雙(硫坦基硫)錫；

乙基硫(甲硫基)雙(硫坦基硫)錫

甲硫基(丙硫基)雙(硫坦基硫)錫

異丙基硫(甲硫基)雙(硫坦基硫)錫

乙基硫(丙硫基)雙(硫坦基硫)錫

乙基硫(異丙硫基)雙(硫坦基硫)錫

異丙基硫(丙硫基)雙(硫坦基硫)錫

雙(硫坦基硫)環狀二硫錫化合物；

雙(硫坦基硫)二硫雜stannetane

雙(硫坦基硫)二硫雜stannolane

雙(硫坦基硫)二硫雜stanninane

雙(硫坦基硫)三硫雜stannocane

烷基(硫坦基硫)錫化合物；

甲基參(硫坦基硫)錫

二甲基雙(硫坦基硫)錫

丁基參(硫坦基硫)錫

肆(硫坦基硫)錫、

肆(硫坦基硫)鎳

參(硫坦基硫)鈹

【0131】

(C4-3) 單官能聚合性單體；

第 66 頁，共 119 頁(發明說明書)

此單體係分子中有1個OH基的化合物，係和前述多元醇併用，藉由調整分子量、交聯度以提高光致變色性。

聚乙二醇單油醚、

聚乙二醇單甲醚

聚氧乙烯月桂基醚

聚氧乙烯烷醚、

聚氧乙烯2-乙基己醚

聚氧乙烯十三醚

聚氧乙烯鯨蠟醚

聚氧乙烯硬脂醚

聚乙二醇單-4-辛基苯醚

【0132】

(C4-4) 複合型聚合性單體；

此聚合性單體係於分子中有不同類型的多種聚合性基者，藉由使用如此的聚合性單體，能達成各種物性的調整。

作為如此的複合型聚合性單體，例如以下的化合物。

【0133】

自由基聚合/環氧型聚合性單體；

甲基丙烯酸環氧丙酯

甲基丙烯酸環氧丙氧基甲酯

甲基丙烯酸2-環氧丙氧基乙酯

甲基丙烯酸3-環氧丙氧基丙酯

甲基丙烯酸4-環氧丙氧基丁酯

甲基丙烯酸聚乙二醇環氧丙酯

甲基丙烯酸聚丙二醇環氧丙酯

雙酚A-單環氧丙醚-甲基丙烯酸酯

丙烯酸聚乙二醇環氧丙酯

丙烯酸聚乙二醇環氧丙酯

自由基聚合/OH型聚合性單體；

2-羥基甲基丙烯酸酯

2-羥基丙烯酸酯

丙烯酸2-羥基丙基等

自由基聚合/異氰酸酯型聚合性單體；

甲基丙烯酸2-異氰酸乙酯

丙烯酸2-異氰酸乙酯

【0134】

OH/SH型聚合性單體；

2-巰基乙醇

3-巰基-1,2-丙二醇

二(巰基乙酸)甘油酯

1-羥基-4-巰基環己烷

2,4-二巰基苯酚

2-巰基氫醌

4-巰基苯酚

1,3-二巰基-2-丙醇

2,3-二巰基-1-丙醇

1,2-二巰基-1,3-丁二醇

新戊四醇參(3-巰基丙酸酯)

新戊四醇單(3-巰基丙酸酯)

新戊四醇雙(3-巰基丙酸酯)

新戊四醇參(硫甘醇酸酯)

新戊四醇陸(3-巰基丙酸酯)

羥基甲基-參(巰基乙基硫甲基)甲烷

1-羥基乙基硫-3-巰基乙基硫苯

4-羥基-4'-巰基二苯基砜

2-(2-巰基乙硫基)乙醇

二羥基乙基硫醚單(3-巰基丙酸酯)

二巰基乙烷單(水楊酸酯)

羥基乙基硫甲基一參(巰基乙硫基)甲烷

上述聚合性單體(C1)~(C4)中，理想的聚合性單體，於揉合法為自由基聚合性單體(C1)、及胺甲酸酯或脲系聚合性單體(C3)，於疊層法為自由基聚合性單體(C1)，於黏結劑法為胺甲酸酯或脲系聚合性單體(C3)。

【0135】

(D) 聚合硬化促進劑；

本發明之光致變色組成物中，可因應上述聚合性單體(C)、導入到聚輪烷(A)之側鏈的聚合性官能基的種類，為了使其聚合硬化快速地促進，而使用各種聚合硬化促進劑。

例如：使用自由基聚合性單體(C1)時及於聚輪烷(A)之側鏈導入自由基聚合性的官能基時，係使用聚合起始劑(D1)作為聚合硬化促進劑。

又，當使用環氧系聚合性單體(C2)即環硫醚系聚合性單體(C4-1)、硫坦基系聚合性單體(C4-2)時、於聚輪烷(A)之側鏈導入環氧基、環硫基、硫坦基作為聚合性官能基時，使用環氧硬化劑(D2-1)、用以使環氧基開環聚合之陽離子聚合觸

媒(D2-2)作為聚合硬化促進劑，再者，當使用胺甲酸酯或脲系聚合性單體(C3)、其他的聚合性單體(C4)時、於聚輪烷(A)之側鏈導入OH基、SH基、NH₂基、NCO基或NCS基作為聚合性官能基時，使用胺甲酸酯或尿素用反應觸媒(D3-1)、縮合劑(D3-2)作為聚合硬化促進劑。

【0136】

(D1) 聚合起始劑

聚合起始劑有熱聚合起始劑與光聚合起始劑，其具體例如下。

【0137】

熱聚合起始劑

過氧化二醯；

過氧化苯甲醯

過氧化對氯苯甲醯

過氧化十二醯

過氧化月桂醯

過氧化乙醯

過氧酯；

己酸第三丁基過氧化-2-乙酯

過氧化新癸酸第三丁酯

過氧化新癸酸異丙苯酯

過氧化苯甲酸第三丁酯

過碳酸酯；

過氧化二碳酸二異丙酯

過氧化二碳酸二-第二丁酯

偶氮化合物；

偶氮雙異丁腈

【0138】

光聚合起始劑

苯乙酮系化合物；

1-苯基-2-羥基-2-甲基丙-1-酮

1-羥基環己基苯基酮

1-(4-異丙基苯基)-2-羥基-2-甲基丙-1-酮

α -二羰基系化合物；

1,2-二苯基乙二酮

甲基苯基乙醛酸酯

醯基氧化磷系化合物；

2,6-二甲基苯甲醯基二苯基氧化磷

2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基氧化磷

2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基次膦酸甲酯

2,6-二氯苯甲醯基二苯基氧化磷

2,6-二甲氧基苯甲醯基二苯基氧化磷

又，使用光聚合起始劑時，也可併用3級胺等公知的聚合硬化促進助劑。

【0139】

(D2-1) 環氧硬化劑

胺化合物及其鹽；

2-甲基咪唑

2-乙基-4-甲基咪唑

1,8-二氮雜-雙環(5,4,0)十一烯-7三甲胺

苄基二甲胺

三乙胺

2,4,6-參(二甲胺基甲基)苯酚

2-(二甲胺基甲基)苯酚

4級銨鹽；

四甲基氯化銨

苄基三甲基溴化銨

四丁基溴化銨

有機磷化合物；

四正丁基磷苯并三唑鹽

四正丁基磷-0,0-二乙基二硫代磷酸酯

金屬羧酸鹽；

三羧酸鉻(III)

辛酸錫

乙醯基丙酮螯合化合物；

乙醯基丙酮鉻

【0140】

(D2-2) 陽離子聚合觸媒

路易士酸系觸媒；

BF_3 · 胺錯合物、 PF_5 、 BF_3 、 AsF_5 、 SbF_5 等

熱硬化性陽離子聚合觸媒；

磷鹽、4級銨鹽、銻鹽、

苄基銨鹽、苄基吡啶鹽、

苄基銻鹽、聯胺鹽、

羧酸酯、磺酸酯、胺醯亞胺

紫外硬化性陽離子聚合觸媒；

六氟磷酸二芳基銻鹽

六氟銻酸雙(十二基苯基)銻鹽

【0141】

(D3-1) 胺甲酸酯或尿素用反應觸媒

此反應觸媒使用於利用聚異(硫雜)氰酸酯與多元醇或多元硫醇之反應生成聚(硫)胺甲酸酯鍵時。

此例可列舉以下者。

三乙二胺

六亞甲基四胺

N,N-二甲基辛胺

N,N,N',N'-四甲基-1,6-二胺基己烷

4,4'-三亞甲基雙(1-甲基哌啶)

1,8-二氮雜雙環-(5,4,0)-7-十一烯

二甲基二氯化錫

二甲基錫雙(異辛基硫甘醇酸酯)

二丁基二氯化錫

二月桂酸二丁基錫

馬來酸二丁基錫

馬來酸二丁基錫聚合物

二蓖麻油酸二丁基錫

雙(十二基巯基)二丁基錫

雙(異辛基硫甘醇酸)二丁基錫

二辛基二氯化錫

馬來酸二辛基錫

馬來酸二辛基錫聚合物

雙(丁基馬來酸)二辛基錫

二月桂酸二辛基錫

二蓖麻油酸二辛基錫

二油酸二辛基錫

二(6-羥基)己酸二辛基錫

雙(異辛基硫甘醇酸)二辛基錫

二蓖麻油酸二(十二基)錫

各種金屬鹽，例如：油酸銅、乙醯基丙酮酸銅、乙醯基丙酮酸鐵、環烷酸鐵、乳酸鐵、檸檬酸鐵、葡萄糖酸鐵、辛酸鉀、鈦酸2-乙基己酯等。

【0142】

(D3-2) 縮合劑

無機酸；

氯化氫、溴化氫、硫酸、磷酸等

有機酸；

對甲苯磺酸、樟腦磺酸等

酸性離子交換樹脂；

Amberlite、Amberlyst等

碳二亞胺；

二環己基碳二亞胺

1-乙基-3-(3-二甲胺基吡咯基)-碳二亞胺

【0143】

上述各種的聚合硬化促進劑(D)可單獨使用1種也可併用2種以上，其使用量可為所謂的觸媒量，例如：相對於聚合性單體(C)100質量份為0.001~10質量份，尤其0.01~5質量份之範圍的少量即可。

【0144】

其他的摻合成分；

本發明之光致變色組成物中，在無損本發明效果之範圍內，可以視需要摻合其本身公知的各種摻合劑，例如：脫模劑、紫外線吸收劑、紅外線吸收劑、紫外線安定劑、抗氧化劑、著色防止劑、抗靜電劑、螢光染料、染料、顏料、香料等各種安定劑、添加劑、溶劑、塗平劑、及t-十二基硫醇等硫醇類作為聚合調整劑。

【0145】

其中，若使用紫外線安定劑，能使光致變色化合物之耐久性提高，故較理想。作為如此的紫外線安定劑，已知：受阻胺光安定劑、受阻苯酚抗氧化劑、硫系抗氧化劑等。尤其理想的紫外線安定劑如下。

雙(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯

旭電化工業(股)製Adekastab LA-52、LA-57、

LA-62、LA-63、LA-67、LA-77、LA-82、LA-87

2,6-二第三丁基-4-甲基-苯酚

伸乙基雙(氧乙烯)雙[3-(5-第三丁基-4-羥基-對甲苯基)丙酸酯]

