(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 732 179**

(51) Int. Cl.:

C09K 9/02	(2006.01)	***C08F 299/00***	(2006.01)
B32B 27/00	(2006.01)		
B32B 27/18	(2006.01)		
C08F 290/10	(2006.01)		
C08L 71/02	(2006.01)		
C08B 37/16	(2006.01)		
B32B 7/12	(2006.01)		
G02B 5/23	(2006.01)		
G02C 7/10	(2006.01)		
C08G 83/00	(2006.01)		

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.11.2014 PCT/JP2014/079560**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **14.05.2015 WO15068798**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.11.2014 E 14859834 (5)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.05.2019 EP 3070142**

(54) Título: **Composición fotocrómica**

(30) Prioridad:

11.11.2013 JP 2013232830
12.11.2013 JP 2013234153

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.11.2019

(73) Titular/es:

TOKUYAMA CORPORATION (100.0%)
1-1 Mikage-cho
Shunan-shi, Yamaguchi-ken 745-8648, JP

(72) Inventor/es:

SHIMIZU, YASUTOMO;
MORI, KATSUHIRO y
MOMODA, JUNJI

(74) Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

ES 2 732 179 T3

DESCRIPCIÓN

Composición fotocrómica

Campo técnico

La presente invención se refiere a una composición fotocrómica novedosa.

Antecedentes de la técnica

Los compuestos fotocrómicos representados por compuestos de cromeno, compuestos fúlgidos y compuestos de espirooxazina tienen un rasgo característico (propiedades fotocrómicas), que cambian sus colores rápidamente tras la exposición a la luz, incluyendo la luz ultravioleta, tal como la luz solar o la luz de una lámpara de mercurio, y vuelven a sus colores originales cuando se ponen en la oscuridad interrumpiendo su exposición a la luz, y se usan para diversos fines, especialmente materiales ópticos, haciendo uso de esta característica.

Por ejemplo, las lentes de gafas fotocrómicas que están provistas de propiedades fotocrómicas mediante el uso de un compuesto fotocrómico actúan como gafas de sol que se colorean rápidamente en el exterior, donde se irradian con luz, incluyendo la luz ultravioleta, tal como la luz solar, y como gafas transparentes normales que pierden color en el interior donde no hay irradiación, y la demanda de lentes de gafas fotocrómicas está creciendo hoy en día.

Para proporcionar propiedades fotocrómicas a un material óptico, generalmente se usa un compuesto fotocrómico en combinación con un material plástico. Indicado más específicamente, se conocen los siguientes medios.

(a) Un método en el que un compuesto fotocrómico se disuelve en un monómero polimerizable y la solución obtenida se polimeriza para moldear directamente un material óptico, tal como una lente.
Este método se denomina "método de amasado".
(b) Un método en el que una capa de resina que contiene un compuesto fotocrómico dispersado en la misma se forma sobre la superficie de un artículo moldeado de plástico, tal como una lente, mediante recubrimiento o polimerización por moldeo.
Este método se denomina "método de laminación".
(c) Un método en el que dos láminas ópticas se unen entre sí por medio de una capa adhesiva formada por una resina adhesiva que contiene un compuesto fotocrómico disperso en la misma.
Este método se denomina "método de unión".

Para materiales ópticos, tales como artículos ópticos provistos de propiedades fotocrómicas, se requieren adicionalmente las siguientes propiedades.

(I) El grado de coloración en un intervalo de luz visible antes de que se aplique la luz ultravioleta (que se ha de denominar "coloración inicial" en lo sucesivo en el presente documento) debe ser bajo.
(II) El grado de coloración tras la exposición a la luz ultravioleta (a la que se ha de denominar en lo sucesivo en el presente documento "densidad óptica de color") debe ser alto.
(III) La velocidad desde la interrupción de la aplicación de la luz ultravioleta hasta el momento en que el compuesto vuelve a su estado original (que se ha de denominar "velocidad de pérdida de color" en lo sucesivo en el presente documento) debe ser alta.
(IV) La durabilidad de repetición de una función reversible entre el desarrollo del color y la pérdida de color debe ser alta.
(V) La estabilidad en el almacenamiento debe ser alta.
(VI) El compuesto debe moldearse fácilmente en diversas formas.
(VII) Las propiedades fotocrómicas deben proporcionarse sin la degradación de la resistencia mecánica.

Cuando los materiales ópticos que tienen propiedades fotocrómicas se han de producir por los medios (a) a (c) anteriores, se han realizado diversas propuestas para satisfacer los requisitos anteriores. En cuanto a la densidad óptica de color y a la velocidad de pérdida de color, ahora se desea que se desarrollen propiedades fotocrómicas excelentes.

Por ejemplo, puesto que el método de amasado descrito anteriormente tiene la ventaja de que las lentes de plástico fotocrómicas pueden producirse en serie a bajo coste mediante el uso de moldes de vidrio, la mayoría de las lentes de plástico fotocrómicas ahora se fabrican mediante este método.

Sin embargo, puesto que se requiere resistencia para un sustrato de lente en el método de amasado, es necesario potenciar la resistencia mecánica de una resina matriz que contiene un compuesto fotocrómico dispersado en la misma. Por tanto, es difícil desarrollar propiedades fotocrómicas excelentes. Es decir, puesto que el grado de libertad de las moléculas del compuesto fotocrómico existentes en la resina matriz se vuelve bajo, la reacción fotocrómica reversible se altera.

Por ejemplo, en cuanto a este método de amasado, el Documento de Patente 1 desvela una técnica para añadir un compuesto fotocrómico a una composición monomérica que comprende un monómero de isocianato y un monómero de tiol. El documento de Patente 2 desvela una composición fotocrómica curable que comprende un monómero polimerizable (met)acrílico específico y un compuesto fotocrómico.

Por tanto, las lentes fotocrómicas moldeadas por curado por polimerización de estas composiciones son insatisfactorias en términos de propiedades fotocrómicas, especialmente la velocidad de pérdida de color, aunque tienen una alta resistencia mecánica.

Paralelamente, en el método de laminación y el método de unión en comparación con el método de amasado descrito anteriormente, puesto que las propiedades fotocrómicas se desarrollan con una capa delgada formada sobre la superficie de un sustrato, para desarrollar la misma densidad óptica de color que la del método de amasado, el compuesto fotocrómico debe disolverse en una concentración alta. En este caso, se produce un problema, tal como la solubilidad insatisfactoria o la precipitación, durante el almacenamiento de acuerdo con el tipo del compuesto fotocrómico. Adicionalmente, puesto que la capa que desarrolla propiedades fotocrómicas es delgada, el compuesto fotocrómico puede ser inferior en durabilidad.

Por ejemplo, el Documento de Patente 3 desvela que una composición fotocrómica curable se aplica a una lente de plástico mediante recubrimiento por centrifugación y se cura ópticamente para formar una capa de recubrimiento fotocrómica (este método de laminación también se denomina "método de recubrimiento").

El Documento de Patente 4 desvela un método de capa fotocrómica (también denominado "método de polimerización en dos etapas" en lo sucesivo en el presente documento) en el que se forma una capa fotocrómica asegurando un espacio entre una lente de plástico y un molde de vidrio por medio de un elemento, tal como una junta de elastómero, cinta adhesiva o espaciador, vertiendo una composición fotocrómica curable en este espacio y curando por polimerización la composición.

Adicionalmente, el Documento de Patente 5 desvela que se produce una lámina laminada uniendo entre sí láminas de carbonato transparente por medio de una capa adhesiva de resina de poliuretano que contiene un compuesto fotocrómico (método de unión).

Por tanto, puesto que las propiedades fotocrómicas se desarrollan con una capa delgada que contiene un compuesto fotocrómico en todos los Documentos de Patente 3 a 5, cuando se usa un compuesto fotocrómico que tiene baja solubilidad, la densidad óptica del color tiende a volverse baja y, adicionalmente, el compuesto fotocrómico puede ser inferior en durabilidad.

Por tanto, de acuerdo con las tecnologías actuales, tanto la densidad óptica de color como la velocidad de pérdida de color tienden a ser insatisfactorias. El Documento no de Patente 6 y los Documentos de Patente 7 a 11 desvelan composiciones fotocrómicas similares, que carecen de

A) un polirrotaxano que comprende una molécula cíclica que comprende una cadena lateral y
B) un compuesto fotocrómico seleccionado entre un fúlgido, cromeno, espirooxazina y una combinación de dos o más de los mismos.

Documentos de la técnica anterior

Documentos de Patente

Documento de Patente 1: WO2012/176439
Documento de Patente 2: WO2009/075388
Documento de Patente 3: WO2011/125956
Documento de Patente 4: WO2003/011967
Documento de Patente 5: WO2013/099640

Documento no de Patente 6: JIAN-KE SUN ET AL: "*Reversible luminescence switch in a photochromic metal-organic framework*", *CHEMICAL COMMUNICATIONS - CHEMCOM.*, vol. 47, n.º 24, 1 de enero de 2011 (01-01-2011), páginas 6870-6872, ISSN: 1359-7345, DOI: 10.1039/ c1cc11550b Documento de Patente 7: JP H11 71368 A (IRIE MASAHIRO) 16 de marzo de 1999 (16-03-1999)
Documento de Patente 8: JP 2003 245899 A (TAMA TLO KK) 2 de septiembre de 2003 (02-09-2003) Documento de Patente 9: EP 1 283 218 A1 (CT FOR ADVANCED SCIENCE & TECH [JP]) 12 de febrero de 2003 (12-02-2003)
Documento de Patente 10: US 2010/047200 A1 (LUUKAS TIMO [FR] ET AL) 25 de febrero de 2010 (25-02-2010)
Documento de Patente 11: EP 2 377 906 A1 (LINTEC CORP [JP]) 19 de octubre de 2011 (19-10-2011)

Divulgación de la invención

Problemas que se han de resolver mediante la invención

Por tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar una composición fotocrómica que pueda proporcionar propiedades fotocrómicas excelentes, tales como la densidad óptica del color y la velocidad de pérdida de color.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar una composición fotocrómica que pueda proporcionar un cuerpo fotocrómico curado que tenga altas propiedades mecánicas y alta moldeabilidad, así como excelentes propiedades fotocrómicas.

Medios para resolver el problema

Los inventores de la presente invención realizaron estudios exhaustivos para resolver los problemas anteriores. Como resultado, lograron resolver los problemas combinando un compuesto fotocrómico con un polirrotaxano.

Es decir, de acuerdo con la presente invención, se proporciona una composición fotocrómica que comprende, como dos componentes, cada uno de: (A) un polirrotaxano que tiene una estructura molecular compuesta formada por una molécula axial y una pluralidad de moléculas cíclicas que clatran la molécula axial, en el que se introduce una cadena lateral en al menos parte del anillo contenido en cada una de las moléculas cíclicas; y (B) un compuesto fotocrómico seleccionado entre un compuesto fúlgido, un compuesto de cromeno, un compuesto de espirooxazina y una combinación de dos o más de los mismos.

En la presente invención, el polirrotaxano (A) anterior es un complejo de moléculas que tiene una estructura por la que una molécula axial de cadena pasa a través de los anillos de una pluralidad de moléculas cíclicas y un grupo voluminoso se une a ambos extremos de la molécula axial de manera que las moléculas cíclicas no puedan separarse de la molécula axial debido al impedimento estérico.

Este complejo de moléculas como el polirrotaxano se denomina "supramolécula".

La composición fotocrómica de la presente invención puede tomar los siguientes modos preferidos.

(1) El anillo contenido en cada una de las moléculas cíclicas del polirrotaxano (A) es un anillo de ciclodextrina, un anillo de éter de corona, un anillo de benzo-corona, un anillo de dibenzo-corona o un anillo de diciclohexano-corona.
(2) La molécula axial que pasa a través de los anillos de las moléculas cíclicas anteriores tiene una estructura de cadena que tiene un grupo voluminoso en ambos extremos, la parte de la cadena está formada por polietilenglicol y el grupo voluminoso en ambos extremos es un grupo adamantilo.
(3) Cuando el número máximo de moléculas cíclicas capaces de clatrar una molécula axial es 1, el número de moléculas cíclicas clatrantes contenidas en el polirrotaxano (A) es de 0,001 a 0,6.
(4) La cadena lateral anterior está formada por repeticiones de una cadena orgánica que tiene de 3 a 20 átomos de carbono.
(5) La cadena lateral anterior se introduce en no menos del 6 % del número total de todos los grupos funcionales del anillo anterior.
(6) Se introduce un grupo funcional polimerizable en la cadena lateral anterior.
(7) El grupo funcional polimerizable anterior es un grupo polimerizable por radicales, un grupo epoxi, un grupo OH, un grupo SH, un grupo NH_2, un grupo episulfuro, un grupo tietanilo, un grupo NCO o un grupo NCS.
(8) La composición fotocrómica comprende el compuesto fotocrómico (B) en una cantidad de 0,0001 a 10 partes en masa basada en 100 partes en masa del polirrotaxano (A).
(9) La composición fotocrómica comprende adicionalmente (C) un monómero polimerizable.
(10) La composición fotocrómica comprende adicionalmente (D) un acelerador de curado por polimerización.

De acuerdo con la presente invención, se proporcionan adicionalmente un cuerpo fotocrómico curado obtenible mediante el curado de la composición fotocrómica anterior que comprende el monómero polimerizable (C) y un laminado fotocrómico que tiene una capa compuesta por el cuerpo fotocrómico curado sobre la superficie de un sustrato óptico.

De acuerdo con la presente invención, se proporciona adicionalmente una lámina laminada fotocrómica que tiene dos láminas transparentes opuestas que se unen entre sí por medio de una capa adhesiva compuesta por el cuerpo fotocrómico curado anterior. Específicamente, se proporciona una lámina laminada fotocrómica obtenible uniendo entre sí dos láminas transparentes opuestas por medio de una capa adhesiva compuesta por el cuerpo fotocrómico curado.

Efecto de la invención

Mediante el uso de la composición fotocrómica de la presente invención, como se muestra en los Ejemplos que se

describirán en lo sucesivo en el presente documento, pueden desarrollarse propiedades fotocrómicas incluyendo una capacidad de desarrollo del color y una velocidad de pérdida de color mejoradas.

El desarrollo de las propiedades fotocrómicas anteriores se debe al uso de un polirrotaxano en combinación con un compuesto fotocrómico. Los inventores de la presente invención consideran que el motivo de esto es lo que se indica a continuación.