汽巴特用品化學公司製之IRGANOX 1010、1035、1075、1098、1135、1141、1222、1330、1425、1520、259、3114、3790、5057、565

【0146】

如此之紫外線安定劑之使用量，只要不損及本發明效果即不特別限制，通常相對於聚輪烷(A)100質量份為0.001~10質量份，尤其是0.01~1質量份之範圍。

第 75 頁，共 119 頁(發明說明書)

尤其，使用受阻胺光安定劑時，取決於光致變色化合物的種類，耐久性提高的效果有差異，結果，爲了調整後不發生發色色調的色偏，宜相對於光致變色化合物(B)1莫耳，使用0.5~30莫耳，更佳爲1~20莫耳，又更佳爲2~15莫耳的量。

【0147】

<光致變色組成物之理想組成>

作爲涵蓋上述聚輪烷(A)及光致變色化合物(B)之成分的本發明光致變色組成物中，通常相對於聚輪烷(A)100質量份，以0.0001~10質量份的量使用光致變色化合物(B)，再者其理想使用量取決於光致變色性之展現方式而有差異。

例如：利用揉合法使光致變色性展現時，宜以0.001~2質量份，尤其0.001~1質量份的量使用較理想，利用疊層法使光致變色性展現時，宜以0.01~7質量份，尤其0.05~0.5質量份的量使用較理想。

又，利用黏結劑法使光致變色性展現時，宜以0.5~10質量份，尤其1~7質量份的量使用較佳。

亦即、光致變色化合物之使用量過少時，難展現良好的光致變色性，其使用量若過多，會因增黏等而有使此光致變色組成物之操作困難，有難以依所望方式使光致變色性展現之虞。

【0148】

又，使用聚合性單體(C)時，爲了抑制光致變色組成物之黏度上昇，並更有效地發揮利用聚輪烷(A)使光致變色性提高的效果，聚輪烷(A)與聚合性單體(C)宜以A：C=0.1：99.9~50.0：50.0，較佳爲2：98~15：85的質量比使用較理想。

【0149】

再者，本發明中，爲了使利用聚輪烷(A)所致光致變色性提高之效果發揮到最大限度，最理想爲：導入到聚輪烷(A)之側鏈之聚合性官能基爲OH基及/或SH基，並組合作爲聚合性單體(C)之胺甲酸酯或脲系聚合性單體(C3)，亦即多元醇

(C3-1)、多元硫醇(C3-2)、多元胺(C3-3)、聚異氰酸酯(C3-4)及聚異硫氰酸酯(C3-5)，以使形成胺甲酸酯鍵、硫胺甲酸酯鍵、脲鍵或硫脲鍵(尤其胺甲酸酯鍵或硫胺甲酸酯鍵)。

於此情形，相對於NCO基或NCS基1莫耳，SH基及OH基的量為0.8~1.2莫耳，尤其0.85~1.15莫耳，最佳為0.9~1.1莫耳之範圍為理想。

【0150】

<光致變色組成物之使用>

本發明之光致變色組成物能以只含有上述聚輪烷(A)與光致變色化合物(B)2種成分的形態使用。例如：將聚輪烷(A)與光致變色化合物(B)進行熔融混練而製備光致變色組成物，使用此組成物進行片成形，可製成光致變色片。

又，可製備將上述光致變色組成物分散或溶於有機溶劑而成的塗佈液，將此塗佈液塗佈在透明的光學片、光學薄膜並乾燥以形成光致變色塗覆層，藉此可展現光致變色性。

【0151】

然而，本發明之光致變色組成物，一般而言，除了聚輪烷(A)及光致變色化合物(B)，宜也摻合聚合性單體(C)、聚合硬化促進劑(D)較佳，例如：將各成分予以熔融混練而製備光致變色組成物，並使其聚合硬化以製作光致變色硬化體，藉此硬化體使光致變色性展現較理想。

【0152】

用以製作光致變色硬化體之聚合硬化，可藉由紫外線、 α 射線、 β 射線、 γ 射線等活性能量射線之照射、熱、或併用兩者等，以進行自由基聚合、開環聚合、陰離子聚合或縮聚合而進行。亦即可因應聚合性單體(C)、聚合硬化促進劑(D)之種類及形成之光致變色硬化體之形態採用適當的聚合方法。

【0153】

當使已摻合聚合性單體(C)等之本發明之光致變色組成物進行熱聚合時，尤其溫度會影響獲得之光致變色硬化體之性狀。此溫度條件取決於熱聚合起始劑之種類及量、聚合性單體之種類而受影響，不能一概而論，但一般而言，宜為比較低溫開始聚合並且緩慢地提高溫度的方法較理想。聚合時間也和溫度同樣，依各種要因而異，所以宜預先決定因應該等條件的最適時間，一般而言，宜選擇能於2~48小時完成聚合的條件為佳。獲得光致變色疊層片時，決定於聚合性官能基彼此會進行反應的溫度進行聚合且此時成為目的之分子量的最適溫度及時間較佳。

【0154】

又，使本發明之光致變色組成物進行光聚合時，聚合條件之中，尤其UV強度會影響獲得的光致變色硬化體的性狀。此照度條件會因光聚合起始劑之種類及量、聚合性單體的種類而受影響，不能一概而論，一般而言，宜選擇條件為於365nm之波長照射50~500mW/cm²之UV光0.5~5分鐘的時間較佳。

【0155】

當利用依上述聚合硬化的揉合法使光致變色性展現時，可藉由在以彈性體襯墊或間隔件保持的玻璃模之間注入上述光致變色組成物，因應聚合性單體(C)、聚合硬化促進劑之種類而於空氣爐中加熱、利用紫外線等活性能量射線照射以進行注塑聚合，藉此獲得成形為鏡片等光學材料之形態的光致變色硬化體。

若依該方法，可直接獲得已賦予光致變色性的眼鏡鏡片等。

【0156】

利用疊層法使光致變色性展現時，可藉由將光致變色組成物溶於適當有機溶劑而製備為塗佈液，利用旋塗、浸塗等以將塗佈液塗佈在鏡片基材等光學基材的表面，乾燥並去除有機溶劑，其次在氮氣等鈍性氣體中進行UV照射、加熱

等以進行聚合硬化，藉此，在光學基材的表面形成由光致變色硬化體構成的光致變色層(塗覆法)。

又，將鏡片基材等光學基板面對玻璃模配置，使形成規定之空隙，於此空隙中注入光致變色組成物，並以此狀態利用UV照射、加熱等進行聚合硬化之利用內模(inner mold)所為之注塑聚合，也可在光學基材的表面形成由光致變色硬化體構成的光致變色層(注塑聚合法)。

當利用如上述疊層法(塗覆法及注塑聚合法)將光致變色層形成於光學基材的表面時，藉由預先於光學基材的表面實施利用鹼溶液、酸溶液等進行的化學處理、利用電暈放電、電漿放電、研磨等進行的物理處理，也能使光致變色層與光學基材間的密合性提高。當然，也可以於光學基材的表面預先設置透明的黏著樹脂層。

【0157】

再者，當利用黏結劑法使光致變色性展現時，藉由利用使用光致變色組成物的片成形以製作光致變色片，將其以2片透明的片(光學片)夾持並進行前述聚合硬化，可獲得將光致變色層作為黏著層的光致變色疊層體。

於此情形，光致變色片製作時，也可以採用使用將光致變色組成物溶於有機溶劑而得之塗佈液的塗覆的方法。

藉由將以此方式製作的光致變色疊層體例如安裝在模具內，之後將鏡片等光學基材用熱塑性樹脂(例如聚碳酸酯)予以射出成形，可獲得已賦予光致變色性的規定形狀的鏡片等光學基材。又，此光致變色疊層體也可以利用黏著劑等以黏著在光學基材的表面，藉此也可獲得光致變色鏡片。

【0158】

又，當以上述方式製作光致變色疊層體時，尤其考量和光學基材之密合性高的觀點，宜使用胺甲酸酯或脲系聚合性單體(C3)，尤其胺甲酸酯系單體作為聚合性單體(C)，以製備成能形成聚胺甲酸酯較佳。

【0159】

上述本發明之光致變色組成物，能使發色濃度、褪色速度等優異之光致變色性展現，而且能有效利用在不使機械強度等特性減低，而賦予了光致變色性的光學基材，例如光致變色鏡片之製作。

又，利用本發明之光致變色組成物形成之光致變色層、光致變色硬化體，因應其用途，可施加使用分散染料等染料的染色、使用矽烷偶聯劑、以矽、鋯、銻、鋁、錫、鎢等溶膠作為主成分之硬塗劑之硬塗膜之製作、利用SiO₂、TiO₂、ZrO₂等金屬氧化物之蒸鍍進行之薄膜形成、利用塗佈有機高分子成薄膜進行之抗反射處理、抗靜電處理等後加工。

【實施例】

【0160】

以下使用實施例及比較例詳細說明本發明，但本發明不限於本實施例。

【0161】

<具有聚合性官能基導入側鏈之聚輪烷(A)之合成>

(1-1) PEG-COOH之製備；

準備分子量35000之直鏈狀聚乙二醇(PEG)作為軸分子形成用的聚合物。

依下列配方；

PEG 10g

TEMPO(2,2,6,6-四甲基-1-哌啶基氧自由基) 100mg

溴化鈉 1g

，使各成分溶於水100mL。

於此溶液添加市售的次亞氯酸鈉水溶液(有效氯濃度5%)5mL,於室溫攪拌10分鐘。之後將乙醇以至多5mL之範圍添加,使反應結束。

【0162】

然後,使用50mL的二氯甲烷進行萃取,將二氯甲烷餾去,使其溶於250mL的乙醇後,於-4°C的溫度費時12小時使其再沉澱,回收PEG-COOH並乾燥。

【0163】

(1-2) 聚輪烷之製備;