Es decir, se cree que, como las moléculas cíclicas del polirrotaxano pueden deslizarse sobre la molécula axial para formar un espacio alrededor de las moléculas cíclicas, el cambio estructural reversible del compuesto fotocrómico se produce rápidamente debido a este espacio con el resultado de una velocidad de pérdida de color mejorada y una densidad óptica del color mejorada. Se cree adicionalmente que la introducción de las moléculas cíclicas en las que se ha introducido la cadena lateral provoca el cambio estructural reversible del compuesto fotocrómico existente cerca de las cadenas laterales que tienen una alta flexibilidad rápidamente.

Por tanto, incluso cuando se forma un cuerpo curado mezclando un monómero polimerizable o similar con esta composición fotocrómica y curándolo por polimerización, se forma un espacio que no altera el cambio estructural reversible del compuesto fotocrómico mediante el deslizamiento de las moléculas cíclicas anteriores, mejorando de este modo la velocidad de pérdida de color y la densidad óptica del color.

A partir de esto se entiende que cuando se moldea una lente fotocrómica a partir de la composición fotocrómica de la presente invención, por ejemplo, mediante el método de amasado, la resistencia mecánica puede mejorarse sin perjudicar las propiedades fotocrómicas (densidad óptica de color y velocidad de pérdida de color). Incluso cuando una capa que tiene propiedades fotocrómicas se forma mediante el método de laminación o el método de unión, puede garantizarse una densidad óptica de color suficientemente alta.

Breve descripción de la invención

[Fig. 1] Este es un diagrama esquemático que muestra la estructura molecular de un polirrotaxano utilizado en la presente invención.

Mejor modo de realizar la invención

La composición fotocrómica de la presente invención comprende (A) un polirrotaxano y (B) un compuesto fotocrómico, (C) un monómero polimerizable y (D) un acelerador del curado por polimerización (D) de acuerdo con su forma de uso y, adicionalmente, otros agentes de formación de compuestos conocidos.

(A) Polirrotaxano

El polirrotaxano es un compuesto conocido. Como se muestra en la Fig. 1, la molécula de polirrotaxano representada por "1" en su conjunto tiene una estructura molecular compuesta, compuesta por una molécula axial de cadena "2" y moléculas cíclicas "3". Es decir, una pluralidad de las moléculas cíclicas "3" clatran la molécula axial de cadena "2" y la molécula axial "2" pasa a través del interior del anillo de cada una de las moléculas cíclicas "3". Por tanto, las moléculas cíclicas "3" pueden deslizarse libremente sobre la molécula axial "2" pero se forma un grupo terminal voluminoso "4" en ambos extremos de la molécula axial "2" para evitar que las moléculas cíclicas "3" se caigan fuera de la molécula axial "2".

Es decir, puesto que las moléculas cíclicas "3" pueden deslizarse sobre la molécula axial "2" como se ha descrito anteriormente, se asegura un espacio capaz de permitir la reacción reversible del compuesto fotocrómico, haciendo posible de este modo obtener una alta densidad óptica de color y alta velocidad de pérdida de color.

En el polirrotaxano, se conocen diversas moléculas axiales. Por ejemplo, la parte de la cadena puede ser lineal o ramificada siempre que la molécula axial pueda pasar a través de los anillos de las moléculas cíclicas y generalmente está formada por un polímero.

Los ejemplos del polímero que forma la parte de la cadena de la molécula axial incluyen alcohol polivinílico, polivinilpirrolidona, resinas a base de celulosa (tales como carboximetil celulosa, hidroxietil celulosa e hidroxipropil celulosa), poliacrilamida, óxido de polietileno, polietilenglicol, polipropilenglicol, polivinil acetal, polivinil metil éter, poliamina, imina de polietileno, caseína, gelatina, almidón, resinas a base de olefinas (tales como polietileno y polipropileno), poliéster, cloruro de polivinilo, resinas a base de estireno (tales como poliestireno y resina de copolímero de acrilonitrilo-estireno), resinas acrílicas (tales como ácido poli(met)acrílico, metacrilato de polimetilo, acrilato de polimetilo y resina de copolímero de acrilonitrilo-acrilato de metilo), policarbonato, poliuretano, resina de copolímero de cloruro de vinilo-acetato de vinilo, polivinil butiral, poliisobutileno, politetrahidrofurano, polianilina, copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno (resina ABS), poliamidas (tales como el nylon), poliimida, polidienos (tales como poliisopreno y polibutadieno), polisiloxanos (tales como polidimetilsiloxano), polisulfona, poliimina, anhídrido poliacético, poliurea, polisulfuro, polifosfaceno, polifenileno de policetona y polihalo olefinas. Estos polímeros pueden copolimerizarse o modificarse.

En la presente invención, el polímero que forma la parte de la cadena es preferentemente polietilenglicol, poliisopreno, poliisobutileno, polibutadieno, polipropilenglicol, politetrahidrofurano, polidimetilsiloxano, polietileno, polipropileno, alcohol polivinílico o polivinil metil éter, más preferentemente polietilenglicol.

Aunque el grupo voluminoso formado en ambos extremos de la parte de la cadena no se limita en particular si es un grupo que evita la separación de las moléculas cíclicas de la molécula axial, desde el punto de vista del volumen, el grupo voluminoso se selecciona entre grupo adamantilo, grupo tritilo, grupo fluoresceinilo, grupo dinitrofenilo y grupo pirenilo, de los cuales se prefiere el grupo adamantilo desde el punto de vista de la facilidad de introducción.

El peso molecular de la molécula axial descrita anteriormente no se limita en particular. Sin embargo, cuando es demasiado alto, la compatibilidad con otro componente, por ejemplo, el monómero polimerizable (C) que formó compuesto adecuadamente, tiende a ser bajo y, cuando es demasiado bajo, la movilidad de las moléculas cíclicas se degrada, por lo que las propiedades fotocrómicas tienden a deteriorarse. Desde este punto de vista, el peso molecular promedio en peso Pm de la molécula axial es de 1.000 a 100.000, preferentemente de 5.000 a 80.000, en particular preferentemente de 10.000 a 50.000.

Cada una de las moléculas cíclicas debe tener un anillo lo suficientemente grande para clatrar la molécula axial anterior y los ejemplos de este anillo incluyen un anillo de ciclodextrina, un anillo de éter de corona, un anillo de benzo-corona, un anillo de dibenzo-corona y un anillo de diciclohexano-corona, de los cuales se prefiere en particular el anillo de ciclodextrina.

El anillo de ciclodextrina tiene forma α (diámetro interior del anillo de 0,45 a 0,6 nm), forma β (diámetro interior del anillo de 0,6 a 0,8 nm) o forma γ (diámetro interior del anillo de 0,8 a 0,95 nm). En la presente invención, se prefieren el anillo de α-ciclodextrina y el anillo de γ-ciclodextrina y el anillo de α-ciclodextrina se prefiere más.

Una pluralidad de las moléculas cíclicas que tienen el anillo anterior clatran una molécula axial. En general, cuando el número máximo de moléculas cíclicas capaces de clatrar una molécula axial es de 1, el número de moléculas cíclicas clatrantes es preferentemente de 0,001 a 0,6, más preferentemente de 0,002 a 0,5, mucho más preferentemente de 0,003 a 0,4. Cuando el número de moléculas cíclicas es demasiado grande, las moléculas cíclicas existen densamente para una molécula axial, por lo que su movilidad se degrada y, en consecuencia, las propiedades fotocrómicas tienden a deteriorarse. Cuando el número de moléculas cíclicas es demasiado pequeño, el espacio entre las moléculas axiales se estrecha, por lo que el número de espacios capaces de permitir la reacción reversible de la molécula de compuesto fotocrómico disminuye y, en consecuencia, las propiedades fotocrómicas también tienden a deteriorarse.

El número máximo de moléculas cíclicas que clatran una molécula axial puede calcularse a partir de la longitud de la molécula axial y el espesor del anillo de cada una de las moléculas cíclicas.

Por ejemplo, cuando la parte de la cadena de la molécula axial está formada por polietilenglicol y el anillo de la molécula cíclica es un anillo de α-ciclodextrina, el número máximo de moléculas cíclicas clatrantes se calcula de la siguiente manera.

Es decir, dos unidades recurrentes [$-CH_2-CH_2O-$] de polietilenglicol se aproximan al espesor de un anillo de α-ciclodextrina. Por tanto, el número de unidades recurrentes se calcula a partir del peso molecular del polietilenglicol para obtener 1/2 del número de unidades recurrentes como el número máximo de moléculas cíclicas clatrantes. Basándose en la condición de que el número máximo de moléculas cíclicas clatrantes es 1,0, el número de moléculas cíclicas clatrantes se ajusta al intervalo especificado anteriormente.

Adicionalmente, en la presente invención, la cadena lateral se introduce en el anillo de la molécula cíclica descrita anteriormente. Esta cadena lateral está representada por "5" en la Fig. 1.

Es decir, mediante la introducción de esta cadena lateral "5" en el anillo, puede formarse un espacio apropiado seguramente entre moléculas axiales adyacentes, haciendo posible de este modo asegurar un hueco capaz de permitir la reacción reversible de la molécula de compuesto fotocrómico y desarrollar propiedades fotocrómicas excelentes. Esta cadena lateral "5" forma una estructura pseudo reticulada en el polirrotaxano, por lo que la resistencia mecánica de un cuerpo fotocrómico curado formado mediante el uso de la composición fotocrómica de la presente invención, puede mejorarse.

La cadena lateral anterior está formada preferentemente por repeticiones de una cadena orgánica que tiene de 3 a 20 átomos de carbono y el peso molecular promedio en peso de esta cadena lateral es de 300 a 10.000, preferentemente de 350 a 8.000, más preferentemente de 350 a 5.000, mucho más preferentemente de 400 a 1.500. Es decir, cuando la cadena lateral es demasiado pequeña, su función de asegurar el hueco capaz de permitir la reacción reversible de la molécula de compuesto fotocrómico se vuelve insatisfactoria y, cuando la cadena lateral es demasiado grande, es difícil mezclar densamente el compuesto fotocrómico que se describirá en lo sucesivo en el presente documento con el polirrotaxano, haciendo difícil de este modo la utilización completa del espacio asegurado por el polirrotaxano.

Adicionalmente, la cadena lateral anterior se introduce mediante el uso de los grupos funcionales del anillo de la molécula cíclica y modificándolos. Por ejemplo, el anillo de α-ciclodextrina tiene 18 grupos hidroxilo como grupos funcionales a través de los cuales se introduce la cadena lateral. Es decir, puede introducirse un máximo de 18 cadenas laterales en un anillo de α-ciclodextrina. En la presente invención, para obtener la función de la cadena lateral descrita anteriormente, se modifica preferentemente mediante la cadena lateral no menos del 6 %, en particular no menos del 30 % del número total de todos los grupos funcionales del anillo. Cuando la cadena lateral se une a 9 de los 18 grupos hidroxilo del anillo de α-ciclodextrina anterior, el grado de modificación es del 50 %.

En la presente invención, la cadena lateral anterior (cadena orgánica) puede ser lineal o ramificada siempre que su tamaño se encuentre dentro del intervalo anterior y se pueda introducir una cadena lateral que tenga un tamaño apropiado haciendo reaccionar un compuesto adecuado con los grupos funcionales del anillo anterior mediante la utilización de polimerización por apertura de anillo, polimerización por radicales, polimerización catiónica, polimerización aniónica o por radicales vivos, tal como la polimerización por radicales de transferencia de átomos, polimerización por RAFT o polimerización por NMP.

Por ejemplo, una cadena lateral derivada de un compuesto cíclico, tal como lactona cíclica, éter cíclico, acetal cíclico, amina cíclica, carbonato cíclico, iminoéter cíclico o tiocarbonato cíclico, puede introducirse mediante polimerización por apertura de anillo. Desde los puntos de vista de la facilidad de obtención, la reactividad alta y el control fácil del tamaño (peso molecular), se usa preferentemente un éter cíclico, siloxano cíclico, lactona o carbonato cíclico. Se proporcionan a continuación ejemplos preferidos del compuesto cíclico.

Éteres cíclicos; óxido de etileno, óxido de 1,2-propileno, epiclorhidrina, epibromhidrina, óxido de 1,2-butileno, óxido de 2,3-butileno, óxido de isobutileno, oxetano, 3-metil oxatano, 3,3-dimetiloxetano, tetrahidrofurano, 2-metil tetrahidrofurano y 3-metil tetrahidrofurano

Siloxanos cíclicos; hexametil ciclotrisiloxano y octametil ciclotetrasiloxano

Lactonas;

lactonas de anillo de 4 miembros tales como β-propiolactona, β-metil propiolactona y L-serina-β-lactona lactonas de anillo de 5 miembros, tales como γ-butirolactona, γ-hexanolactona, γ-heptanolactona, γ-octanolactona, γ-decanolactona, γ-dodecanolactona, α-hexil-γ-butirolactona, α-heptil-γ-butirolactona, α-hidroxi-γ-butirolactona, γ-metil-γ-decanolactona, α-metil-γ-butirolactona, α,α-dimetil-γ-butirolactona, D-eritronolactona, α-metil-γ-butirolactona, γ-nonanolactona, DL-pantolactona, γ-fenil-γ-butirolactona, γ-undecanolactona, γ-valerolactona, 2,2-pentametilen-1,3-dioxolan-4-ona, α-bromo-γ-butirolactona, γ-crotonolactona, α-metil-γ-butirolactona, α-metacriloiloxi-γ-butirolactona y β-metacriloiloxi-γ-butirolactona lactonas de 6 miembros, tales como δ-valerolactona, δ-hexanolactona, δ-octanolactona, δ-nonanolactona, δ-decanolactona, δ-undecanolactona, δ-dodecanolactona, δ-tridecanolactona, δ-tetradecanolactona, DL-mevalonolactona, 4-hidroxi-1-ciclohexano carboxilato de δ-lactona, monometil-δ-valerolactona, monoetil-δ-valerolactona, monohexil-δ-valerolactona, 1,4-dioxan-2-ona y 1,5-dioxepan-2-ona lactonas de anillo de 7 miembros, tales como monoalquil-ε-caprolactona, dialquil-ε-caprolactona, monometil-ε-caprolactona monoetil-ε-caprolactona, monohexil-ε-caprolactona, dimetil-ε-caprolactona, di-n-propil-ε-caprolactona di-n-hexil-caprolactona, trimetil-ε-caprolactona trietil-ε-caprolactona, tri-n-ε-caprolactona, ε-caprolactona, 5-nonil-oxepan-2-ona, 4,4,6-trimetil-oxepan-2-ona, 4,6,6-trimetil-oxepan-2-ona y 5-hidroximetil-oxepan-2-ona, lactonas de anillo de 8 miembros, tales como ξ-enantolactona, otras lactonas, tales como lactona, lactida, dilactida, tetrametil glucósido, 1,5-dioxepan-2-ona y *t*-butil caprolactona

Carbonatos cíclicos; carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de 1,2-butileno, 1,2-carbonato de glicerol, 4-(metoximetil)-1,3-dioxolan-2-ona, carbonato de (clorometil)etileno, carbonato de vinileno, 4,5-dimetil-1,3-dioxol-2-ona, 4-clorometil-5-metil-1,3-dioxol-2-ona, 4-vinil-1,3-dioxolan-2-ona, 4,5-difenil-1,3-dioxolan-2-ona, 4,4-dimetil-5-metil-1,3-dioxolan-2-ona, 1,3-dioxan-2-ona, 5-metil-5-propil-1,3-dioxolan-2-ona y 5,5-dietil-1,3-di-oxolan-2-ona

Los compuestos cíclicos anteriores pueden usarse solos o en combinación.

En la presente invención, se prefieren lactonas y carbonatos cíclicos, se prefieren en particular lactonas, tales como ε-caprolactona, α-acetil-γ-butirolactona, α-metil-γ-butirolactona, γ-valerolactona y γ-butirolactona y la que más se prefiere es la ε-caprolactona.

Cuando la cadena lateral ha de introducirse haciendo reaccionar el compuesto cíclico a través de polimerización por apertura de anillo, un grupo funcional (por ejemplo, grupo hidroxilo) unido al anillo tiene poca reactividad, por lo que puede ser difícil hacer reaccionar directamente una molécula grande debido al impedimento estérico. En este caso, con el fin de hacer reaccionar la caprolactona, por ejemplo, pueden emplearse medios para introducir la cadena lateral a través de polimerización por apertura de anillo usando el compuesto cíclico descrito anteriormente después de introducir un grupo funcional altamente reactivo (grupo hidroxilo) mediante hidroxipropilación a través de una reacción entre un compuesto de bajo peso molecular, tal como óxido de propileno, y el grupo funcional.

Aunque el compuesto utilizado para introducir la cadena lateral mediante el uso de polimerización por radicales es un compuesto polimerizable por radicales, el anillo de la molécula cíclica del polirrotaxano no tiene un sitio activo como punto de partida de radicales. Por tanto, antes de la reacción del compuesto polimerizable por radicales, un compuesto para formar el punto de partida de radicales debe hacerse reaccionar con un grupo funcional (grupo hidroxilo) del anillo para formar el sitio activo como el punto de partida de radicales.

El compuesto para formar el punto de partida de radicales anterior está representado por compuestos halógenos orgánicos, tales como bromuro de 2-bromoisobutilo, ácido 2-bromobutílico, ácido 2-bromopropiónico, ácido 2-cloropropiónico, ácido 2-bromoisobutírico, epiclorhidrina, epibromhidrina e isocianato de 2-cloroetina.

Es decir, el compuesto halógeno orgánico se une al anillo de la molécula cíclica a través de una reacción de condensación con un grupo funcional del anillo, introduciendo de este modo un grupo que contiene un átomo de halógeno (resto de compuesto halogenado orgánico). Se produce un radical en este resto de compuesto halogenado orgánico mediante el movimiento de un átomo de halógeno tras la polimerización por radicales para convertirse en el punto de partida de la polimerización por radicales a partir del cual transcurre la polimerización por radicales.

El grupo anterior que tiene un sitio activo como punto de partida de la polimerización por radicales (resto de compuesto halogenado orgánico) también puede introducirse, por ejemplo, haciendo reaccionar un compuesto que tenga un grupo funcional, tal como amina, ácido carboxílico, isocianato, imidazol o anhídrido de ácido con un grupo hidroxilo del anillo para introducir un grupo funcional distinto del grupo hidroxilo y haciendo reaccionar el compuesto halogenado orgánico descrito anteriormente con este grupo funcional.

Como compuesto polimerizable por radicales utilizado para introducir la cadena lateral a través de la polimerización por radicales, se usa preferentemente un compuesto que tenga al menos un grupo con un enlace etilénicamente insaturado, por ejemplo, un grupo funcional, tal como un grupo (met)acrílico, grupo vinilo o un grupo estirilo (que se ha de denominar "monómero etilénicamente insaturado" en lo sucesivo en el presente documento.

Los siguientes compuestos son ejemplos del monómero etilénicamente insaturado.

(Met)acrilatos de alquilo; (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-propilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de *t*-butilo y (met)acrilato de estearilo)
Hidroxi (met)acrilatos; (met)acrilato de 2-hidroxietilo y (met)acrilatos de 2 hidroxipropilo
ciano (met)acrilatos; (met)acrilato de cianoetilo (met)acrilatos a base de amino; (met)acrilamida, N,N-dimetil (met)acrilamida, N-isopropil (met)acrilamida, (met)acrilato de N,N-dimetilaminoetilo y (met)acrilato de maleinimida
(Met)acrilatos de fluoroalquilo; (met)acrilato de trifluoroetilo y (met)acrilato de pentaflurobutilo
(Met)acrilatos de siloxanilo; (met)acrilato de tris(trimetilsiloxanil)sililpropilo (Met)acrilatos de poliol de alquilenglicol; (met)acrilato de etilenglicol, (met)acrilato de trietilenglicol, (met)acrilato de polietilenglicol, (met)acrilato de propilenglicol y (met)acrilato de polipropilenglicol Compuestos vinílicos aromáticos; estireno, p-metilestireno, m-metoxiestireno y p-hidroxiestireno
Compuestos de sales vinílicas; 4-vinil benzoato de sodio y p-estireno sulfonato de sodio
(Met)acrilatos anfóteros; 2-metoxiacriloiloxietil fosforilcolina e hidróxido de [2-(metacriloiloxi)etil]dimetil(3-sulfopropil)amonio
Ácidos monocarboxílicos insaturados o ésteres de los mismos; ácido cinámico y ácido crotónico
Compuestos de oxirano; (met)acrilato de glicidilo
Compuestos de oxetano; (met)acrilato de 2-oxetanometilo
Ácidos policarboxílicos insaturados (anhídridos); ácido maleico (anhídrido) y ácido fumárico (anhídrido)

Además de los monómeros etilénicamente insaturados, también pueden usarse oligómeros o polímeros que tengan un enlace etilénicamente insaturado terminal (que se han de denominar en lo sucesivo en el presente documento "macromonómeros").

Se proporcionan a continuación componentes que forman las cadenas principales de estos macromonómeros.

Poliéteres; óxido de polietileno, óxido de polipropileno y óxido de politetrametileno
poliésteres; Polímeros de tereftalato de polietileno y policaprolactona que tienen una cadena principal hidrocarbonada; polietileno, polipropileno, poliestireno, polivinil metil éter y poli(met)acrilato
Poliamidas; polihexametilen adipamida
Otros polímeros; ácido de poliimida, poliimina amina, poliuretano, poliurea, polidimetilsiloxano, polímeros de policarbonato y copolímeros de los polímeros anteriores

Los monómeros o macromonómeros descritos anteriormente pueden usarse solos o en combinación de dos o más.

La cadena lateral descrita anteriormente de un tamaño apropiado se introduce mediante el uso del compuesto polimerizable por radicales anterior para realizar la polimerización por radicales (preferentemente, polimerización por radicales vivos, tal como la polimerización por radicales de transferencia de átomos, polimerización por RAFT o polimerización por NMP) en presencia del anillo en el que se introdujo el punto de partida de polimerización por

radicales anterior y ajustando el grado de polimerización a un intervalo adecuado.

Como se entiende por la explicación anterior, la cadena lateral que se ha de introducir en el anillo del compuesto cíclico tiene una unidad recurrente introducida por enlace -O-, el enlace -NH- o el enlace -S- de acuerdo con el sistema de introducción o un sustituyente, tal como grupo hidroxilo, grupo carboxilo, grupos acilo, grupo fenilo, átomo de halógeno, grupo sililo, grupo mercapto, grupo vinilo, un grupo episulfuro, un grupo tietanilo, un grupo NCO o un grupo NCS.

Adicionalmente, de acuerdo con el tipo de grupo funcional del compuesto utilizado para introducir la cadena lateral, parte de la cadena lateral puede unirse a un grupo funcional del anillo de una molécula cíclica de otra molécula axial para formar una estructura reticulada.

En el polirrotaxano utilizado en la presente invención, se introduce preferentemente un grupo funcional polimerizable susceptible de polimerización que reacciona con el monómero polimerizable (C) que se describirá en lo sucesivo en el presente documento en el anillo de la molécula cíclica, por lo que su compatibilidad con el monómero polimerizable (C) se potencia y, adicionalmente, el compuesto fotocrómico se mantiene homogéneo en un cuerpo curado obtenido mediante la polimerización del monómero polimerizable (C) mientras se dispersa en el espacio del polirrotaxano, haciendo posible de este modo desarrollar propiedades fotocrómicas excelentes de forma continua y potenciar la resistencia mecánica del cuerpo curado.

El grupo funcional polimerizable se introduce mediante la utilización de la cadena lateral descrita anteriormente y puede usarse un compuesto formador de cadena lateral adecuado para introducir el grupo funcional polimerizable.

Los ejemplos típicos del grupo funcional polimerizable incluyen grupos polimerizables por radicales, tales como grupo (met)acriloílo, grupo vinilo y grupo alilo. De acuerdo con el tipo del monómero polimerizable (C), un grupo epoxi, un grupo OH, un grupo SH, un grupo NH_2, un grupo episulfuro, un grupo tietanilo, un grupo NCO o un grupo NCS también actúa como el grupo funcional polimerizable.

Por ejemplo, un grupo epoxi, un grupo episulfuro y un grupo tiotanilo reaccionan con el grupo NH_2 o el grupo NCO del monómero polimerizable (C).

El grupo OH y el grupo SH reaccionan con el grupo NCO o el grupo NCS del monómero polimerizable (C) para formar un enlace de uretano o un enlace de tiouretano.
El grupo NCO y el grupo NCS reaccionan con el grupo OH, el grupo SH o el grupo NH_2 del monómero polimerizable (C).

En la presente invención, el polirrotaxano (A) que se usa más preferentemente es de manera que el polietilenglicol cuyos dos extremos se unen a un grupo adamantilo se usa como la molécula axial, una molécula cíclica que tiene un anillo de α-ciclodextrina se usa como la molécula cíclica y, adicionalmente, la cadena lateral (que tiene un grupo OH terminal) se introduce en el anillo mediante policaprolactona, o se introduce un grupo (met)acrílico en la cadena lateral.

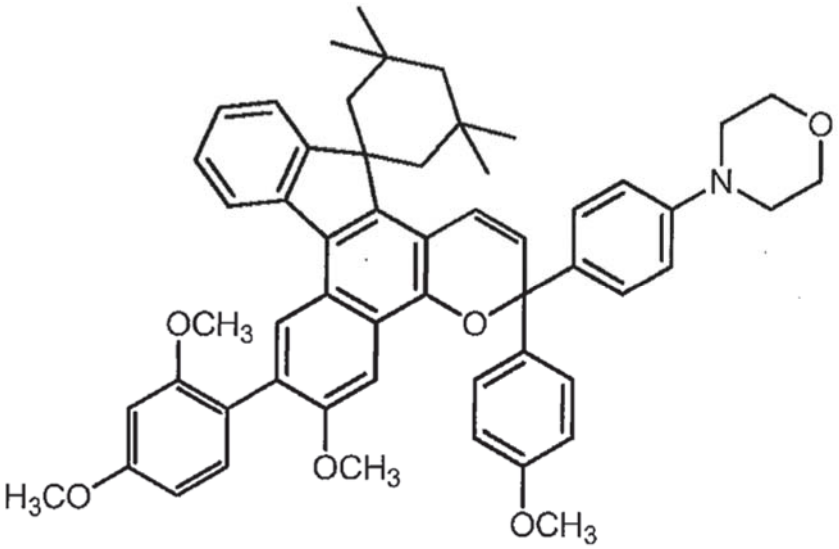
(B) Compuesto fotocrómico;

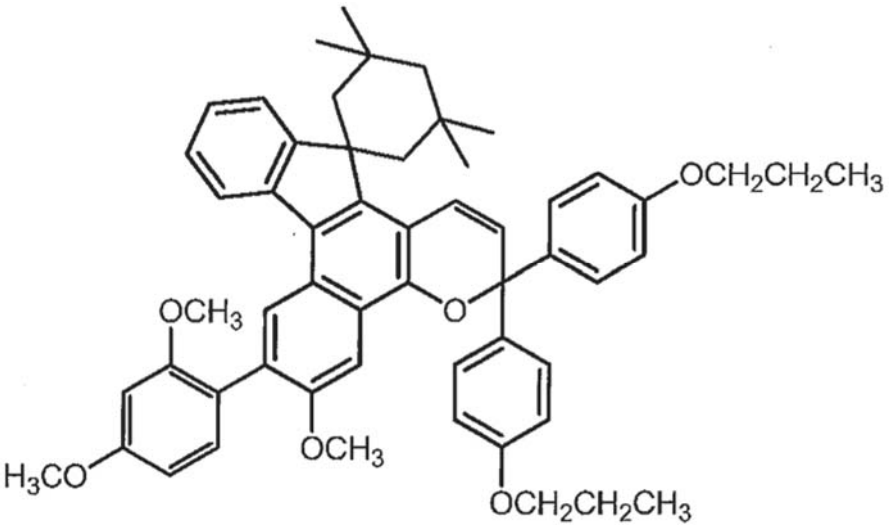
Pueden usarse compuestos fotocrómicos conocidos en sí (en concreto, compuestos fúlgidos, compuestos de cromeno y compuestos de espirooxazina) como el compuesto fotocrómico que presenta propiedades fotocrómicas. Pueden usarse solos o en combinación de dos o más.

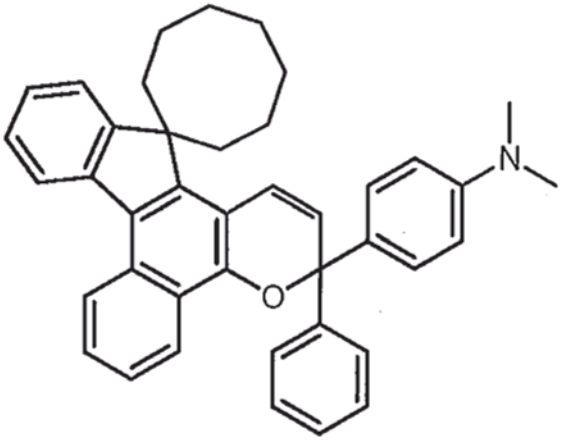
Se desvelan compuestos fúlgidos, compuestos de cromeno y compuestos de espirooxazina en muchos documentos, por ejemplo, el documento JP-A 2-28154, el documento JP-A 62-288830, el documento WO94/22850 y el documento WO96/14596.