將上述製備的PEG-COOH 3g及 α -環糊精(α -CD)12g分別溶於70°C的溫水50mL,將獲得之各溶液混合並充分振盪混合。

其次將此混合溶液於4°C的溫度進行12小時再沉澱,將析出的包合錯合物進行冷凍乾燥並回收。

之後,於室溫使金剛烷胺0.13g溶解於二甲基甲醯胺(DMF)50ml後,添加上述包合錯合物並快速地充分振盪混合。

然後,進一步添加BOP試藥(苯并三唑-1-基-氧-參(二甲胺基)六氟磷酸鎂鹽)0.38g溶於DMF而得之溶液,充分振盪混合。

再添加使二異丙基乙胺0.14ml溶於DMF而得之溶液,充分振盪混合,獲得漿狀的試藥。

【0164】

將上述獲得之漿狀的試藥於4°C靜置12小時。

之後添加DMF/甲醇混合溶劑(體積比1/1)50ml並混合,進行離心分離,捨去上清。

再者,實施利用上述DMF/甲醇混合溶液進行之洗滌後,使用甲醇洗滌,進行離心分離,獲得沉澱物。

使獲得之沉澱物以真空乾燥使其乾燥後，溶於50mL的DMSO，將獲得之透明溶液滴加在700mL的水中，使聚輪烷析出。

將析出的聚輪烷以離心分離回收並使其真空乾燥。

再溶於DMSO，於水中析出、回收、乾燥，獲得精製的聚輪烷。此時的 α -CD之包含量為0.25。

【0165】

在此，包含量係：使聚輪烷溶解於DMSO- d_6 ，以 $^1\text{H-NMR}$ 測定裝置(日本電子製JNM-LA500)測定，並依以下方法算出。

在此，X，Y及 $X/(Y-X)$ 代表以下的含意。

X：4~6ppm的環糊精的來自羥基的質子的積分值

Y：3~4ppm的環糊精及PEG的來自亞甲基鏈的質子的積分值

$X/(Y-X)$ ：環糊精相對於PEG之質子比

首先，先算出理論上最大包含量1時之 $X/(Y-X)$ ，將此值和從實際的化合物之分析值算出的 $X/(Y-X)$ 進行比較，以算出包含量。

【0166】

(1-3) 側鏈向聚輪烷之導入；

將上述精製的聚輪烷500mg溶於1mol/L的NaOH水溶液50mL，添加環氧丙烷3.83g(66mmol)，於氫氣環境下，於室溫攪拌12小時。

其次使用1mol/L的HCl水溶液，將上述聚輪烷溶液中中和使pH成爲7~8，以透析管進行透析後冷凍乾燥，獲得羥基丙基化聚輪烷。

將獲得之羥基丙基化聚輪烷以 $^1\text{H-NMR}$ 及GPC鑑定，確認為有所望結構之羥基丙基化聚輪烷。

又，羥基丙基所致之對於環狀分子之OH基之修飾度爲0.5，由GPC測定獲得之平均重量分子量 M_w ：180,000。

製備使獲得之羥基丙基化聚輪烷5g於80°C溶於 ϵ -己內酯22.5g而得之混合液。邊對此混合液吹送乾燥氮氣邊於110°C攪拌1小時後，加入2-乙基己酸錫(II)之50wt%二甲苯溶液0.16g，於130°C攪拌6小時。之後，添加二甲苯，獲得不揮發濃度為約35質量%之已導入側鏈的聚己內酯修飾聚輪烷二甲苯溶液。

【0167】

(1-4) 已導入OH基之側鏈修飾聚輪烷(A-1)之製備；

將上述製備的聚己內酯修飾聚輪烷二甲苯溶液滴加在己烷中，回收並乾燥，以獲得具有OH基作為聚合性官能基的側鏈修飾聚輪烷(A-1)。

此聚輪烷(A-1)之物性如下。

側鏈之修飾度：0.5

側鏈之分子量：平均約500

聚輪烷重量平均分子量Mw(GPC)：700000

【0168】

(1-5) 已導入OH基之側鏈修飾聚輪烷(A-2)之製備；

使用分子量為2萬的PEG，除此以外和上述(A-1)完全同樣進行，獲得具有OH基作為聚合性官能基之側鏈修飾聚輪烷(A-1)。

此聚輪烷(A-1)之物性如下。

α -CD之包含量：0.25

側鏈之修飾度：0.5

側鏈之分子量：平均約500

聚輪烷重量平均分子量Mw(GPC)：400000

【0169】

(1-6) 已導入OH基之側鏈修飾聚輪烷(A-3)之製備；

使用分子量為7萬之PEG，除此以外和上述(A-1)完全同樣地進行，獲得具有OH基作為聚合性官能基之側鏈修飾聚輪烷(A-3)。

此聚輪烷(A-3)之物性如下。

α -CD之包含量：0.25

側鏈之修飾度：0.5

側鏈之分子量：平均約500

聚輪烷重量平均分子量Mw(GPC)：1400000

【0170】

(1-7) 已導入OH基之側鏈修飾聚輪烷(A-4)之製備；

設側鏈之形成使用之 ϵ -己內酯的量為12.5g，除此以外和(A-1)完全同樣地進行，製備已導入OH基之側鏈修飾聚輪烷(A-4)。

此聚輪烷(A-4)之物性如下。

α -CD之包含量：0.25

側鏈之修飾度：0.5

側鏈之分子量：平均約500

聚輪烷重量平均分子量Mw(GPC)：480000

【0171】

(2-1) 已導入丙烯酸基之側鏈修飾聚輪烷(A-5)之製備

使用上述(1-3)製備之聚己內酯修飾聚輪烷之二甲苯溶液。

於上述聚己內酯修飾聚輪烷之二甲苯溶液30g中添加二丁基羥基甲苯(聚合抑制劑)0.01g後，滴加異氰酸2-丙烯醯氧乙酯3.8g。

於40°C攪拌16小時，獲得於聚己內酯末端導入了丙烯酸基的聚輪烷的二甲苯溶液。

將此聚輪烷二甲苯溶液滴加在己烷中並回收、乾燥，獲得於側鏈已導入丙烯酸基作為聚合性官能基的聚輪烷(A-5)。

此已導入丙烯酸基之側鏈修飾聚輪烷(A-5)的物性如下。

α -CD之包含量：0.25

側鏈之修飾度：0.5

側鏈之分子量：平均約600

聚輪烷重量平均分子量Mw(GPC)：540000

【0172】

(2-2) 已導入丙烯酸基之側鏈修飾聚輪烷(A-6)之製備；

使用分子量為2萬之PEG，除此以外和上述(A-5)完全同樣地進行，製備已導入丙烯酸基之側鏈修飾聚輪烷(A-6)。

此已導入丙烯酸基之側鏈修飾聚輪烷(A-6)的物性如下。

α -CD之包含量：0.25

側鏈之修飾度：0.5

側鏈之分子量：平均約600

聚輪烷重量平均分子量Mw(GPC)：540000

【0173】

(2-3) 已導入甲基丙烯酸基之側鏈修飾聚輪烷(A-7)之製備；

將(A-5)之製備時使用之2-丙烯醯氧乙基異氰酸酯3.8g替換為使用2-甲基丙烯醯氧乙基異氰酸酯4.2g的量，除此以外和(A-5)之製備同樣進行，製備已導入甲基丙烯酸基之側鏈修飾聚輪烷(A-7)。

此已導入甲基丙烯酸基之側鏈修飾聚輪烷(A-7)的物性如下。

α -CD之包含量：0.25

側鏈之修飾度：0.5

側鏈之分子量：平均約600

聚輪烷重量平均分子量Mw(GPC)：960000

【0174】

(2-4) 已導入甲基丙烯酸基之側鏈修飾聚輪烷(A-8)之製備；

使用分子量為2萬之PEG，除此以外和(A-7)之製備同樣進行，製備已導入甲基丙烯酸基之側鏈修飾聚輪烷聚輪烷(A-8)。

此已導入甲基丙烯酸基之側鏈修飾聚輪烷(A-8)的物性如下。

α -CD之包含量：0.25

側鏈之修飾度：0.5

側鏈之分子量：平均約600

聚輪烷重量平均分子量Mw(GPC)：550000

【0175】

(1-8) 已導入OH基之側鏈修飾聚輪烷(A-9)之製備；

將(1-3)合成的羥基丙基化聚輪烷1.00g裝入三口燒瓶中，邊緩慢地流入氮氣，邊於該燒瓶中加入 ϵ -己內酯102g、 α -乙醯基- γ -丁內酯11g之混合物。

將獲得之混合物以機械式攪拌機於80°C攪拌30分鐘使成均勻化後，將反應溫度提高到100°C，添加預先以甲苯稀釋的2-乙基己酸錫(50wt%溶液)0.16g，使其反應4小時。

反應結束後，使試樣溶於50ml的甲苯，攪拌並滴加到450ml的己烷中使固體析出，回收、乾燥，獲得已導入OH基之側鏈修飾聚輪烷(A-9)。

此聚輪烷(A-9)之物性如下。

側鏈之修飾度：0.5

側鏈之分子量：平均約5200

聚輪烷重量平均分子量Mw(GPC)：4000000

【0176】

(1-9) 已導入OH基之側鏈修飾聚輪烷(A-10)之製備；

使用分子量為2萬之PEG，並設(1-3)中之 ϵ -己內酯的量為33.5g，除此以外和(A-1)之製備方法同樣進行，製成已導入OH基之側鏈修飾聚輪烷(A-10)。

此聚輪烷(A-10)之物性如下。

α -CD之包含量：0.25

側鏈之修飾度：0.5

側鏈之分子量：平均約700

聚輪烷重量平均分子量Mw(GPC)：600000

【0177】

(1-10) 已導入OH基之側鏈修飾聚輪烷(A-11)之製備；

使用分子量為2萬之PEG，並設(1-3)中之 ϵ -己內酯的量為125g，除此以外與(A-1)之製備方法同樣進行，製成已導入OH基之側鏈修飾聚輪烷(A-11)。

此聚輪烷(A-11)之物性如下。

α -CD之包含量：0.25

側鏈之修飾度：0.5

側鏈之分子量：平均約2500

聚輪烷重量平均分子量Mw(GPC)：1900000

【0178】

(1-11) 已導入OH基之側鏈修飾聚輪烷(A-12)之製備；

使用分子量為9萬之PEG，並設(1-3)中之 ϵ -己內酯的量為12.5g，除此以外和(A-1)之製備方法同樣地製備已導入OH基之側鏈修飾聚輪烷(A-12)。

此聚輪烷(A-12)之物性如下。

α -CD之包含量：0.25

側鏈之修飾度：0.5

側鏈之分子量：平均約300

聚輪烷重量平均分子量Mw(GPC)：1100000

【0179】

(1-12) 已導入OH基之側鏈修飾聚輪烷(A-13)之製備；

將 ϵ -己內酯替換為使用25.3g之 α -乙醯基- γ -丁內酯，除此以外和(A-1)之製備方法同樣進行，製備具有OH基作為反應性基的聚輪烷(A-13)。

此聚輪烷(A-13)之物性如下。

α -CD之包含量：0.25

側鏈之修飾度：0.5

側鏈之分子量：平均約500

聚輪烷重量平均分子量Mw(GPC)：750000

【0180】

(1-13) 已導入OH基之側鏈修飾聚輪烷(A-14)之製備；

將(1-3)合成的羥基丙基化聚輪烷1.00g裝入三口燒瓶中，邊緩慢地流入氮氣邊導入1,3-二噁烷-2-酮4.1g、苯甲腈20ml、碘甲烷0.5ml，之後利用機械式攪拌機於120°C攪拌18小時。

反應結束後使試樣溶於50ml的甲苯，滴加在已攪拌的450ml的己烷中，使固體析出，回收、乾燥而獲得已導入OH基之側鏈修飾聚輪烷(A-14)。

此聚輪烷(A-14)之物性如下。

側鏈之修飾度：0.5

側鏈之分子量：平均約500

聚輪烷重量平均分子量Mw(GPC)：600000

【0181】

(2-5) 2-溴異丁醯基化聚輪烷之製備；

將於(1-3)合成的羥基丙基化聚輪烷5.0g裝入三口燒瓶中，預備乾燥後進行氮氣取代。對其滴加二甲胺基吡啶0.6g，加入同樣經氮氣取代的二甲基乙醯胺(DMAc)50ml並使其溶解。