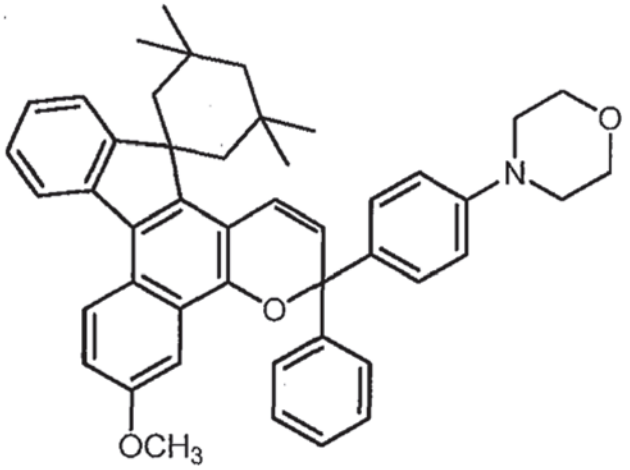
En la presente invención, de los compuestos fotocrómicos conocidos, se usan preferentemente compuestos de cromeno que tengan una cadena principal de indeno (2, 1-f) nafto (1,2-b) pirano desde los puntos de vista de las propiedades fotocrómicas, tales como la densidad óptica del color, la coloración inicial, la durabilidad y la velocidad de pérdida de color, y los compuestos de cromeno que tienen un peso molecular de no menos de 540, se usan en particular preferentemente ya que son particularmente excelentes en cuanto a densidad óptica de color y velocidad de pérdida de color.

Los siguientes compuestos de cromeno se usan en particular preferentemente en la presente invención.


O
N
OCH3
O
OCH3
H3CO
OCH3


OCH2CH2CH3
OCH3
O
OCH3
H3CO
OCH2CH2CH3


N
O



(C) Monómero polimerizable;

La composición fotocrómica de la presente invención puede comprender un monómero polimerizable (C) según se requiera. Este monómero polimerizable se selecciona entre (C1) un monómero polimerizable por radicales, (C2) un monómero polimerizable a base de epoxi, (C3) un monómero polimerizable a base de uretano o a base de urea capaz de formar un enlace de uretano o enlace de urea y (C4) otro monómero polimerizable excepto por (C1) a (C3). Cuando se introduce un grupo polimerizable en la cadena lateral del polirrotaxano (A), se usa preferentemente un monómero polimerizable capaz de reaccionar con este grupo polimerizable.

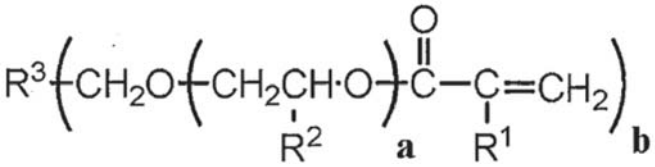
(C1) monómero polimerizable por radicales;

Este monómero polimerizable por radicales (C1) se usa preferentemente cuando se introduce un grupo funcional polimerizable por radicales en la cadena lateral del polirrotaxano (A). Los monómeros polimerizables por radicales se dividen aproximadamente en (C1-1) monómeros polimerizables (met)acrílicos que tienen un grupo (met)acrílico, (C1-2) monómeros polimerizables a base de vinilo que tienen un grupo vinilo, (C1-3) monómeros polimerizables a base de alilo que tienen un grupo alilo y (C1-4) monómeros polimerizables a base de silsesquioxano.

Ejemplos de estos se proporcionan a continuación.

Ejemplos de monómeros polimerizables (met)acrílicos (C1-1);
Compuestos representados por las siguientes fórmulas (1) a (4)

Compuestos presentados por la fórmula (1)

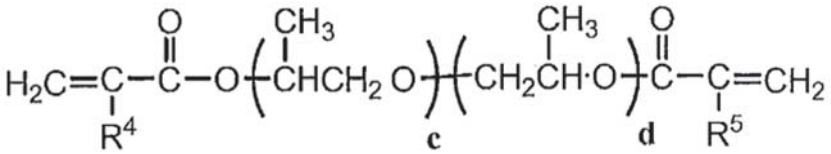


(1)

En la fórmula anterior, R^1es un átomo de hidrógeno o grupo metilo, R^2 es un átomo de hidrógeno o grupo alquilo que tiene de 1 a 2 átomos de carbono, R^3 es un grupo orgánico trivalente a hexavalente que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, "a" es un valor promedio de 0 a 3, "b" es un número de 3 a 6, el grupo alquilo que tiene de 1 a 2 átomos de carbono representado por R^2 es preferentemente un grupo metilo, y los ejemplos del grupo orgánico representado por R^3 incluyen grupos derivados de polioles, grupos hidrocarburo trivalentes a hexavalentes y grupos orgánicos trivalentes a hexavalentes que contienen un enlace de uretano.

A continuación se proporcionan ejemplos de los compuestos representados por la fórmula (1) anterior. Trimetacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de trimetilolpropano, trimetacrilato de tetrametilolmetano, triacrilato de tetrametilolmetano, tetrametacrilato de tetrametilolmetano, tetraacrilato de tetrametilolmetano, trimetacrilato de trimetilolpropano trietilenglicol, triacrilato de trimetilolpropano trietilenglicol, tetrametacrilato de ditrimetilolpropano y tetraacrilato de ditrimetilolpropano

Compuestos representados por la fórmula (2)



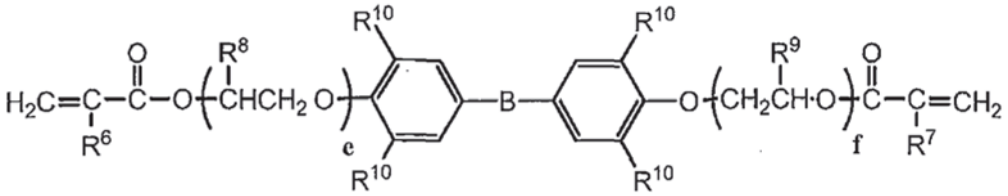
(2)

En la fórmula anterior, R^4 y R^5 son cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, y "c" y "d" son cada uno un número entero de 0 o más.

Cuando R^4 y R^5 son los dos grupos metilo, (c + d) es un valor promedio de 2 o más a menos de 7, cuando R^4 es un grupo metilo y R^5 es un átomo de hidrógeno, (c + d) es un valor promedio de 2 o más a menos de 5, y cuando R^4 y R^5 son los dos átomos de hidrógeno, (c + d) es un valor promedio de 2 o más a menos de 3.

A continuación se proporcionan ejemplos de los compuestos representados por la fórmula (2) anterior.
Di (met) acrilatos de propilenglicol, tales como dimetacrilato de tripropilenglicol y dimetacrilato de tetrapropilenglicol.

Compuestos representados por la fórmula (3)



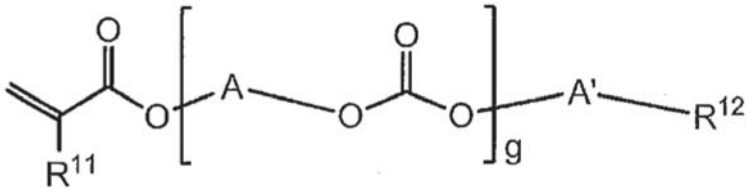
(3)

En la fórmula anterior, R^6 y R^7 son cada uno un átomo de hidrógeno o grupo metilo, R^8 y R^9 son cada uno un átomo de hidrógeno o grupo metilo, R^{10} es un átomo de hidrógeno o un átomo de halógeno, B es uno cualquiera de -O-, -S-, $-(SO_2)-$, -CO-, $-CH_2-$, -CH=CH-, $-C(CH_3)_2-$ y $-C(CH_3)(C_6H_5)-$, "e" y "f" son cada uno un número entero de 1 o más y (e + f) es un valor promedio de 2 a 30.

Este monómero polimerizable representado por la fórmula (3) anterior se obtiene como una mezcla de moléculas que tienen diferentes pesos moleculares. Por tanto, "e" y "f" se proporcionan como valores promedio.

Los ejemplos de los compuestos representados por la fórmula (3) anterior incluyen los siguientes di(met)acrilatos de bisfenol A. 2,2-bis[4-metacriloiloxi etoxi]fenil]propano (e + f = 2), 2,2-bis[4-metacriloiloxi dietoxi]fenil]propano (e + f = 4), 2,2-bis[4-metacriloiloxi polietoxi]fenil]propano (e + f = 7), 2,2-bis(3,5-dibromo-4-metacriloiloxietoxifenil)propano (e + f = 2), 2,2-bis(4-metacriloiloxidipropoxifenil)propano (e + f = 4), 2,2-bis[4-acriloiloxi dietoxi]fenil]propano (e + f = 4), 2,2-bis[4-acriloiloxi polietoxi]fenil]propano (e + f = 3), 2,2-bis[4-acriloiloxi polietoxi]fenil]propano (e + f = 7), 2,2-bis[4-metacriloiloxi(polietoxi)fenil]propano (e + f = 10), 2,2-bis[4-metacriloiloxi(polietoxi)fenil]propano (e + f = 17), 2,2-bis[4-metacriloiloxi(polietoxi)fenil]propano (e + f = 30), 2,2-bis[4-acriloiloxi(polietoxi)fenil]propano (e + f = 10) y 2,2-bis[4-acriloiloxi(polietoxi)fenil]propano (e + f = 20)

Compuestos representados por la fórmula (4)



(4)

En la fórmula anterior, "g" es un valor promedio de 1 a 20, A y A' pueden ser iguales o diferentes y cada uno es un grupo alquileno lineal o ramificado que tiene de 2 a 15 átomos de carbono, cuando hay una pluralidad de A, los A pueden ser iguales o diferentes, R^{11} es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo y R^{12} es un grupo (met)acriloiloxi o grupo hidroxilo.

Los compuestos representados por la fórmula (4) anterior pueden producirse haciendo reaccionar un diol de policarbonato con ácido (met)acrílico.

Los ejemplos del diol de policarbonato utilizado en el presente documento incluyen los siguientes.
Dioles de policarbonato obtenidos por fosgenación de un polialquilenglicol, tal como trimetilenglicol, tetrametilenglicol, pentametilenglicol, hexametilenglicol, octametilenglicol o nonametilenglicol (que tienen un peso molecular promedio en número de 500 a 2.000); dioles de policarbonato obtenidos por fosgenación de una mezcla de dos o más polialquilenglicoles, tal como una mezcla de trimetilenglicol y tetrametilenglicol, una mezcla de

tetrametilenglicol y hexametilenglicol, una mezcla de pentametilenglicol y hexametilenglicol, una mezcla de tetrametilenglicol y octametilenglicol o una mezcla de hexametilenglicol y octametilenglicol (peso molecular promedio en número de 500 a 2.000); y dioles de policarbonato obtenidos por fosgenación de 1-metil trimetilenglicol (peso molecular promedio en número de 500 a 2.000).

También pueden usarse monómeros polimerizables (met)acrílicos excepto los compuestos representados por las fórmulas (1) a (4) anteriores e incluyen los siguientes.
Metacrilato de metoxi polietilenglicol (especialmente de peso molecular promedio de 293), metacrilato de metoxi polietilenglicol (especialmente de peso molecular promedio de 468), acrilato de metoxi polietilenglicol (especialmente de peso molecular promedio de 218), acrilato de metoxi polietilenglicol (especialmente de peso molecular promedio de 454), dimetacrilato de dietilenglicol, dimetacrilato de trietilenglicol, dimetacrilato de tetraetilenglicol, dimetacrilato de pentaetilenglicol, dimetacrilato de pentapropilenglicol, diacrilato de dietilenglicol, diacrilato de trietilenglicol, diacrilato de tetraetilenglicol, diacrilato de pentaetilenglicol, diacrilato de tripropilenglicol, diacrilato de tetrapropilenglicol, diacrilato de pentapropilenglicol, dimetacrilatos compuestos por una mezcla de polipropilenglicol y polietilenglicol (el polietileno tiene dos unidades recurrentes y el polipropileno tiene dos unidades recurrentes), dimetacrilato de polietilenglicol (especialmente de peso molecular promedio de 330), dimetacrilato de polietilenglicol (especialmente de peso molecular promedio de 536), dimetacrilato de politetrametilenglicol (especialmente el peso molecular promedio de 736), dimetacrilato de tripropilenglicol, dimetacrilato de tetrapropilenglicol, dimetacrilato de polipropilenglicol (especialmente de peso molecular promedio de 536), diacrilato de polietilenglicol (especialmente de peso molecular promedio de 258), diacrilato de polietilenglicol (especialmente de peso molecular promedio de 308), diacrilato de polietilenglicol (especialmente de peso molecular promedio de 508), diacrilato de polietilenglicol (especialmente de peso molecular promedio de 708), acrilato de metacrilato de polietilenglicol (especialmente de peso molecular promedio de 536), copolímero de diacrilato de (polietilenglicol/polipropilenglicol) (especialmente de peso molecular promedio de 330), acrilato de ciclohexano dimetanol etoxilado (especialmente de peso molecular promedio de 434), hexaacrilato de oligómero de poliéster, hexaacrilato de dipentaeritritol modificado con caprolactona, oligómeros de poliéster tetrafuncionales (peso molecular de 2.500 a 3.500, tales como EB80 de Daicel-UCB Co., Ltd.), oligómeros de poliéster tetrafuncionales (peso molecular de 6.000 a 8.000, tales como EB450 de Daicel-UCB Co., Ltd.), oligómeros de poliéster hexafuncionales (peso molecular de 45.000 a 55.000, tales como EB1830 de Daicel-UCB Co., Ltd.), oligómeros de poliéster tetrafuncionales (especialmente GX8488B de Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd. que tienen un peso molecular de 10.000), bisglicidil metacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de 1,4-butilenglicol, dimetacrilato de 1,9-nonilenglicol, dimetacrilato de neopentilenglicol, sulfuro de bis(2-metacriloiloxietiltioetilo), sulfuro de bis(metacriloiloxietilo), sulfuro de bis(acriloiloxietilo), 1,2-bis(metacriloiloxietiltio)etano, 1,2-bis(acriloiloxietil)etano, sulfuro de bis(2-metacriloiloxietiltioetilo), sulfuro de bis(2-acriloiloxietiltioetilo), 1,2-bis(metacriloiloxietiltioetiltio)etano, 1,2-bis(acriloiloxietiltioetiltio)etano, sulfuro de 1,2-bis(metacriloiloxiisopropiltioisopropilo), sulfuro de 1,2-bis(acriloiloxiisopropiltioisopropilo), metacrilato de estearilo, metacrilato de laurilo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de octilo, acrilato de laurilo, ésteres de ácido (met)acrílico, tales como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de bencilo, (met)acrilato de fenilo y (met)acrilato de 2-hidroxietilo, ésteres de ácido tioacrílico o ácido tiometacrílico, tales como tioacrilato de metilo, tioacrilato de bencilo y tiometacrilato de bencilo, y (met)acrilatos de uretano polifuncionales

Son ejemplos típicos de los (met)acrilatos de uretano polifuncionales anteriores los productos de reacción de un poliol y un poliisocianato.