於冰浴下滴加三乙胺7.6ml(相對於聚輪烷之全部OH基為1.1當量)、2-溴異丁醯基溴化物6.2ml(同1.0當量)，於0°C~室溫進行5小時反應。將反應溶液滴加於己烷，回收再沉澱物，並進行減壓乾燥，獲得2-溴異丁醯基化聚輪烷。

此2-溴異丁醯基化聚輪烷之物性如下。

側鏈之修飾度：0.5

聚輪烷重量平均分子量Mw(GPC)：210000

【0182】

(2-6) 已導入甲基丙烯酸基之側鏈修飾聚輪烷(A-15)之製備；

取上述製備的2-溴異丁醯基化聚輪烷2.0g到三口燒瓶中，進行氮氣取代後，添加甲基丙烯酸甲酯16.6g(相對於2-溴異丁醯基之莫耳數為40當量)並溶解。於其中加入經氮氣取代的DMAc5ml並攪拌。

然後，添加作為觸媒之溴化銅0.06g、2,2'-聯吡啶0.13g，於室溫攪拌5小時。5小時後，開放反應系，確認反應溶液從茶褐色變化為綠色後，以二氧化矽作為過濾輔助劑，進行抽吸過濾。將此濾液滴加在甲醇中，回收再沉澱物、減壓乾燥，獲得已導入甲基丙烯酸基之側鏈修飾聚輪烷(A-15)。

此聚輪烷(A-15)之物性如下。

側鏈之修飾度：0.5

側鏈之分子量：平均約600

聚輪烷重量平均分子量Mw(GPC)：720000

【0183】

(1-14) 以聚二甲基環己烷作為軸分子之擬聚輪烷之製備；

取 γ -環糊精(γ -CD)6g到200ml的茄形燒瓶中，加入離子交換水20mL使其溶解。

另外，於200ml燒瓶中量取雙(3-胺基丙基)末端化聚(二甲基矽氧烷)(PDM、平均分子量：26,000)420mg。於此燒瓶中，邊對上述 γ -CD水溶液施加超音波邊一次加入，施加超音波後再攪拌30分鐘。

之後於室溫(25°C)靜置3日，獲得白色懸浮液。將獲得之懸浮液再度充分攪拌，以液態氮使此懸浮液均等地冷凍後，進行2日冷凍乾燥，獲得將聚二甲基環己烷作為軸分子的擬聚輪烷。

【0184】

(1-15) 將聚二甲基環己烷作為軸分子之聚輪烷之製備

於氬氣環境下，在50ml的茄形燒瓶中裝入4,4',4'-三甲氧基三苯甲基氯(TMTC)250mg，再加入經脫水處理的1,4-二噁烷2mL，使TMTC溶解。另外，於玻璃容器中，於氬氣環境下裝入上述(1-14)獲得之擬聚輪烷250mg，於此容器中一次加入上述TMTC溶液。緊接著，滴加三乙胺(TEA)0.07mL，於室溫(25°C)不攪拌地靜置24小時。又，將聚二甲基環己烷作為軸分子的擬聚輪烷，不溶於1,4-二噁烷，反應係於不均勻系進行。反應後，將不均勻系反應液再度充分攪拌成懸浮液。

將此懸浮液滴加在高速旋轉的水50mL中，獲得白色沉澱物。使此含沉澱物之液狀物利用超音波成為懸浮液後過濾，將獲得之固體以多量水洗滌，獲得粉體。使獲得之粉體乾燥，加入丙酮30mL，利用超音波使其懸浮，獲得懸浮液。將此懸浮液過濾，回收固體，以多量丙酮洗滌。再次重複以多量水洗滌-乾燥-丙酮懸浮液-過濾-丙酮洗滌的操作，獲得將聚二甲基環己烷作為軸分子的聚輪烷。

將獲得之聚輪烷溶於吡啶-d5，測定¹H-NMR，從比較在0.5ppm附近的來自聚二甲基矽氧烷的峰部、在4~5ppm之來自 γ -CD之峰部之積分值，可知構成聚輪烷之 γ -CD之包含量為0.25。

【0185】

(1-16) 已導入OH基之側鏈修飾聚輪烷(A-16)之製備；

將上述(1-15)精製之聚輪烷500mg溶於1mol/L之NaOH水溶液50mL，添加環氧丙烷3.83g(66mmol)，於氬氣環境下於室溫攪拌12小時。

以1mol/L的HCl水溶液中中和使pH成爲7~8，以透析管透析後，進行冷凍乾燥，獲得羥基丙基化聚輪烷。

將獲得之羥基丙基化聚輪烷以¹H-NMR及GPC進行鑑定，確認為具有所望結構之羥基丙基化聚輪烷。又，利用羥基丙基對於環狀分子之OH基的修飾度爲0.5，利用GPC測定測得之平均重量分子量M_w：170,000。獲得上述獲得之羥基丙基化聚輪烷5g於80°C溶於 ϵ -己內酯22.5g而成的混合液。對此混合液邊吹送乾燥氮氣邊於110°C攪拌1小時後，加入2-乙基己酸錫(II)之50wt%二甲苯溶液0.16g，於130°C攪拌6小時。之後添加二甲苯，製備爲二甲苯溶液。之後滴加到己烷中，回收並乾燥，獲得已導入OH基之側鏈修飾聚輪烷(A-16)。

此聚輪烷(A-12)之物性如下。

γ -CD之包含量：0.25

側鏈之修飾度：0.5

側鏈之分子量：平均約600

聚輪烷重量平均分子量M_w(GPC)：650000

【0186】

(1-17) 兩末端硝基苯酯化聚丁二烯之製備；

取平均分子量10,000之兩末端羧酸化聚丁二烯5.0g到100ml茄形燒瓶中，於其中加入將對硝基苯酚1.91g與二環己基碳二亞胺(DCC)2.83g溶於脫水二氯甲烷25mL而得之溶液，於氫氣環境下於室溫攪拌40小時。之後以過濾去除沉澱物，將濾液滴加到甲醇300mL，以使產物沉澱。

將獲得之沉澱再次溶於二氯甲烷30mL中，以甲醇300mL進行再沉澱，以進一步精製。將如此獲得之沉澱進行真空乾燥，以獲得為無色透明之黏稠液體的兩末端硝基苯酯化聚丁二烯5.0g。此鑑定係利用IR光譜及¹H-NMR進行。

IR光譜中觀測到來自對硝基苯酯之羰基伸縮振動的1770cm⁻¹的信號，從¹H-NMR光譜，觀測到8.29ppm與7.28ppm之來自苯基之信號，此外觀測到來自羰基之 α 亞甲基的2.84ppm的信號。

又，IR光譜和¹H-NMR光譜，都未觀測到來自未反應之羧酸的信號，可知聚合物之兩末端已大約定量地硝基苯酯化。

【0187】

(1-18) 將聚丁二烯作為軸分子之聚輪烷之製備；

取 γ -CD40g到500mL茄形燒瓶中，加入離子交換水230mL使其溶解。於另一100mL燒瓶中量取上述(1-17)獲得之兩末端硝基苯酯化聚丁二烯1.93g，使其溶於THF23mL。將此溶液邊施加超音波邊加到上述 γ -CD水溶液內，施加超音波後再攪拌1小時，然後放入攪拌子，於室溫攪拌4日，獲得白色懸浮液。使獲得之懸浮液以液態氮冷凍後，進行2日冷凍乾燥，獲得將聚丁二烯作為軸分子的擬聚輪烷。

於氫氣環境下，在300ml茄形燒瓶中加入乙基二異丙胺(EDIPA)1mL，再加入經脫水處理的乙腈200mL，使EDIPA溶解。

將此溶液一次加到裝有上述聚丁二烯已加到上述製備之擬聚輪烷的茄形燒瓶中，於室溫(25°C)攪拌4日。又，將聚丁二烯作為軸分子的擬聚輪烷，不溶於上述乙腈溶劑，反應係於不均勻系進行。

反應後將不均勻系反應液予以離心分離以去除上清液，於其中加入DMSO 200mL，獲得大致透明的溶液。將此溶液滴加到高速旋轉的二氯甲烷1500mL，獲得淡黃色懸浮液。將此含有沉澱物的懸浮液利用離心分離使固體沉澱，將上清廢棄。

於獲得之沈澱再次加入二氯甲烷1,000ml並攪拌以獲得懸浮液，再度離心分離以獲得沉澱。使沉澱以真空泵浦減壓乾燥。使乾燥獲得之固體溶於150mL的DMSO，滴加到高速旋轉的精製水1500mL，獲得淡黃色懸浮液。

將此含有沉澱物的懸浮液利用離心分離以使固體沉澱，將上清廢棄。對於獲得之沈澱再加入精製水1000ml並攪拌以獲得懸浮液，再予以離心分離以獲得沉澱。使獲得之沈澱(含有水)以液態氮冷凍後，進行2日冷凍乾燥，獲得將聚丁二烯作為直鏈狀分子之聚輪烷。

測定¹H-NMR，從於5.0~5.6ppm附近之來自烯質子之峰部、於4~5ppm之來自 γ -CD之峰部之積分值之比較，可知：構成將聚丁二烯作為直鏈狀分子之聚輪烷的 γ -CD的包含量為0.2。

【0188】

(1-19) 已導入OH基之側鏈修飾聚輪烷(A-17)之製備；

將上述(1-18)獲得之聚輪烷500mg溶於1mol/L之NaOH水溶液50mL，添加環氧丙烷3.83g(66mmol)，於氬氣環境下於室溫攪拌12小時。

使用1mol/L的HCl水溶液中中和使pH成爲7~8，於透析管進行透析後，冷凍乾燥，獲得羥基丙基化聚輪烷。獲得之羥基丙基化聚輪烷以¹H-NMR及GPC鑑定，

認為係有所望結構之羥基丙基化聚輪烷。又，利用羥基丙基所為之對於環狀分子之OH基的修飾度為0.5，GPC測定所得之平均重量分子量Mw：50,000。

獲得將上述獲得之羥基丙基化聚輪烷5g於80°C溶解於 ϵ -己內酯22.5g而成的混合液。對此混合液邊吹送乾燥氮氣邊於110°C攪拌1小時後，加入2-乙基己酸錫(II)之50wt%二甲苯溶液0.16g，於130°C攪拌6小時。之後添加二甲苯，製備為二甲苯溶液。之後滴加到己烷中並回收、乾燥，藉此獲得具有OH基作為反應性基的聚輪烷(A-17)。

此聚輪烷(A-17)之物性如下。

γ -CD之包含量：0.2

側鏈之修飾度：0.5

側鏈之分子量：平均約600

聚輪烷重量平均分子量Mw(GPC)：150000

【0189】

(1-20) 已導入OH基之側鏈修飾聚輪烷(A-18)之製備；

將 ϵ -己內酯替換為使用17.0g之 γ -丁內酯，除此以外和(A-1)之製備方法同樣進行，製備具有OH基作為反應性基之聚輪烷(A-18)。

此聚輪烷(A-18)之物性如下。

α -CD之包含量：0.25

側鏈之修飾度：0.5

側鏈之分子量：平均約500

聚輪烷重量平均分子量Mw(GPC)：600000

α -CD之包含量為0.25、修飾度為0.5、側鏈之分子量為平均約500，GPC之結果，獲得之聚輪烷(A-18)之平均重量分子量Mw為600,000。

【0190】

(1-21)已導入OH基之側鏈修飾聚輪烷(A-19)之製備；

將於(1-3)合成的羥基丙基化聚輪烷1.00g裝入三口燒瓶中，緩慢地流入氮氣，導入5-甲基-1,3-二噁烷-2-酮4.1g、苯甲腈20ml、碘甲烷0.5ml，之後利用機械式攪拌機於120°C攪拌18小時。反應結束後使試樣溶於50ml的甲苯並滴加到已攪拌的450ml的己烷中，使其析出，回收、乾燥，而獲得已導入OH基之側鏈修飾聚輪烷的(A-19)。

此聚輪烷(A-19)之物性如下。

α -CD之包含量：0.25

側鏈之修飾度：0.5

側鏈之分子量：平均約500

聚輪烷重量平均分子量Mw(GPC)：600000

【0191】

(1-22)已導入OH基之側鏈修飾聚輪烷(A-20)之製備；

將於(1-3)合成的羥基丙基化聚輪烷1.00g裝入三口燒瓶中，緩慢地流入氮氣，並導入5-亞甲基-1,3-二噁烷-2-酮4.6g，除此以外和(A-14)同樣進行，獲得已導入OH基之側鏈修飾聚輪烷的(A-20)。又，5-亞甲基-1,3-二噁烷-2-酮係依J.Polymer.Sci., Part A Polym. Chem., 31 581(1993)記載的方法合成。

此聚輪烷(A-20)之物性如下。

α -CD之包含量：0.25

側鏈之修飾度：0.5

側鏈之分子量：平均約500

聚輪烷重量平均分子量Mw(GPC)：650000

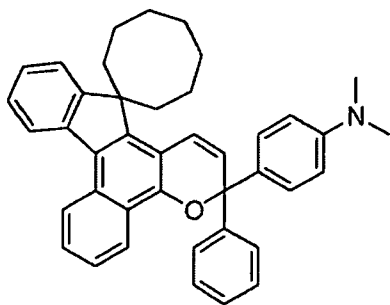
【0192】

以下實施例及比較例中，和上述各種聚輪烷混合的各成分及光致變色特性的評價方法等如下。

【0193】

光致變色化合物(B)；

【化10】



PC1

【0194】

聚合性單體(C)；

多元醇(C3-1)

PL1：

旭化成化學(股)公司製Duranol

(聚碳酸酯二醇、數量平均分子量500)

TMP：三羥甲基丙烷

Polyol3610：

Perstorp公司製 聚酯多元醇

(分子中平均有3個OH基的聚酯多元醇，分子量280)

Capa4101：

Perstorp公司製 聚己內酯多元醇(分子中平均有4個OH基的聚己內酯多元醇，分子量1,000)

單官能聚合性單體(C4-3)

PELE：聚氧乙烯月桂基醚($n=23$)

PGOE1：聚乙二醇單油醚($n=20$)

PGOE2：聚乙二醇單油醚($n=7$)

多元硫醇(C3-2)

TMMP：

三羥甲基丙烷參(3-巰基丙酸酯)

PEMP：

新戊四醇肆(3-巰基丙酸酯)

DPMP：

二新戊四醇陸(3-巰基丙酸酯)

EGMP-4：

四乙二醇雙(3-巰基丙酸酯)

SH-1：

1,2-雙[(2-巰基乙基)硫]-3-巰基丙烷

SH-2：

2,2-雙(巰基甲基)-1,4-丁二硫醇

SH-3：

1,4-雙(巰基丙基硫甲基)苯

【0195】

聚異氰酸酯(C3-4)

XDI：

間二甲苯二異氰酸酯

IPDI：

異佛爾酮二異氰酸酯

NBDI :

降莖烷二異氰酸酯

NCO-1 :

1,2-雙(2-異氰酸基乙硫基)乙烷

【0196】

(甲基)丙烯酸系聚合性單體(C1-1)

TMPT :

三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯

D-TMPT :

二(三羥甲基丙烷)四甲基丙烯酸酯

3PG :

三丙二醇二甲基丙烯酸酯

BPE100 :

2,2-雙[4-(甲基丙烯醯氧乙氧基)苯基]丙烷

(乙二醇鏈之平均鏈長為2.6，平均分子量為478)

A400 :

聚乙二醇二丙烯酸酯

(乙二醇鏈之平均鏈長為9，平均分子量為508)

BPE500 :

2,2-雙[4-(甲基丙烯醯氧聚乙氧基)苯基]丙烷

(乙二醇鏈之平均鏈長為10，平均分子量為804)

A-BPE :

2,2-雙(4-丙烯醯氧聚乙氧基苯基)丙烷

(烯氧基之平均重複數為10，平均分子量為776)

第 98 頁，共 119 頁(發明說明書)

M90G :

甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯

(新中村化學工業(股)製「M90G」)

4G :

四乙二醇二甲基丙烯酸酯

9G :

聚乙二醇二甲基丙烯酸酯

(乙二醇鏈之平均鏈長為9，平均分子量為536)

14G :

聚乙二醇二甲基丙烯酸酯

(乙二醇鏈之平均鏈長為14，平均分子量為736)

EB4858 :

DaicelUCB 公司製2官能胺甲酸酯甲基丙烯酸酯

(丙烯酸基當量為227)

PMS1 :

倍半矽氧烷單體

M-1 :

聚碳酸酯二醇二丙烯酸酯

【0197】

(PMS1之合成)

於甲基丙烯酸3-三甲氧基矽基丙酯248g(1.0mol)中加入乙醇248ml及水54g(3.0mol)，添加作為觸媒的氫氧化鈉0.20g(0.005mol)，於30°C使其反應3小時。

確認原料消失後，以稀鹽酸中和，添加甲苯174ml、庚烷174ml、及水174g，並去除水層。

之後將有機層水洗直到水層成爲中性爲止，並將溶劑濃縮，獲得倍半矽氧烷單體(PMS1)。

又，由¹H-NMR確認原料已完全消耗。又，由²⁹Si-NMR確認爲籠狀結構、階梯狀結構及無規結構之混合物。

以凝膠滲透層析法(GPC法)測定倍半矽氧烷單體(PMS1)之分子量，結果重量平均分子量爲4800。

【0198】

(M-1單體之製造方法)

於六亞甲基二醇(50mol%)與五亞甲基二醇(50mol%)之光氣化獲得之聚碳酸酯二醇(數量平均分子量500)300g(0.6mol)中，加入丙烯酸108g(2.5mol)、苯300g、對甲苯磺酸11g(0.06mol)、對甲氧基苯酚0.3g(相當於聚碳酸酯二醇爲700ppm)，於回流下使其反應。

使因反應生成的水和溶劑共沸，以分離器只將水排到系外，使溶劑回到反應容器。

反應之轉化率，係以從反應系中去除的水分量確認，確認有水分量21.6g從反應系中取除後使反應停止。

之後溶於苯600g，以5%碳酸氫鈉中和後，以20%食鹽水300g洗滌5次，獲得透明液體210g。

【0199】

多元胺(C3-3)

IPDA：

異佛爾酮二胺

【0200】

乙烯基系聚合性單體(C1-2)

α MS :

α -甲基苯乙烯

MSD :

α -甲基苯乙烯二聚物

烯丙基系聚合性單體(C1-3)

MPEAE :

甲氧基聚乙二醇烯丙醚(平均分子量550)

【0201】

複合型聚合性單體(C4-4)

GMA :

甲基丙烯酸環氧丙酯

MOI :

甲基丙烯酸2-異氰酸乙酯

【0202】

(D) 聚合硬化促進劑

聚合起始劑(D1)

<熱聚合起始劑>

Perbutyl ND :

過氧化新癸酸第三丁酯

(商品名：perbutyl ND、日本油脂(股)製)

Perocta O :

過氧化-2-乙基己酸1,1,3,3-四甲基丁酯

(商品名：Perocta O、日本油脂(股)製)

<光聚合起始劑>

PI :

苯基雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-氧化膦

(商品名 : Irgacure819、BASF公司製)

胺甲酸酯或尿素用反應觸媒(D3-1)

DBTD :

二月桂酸二丁基錫

【0203】

其他的摻合成分

<脫模劑>

DBP :

二-正丁基錫

<溶劑>

THF :

四氫呋喃

CH₂Cl₂ :

二氯甲烷

EA :

乙酸乙酯

DMF :

二甲基亞砷

IPA :

異丙醇

<安定劑>

HALS :

雙(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯(分子量508)

HP：

雙(氧乙炔)雙[3-(5-第三丁基-4-羥基-間甲苯基)丙酸] 伸乙酯

(汽巴特用品化學公司製Irganox245)

<塗平劑>

L1：

東麗·道康寧(股)公司製 商品名；L7001

【0204】

<實施例1>

使聚輪烷(A-5)10質量份、四氫呋喃(THF)15質量份於50°C攪拌1小時使其溶解。

其次加入PC1(光致變色化合物)0.3質量份、PI(聚合起始劑)0.03質量份、L1(塗平劑)0.01質量份，於40°C進行30分鐘攪拌混合，獲得光致變色組成物。各摻合量示於表1。

【0205】

使用旋塗機(1H-DX2、MIKASA製)調整轉速及時間，將上述獲得之光致變色組成物約2g旋塗在直徑80mm、厚2mm的玻璃板的表面，使最終獲得之光致變色塗覆膜的膜厚成爲40 μ m。

對於如上方式於表面塗有光致變色組成物的玻璃板，在氮氣環境中，使用輸出200mW/cm²的金屬鹵化物燈照光90秒，使塗膜硬化。之後再於100°C加熱1小時，製成有光致變色塗覆層的光致變色疊層體。

獲得之光致變色疊層體有最大吸收波長580nm、發色濃度0.92、褪色速度35秒的光致變色特性。又，該等光致變色性的評價係依以下方式進行。

將獲得之光致變色疊層體(厚度約2mm)作為試樣，對其將Hamamatsu Photonics(股)製之氙燈L-2480(300W)SHL-100介隔aero mass filter(康寧公司製)，於 $20\pm 1^{\circ}\text{C}$ 以聚合物(光致變色塗覆層)表面的束強度 $365\text{nm}=2.4\text{mW}/\text{cm}^2$ 、 $245\text{nm}=24\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 照射120秒使其發色，測定光致變色疊層體之光致變色特性。各光致變色特性、及洛氏硬度依以下方法評價，並示於表2。