Los ejemplos del poliisocianato incluyen diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona, isocianato de lisina, diisocianato de 2,2,4-hexametileno, diisocianato de ácido dímero, bis-4-ciclohexil isocianato de isopropilideno, diisocianato de diciclohexilmetano, diisocianato de norborneno y diisocianato de metilciclohexano.

Los ejemplos del poliol incluyen polialquilenglicoles que tienen la unidad recurrente de óxido de etileno u óxido de propileno que tiene de 2 a 4 átomos de carbono, u óxido de hexametileno, y dioles de poliéster, tales como dioles de policaprolactona. Otros ejemplos incluyen dioles de policarbonato, dioles de polibutadieno, pentaeritritol, etilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,8-nonanodiol, neopentilglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, glicerina y trimetilolpropano.

También pueden usarse monómeros de (met)acrilato de uretano que son mezclas de reacción preparadas haciendo reaccionar adicionalmente los prepolímeros de uretano obtenidos mediante una reacción entre el poliisocianato y el poliol con 2-hidroxi (met)acrilato o mezclas de reacción preparadas haciendo reaccionar directamente el diisocianato anterior con 2-hidroxi (met)acrilato.

Se proporcionan a continuación productos habituales disponibles en el mercado de estos prepolímeros de uretano y monómeros de (met)acrilato de uretano.

Por ejemplo, los productos trifuncionales incluyen U-4HA (peso molecular de 596, 4 grupos funcionales), U-6HA (peso molecular de 1.019, 6 grupos funcionales), U-6LPA (peso molecular de 818, 6 grupos funcionales) y U-15HA (peso molecular de 2.300, 15 grupos funcionales) de Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd.

Los productos bifuncionales incluyen U-2PPA (peso molecular de 482), UA-122P (peso molecular de 1.100) y U-122P (peso molecular de 1.100) de Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd. y EB4858 (peso molecular de 454) de Daicel-UCB Co., Ltd.

Adicionalmente, los productos que tienen un equivalente (met)acrílico de no menos de 600 incluyen 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 y UA-512 de Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd. y UX-2201, UX3204, UX4101, 6101, 7101 y 8101 de Nippon Kayaku Co., Ltd.

Estos poliisocianatos y polioles y (met)acrilatos de uretano polifuncionales que son mezclas de reacción de estos también puede usarse como (C4) un monómero polimerizable a base de uretano que se describirá en lo sucesivo en el presente documento.

(C1-2) monómeros polimerizables a base de vinilo;

Los ejemplos de los monómeros polimerizables a base de vinilo que tienen un grupo vinilo incluyen metil vinil cetona, etil vinil cetona, etil vinil éter, estireno, vinil ciclohexano, butadieno, 1,4-pentadieno, sulfuro de divinilo, divinil sulfona, 1,2-divinilbenceno, 1,3-divinil-1,1,3,3-tetrametilpropano disiloxano, dietilenglicol divinil éter, adipato de divinilo, sebacato de divinilo, etilenglicol divinil éter, sulfóxido de divinilo, persulfuro de divinilo, dimetil divinilsilano, 1,2,4-trivinil ciclohexano, metil trivinilsilano, dímero de α-metilestireno y α-metilestireno.

De los monómeros polimerizables a base de vinilo enumerados anteriormente, los dímeros de α-metilestireno y α-metilestireno actúan como agentes de control de la polimerización para mejorar la moldeabilidad de la composición fotocrómica.

Monómeros polimerizables a base de alilo (C1-3)

A continuación se proporcionan ejemplos de los monómeros polimerizables a base de alilo que tienen un grupo alilo. Bisalil carbonato de dietilenglicol, metoxi polietilenglicol alil éter (especialmente de peso molecular promedio de 550), metoxi polietilenglicol alil éter (especialmente de peso molecular promedio de 350), metoxi polietilenglicol alil éter (especialmente de peso molecular promedio de 1.500), polietilenglicol alil éter (especialmente de peso molecular promedio de 450), metoxi polietilenglicol-polipropilenglicol alil éter (especialmente de peso molecular promedio de 750), butoxi polietilenglicol-polipropilenglicol alil éter (especialmente de peso molecular promedio de 1.600), metacriloiloxi polietilenglicol-polipropilenglicol alil éter (especialmente de peso molecular promedio de 560), fenoxi polietilenglicol alil éter (especialmente de peso molecular promedio de 600), metacriloiloxi polietilenglicol alil éter (especialmente de peso molecular promedio de 430), acriloiloxi polietilenglicol alil éter (especialmente de peso molecular promedio de 420), viniloxi polietilenglicol alil éter (especialmente de peso molecular promedio de 560), estiriloxi polietilenglicol alil éter (especialmente de peso molecular promedio de 650) y metoxi polietilen tioglicol alil éter (especialmente de peso molecular promedio de 730).

Puesto que los monómeros polimerizables a base de alilo actúan como agentes de transferencia de cadena, pueden mejorar las propiedades fotocrómicas (densidad óptica del color, velocidad de pérdida de color) de la composición fotocrómica.

(C1-4) monómeros polimerizables de silsesquioxano;

Los monómeros polimerizables de silsesquioxano toman diversas estructuras moleculares, tales como estructuras moleculares de tipo jaula, de tipo escalera y aleatorias y tienen un grupo polimerizable por radicales, tal como un grupo (met)acrílico.

Los ejemplos de los monómeros polimerizables de silsesquioxano incluyen monómeros representados por la siguiente fórmula (5).

$$(R^{13}\text{-}SiO_{3/2})_h \qquad (5)$$

En la fórmula anterior, "h" es un número entero de 3 a 100 que indica el grado de polimerización, una pluralidad de R^{13} pueden ser iguales o diferentes y cada uno es un grupo polimerizable por radicales, un grupo orgánico que contiene un grupo polimerizable por radicales, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo alcoxi o grupo fenilo y al menos uno de los R^{13} es un grupo polimerizable por radicales o un grupo orgánico que contiene un grupo polimerizable por radicales.

Los ejemplos del grupo polimerizable por radicales y el grupo orgánico que contiene un grupo polimerizable por radicales representado por R^{13} incluyen un grupo (met)acrílico; grupos orgánicos que tienen un grupo (met)acrílico, tales como un grupo (met)acriloiloxipropilo y un grupo (3-(met)acriloiloxipropil)dimetilsiloxi; un grupo alilo; grupos orgánicos que tienen un grupo alilo, tal como un grupo alilpropilo y un grupo alilpropildimetilsiloxi; un grupo vinilo; y grupos orgánicos que tienen un grupo vinilo, tales como un grupo vinilpropilo y un grupo vinildimetilsiloxi.

En la presente invención también pueden usarse otros monómeros polimerizables por radicales, excepto por (C1) a (C4) enumerados anteriormente.

Los otros monómeros polimerizables por radicales incluyen γ-metacriloiloxipropil trimetoxisilano y γ-metacriloiloxipropilmetil dimetoxisilano.

(C2) monómero polimerizable a base de epoxi;

Este monómero polimerizable tiene un grupo epoxi en la molécula como grupo polimerizable y en particular se prefiere cuando un grupo hidroxilo, un grupo NH_2 o un grupo NCO se introduce en la cadena lateral del polirrotaxano (A) como grupo funcional polimerizable.

Los monómeros polimerizables a base de epoxi se dividen aproximadamente en compuestos epoxídicos alifáticos, compuestos epoxídicos alicíclicos y compuestos epoxídicos aromáticos ejemplificados por los siguientes compuestos.

Compuestos epoxídicos alifáticos; óxido de etileno, 2-etil oxirano, butil glicidil éter, fenil glicidil éter, 2,2'-metilen bisoxirano, 1,6-hexanodiol diglicidil éter, etilenglicol diglicidil éter, dietilenglicol diglicidil éter, trietilenglicol diglicidil éter, tetraetilenglicol diglicidil éter, nonaetilenglicol diglicidil éter, propilenglicol diglicidil éter, dipropilenglicol diglicidil éter, tripropilenglicol diglicidil éter, tetrapropilenglicol diglicidil éter, nonapropilenglicol diglicidil éter, neopentilglicol diglicidil éter, trimetilolpropano diglicidil éter, glicerol triglicidil éter, diglicerol tetraglicidil éter, pentaeritritol tetraglicidil éter, diglicidil éteres de isocianurato de tris(2-hidroxietilo) y triglicidil éteres de isocianurato de tris(2-hidroxietilo)

Compuestos epoxídicos alicíclicos; isoforonadiol diglicidil éter y bis-2,2-hidroxiciclohexilpropano diglicidil éter

Compuestos epoxídicos aromáticos; resorcina diglicidil éter, bisfenol A diglicidil éter, bisfenol F diglicidil éter, bisfenol S diglicidil éter, ésteres diglicidílicos del ácido ortoftálico, fenol novolak poliglicidil éter y cresol novolak poliglicidil éter

Además de los monómeros anteriores, pueden usarse monómeros polimerizables a base de epoxi que tengan un átomo de azufre en la molécula además de un grupo epoxi. Los monómeros polimerizables a base de epoxi que contienen átomos de azufre contribuyen a la mejora del índice de refracción en particular y se dividen en tipos alifáticos lineales y alifáticos cíclicos ejemplificados por los siguientes monómeros.

Monómeros polimerizables a base de epoxi que contienen átomos de azufre alifáticos lineales; sulfuro de bis(2,3-epoxipropilo), disulfuro de bis(2,3-epoxipropilo), bis(2,3-epoxipropiltio)metano, 1,2-bis(2,3-epoxipropiltio)etano, 1,2-bis(2,3-epoxipropiltio)propano, 1,3-bis(2,3-epoxipropiltio)propano, 1,3-bis(2,3-epoxipropiltio)-2-metilpropano, 1,4-bis(2,3-epoxipropiltio)butano, 1,4-bis(2,3-epoxipropiltio)-2-metilbutano, 1,3-bis(2,3-epoxipropiltio)butano, 1,5-bis(2,3-epoxipropiltio)pentano, 1,5-bis(2,3-epoxipropiltio)-2-metilpentano, 1,5-bis(2,3-epoxipropiltio)-3-tiapentano, 1,6-bis(2,3-epoxipropiltio)hexano, 1,6-bis(2,3-epoxipropiltio)-2-metilhexano, 3,8-bis(2,3-epoxipropiltio)-3,6-ditiaoctano, 1,2,3-tris(2,3-epoxipropiltio)propano, 2,2-bis(2,3-epoxipropiltio)-1,3-bis(2,3-epoxipropiltio)propano y 2,2-bis(2,3-epoxipropiltiometil)-1-(2,3-epoxipropiltio)butano.

Monómeros polimerizables a base de epoxi que contienen átomos de azufre alifáticos cíclicos; 1,3-bis(2,3-epoxipropiltio)ciclohexano, 1,4-bis(2,3-epoxipropiltio)ciclohexano, 1,3-bis(2,3-epoxipropiltiometil)ciclohexano, 1,4-bis(2,3-epoxipropiltiometil)ciclohexano, 2,5-bis(2,3-epoxipropiltiometil)-1,4-ditina, 2,5-bis(<2-(2,3-epoxipropiltio)etil>tiometil)-1,4-ditiano y 2,5-bis(2,3-epoxipropiltiometil)-2,5-dimetil-1,4-ditiano

(C3) monómero polimerizable a base de uretano o a base de urea;

Este monómero polimerizable es de manera que una unidad recurrente de polimerización está unida por medio de un enlace de uretano o un enlace de urea y es eficaz cuando un grupo funcional polimerizable, tal como un grupo epoxi, un grupo episulfuro, un grupo tietanilo, un grupo OH, un grupo SH, un grupo NH_2, un grupo NCO o un grupo NCS se introduce en la cadena lateral del polirrotaxano (A).

Por ejemplo, el enlace de uretano se forma por una reacción entre un poliol y un poliisocianato e incluye un enlace de tiouretano formado por una reacción entre un poliol y un poliisotiocianato o una reacción entre un politiol y un poliisocianato.

El enlace de urea se forma por una reacción entre una poliamina y un poliisocianato e incluye un enlace de tiourea formado por una reacción entre una poliamina y un poliisotiocianato.

Como se entiende por la explicación anterior, en la presente invención, una pluralidad de compuestos se seleccionan entre polioles (C3-1), politioles (C3-2), poliaminas (C3-3), poliisocianatos (C3-4) y poliisotiocianatos (C3-5) y se usan como monómeros polimerizables a base de uretano o a base de urea para garantizar que se forme el enlace de uretano anterior (enlace de tiouretano) o el enlace de urea (enlace de tiourea).

Cuando un grupo hidroxilo, un grupo mercapto (grupo SH), un grupo NH_2 o un grupo NCO se introducen en la cadena lateral del polirrotaxano descrito anteriormente como grupo polimerizable, la cadena lateral se incorpora en una cadena de polimerización formada ventajosamente por el monómero polimerizable a base de uretano o a base de urea.

Los siguientes compuestos pueden usarse como uno de los monómeros polimerizables a base de uretano o a base de urea.

Polioles (C3-1);

Los polioles son compuestos que tienen dos o más grupos OH en una molécula, representados por compuestos di, tri, tetra, penta y hexa-hidroxi, poliésteres que contienen dos o más grupos OH en una molécula (polioles de poliéster), poliéteres que contienen dos o más grupos OH en una molécula (que se han de denominar "polioles de poliéter" en lo sucesivo en el presente documento), policarbonatos que contienen dos o más grupos OH en una molécula (polioles de policarbonato), policaprolactonas que contienen dos o más grupos OH en una molécula (polioles de policaprolactona) y polímeros acrílicos que contienen dos o más grupos OH en una molécula (polioles poliacrílicos).

Se proporcionan a continuación ejemplos de estos compuestos.

Alcoholes alifáticos; etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, butilenglicol, neopentilglicol, glicerina, trimetilol etano, trimetilol propano, butano triol, glucósido 1,2-metilo, pentaeritritol, dipentaeritritol, tripentaeritritol, sorbitol, eritritol, treitol, ribitol, arabinitol, xilitol, alitol, manitol, dorcitol, iditol, glicol, inositol, hexano triol, triglicerol, diglicerol, trietilenglicol, polietilenglicol, isocianurato de tris(2-hidroxietilo), ciclobutanodiol, ciclopentanodiol, ciclohexanodiol, cicloheptanodiol, ciclooctanodiol, ciclohexano dimetanol, hidroxipropil ciclohexanol, triciclo[5,2,1,0,2,6]decano-dimetanol, biciclo[4,3,0]-nananodiol, diciclohexanodiol, triciclo[5,3,1,1]dodecanodiol, biciclo[4,3,0]nonano dimetanol, triciclo[5,3,1,1]dodecano-dietanol, hidroxipropil triciclo[5,3,1,1]dodecanol, espiro[3,4]octanodiol, butil ciclohexanodiol, 1,1'-biciclohexiliden diol, ciclohexano triol, maltitol y lactitol

Alcoholes aromáticos; dihidroxi naftaleno, trihidroxi naftaleno, tetrahidroxi naftaleno, dihidroxibenceno, benceno triol, bifenilo tetraol, pirogalol, (hidroxinaftil)pirogalol, trihidroxi fenantreno, bisfenol A, bisfenol F, xililenglicol y tetrabromobisfenol A

Polioles que contienen azufre; sulfuro de bis-[4-(hidroxietoxi)fenilo], sulfuro de bis[4-(2-hidroxipropoxi)fenilo], sulfuro de bis-[4-(2,3-dihidroxipropoxi)fenilo], sulfuro de bis-[4-(4-hidroxiciclohexiloxi)fenilo], sulfuro de bis[2-metil-4-(hidroxietoxi)-6-butilfenilo], compuestos preparados por adición de un promedio de 3 o menos moléculas por grupo hidroxilo de óxido de etileno y/o óxido de propileno a los polioles azufre que contienen anteriores, sulfuro de di-(2-hidroxietilo), disulfuro de bis(2-hidroxietilo), 1,4-ditiano-2,5-diol, sulfuro de bis(2,3-dihidroxipropilo), tetraquis(4-hidroxi-2-tiabutil)metano, bis(4-hidroxifenil)sulfona, tetrabromobisfenol S, tetrametilbisfenol S, 4,4'-tiobis(6-*terc*-butil-3-metilfenol) y 1,3-bis(2-hidroxietiltioetil)-ciclohexano

Polioles de poliéster; compuestos obtenidos por una reacción de condensación entre un poliol y un ácido polibásico Polioles de poliéter; compuestos obtenidos por una reacción entre un compuesto que tiene dos o más grupos que contienen hidrógeno activo en la molécula y óxido de alquileno y productos modificados de los mismos Polioles de policaprolactona; compuestos obtenidos por la polimerización por apertura de anillo de ε-caprolactona Polioles de policarbonato; compuestos obtenidos por fosgenación de al menos un poliol de bajo peso molecular y compuestos obtenidos por un método de transesterificación usando carbonato de etileno, carbonato de dietilo o carbonato de difenilo
Polioles poliacrílicos; compuestos obtenidos por la copolimerización de un éster de ácido acrílico o éster de ácido metacrílico que contiene un grupo hidroxilo y un monómero copolimerizable con estos ésteres

(C3-2) politioles;

Los politioles son compuestos que tienen dos o más grupos SH en una molécula, ejemplificados por los siguientes compuestos.

Politioles alifáticos; metanoditiol, 1,2-etanoditiol, 1,1-propanoditiol, 1,2-propanoditiol, 1,3-propanoditiol, 2,2-propanoditiol, 1,6-hexanoditiol, 1,2,3-propanotritiol, tetraquis(mercaptometil)metano, 1,1-ciclohexano ditiol, 1,2-ciclohexano ditiol, 2,2-dimetilpropano-1,3-ditiol, 3,4-dimetoxibutano-1,2-ditiol, 2-metilciclohexano-2,3-ditiol, biciclo[2,2,1]hepta-exo-cis-2,3-ditiol, 1,1-bis(mercaptometil)ciclohexano, bis(éster 2-mercaptoetílico) del ácido tiomálico, (éster 2-mercaptoetílico) del ácido 2,3-dimercaptosuccínico, (2-mercaptoacetato) de 2,3-dimercapto-1-propanol, (3-mercaptoacetato) de 2,3-dimercapto-1-propanol, bis(2-mercaptoacetato) de dietilenglicol, bis(3-mercaptopropionato) de dietilenglicol, 1,2-dimercaptopropilmetil éter, 2,3-dimercaptopropilmetil éter, 2,2-bis(mercaptometil)-1,3-propano ditiol, bis(2-mercaptoetil)éter, bis(2-mercaptoacetato) de etilenglicol, bis(3-mercaptopropionato) de etilenglicol, 1,4-bis(3-mercaptobutiriloxi)butano, bis(3-mercaptopropionato) de 1,4-butanodiol, bis(tioglicolato) de 1,4-butanodiol, bis(tioglicolato) de 1,6-hexanodiol, bis(3-mercaptopropionato) de

tetraetilenglicol, tris(2-mecaptoacetato) de trimetilolpropano, tris(3-mercaptopropionato) de trimetilolpropano, tris(3-mercaptobutirato) de trimetiloletano, tris(3-mercaptobutirato) de trimetilolpropano, tetraquis(2-mercaptoacetato) de pentaeritritol, tetraquis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol, 1,2-bis(2-mercaptoetiltio)-3-mercaptopropano, hexaquis(3-mercaptopropionato) de dipentaeritritol, tetraquis(3-mercaptobutirato) de pentaeritritol, 1,4-bis(3-mercaptobutiriloxi)butano, tris(3-mercaptobutirato) de trimetilolpropano, tris(3-mercaptobutirato) de trimetiloletano, 1,2-bis[(2-mercaptoetil)tio]-3-mercaptopropano, 2-mercaptometil-1,3-propanoditiol, 2-mercaptometil-1,4-butanoditiol, 2,4,5-tris(mercaptometil)-1,3-ditiolano, 2,2-bis(mercaptometil)-1,4-butanoditiol, 4,4-bis(mercaptometil)-3,5-ditiaheptano-1,7-ditiol, 2,3-bis(mercaptometil)-1,4-butanoditiol, 2,6-bis(mercaptometil)-3,5-ditiaheptano-1,7-ditiol, 4-mercaptometil-1,8-dimercapto-3,6-ditiaoctano, 2,5-bismercaptometil-1,4-ditiano, 1,1,3,3-tetraquis(mercaptometiltio)propano, 5,7-dimercaptometil-1,11-dimercapto-3,6,9-tritiaundecano, 4,7-dimercaptometil-1,11-dimercapto-3,6,9-tritiaundecano, 4,8-dimercaptometil-1,11-dimercapto-3,6,9-tritiaundecano y 4-mercaptometil-1,8-dimercapto-3,6-ditiaoctano

Politioles aromáticos; 1,2-dimercaptobenceno, 1,3-dimercaptobenceno, 1,4-dimercaptobenceno, 1,2-bis(mercaptometil)benceno, 1,3-bis(mercaptometil)benceno, 1,4-bis(mercaptometil)benceno, 1,2-bis(mercaptoetil)benceno, 1,3-bis(mercaptoetil)benceno, 1,4-bis(mercaptoetil)benceno, 1,2-bis(mercaptometoxi)benceno, 1,3-bis(mercaptometoxi)benceno, 1,4-bis(mercaptometoxi)benceno, 1,2-bis(mercaptoetoxi)benceno, 1,3-bis(mercaptoetoxi)benceno, 1,4-bis(mercaptoetoxi)benceno, 1,2,3-trimercaptobenceno, 1,2,4-trimercaptobenceno, 1,3,5-trimercaptobenceno, 1,2,3-tris(mercaptometil)benceno, 1,2,4-tris(mercaptometil)benceno, 1,3,5-tris(mercaptometil)benceno, 1,2,3-tris(mercaptoetil)benceno, 1,2,4-tris(mercaptoetil)benceno, 1,3,5-tris(mercaptoetil)benceno, 1,2,3-tris(mercaptometoxi)benceno, 1,2,4-tris(mercaptometoxi)benceno, 1,3,5-tris(mercaptometoxi)benceno, 1,2,3-tris(mercaptoetoxi)benceno, 1,2,4-tris(mercaptoetoxi)benceno, 1,3,5-tris(mercaptoetoxi)benceno, 1,2,3,4-tetramercaptobenceno, 1,2,3,5-tetramercaptobenceno, 1,2,4,5-tetramercaptobenceno, 1,2,3,4-tetraquis(mercaptometil)benceno, 1,2,3,5-tetraquis(mercaptometil)benceno, 1,2,4,5-tetraquis(mercaptometil)benceno, 1,2,3,4-tetraquis(mercaptoetil)benceno, 1,2,3,5-tetraquis(mercaptoetil)benceno, 1,2,4,5-tetraquis(mercaptoetil)benceno, 1,2,3,4-tetraquis(mercaptometoxi)benceno, 1,2,3,5-tetraquis(mercaptometoxi)benceno, 1,2,4,5-tetraquis(mercaptometoxi)benceno, 1,2,3,4-tetraquis(mercaptoetoxi)benceno, 1,2,3,5-tetraquis(mercaptoetoxi)benceno, 1,2,4,5-tetraquis(mercaptoetoxi)benceno, 2,2'-dimercaptobifenilo, 4,4'-dimercaptobifenilo, 4,4'-dimercaptobibencilo, 2,5-toluenoditiol, 3,4-toluenoditiol, 1,4-naftaleno ditiol, 1,5-naftaleno ditiol, 2,6-naftaleno ditiol, 2,7-naftaleno ditiol, 2,4-dimetilbenceno-1,3-ditiol, 4,5-dimetilbenceno-1,3-ditiol, 9,10-antracenodimetano tiol, 1,3-di(p-metoxifenil)propano-2,2-ditiol, 1,3-difenilpropano-2,2-ditiol, fenilmetano-1,1-ditiol, 2,4-di(p-mercaptofenil)pentano y 1,4-bis(mercaptopropiltiometil)benceno

Politioles aromáticos sustituidos con halógeno; 2,5-diclorobenceno-1,3-ditiol, 1,3-di(p-clorofenil)propano-2,2-ditiol, 3,4,5-tribromo-1,3-dimercaptobenceno y 2,3,4,6-tetracloro-1,5-bis(mercaptometil)benceno

Politioles heterocíclicos; 2-metilamino-4,6-ditiol-sim-triazina, 2-etilamino-4,6-ditiol-sim-triazina, 2-amino-4,6-ditiol-sim-triazina, 2-morfolino-4,6-ditiol-sim-triazina, 2-ciclohexilamino-4,6-ditiol-sim-triazina, 2-metoxi-4,6-ditiol-sim-triazina, 2-fenoxi-4,6-ditiol-sim-triazina, 2-tiobencenoxi-4,6-ditiol-sim-triazina, 2-tiobutiloxi-4,6-ditiol-sim-triazina y 1,3,5-tris(3-mercaptobutiloxietil)-1,3,5-triazina-2,4,6-(1H,3H,5H)triona

Politioles aromáticos que contienen un átomo de azufre además de un grupo mercapto; 1,2-bis(mercaptometiltio)benceno, 1,3-bis(mercaptometiltio)benceno, 1,4-bis(mercaptometiltio)benceno, 1,2-bis(mercaptoetiltio)benceno, 1,3-bis(mercaptoetiltio)benceno, 1,4-bis(mercaptoetiltio)benceno, 1,2,3-tris(mercaptometiltio)benceno, 1,2,4-tris(mercaptometiltio)benceno, 1,3,5-tris(mercaptometiltio)benceno, 1,2,3-tris(mercaptoetiltio)benceno, 1,2,4-tris(mercaptoetiltio)benceno, 1,3,5-tris(mercaptoetiltio)benceno, 1,2,3,4-tetraquis(mercaptometiltio)benceno, 1,2,3,5-tetraquis(mercaptometiltio)benceno, 1,2,4,5-tetraquis(mercaptometiltio)benceno, 1,2,3,4-tetraquis(mercaptoetiltio)benceno, 1,2,3,5-tetraquis(mercaptoetiltio)benceno, 1,2,4,5-tetraquis(mercaptoetiltio)benceno y productos alquilados nucleares de los politioles anteriores

Politioles alifáticos que contienen un átomo de azufre además de un grupo mercapto; sulfuro de bis(mercaptometilo), sulfuro de bis(mercaptoetilo), sulfuro de bis(mercaptopropilo), bis(mercaptometiltio)metano, bis(2-mercaptoetiltio)metano, bis(3-mercaptopropil)metano, 1,2-bis(mercaptometiltio)etano, 1,2-(2-mercaptoetiltio)etano, 1,2-(3-mercaptopropil)etano, 1,3-bis(mercaptometiltio)propano, 1,3-bis(2-mercaptoetiltio)propano, 1,3-bis(3-mercaptopropiltio)propano, 1,2-bis(2-mecaptoetiltio)-3-mercaptopropano, 2-mercaptoetiltio-2,3-propanoditiol, 1,2,3-tris(mercaptometiltio)propano, 1,2,3-tris(2-mercaptoetiltio)propano, 1,2,3-tris(3-mercaptopropiltio)propano, tetraquis(mercaptometiltiometil)metano, tetraquis(2-mercaptoetiltiometil)metano, tetraquis(3-mercaptopropiltiometil)metano, sulfuro de bis(2,3-dimercaptopropilo), 2,5-dimercapto-1,4-ditiona, disulfuro de bis(mercaptometilo), disulfuro de bis(mercaptoetilo), disulfuro de bis(mercaptopropilo), ésteres del ácido tioglicólico o del ácido mercaptopropiónico de los compuestos anteriores, bis(2-mercaptoacetato) de hidroximetilsulfuro, bis(3-mercaptopropionato) de hidroximetilsulfuro, bis(2-mercaptoacetato) de hidroxietilsulfuro, bis(3-mercaptopropionato) de hidroxietilsulfuro, bis(2-mercaptoacetato) de hidroxipropilsulfuro, bis(3-mercaptopropionato) de hidroxipropilsulfuro, bis(2-mercaptoacetato) de hidroximetildisulfuro, bis(3-mercaptopropionato) de hidroximetildisulfuro, bis(2-mercaptoacetato) de hidroxietildisulfuro, bis(3-mercaptopropionato) de hidroxietildisulfuro,

bis(2-mercaptoacetato) de hidroxipropildisulfuro, bis(3-mercaptopropionato) de hidroxipropildisulfuro, bis(2-mercaptoacetato) de 2-mercaptoetil éter, bis(3-mercaptopropionato) de 2-mercaptoetil éter, bis(2-mercaptoacetato) de 1,4-ditiano-2,5-diol, bis(3-mercaptopropionato) de 1,4-ditiano-2,5-diol, 2,5-bis(mercaptometil)-1,4-ditiano, 2,5-bis(2-mercaptoetil)-1,4-ditiano, 2,5-bis(3-mercaptopropil)1,4-ditiano, 2-(2-mercaptoetil)-5-mercaptometil-1,4-ditiano, 2-(2-mercaptoetil)-5-(3-mercaptopropil)-1,4-ditiano, 2-mercaptometil-5-(3-mercaptopropil)-1,4-ditiano, bis(éster mercaptoetílico) del ácido tioglicólico, bis(éster 2-mercaptoetílico) del ácido tiodipropiónico, bis(éster 2-mercaptoetílico) del ácido 4,4'-tiodibutírico, bis(éster 2-mercaptoetílico) del ácido ditiodiglicólico, bis(éster 2-mercaptoetílico) del ácido ditiodipropiónico, bis(éster 2-mercaptoetílico) del ácido 4,4'-ditiodibutírico, bis(éster 2,3-dimercaptopropílico) del ácido tiodiglicólico, bis(éster 2,3-dimercaptopropílico) del ácido tiodipropiónico, (éster 2,3-dimercaptopropílico) del ácido ditiodiglicólico y (éster 2,3-dimercaptopropílico) del ácido ditiodipropiónico