【0206】

最大吸收波長(λ_{max})：

利用大塚電子工業(股)製之分光光度計(瞬間多通道檢光器MCPD1000)求得之發色後的最大吸收波長。

該最大吸收波長係有關於發色時之色調。

【0207】

發色濃度 $\{\epsilon(120)-\epsilon(0)\}$ ：

於前述最大吸收波長照光120秒後之吸光度 $\{\epsilon(120)\}$ 與照光前之吸光度 $\epsilon(0)$ 的差。

此值愈高，可說光致變色性愈優良。又，以目視評價於戶外使其發色時之發色色調。

【0208】

褪色速度 $[t_{1/2}(\text{sec.})]$ ：

照光120秒後，停止照光時，試樣於前述最大吸收波長之吸光度降至 $\{\epsilon(120)-\epsilon(0)\}$ 的1/2所須耗費的時間。

此時間愈短，可說光致變色性愈優良。

【0209】

<實施例2~8、及比較例1>

使用表1所示組成之光致變色組成物，除此以外以和實施例1同樣的方法製作光致變色疊層體並進行評價。結果示於表2。

【0210】

<實施例9>

將表1所示之光致變色組成物注入直徑約80mm的玻璃製培養皿上，使得最終獲得之光致變色膜的膜厚成爲40 μ m。其次，將此玻璃製培養皿於真空下，於使光致變色膜不發生氣泡的狀態使四氫呋喃揮發，最終於100 $^{\circ}$ C進行3小時熱硬化，製成光致變色膜。獲得之光致變色膜有最大吸收波長580nm、發色濃度0.92、褪色速度34秒的光致變色特性。又，該等評價係以和實施例1同樣的方法實施。結果示於表2。

【0211】

<實施例10>

使用表1所示之光致變色組成物，除此以外以和實施例9同樣的方法製作光致變色膜並實施評價。結果示於表2。

【0212】

【表1】

編號	A成分 (質量份)	A成分 (質量份)	B成分 (質量份)	其他摻合劑(添加劑)			
				聚合性單體 (質量份)	溶劑 (質量份)	聚合起始劑 (質量份)	塗平劑 (質量份)
實施例 1	A-1(10)	A-5(10)	PC1(0.3)	-	THF(15)	P1(0.03)	L1(0.01)
實施例 2	A-2(10)	A-6(10)	PC1(0.3)	-	THF(15)	P1(0.03)	L1(0.01)
實施例 3	A-3(10)	A-7(10)	PC1(0.3)	-	THF(15)	P1(0.03)	L1(0.01)
實施例 4	A-4(10)	A-8(10)	PC1(0.3)	-	THF(15)	P1(0.03)	L1(0.01)
實施例 5	A-1(10)	A-5(10)	PC1(0.3)	-	CH ₂ Cl ₂ (15)	P1(0.03)	L1(0.01)
實施例 6	A-2(10)	A-6(10)	PC1(0.3)	-	CH ₂ Cl ₂ (15)	P1(0.03)	L1(0.01)
實施例 7	A-1(10)	A-5(10)	PC1(0.3)	-	EA(15)	P1(0.03)	L1(0.01)
實施例 8	A-2(10)	A-6(10)	PC1(0.3)	-	EA(15)	P1(0.03)	L1(0.01)
實施例 9	A-1(10)	A-5(10)	PC1(0.3)	-	THF(15)	perbutyl ND(0.15)	-
實施例 10	A-2(10)	A-6(10)	PC1(0.3)	-	THF(15)	perbutyl ND(0.15)	-
比較例 1	-		PC1(0.3)	4G(10)	-	P1(0.03)	L1(0.01)

【0213】

【表2】

編號	最大吸收波長 (λ_{max})	發色濃度	褪色速度 (秒)
實施例 1	580	0.92	35
實施例 2	580	0.91	36
實施例 3	580	0.91	38
實施例 4	580	0.90	39
實施例 5	580	0.92	36
實施例 6	580	0.91	37
實施例 7	580	0.92	35
實施例 8	580	0.91	36
實施例 9	580	0.92	34
實施例 10	580	0.91	35
比較例 1	580	0.81	125

【0214】

<實施例11>

依下列配方將各成分混合，製備為均勻溶液(光致變色組成物)。各摻合量示於表1。

配方；

聚輪烷(A)：(A-1) 1質量份

聚合性單體(C)：XDI 43質量份

PEMP 56質量份

光致變色化合物(B)：PC1 0.04質量份

其他的摻合劑(添加劑)：

二月桂酸二丁基錫(觸媒) 0.1重量%

(相對於混合物之全部量)

【0215】

使用上述光致變色組成物以揉合法獲得光致變色硬化體。聚合方法如以下所示。

亦即，將前述均勻溶液充分脫泡後，注入由已施行脫模處理之玻璃模與包含乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的襯墊構成的鑄模形成的模型。

然後，從30°C緩慢升溫到95°C的狀態，費時15小時使其硬化。聚合結束後將光致變色硬化體從鑄模的玻璃模取下。獲得之光致變色硬化體，最大吸收波長595nm、發色濃度0.25、褪色速度100秒。又，獲得之光致變色硬化體的成形性亦良好。再者，獲得之光致變色硬化體的L標尺洛氏硬度(HL)為110，白濁為1，外觀良好。

又，和實施例1同樣地實施最大吸收波長、發色濃度、褪色速度的評價，以下列方式實施關於成形性、L標尺洛氏硬度、白濁的評價。

【0216】

成形性：

以目視觀察已成型的光致變色硬化體的光學變形。以下列基準實施評價。

- 1：無光學變形
- 2：在鏡片的一半以下的部分觀察到光學變形
- 3：在鏡片全體觀察到光學變形

L標尺洛氏硬度(HL)：

將上述硬化體於25°C的室內保存1日後，使用明石洛氏硬度計(形式：AR-10)，測定光致變色硬化體之L標尺洛氏硬度。

白濁：

於正交尼科爾稜鏡下以目視實施已成型的光致變色硬化體的白濁的評價。

- 1：為作為製品無問題的程度，無白濁、或幾乎未觀察到白濁。
- 2：為作為製品無問題的程度，但有若干白濁。
- 3：為作為製品無問題的程度，但白濁比2為強。
- 4：有白濁，不能作為製品使用。

【0217】

<實施例12~38、比較例2~3>

使用表3、4所示組成的光致變色組成物，除此以外以和實施例11同樣的方法製作光致變色硬化體並進行評價。結果示於表5。比較例2、3的褪色速度、發色濃度太低，無法測定。

【0218】

【表3】

編號	成形方法	(A)成分 (質量份)	(B)成分 (質量份)	(C)成分 (質量份)	添加劑 (質量份)	起始劑 (質量份)
實施例 11	揉合法	A-1(1)	PC1(0.04)	PEMP(56)/XDI(43)	-	DBTD (0.1)
實施例 12	揉合法	A-1(3)	PC1(0.04)	TMMP(57)/XDI(40)	-	DBTD (0.1)
實施例 13	揉合法	A-1(20)	PC1(0.04)	PEMP(35)/XDI(45)	-	DBTD (0.1)
實施例 14	揉合法	A-2(6)	PC1(0.04)	PEMP(53)/XDI(41)	HALS (0.1)	DBTD (0.1)
實施例 15	揉合法	A-3(6)	PC1(0.04)	PEMP(53)/XDI(41)	-	DBTD (0.1)
實施例 16	揉合法	A-4(6)	PC1(0.04)	PEMP(53)/XDI(41)	-	DBTD (0.1)
實施例 17	揉合法	A-9(3)	PC1(0.04)	SH-1(47)/XDI(50)	DBP (0.3)	DBTD (0.1)
實施例 18	揉合法	A-10(6)	PC1(0.04)	DPMP(55)/XDI(39)	-	DBTD (0.1)
實施例 19	揉合法	A-10(6)	PC1(0.04)	DPMP(37)/EGMP-4(20)/XDI(37)	DBP (0.3)	DBTD (0.1)
實施例 20	揉合法	A-11(6)	PC1(0.04)	PEMP(53)/XDI(41)	-	DBTD (0.1)
實施例 21	揉合法	A-12(6)	PC1(0.04)	PEMP(53)/XDI(41)	-	DBTD (0.1)
實施例 22	揉合法	A-1(6)	PC1(0.04)	DPMP(53)/IPDI(41)	HALS (0.1)	DBTD (0.1)
實施例 23	揉合法	A-14(6)	PC1(0.04)	PEMP(53)/XDI(41)	-	DBTD (0.1)
實施例 24	揉合法	A-1(6)	PC1(0.04)	PEMP(48)/NCO-1(46)	-	DBTD (0.1)
實施例 25	揉合法	A-10(9)	PC1(0.04)	PCD500(22)/TMP(18)/NBDI(51)	DBP (0.3)	-
實施例 26	揉合法	A-16(6)	PC1(0.04)	PEMP(53)/XDI(41)	-	DBTD (0.1)
實施例 27	揉合法	A-17(6)	PC1(0.04)	PEMP(53)/XDI(41)	-	DBTD (0.1)

【0219】

【表4】

編號	成形方法	(A)成分 (質量份)	(B)成分 (質量份)	(C)成分 (質量份)	添加劑 (質量份)	起始劑 (質量份)
實施例 28	揉合法	A-10(4)	PC1(0.04)	SH-2(35)/XDI(61)	DBP (0.3)	DBTD (0.1)
實施例 29	揉合法	A-2(6)	PC1(0.04)	SH-3(7)/PEME(47)XDI(40)	-	DBTD (0.1)
實施例 30	揉合法	A-13(6)	PC1(0.04)	PEMP(53)/XDI(41)	-	DBTD (0.1)
實施例 31	揉合法	A-18(6)	PC1(0.04)	PEMP(53)/XDI(41)	-	DBTD (0.1)
實施例 32	揉合法	A-19(3)	PC1(0.04)	PEMP(57)/XDI(40)	-	DBTD (0.1)
實施例 33	揉合法	A-10(9)	PC1(0.04)	PL1(21)/TMP(17)/PELE(4)/NBDI(49)	DBP (0.3)	-
實施例 34	揉合法	A-10(9)	PC1(0.04)	PL1(21)/TMP(17)/PEOE1(4)/NBDI(49)	-	-
實施例 35	揉合法	A-10(11)	PC1(0.04)	Polyol3165(6)/PL1(17)/TMP(17)/NBDI(49)	-	-
實施例 36	揉合法	A-10(9)	PC1(0.04)	Capa4101(12)/PL1(12)/TMP(17)/IPDI(50)	-	-
實施例 37	揉合法	A-10(9)	PC1(0.04)	PL1(21)/TMP(17)/PGOE2(4)/NBDI(49)	DBP (0.3)	-
實施例 38	揉合法	A-20(6)	PC1(0.04)	TMMP(55)/XDI(39)	-	DBTD (0.1)
比較例 2	揉合法		PC1(0.04)	PEMP(56)/XDI(44)	-	DBTD (0.1)
比較例 3	揉合法		PC1(0.04)	TMMP(59)/XDI(41)	HALS (0.1)	DBTD (0.1)

【0220】

【表5】

編號	最大吸收波長 (λ_{max})	發色濃度	褪色速度 (秒)	成形性	HL	白濁
實施例 11	595	0.25	100	1	110	1
實施例 12	594	0.58	84	1	100	1
實施例 13	594	0.65	70	2	90	2
實施例 14	594	0.59	72	1	105	1
實施例 15	594	0.62	65	1	88	2
實施例 16	594	0.46	72	1	106	1
實施例 17	595	0.60	55	2	70	3
實施例 18	594	0.68	47	1	107	1
實施例 19	594	0.73	45	1	85	1
實施例 20	594	0.72	50	2	85	2
實施例 21	594	0.45	72	2	80	3
實施例 22	594	0.66	66	1	110	1
實施例 23	594	0.48	80	1	100	1
實施例 24	594	0.62	69	1	95	1
實施例 25	588	0.68	60	1	95	1
實施例 26	594	0.50	75	1	100	1
實施例 27	594	0.49	77	1	101	1
實施例 28	594	0.65	52	2	100	1
實施例 29	594	0.58	71	1	108	1
實施例 30	595	0.52	81	1	95	1
實施例 31	595	0.51	85	1	99	1
實施例 32	594	0.43	89	1	101	1
實施例 33	588	0.80	48	1	90	1
實施例 34	590	0.77	52	1	88	1
實施例 35	591	0.66	60	2	83	2
實施例 36	588	0.68	58	2	80	2
實施例 37	588	0.70	58	1	75	1
實施例 38	594	0.48	81	1	97	1
比較例 2	588	0.01	無法測定	1	110	1
比較例 3	590	0.01	無法測定	1	105	1