Politioles heterocíclicos que contienen un átomo de azufre además de un grupo mercapto; 3,4-tiofeno ditiol, tetrahidrotiofeno-2,5-dimercaptometilo y 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol

Politioles que contienen un grupo isocianurato; isocianurato de 1,2-bis[(2-mercaptoetil)tio]-3-mercaptopropano-tris{(3-mercaptopropioniloxi)-etilo} y isocianurato de 1,3,5-tris(3-mercaptobutiriloxietil)-1,3,5-triazina-2,4,6(1H,3H,5H)-triona-tris-[(3-mercaptopropioniloxi)-etilo]

(C3-3) poliaminas;

Las poliaminas son compuestos que tienen dos o más grupos NH_2 en una molécula, ejemplificados por los siguientes compuestos. Etilen diamina, hexametilen diamina, isoforona diamina, nonametilen diamina, undecametilen diamina, dodecametilen diamina, metaxilen diamina, 1,3-propano diamina, putrescina, 2-(2-aminoetilamino)etanol, dietilen triamina, p-fenilen diamina, m-fenilen diamina, melamina y 1,3,5-benceno triamina

(C3-4) poliisocianatos;

Los poliisocianatos son compuestos que tienen dos o más grupos NCO en una molécula, ejemplificados por los siguientes compuestos.

Isocianatos alifáticos; diisocianato de etileno, diisocianato de trimetileno, diisocianato de tetrametileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de octametileno, diisocianato de nonametileno, diisocianato de 2,2'-dimetilpentano, diisocianato de 2,2,4-trimetilhexametileno, diisocianato de decametileno, diisocianato de buteno, 1,4-diisocianato de 1,3-butadieno, diisocianato de 2,4,4-trimetilhexametileno, triisocianato de 1,6,11-undecametileno, triisocianato de 1,3,6-hexametileno, 1,8-diisocianato-4-isocianato de metil octano, 2,5,7-trimetil-1,8-diisocianato-5-isocianato de metil octano, bis(isocianatoetil)carbonato, bis(isocianatoetil)éter, 1,4-butilenglicol dipropil éter-ϖ,ϖ'-diisocianato, éster metílico de diisocianato de lisina, triisocianato de lisina, hexanoato de 2-isocianatoetil-2,6-diisocianato y hexanoato de 2-isocianatopropil-2,6-diisocianato

Isocianatos alicíclicos; diisocianato de isoforona, diisocianato de norbornano, bis(isocianatometil)ciclohexano, diisocianato de diciclohexilmetano, diisocianato de ciclohexano, diisocianato de metil ciclohexano, diisocianato de diciclohexil dimetilmetano, diisocianato de 2,2'-dimetil diciclohexilmetano, diisocianato de ácido de dímero de bis(4-isocianato-n-butiliden)pentaeritritol, 2-isocianatometil-3-(3-isocianatopropil)-5-isocianatometil-biciclo[2,2,1]-heptano, 2-isocianatometil-3-(3-isocianatopropil)-6-isocianatometil-biciclo[2,2,1]-heptano, 2-isocianatometil-2-(3-isocianatopropil)-5-isocianatometil-biciclo[2,2,1]-heptano, 2-isocianatometil-2-(3-isocianatopropil)-6-isocianatometil-biciclo[2,2,1]-heptano, 2-isocianatometil-3-(3-isocianatopropil)-6-(2-isocianatoetil)-biciclo[2,2,1]-heptano, 2-isocianatometil-3-(3-isocianatopropil)-6-(2-isocianatoetil)-biciclo[2,1,1]-heptano, 2-isocianatometil-2-(3-isocianatopropil)-5-(2-isocianatoetil)-biciclo[2,2,1]-heptano, 2-isocianatometil-2-(3-isocianatopropil)-6-(2-isocianatoetil)-biciclo[2,2,1]-heptano y 1,3,5-tris(isocianatometil)ciclohexano

Isocianatos aromáticos; diisocianato de xilileno, bis(isocianatoetil)benceno, bis(isocianatopropil)benceno, diisocianato de α,α,α',α'-tetrametilxilileno, bis(isocianatobutil)benceno, bis(isocianatometil)naftaleno, bis(isocianatometil)difenil éter, ftalato de bis(isocianatoetilo), triisocianato de mesitileno, 2,6-di(isocianatometil)furano, diisocianato de fenileno, diisocianato de tolileno, diisocianato de etilfenileno, diisocianato de isopropilfenileno, diisocianato de dimetilfenileno, diisocianato de dietilfenileno, diisocianato de diisopropilfenileno, triisocianato de trimetilbenceno, triisocianato de benceno, diisocianato de naftaleno, diisocianato de metilnaftaleno, diisocianato de bifenilo, diisocianato de tolidina, diisocianato de 4,4'-difenilmetano, 3,3'-dimetildifenilmetano-4,4'-diisocianato, 4,4'-diisocianato de bibencilo, bis(isocianatofenil)etileno, 4,4'-diisocianato de 3,3'-dimetoxibifenilo, triisocianato de trifenilmetano, MDI polimérico, triisocianato de naftaleno, 2,4,4'-triisocianato de difenilmetano, 4,6,4'-triisocianato de 3-metildifenilmetano, 3,5,2',4',6'-pentaisocianato de 4-metildifenilmetano, isocianato de fenilo isocianato de metilo, isocianato de fenilo isocianato de etilo, diisocianato de tetrahidronaftileno, diisocianato de hexahidrobenceno, 4,4'-diisocianato de hexahidrodifenilmetano, diisocianato de difenil éter, diisocianato de etilenglicol difenil éter, diisocianato de 1,3-propilenglicol difenil éter, diisocianato de benzofenona, diisocianato de dietilenglicol difenil éter, diisocianato de dibenzofurano, diisocianato de carbazol, diisocianato de etil carbazol y diisocianato de diclorocarbazol

Isocianatos alifáticos que contienen azufre; diisocianato de tiodietilo, diisocianato de tiodipropilo, diisocianato de tiodihexilo, diisocianato de dimetil sulfona, diisocianato de ditiodimetilo, diisocianato de ditiodietilo, diisocianato de ditiodipropilo, 4,4'-diisocianato de sulfuro de diciclohexilo, 1-isocianatometiltio-2,3-bis(2-isocianatoetiltio)propano, 1,2-bis(2-isocianatoetiltio)etano, 1,1,2,2-tetraquis(isocianatometiltio)etano, 2,2,5,5-tetraquis(isocianatometiltio)-1,4-ditiano, 1,3-diisocianato de 2,4-ditiapentano, 3,5-diisocianato de 2,4,6-tritiaheptano, 5,6-diisocianato de 2,4,7,9-tetratiapentano y bis(isocianatometiltio)fenil metano

Isocianatos a base de sulfuro alifático; sulfuro de bis[2-(isocianatometiltio)etilo]

Isocianatos a base de sulfuro aromático; 2,4-diisocianato de difenilsulfuro, 4,4'-diisocianato de difenilsulfuro, 3,3'-dimetoxi-4,4'-diisocianato dibencil tioéter, sulfuro de bis(4-isocianatometilbenceno) y 3,3'-diisocianato de 4,4'-metoxibenceno tioetilenglicol

Isocianatos a base de disulfuro aromático; 4,4'-diisocianato de difenildisulfuro, 5,5'-diisocianato de 2,2'-dimetildifenildisulfuro, 5,5'-diisocianato de 3,3'-dimetildifenildisulfuro, 3,3'-dimetildifenildisulfuro-6,6'-diisocianato, 4,4'-dimetildifenildisulfuro-5,5'-diisocianato, 4,4'-diisocianato de 3,3'-dimetoxildifenildisulfuro y 3,3'-diisocianato de 4,4'-dimetoxildifenildisulfuro

Isocianatos a base de sulfona aromática; 4,4'-diisocianato de difenilsulfona, 3,3'-diisocianato de difenilsulfona, 4,4'-diisocianato de bencilidensulfona, 4,4'-diisocianato de difenilmetanosulfona, 2,4'-diisocianato de 4-metildifenilmetanosulfona, 3,3'-diisocianato de 4,4'-dimetoxidifenilsulfona, 3,3'-dimetoxi-4,4'-diisocianato de dibencilsulfona, 3,3'-diisocianato de 4,4'-dimetildifenilsulfona, 3,3'-diisocianato de 4,4'-di-*terc*-butildifenilsulfona, 3,3'-diisocianato de 4,4'-dimetoxibencenoetilendisulfona y 3,3'-diisocianato de 4,4'-diclorodifenilsulfona

Isocianatos a base de éster del ácido sulfónico;

éster de 4-metil-3-isocianatobencenosulfonil-4'-isocianatofenol y éster de 4-metoxi-3-isocianatobencenosulfonil-4'-isocianatofenol

Isocianatos a base de amidas de ácido sulfónico aromáticas; 4'-isocianato de 4-metil-3-isocianatobencenosulfonilanilida-3'-metilo, 4,4'-diisocianato de dibencenosulfonil-etilendiamina, 3,3'-diisocianato de 4,4'-dimetoxibencenosulfonil-etilendiamina y 3'-isocianato de 4-metil-3-isocianatobencenosulfonilanilida-4-metilo

Isocianatos heterocíclicos que contienen azufre; tiofeno-2,5-diisocianato, tiofeno-2,5-diisocianato de metilo, 1,4-ditiano-2,5-diisocianato, 1,4-ditiano-2,5-diisocianato de metilo, 1,3-ditiolano-4,5-diisocianato, 1,3-ditiolano-4,5-diisocianato de metilo, 1,3-ditiolano-2-metil-4,5-diisocianato de metilo, 1,3-ditiolano-2,2-diisocianato de etilo, tetrahidrotiofeno-2,5-diisocianato, tetrahidrotiofeno-2,5-diisocianato de metilo, tetrahidrotiofeno-2,5-diisocianato de etilo y tetrahidrotiofeno-3,4-diisocianato de metilo

Adicionalmente, también pueden usarse productos de sustitución de halógeno, alquilo, alcoxi y nitro, productos modificados de tipo prepolímero de alcohol polihídrico, modificados con carbodiimida, modificados con urea y modificados con biuret, y productos de reacción dimerizados y trimerizados de los poliisocianatos anteriores.

(C3-5) poliisotiocianatos;

Los poliisotiocianatos son compuestos que tienen dos o más grupos NCS en una molécula, ejemplificados por los siguientes compuestos.

Isotiocianatos alifáticos; 1,2-diisotiocianato de etano, 1,3-diisotiocianato de propano, 1,4-diisotiocianato de butano, 1,6-diisotiocianato de hexano y diisotiocianato de p-fenileno diisopropilideno

Isotiocianatos alicíclicos; isotiocianato de ciclohexilo y diisotiocianato de ciclohexano

Isotiocianatos aromáticos; isotiocianato de fenilo, 1,2-diisotiocianato de benceno, 1,3-diisotiocianato de benceno, 1,4-diisotiocianato de benceno, 2,4-diisotiocianato de tolueno, 2,5-diisotiocianato de diisocianato de m-xileno, 4,4'-diisotio-cianato de 1,1'-bifenilo, 1,1'-metilenobis(4-isotiocianatobenceno), 1,1'-metilenobis(4-isotiocianato de 2-metilbenceno), 1,1'-metilenobis(4-isotiocianato de 3-metilbenceno), 1,1'-(1,2-etanodiil)bis(4-isotiocianatobenceno), 4,4'-diisotiocianato de benzofenona, 4,4'-diisotiocianato de 3,3'-dimetilbenzofenona, benzanilida-3,4'-diisotiocianato, 4,4'-diisotiocianato de difenil éter y 4,4'-diisotiocianato de difenilamina

Isotiocianatos heterocíclicos-2,4,6-triisotiocianato de 1,3,5-triazina

Isotiocianatos de carbonilo; diisotiocianato de hexanodioílo, diisotiocianato de nonanodioílo, diisotiocianato de ácido carbónico, diisotiocianato de 1,3-bencenodicarbonilo, diisotiocianato de 1,4-bencenodicarbonilo y diisotiocianato de (2,2'-bipiridina)-4,4'-dicarbonilo

Adicionalmente, también pueden usarse isotiocianatos polifuncionales que tengan al menos un átomo de azufre además del átomo de azufre de un grupo isotiocianato. Los siguientes compuestos son ejemplos de los isotiocianatos polifuncionales. Isotiocianatos alifáticos que contienen azufre; tiobis(3-isotiocianatopropano), tiobis(2-isotiocianatoetano) y ditiobis(2-isotiocianatoetano) Isotiocianatos aromáticos que contienen azufre; 1-isotiocianato de 4-{(2-isotiocianato)sulfonil}benceno, tiobis(4-isotiocianatobenceno), sulfonil bis(4-isotiocianatobenceno), sulfinil bis(4-isotiocianatobenceno), ditiobis(4-isotiocianatobenceno), 4-isotiocianato de 1-{(4-isotiocianatofenil)sulfonil}-2-metoxi-benceno, éster de 4-metil-3-isotiocianatobencenosulfonil-4'-isotiocianatofenilo y 4-metil-3-isotiocianatobencenosulfonilanilida-3'-metil-4'-isotiocianato Isotiocianatos heterocíclicos que contienen azufre; 2,5-diisotiocianato de tiofeno y 2,5-diisotiocianato de 1,4-ditiona

Los monómeros polimerizables a base de uretano o a base de urea descritos anteriormente (C3) se usan en combinación para formar un enlace de uretano o un enlace de urea por polimerización.