【0221】

<實施例39>

依下列配方將各成分充分混合，製備成光致變色組成物。

配方；

聚輪烷(A)：(A-5) 6質量份

聚合性單體(C)：TMPT 10質量份

3PG 47質量份

EB4858 25質量份

M-1 9質量份

GMA 1質量份

α MS 0.5質量份

MSD 1.5質量份

光致變色化合物(B)成分：PC1 0.04質量份

其他的摻合劑(添加劑)：

HALS(安定劑) 0.1質量份

perbutyl ND(聚合起始劑) 1.5質量份

perocta O(聚合起始劑) 0.1質量份

上述配方(光致變色組成物之組成)示於表6。

【0222】

將獲得之混合液(光致變色組成物)注入由玻璃模與包含乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的襯墊構成的鑄模中，利用注塑聚合將聚合性單體的實質全量進行聚合。

聚合係使用空氣爐，於30°C~90°C費時18小時緩慢升溫邊使其進行加熱硬化。聚合結束後，將光致變色硬化體從鑄模的玻璃模取下。獲得之光致變色硬化體和實施例1同樣實施光致變色特性的評價，並與實施例11同樣地實施成形性的評價。其結果示於表7。

【0223】

<實施例40~43、比較例4~5>

使用表6所示組成之光致變色組成物，除此以外以和實施例39同樣的方法製作光致變色硬化體並實施評價。結果示於表7。

【0224】

【表6】

編號	成形方法	(A)成分 (質量份)	(B)成分 (質量份)	(C)成分 (質量份)	添加劑 (質量份)	起始劑 (質量份)
實施例 39	揉合法	A-5(6)	PC1(0.04)	TMPT(10)/3PG(47)/EB4858(25)/M-1(9)/ GMA(1)/ α MS(0.5)/MSD(1.5)	HALS (0.1)	Perbutyl ND(1.5) Perocta O(0.1)
實施例 40	揉合法	A-6(6)	PC1(0.04)	TMPT(10)/3PG(46)/EB4858(25)/M-1(9)/ GMA(1)/ α MS(0.5)/MSD(1.5)/MPEAE(1)	HALS (0.1)	Perbutyl ND(1.5) Perocta O(0.1)
實施例 41	揉合法	A-5(3)	PC1(0.04)	TMPT(10)/3PG(47)/EB4858(25)/A400(6)/ M-1(6)/GMA(1)/ α MS(0.5)/MSD(1.5)	HALS (0.1)	Perbutyl ND(1.5) Perocta O(0.1)
實施例 42	揉合法	A-5(6)	PC1(0.04)	TMPT(10)/BPE100(33)/14G(33)/ BPE500(5)M90G(12)/GMA(1)	HALS (0.1)	Perbutyl ND(1.5) Perocta O(0.1)
實施例 43	揉合法	A-15(6)	PC1(0.04)	TMPT(10)/BPE100(33)/14G(33)/ BPE500(5)M90G(12)/GMA(1)	HALS (0.1)	Perbutyl ND(1.5) Perocta O(0.1)
比較例 4	揉合法	-	PC1(0.04)	TMPT(10)/3PG(47)/EB4858(31)/ M-1(9)/GMA(1)/ α MS(0.5)/MSD(1.5)	HALS (0.1)	Perbutyl ND(1.5) Perocta O(0.1)
比較例 5	揉合法	-	PC1(0.04)	TMPT(10)/BPE100(39)/14G(33)/ BPE500(5)M90G(12)/GMA(1)	HALS (0.1)	Perbutyl ND(1.5) Perocta O(0.1)

【0225】

【表7】

編號	最大吸收波長 (λ_{max})	發色濃度	褪色速度 (秒)	成形性	HL	白濁
實施例 39	588	0.94	51	1	73	1
實施例 40	588	0.92	50	1	71	1
實施例 41	590	0.84	53	1	75	1
實施例 42	591	0.90	59	1	76	1
實施例 43	588	0.85	65	1	65	1
比較例 4	588	0.65	92	1	76	1
比較例 5	590	0.62	84	1	79	1

【0226】

<實施例44>

依下列配方將各成分充分混合，製備成光致變色組成物。

配方；

聚輪烷(A)：(A-5) 1質量份

聚合性單體(C)：A-BPE 9質量份

M-1 8質量份

A400 10質量份

TMPT 15質量份

D-TMPT 15質量份

BPE500 35質量份

14G 6質量份

GMA 1質量份

光致變色化合物(B)：PC1 0.3質量份

其他的摻合劑(添加劑)：

HALS(安定劑) 0.2質量份

HP(安定劑) 0.2質量份

PI(聚合起始劑) 0.4質量份

L1(塗平劑) 0.1質量份

上述配方(光致變色組成物之組成)示於表8。

【0227】

其次使用上述光致變色組成物利用疊層法獲得光致變色疊層體。聚合方法如以下所示。

首先準備作為光學基材之中心厚為2mm且折射率為1.60的硫胺甲酸酯系塑膠鏡片。又，將此硫胺甲酸酯系塑膠鏡片事前使用10%氫氧化鈉水溶液，於50℃進行5分鐘的鹼蝕刻，之後充分以蒸餾水實施洗滌。

使用旋塗機(1H-DX2、MIKASA製)，在上述塑膠鏡片的表面以轉速70rpm塗佈15秒，接著以轉速1000rpm塗佈10秒濕氣硬化型底塗劑(製品名；TR-SC-P、德山(股)製)。之後將上述獲得之光致變色組成物約2g以轉速60rpm旋塗40秒，接著以600rpm旋塗10~20秒，使光致變色塗覆層之膜厚成為40μm。

對於以此方式於表面塗有塗覆劑的鏡片，於氮氣環境中，使用輸出200mW/cm²的金屬鹵化物燈照光90秒，使塗膜硬化。之後進一步於110℃加熱1小時，製成有光致變色層的光致變色疊層體。

獲得之光致變色疊層體和實施例1同樣實施光致變色特性的評價，再與實施例11同樣實施成形性的評價。其結果示於表9。

【0228】

<實施例45~46、比較例6~7>

使用表8所示組成的光致變色組成物，除此以外以和實施例44同樣的方法製作光致變色硬化體並實施評價。結果示於表9。

【0229】

【表8】

編號	成形方法	(A)成分 (質量份)	(B)成分 (質量份)	(C)成分 (質量份)	添加劑 (質量份)	起始劑 (質量份)
實施例 44	表面法	A-5(1)	PC1(0.3)	A-BPE(9)/M-1(8)/A400(10)/TMPT(15)/ D-TMPT(15)/BPE500(35)/14G(6)/GMA(1)	HALS(0.2)/ HP(0.2)/LI(0.1)	PI(0.4)
實施例 45	表面法	A-5(6)	PC1(0.3)	A-BPE(4)/PMS1(10)/TMPT(30)/GMA(1)/ BPE500(35)/14G(6)/M-1(8)	HALS(0.2)/ HP(0.2)/LI(0.1)	PI(0.4)
實施例 46	表面法	A-6(6)	PC1(0.3)	BPE500(35)/PMS1(10)/14G(9)/ GMA(5)/TMPT(30)/A400(5)	HALS(0.2)/ HP(0.2)/LI(0.1)	PI(0.4)
比較例 6	表面法	-	PC1(0.3)	A-BPE(10)/M-1(8)/A400(10)/TMPT(15)/D-TMPT(15)/ BPE500(35)/14G(6)/GMA(1)	HALS(0.2)/ HP(0.2)/LI(0.1)	PI(0.4)
比較例 7	表面法	-	PC1(0.3)	A-BPE(5)/PMS1(10)/TMPT(30)/GMA(1)/ BPE500(43)/14G(6)/M-1(5)	HALS(0.2)/ HP(0.2)/LI(0.1)	PI(0.4)

【0230】

【表9】

編號	最大吸收波長 (λmax)	發色濃度	褪色速度 (秒)	成形性
實施例 44	590	0.95	57	1
實施例 45	591	1.04	47	1
實施例 46	591	0.99	49	1
比較例 6	590	0.80	80	1
比較例 7	590	0.85	63	1

【0231】

<實施例47>

依下列配方將各成分裝入反應器中，於氮氣環境下於120℃使其反應5小時。

配方；

聚輪烷(A)：(A-1) 2質量份

聚合性單體(C)：PL1 36質量份

IPDI 51質量份

其他的摻合劑(添加劑)：DMF(溶劑) 300質量%

(相對於混合物的全量)

之後冷卻至25°C，滴加鏈延長劑(C)成分：IPDA 11質量份，於25°C使其反應1小時，將溶劑予以減壓餾去，獲得聚胺甲酸酯-尿素樹脂(U1)。

獲得之聚胺甲酸酯-尿素樹脂之分子量以聚苯乙烯換算計為15萬、以聚氧乙炔換算計為1萬(理論值；1萬)，耐熱性為140°C。

於獲得之聚胺甲酸酯-尿素樹脂(U1)中添加

0.3質量份之光致變色化合物(B)：PC1、其他的摻合劑(添加劑)：異丙醇(有機溶劑)400質量%(相對於混合物全量)、HALS(安定劑) 0.5質量份，邊於80°C攪拌邊利用超音波使其溶解，獲得光致變色組成物。此光致變色組成物之組成示於表10。

使用獲得之光致變色組成物，利用黏結劑法製造光致變色疊層片。

【0232】

亦即，在表面平滑的氟樹脂製片上塗佈上述光致變色組成物，於80°C使其乾燥1小時，將獲得之厚度30 μ m的光致變色片夾2片在厚度400 μ m的聚碳酸酯片之間，獲得光致變色疊層片。獲得之光致變色疊層片和實施例1同樣實施光致變色特性的評價，並和實施例11同樣實施成形性的評價。其結果示於表11。

【0233】

<實施例48~49、比較例8>

使用表10所示組成的光致變色組成物，除此以外以和實施例47同樣的方法製作光致變色疊層片並進行評價。結果示於表11。

【0234】

<實施例50>

以不添加聚輪烷(A)的方式製備聚胺甲酸酯-尿素樹脂(U1)，並於此聚胺甲酸酯-尿素樹脂(U1)加入聚輪烷(A)，除此以外以和實施例47同樣的方法製作光致變色疊層片並實施評價。結果示於表11。

【0235】

【表10】

編號	成形方法	(A)成分 (質量份)	(B)成分 (質量份)	(C)成分 (質量份)	添加劑 (質量份)	起始劑 (質量份)
實施例 47	黏結劑法	A-1(2)	PC1(0.3)	PL1(36)IPDI(51)/IPDA(11)	DMF(300)/ HALS(0.5)/ IPA(400)	-
實施例 48	黏結劑法	A-1(4)	PC1(0.3)	PL1(34)IPDI(51)/IPDA(11)	DMF(300)/ HALS(0.5)/ IPA(400)	-
實施例 49	黏結劑法	A-4(2)	PC1(0.3)	PL1(36)IPDI(51)/IPDA(11)	DMF(300)/ HALS(0.5)/ IPA(400)	-
實施例 50	黏結劑法	A-10(2)	PC1(0.3)	PL1(36)IPDI(51)/IPDA(11)	DMF(300)/ HALS(0.5)/ IPA(400)	-
比較例 8	黏結劑法	-	PC1(0.3)	PL1(38)IPDI(51)/IPDA(11)	DMF(300)/ HALS(0.5)/ IPA(400)	-

【0236】

【表11】

編號	最大吸收波長 (λ_{max})	發色濃度	褪色速度 (秒)	成形性
實施例 47	590	0.95	54	1
實施例 48	591	1.03	48	1
實施例 49	591	0.98	52	1
實施例 50	590	0.98	49	1
比較例 8	590	0.85	62	1

【0237】

<實施例51>

依下列配方將各成分混合而製備成混合液。

配方：

聚輪烷(A)：(A-5) 5質量份

聚合性單體(C)：BPE500 45質量份

A-BPE 4質量份

14G 4質量份

A400 8質量份

TMPT 29質量份

GMA 1質量份

α MS 1質量份

其他的摻合劑(添加劑)：

HALS(安定劑) 0.1質量份

於獲得之混合液中，加入作為光致變色化合物(B)之0.16質量份的PC1，充分攪拌並使其溶解。

之後將下列成分充分混合，獲得光致變色組成物。

聚合性單體(C)：MOI 3質量份

其他的摻合劑(添加劑)：

PERBUTYL ND(熱聚合起始劑) 1.5質量份

PEROCTA O(熱聚合起始劑) 0.1質量份

各成分之摻合量(光致變色組成物之組成)示於表12。

【0238】

使用獲得之光致變色組成物，利用疊層法之注塑聚合法製造光致變色硬化體。

亦即將獲得之光致變色組成物注入在玻璃模與塑膠鏡片基材(CR39鏡片)之側面捲附黏貼帶的鏡片成型用模的模穴內部並進行聚合。

針對塑膠鏡片基材(CR39)，以丙酮充分脫脂後，以60°C的20%氫氧化鈉水溶液進行10分鐘超音波所為之鹼處理後，製成鑄模。

聚合使用空氣爐，於30°C~95°C費時18小時緩慢提高溫度並進行加熱硬化。
聚合結束後取出玻璃模，獲得0.5mm厚之光致變色硬化體與2mm厚之塑膠鏡片基
材密合成的光致變色疊層體。

獲得之光致變色疊層體以和實施例1同樣方法實施光致變色特性的評價，並
以和實施例11同樣方法實施成形性的評價。其結果示於表13。

【0239】

<實施例52、比較例9>

使用表12所示組成的光致變色組成物，除此以外以和實施例51同樣的方法
製作光致變色疊層體並實施評價。結果示於表13。

【0240】

【表12】

編號	成形方法	(A)成分 (質量份)	(B)成分 (質量份)	(C)成分 (質量份)	添加劑 (質量份)	起始劑 (質量份)
實施例 51	2 階段聚合	A-5(5)	PC1(0.16)	BPE500(45)A-BPE(4)/14G(4)/ A400(8)/TMPT(29)/GMA(1)/ αMS(1)/MOI(3)	HALS(0.1)	PERBUTYL ND (1.5) PEROCTA O (0.1)
實施例 52	2 階段聚合	A-6(2)	PC1(0.16)	BPE500(38)/14G(6)/A400(15)/ TMPT(33)/GMA(1)/MOI(5)	HALS(0.1)	PERBUTYL ND (1.5) PEROCTA O (0.1)
比較例 9	2 階段聚合	-	PC1(0.16)	BPE500(50)A-BPE(4)/14G(4)/ A400(8)/TMPT(29)/GMA(1)/ αMS(1)/MOI(3)	HALS(0.1)	PERBUTYL ND (1.5) PEROCTA O (0.1)

【0241】

【表13】

編號	最大吸收波長 (λmax)	發色濃度	褪色速度 (秒)	成形性
實施例 51	590	0.99	49	1
實施例 52	591	0.92	54	1
比較例 9	591	0.76	60	1

【0242】

由以上的實施例、比較例可知：將本發明之光致變色組成物聚合而得之硬
化體，光致變色特性等非常優異。

實施例1~10有優良的光致變色特性，相較於比較例1，發色濃度、褪色速度的方面較優良。

實施例11~38有優良的光致變色特性，而且包括硬度、白濁的評價有均衡性良好的物性。另一方面，比較例2,3，考量硬度、白濁之觀點有優良的鏡片物性，但幾乎未展現光致變色特性。

由該等可知：實施例11~38從光致變色特性、鏡片物性之觀點，非常優異。

實施例39~43也有優良的光致變色特性，且包括硬度、白濁的評價都有均衡性良好的物性。另一方面，比較例4,5從硬度、白濁的觀點和實施例39~43為同等，但是從發色濃度、褪色速度的觀點，明顯較差。

由該等結果可知：實施例39~43從光致變色特性、鏡片物性之觀點非常優異。

實施例44~46有優良的光致變色特性，且相較於比較例6,7，發色濃度、褪色速度的方面較優良。

實施例47~50有優良的光致變色特性，且相較於比較例8，發色濃度、褪色速度的方面較優良。

實施例51~52有優良的光致變色特性，且相較於比較例9，發色濃度、褪色速度方面較優良。

【符號說明】

【0243】

- 1 聚輪烷
- 2 軸分子
- 3 環狀分子
- 4 大體積的末端基
- 5 側鏈

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種光致變色組成物，其特徵為含有：

聚輪烷(polyrotaxane)(A)，具有由軸分子與將該軸分子包合之多數環狀分子構成的複合分子結構；及

光致變色化合物(B)。

【第2項】

如申請專利範圍第1項之光致變色組成物，其中，聚輪烷(A)擁有之環狀分子所含之環為環糊精環。

【第3項】

如申請專利範圍第1項之光致變色組成物，其中，貫穿該環狀分子的環內的軸分子，擁有在兩端具有體積大的基的鏈狀結構，鏈狀部分以聚乙二醇形成且兩端的體積大的基為金剛烷基。

【第4項】

如申請專利範圍第1項之光致變色組成物，其中，令在每1個該軸分子能包合之環狀分子的最大包合數為1時，聚輪烷(A)中之環狀分子以0.001~0.6之範圍之包合數存在。

【第5項】

如申請專利範圍第1項之光致變色組成物，其中，該環狀分子所含之環的至少一部分有側鏈導入。

【第6項】

如申請專利範圍第5項之光致變色組成物，其中，該側鏈係重複多次碳數為3~20的有機鏈而形成。

【第7項】

如申請專利範圍第5項之光致變色組成物，其中，該側鏈係導入到該環擁有之全部官能基的6%以上。

【第8項】

如申請專利範圍第5項之光致變色組成物，其中，於該側鏈有聚合性官能基導入。

【第9項】

如申請專利範圍第8項之光致變色組成物，其中，該聚合性官能基為自由基聚合性基、環氧基、OH基、SH基、NH₂基、環硫基、硫坦基、NCO基或NCS基。

【第10項】

如申請專利範圍第1項之光致變色組成物，更含有聚合性單體(C)。

【第11項】

如申請專利範圍第10項之光致變色組成物，其中，聚輪烷(A)及聚合性單體(C)之合計每100質量份，含有0.0001~10質量份的光致變色化合物(B)。

【第12項】

如申請專利範圍第1項之光致變色組成物，更含有聚合硬化促進劑(D)。

【第13項】

一種光致變色硬化體，係將如申請專利範圍第10項之光致變色組成物予以硬化而得。

【第14項】

一種光致變色疊層體，係於光學基材的表面形成有如申請專利範圍第13項之光致變色硬化體構成之層。

【第15項】

一種光致變色疊層片，係將彼此面對的2片透明片介隔由如申請專利範圍第13項之光致變色硬化體構成之黏著層接合而成。

【發明圖式】

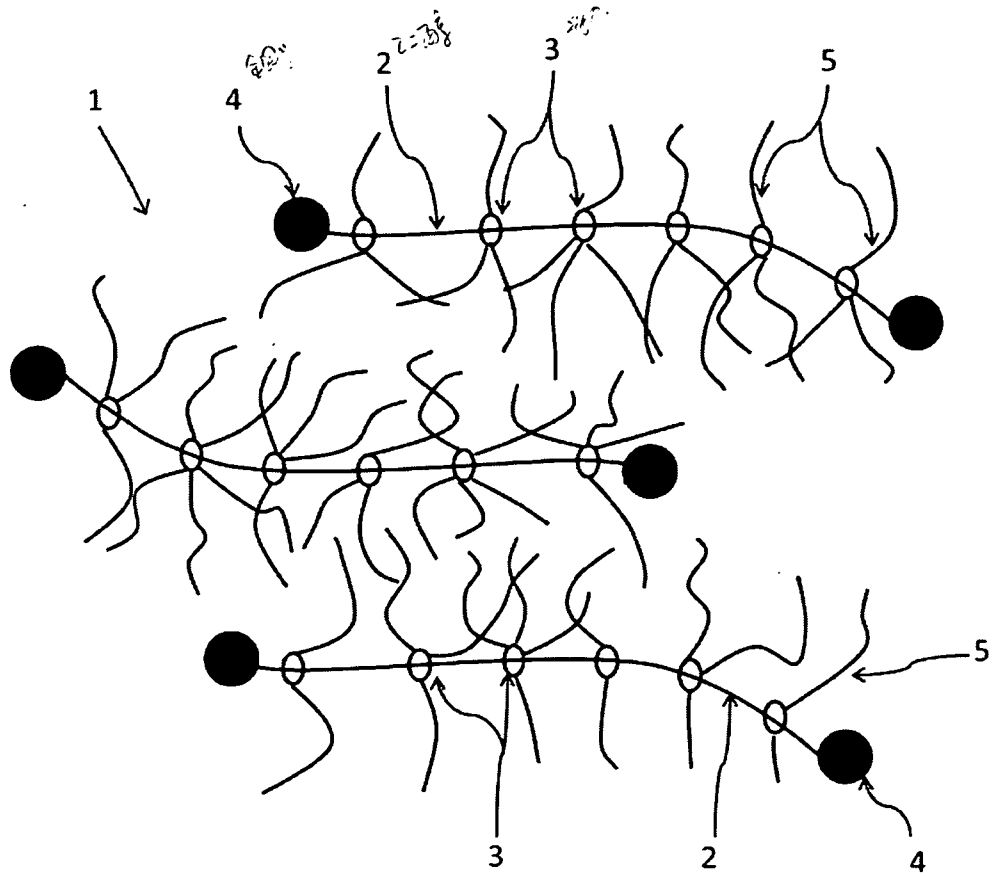


圖 1