(C4) otro monómero polimerizable;

En la presente invención, además de los monómeros polimerizables (C1) a (C3) descritos anteriormente, puede usarse un monómero polimerizable a base de episulfuro (C4-1) o un monómero polimerizable a base de tietanilo (C4-2) para mejorar el índice de refracción, y puede usarse un monómero polimerizable monofuncional (C4-3) para mejorar las propiedades fotocrómicas. Adicionalmente, también puede usarse un monómero polimerizable compuesto (C4-4) que tenga diferentes tipos de grupos polimerizables en la molécula.

(C4-1) monómero polimerizable a base de episulfuro;

Este monómero polimerizable es un compuesto que tiene dos o más grupos episulfuro en la molécula y se prefiere en particular cuando se introduce un grupo SH en la cadena lateral del polirrotaxano (A) como grupo funcional polimerizable. Los siguientes compuestos son ejemplos de este monómero polimerizable.
Sulfuro de bis(1,2-epitioetilo), disulfuro de bis(1,2-epitioetilo), sulfuro de bis(2,3-epitiopropilo), bis(2,3-epitiopropiltio)metano, disulfuro de bis(2,3-epitiopropilo), bis(2,3-epitiopropopilditio)metano, bis(2,3-epitiopropilditio)etano, sulfuro de bis(6,7-epitio-3,4-ditiaheptilo), disulfuro de bis(6,7-epitio-3,4-ditiaheptilo), 1,4-ditiano-2,5-bis(2,3-epitiopropilditiometilo), 1,3-bis(2,3-epitiopropilditiometil)benceno, 1,6-bis(2,3-epitiopropilditiometil)-2-(2,3-epitiopropil ditioetiltio)-4-tiahexano, 1,2,3-tris(2,3-epitiopropilditio)propano, 1,1,1,1-tetraquis(2,3-epitiopropilditiometil)metano, 1,3-bis(2,3-epitiopropopilditio)-2-tiapropano, 1,4-bis(2,3-epitiopropilditio)-2,3-ditiabutano, 1,1,1-tris(2,3-epitiopropopilditio)metano, 1,1,1-tris(2,3-epitiopropilditiometiltio)metano, 1,1,2,2-tetraquis(2,3-epitiopropilditio)etano, 1,1,2,2-tetraquis(2,3-epitiopropopilditiometiltio)etano, 1,1,3,3-tetraquis(2,3-epitiopropilditio)propano, 1,1,3,3-tetraquis(2,3-epitiopropilditiometiltio)propano, 2-[1,1-bis(2,3-epitiopropilditio)metil]-1,3-ditietano y 2-[1,1-bis(2,3-epitiopropilditiometiltio)metil]-1,3-tietano

(C4-2) monómero polimerizable a base de tietano;

Este monómero polimerizable es eficaz cuando se introduce un grupo SH en la cadena lateral del polirrotaxano (A) como grupo funcional polimerizable y un compuesto de tietano que tiene 2 o más grupos tietanilo en la molécula. Parte del monómero polimerizable a base de tietanilo tiene un grupo episulfuro además de una pluralidad de grupos tietanilo y este tipo de monómeros se enumeran en el párrafo para el monómero polimerizable a base de episulfuro anterior. Otros monómeros polimerizables a base de tietanilo incluyen compuestos de tietano que contienen metal que tienen un átomo de metal en la molécula y compuestos de tietano no metálicos que no contienen metal.

Compuestos de tietano no metálicos; Disulfuro de bis(3-tietanilo), sulfuro de bis(3-tietanilo), trisulfuro de bis(3-tietanilo), tetrasulfuro de bis(3-tietanilo), 1,4-bis(3-tietanil)-1,3,4-tritiabutano, 1,5-bis(3-tietanil)-1,2,4,5-tetratiapentano, 1,6-bis(3-tietanil)-1,3,4,6-tetratiahexano, 1,6-bis(3-tietanil)-1,3,5,6-tetratiahexano, 1,7-bis(3-tietanil)-1,2,4,5,7-pentatiaheptano, 1,7-bis(3-tietanil)-1,2,4,6,7-pentatiaheptano, 1,1-bis(3-tietaniltio)metano, 1,2-bis(3-tietaniltio)etano, 1,2,3-tris(3-tietaniltio)propano, 1,8-bis(3-tietaniltio)-4-(3-tietaniltiometil)-3,6-ditiaoctano, 1,11-bis(3-tietaniltio)-4,8-bis(3-tietaniltiometil)-3,6,9-tritiaundecano, 1,11-bis(3-tietaniltio)-4,7-bis(3-tietaniltiometil)-3,6,9-tritiaundecano, 1,11-bis(3-tietaniltio)-5,7-bis(3-tietaniltiometil)-3,6,9-tritiaundecano, 2,5-bis(3-tietaniltiometil)-1,4-ditiano, 2,5-bis[[2-(3-tietaniltio)etil]tiometilo]-1,4-ditiano, 2,5-bis(3-tietaniltiometil)-2,5-dimetil-1,4-ditiano, sulfuro de bistietanilo, bis(tietaniltio)metano, 3-[<tietaniltio]metiltio>metiltio}tietano, disulfuro de bistietanilo, trisulfuro de bistietanilo, tetrasulfuro de bistietanilo, pentasulfuro de bistietanilo, 1,4-bis(3-tietanilditio)-2,3-ditiabutano, 1,1,1-tris(3-tietanilditio)metano, 1,1,1-tris(3-tietildildiometiltio)metano, 1,1,2,2-tetraquis(3-tietanilditio)etano y 1,1,2,2-tetraquis(3-tietanilditiometiltio)etano

Compuestos de tietano que contienen metal;

Los compuestos de tietano contienen un elemento del grupo 14, tal como un átomo de Sn, un átomo de Si, un átomo de Ge o un átomo de Pb; un elemento del grupo 4, tal como un átomo de Zr o un átomo de Ti; un elemento del grupo 13, tal como un átomo de Al; o un elemento del grupo 12, tal como un átomo de Zn como átomo de metal en la molécula. Los siguientes compuestos se usan en particular preferentemente. Alquiltio (tietaniltio)estaño; metiltiotris(tietaniltio)estaño, etiltiotris(tietaniltio)estaño, propiltiotris(tietaniltio)estaño e isopropiltiotris(tietaniltio)estaño

Bis(alquiltio)bis(tietaniltio)estaño; bis(metiltio)bis(tietaniltio)estaño, bis(etiltio)bis(tietaniltio)estaño, bis(propiltio)bis(tietaniltio)estaño y bis(isopropiltio)bis(tietaniltio)estaño Alquiltio(alquiltio)bis(tietaniltio)estaño; etiltio(metiltio)bis(tietaniltio)estaño, metiltio(propiltio)bis(tietaniltio)estaño, isopropiltio(metiltio)bis(tietaniltio)estaño, etiltio(propiltio)bis(tietaniltio)estaño, etiltio(isopropiltio)bis(tietaniltio)estaño e isopropiltio(propiltio)bis(tietaniltio)estaño Compuestos de bis(tietaniltio)ditioestaño cíclicos; bis(tietaniltio)ditiaestanetano, bis(tietaniltio)ditiaestanolano, bis(tietaniltio)ditiaestaninano y bis(tietaniltio)ditiaestanocano Compuestos de alquil(tietaniltio)estaño; metil tris(tietaniltio)estaño, dimetil bis(tietaniltio)estaño, butil tris(tietaniltio)estaño, tetraquis(tietaniltio)estaño, tetraquis(tietaniltio)germanio y tris(tietaniltio)bismuto

(C4-3) monómero polimerizable monofuncional;

Este monómero es un compuesto que tiene un grupo OH en la molécula y se usa en combinación con el poliol descrito anteriormente para potenciar las propiedades fotocrómicas mediante el control del peso molecular y del grado de reticulación. Polietilenglicol monooleíl éter, polietilenglicol monometil éter, polioxietileno lauril éter, polioxietilen alquil éter, polioxietileno 2-etilhexil éter, polioxietileno tridecil éter, polioxietileno cetil éter, polioxietileno estearil éter y polietilenglicol mono-4-octilfenil éter

(C4-4) monómero polimerizable compuesto;

Este monómero polimerizable tiene diferentes tipos de grupos polimerizables en la molécula y pueden controlarse diversas propiedades físicas usando este monómero polimerizable.

Los siguientes compuestos son ejemplos de este monómero polimerizable compuesto.

Polimerización por radicales/monómeros polimerizables de tipo epoxi; metacrilato de glicidilo, metacrilato de glicidiloximetilo, metacrilato de 2-glicidiloxietilo, metacrilato de 3-glicidiloxipropilo, metacrilato de 4-glicidiloxibutilo, metacrilato de polietilenglicol glicidilo, metacrilato de polipropilenglicol glicidilo, metacrilato de bisfenol A-monoglicidil éter y acrilato de polietilenglicol glicidilo Polimerización por radicales/monómeros polimerizables de tipo OH; 2-hidroxi metacrilato, 2-hidroxi acrilato y acrilato de 2-hidroxipropilo Polimerización por radicales/monómeros polimerizables de tipo isocianato; metacrilato de 2-isocianatoetilo y acrilato de 2-isocianatoetilo

Monómeros polimerizables de tipo OH/SH; 2-mercaptoetanol, 3-mercapto-1,2-propanodiol, di(mercaptoacetato) de glicerina, 1-hidroxi-4-mercaptociclohexano, 2,4-dimercaptofenol, 2-mercaptohidroquinona, 4-mercaptofenol, 1,3-dimercapto-2-propanol, 2,3-dimercapto-1-propanol, 1,2-dimercapto-1,3-butanodiol, tris(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol, mono(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol, bis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol, tris(tioglicolato) de pentaeritritol, pentaquis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol, hidroximetil-tris(mercaptoetiltiometil)metano, 1-hidroxietiltio-3-mercaptoetiltiobenceno, 4-hidroxi-4'-mercaptodifenilsulfona, 2-(2-mercaptoetiltio)etanol, mono(3-mercaptopropionato) de sulfuro de dihidroxietilo, mono(salicilato) de dimercaptoetano e hidroxietiltiometil-tris(mercaptoetiltio)metano

De los monómeros polimerizables (C1) a (C4) descritos anteriormente, el monómero polimerizable por radicales (C1) y el monómero polimerizable a base de uretano o a base de urea (C3) se usan preferentemente en el método de amasado, el monómero polimerizable por radicales (C1) se usa preferentemente en el método de laminación y el monómero polimerizable a base de uretano o a base de urea (C3) se usa preferentemente en el método de unión.

(D) acelerador de curado por polimerización;

Pueden usarse diversos aceleradores de curado por polimerización de acuerdo con el tipo del monómero polimerizable (C) descrito anteriormente y el tipo del grupo funcional polimerizable introducido en la cadena lateral del polirrotaxano (A) para acelerar el curado por polimerización de la composición fotocrómica de la presente invención.

Por ejemplo, cuando se usa el monómero polimerizable por radicales (C1) y cuando se introduce el grupo funcional polimerizable por radicales en la cadena lateral del polirrotaxano (A), se usa un iniciador de la polimerización (D1) como acelerador del curado por polimerización.

Cuando se usa el monómero polimerizable a base de epoxi (C2), el monómero polimerizable a base de episulfuro (C4-1) o el monómero polimerizable a base de tietanilo (C4-2) y cuando se introduce un grupo epoxi, un grupo episulfuro o un grupo tietanilo en la cadena lateral del polirrotaxano (A) como grupo funcional polimerizable, se usa como acelerador del curado por polimerización un agente de curado epoxi (D2-1) o un catalizador de polimerización catiónico (D2-2) para polimerizar por apertura de anillo un grupo epoxi. Adicionalmente, cuando se usa el monómero polimerizable a base de uretano o a base de urea (C3) u otro monómero polimerizable (C4) y cuando se introduce un grupo OH, un grupo SH, un grupo NH_2, un grupo NCO o un grupo NCS en la cadena lateral del polirrotaxano (A) como grupo funcional polimerizable, se usa un catalizador de reacción de uretano o de urea (D3-1) o un agente de condensación (D3-2) como acelerador del curado por polimerización.

(D1) iniciador de polimerización

Los iniciadores de polimerización se dividen en iniciadores de polimerización térmica e iniciadores de fotopolimerización y se proporcionan a continuación ejemplos de los mismos.

Iniciadores de polimerización térmica

Peróxidos de diacilo; Peróxido de benzoílo, peróxido de p-clorobenzoílo, peróxido de decanoílo, peróxido de lauroílo y peróxido de acetilo Peroxi ésteres; hexanato de *t*-butilperoxi-2-etilo, *t*-butilperoxi neodecanato, cumiperoxi neodecanato y *t*-butilperoxi benzoato
Percarbonatos; diisopropilperoxi dicarbonato y di-sec-butilperoxi dicarbonato
Azo compuestos; azobisisobutironitrilo

Iniciadores de fotopolimerización
Compuestos a base de acetofenona; 1-fenil-2-hidroxi-2-metilpropan-1-ona, 1-hidroxiciclohexilfenil cetona y 1-(4-isopropilfenil)-2-hidroxi-2-metilpropan-1-ona compuestos a base de α-dicarbonilo; 1,2-difeniletanodiona y glioxilato de metilfenilo
Compuestos a base de óxido de acilfosfina; óxido de 2,6-dimetilbenzoildifenilfosfina, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina, éster metílico del ácido 2,4,6-trimetilbenzoildifenil fosfínico, óxido de 2,6-dichlorobenzoildifenilfosfina y óxido de 2,6-dimetoxibenzoildifenilfosfina

Cuando se usa un iniciador de fotopolimerización, puede usarse en combinación un adyuvante conocido de la aceleración del curado por polimerización, tal como una amina terciaria.

(D2-1) agente de curado epoxi

Compuestos de amina y sales de los mismos; 2-metilimidazol, 2-etil-4-metilimidazol, 1,8-diaza-biciclo(5,4,0)undeceno-7, trimetilamina, bencil dimetilamina, trietilamina, 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol y 2-(dimetilaminometil)fenol
Sales de amonio cuaternario; cloruro de tetrametilamonio, bromuro de benciltrimetilamonio y bromuro de tetrabutilamonio
Compuestos de fosfina orgánicos; benzotriazolato de tetra-n-butilfosfonio y ditioato de tetra-n-butilfosfonio-o,o-dietilfósforo Sales de ácido carboxílico de metal; tricarboxilato de cromo (III) y octilato de estaño
Compuestos de quelato de acetilacetona; acetilacetonato de cromo

(D2-2) catalizador de polimerización catiónico

catalizadores a base de ácido de Lewis; complejo de amina de BF_3, PF_5, BF_3, AsF_5 y SbF_5
Catalizadores de polimerización catiónicos termoestables; sales de fosfonio, sales de amonio cuaternario, sales de sulfonio, sales de bencilamonio, sales de bencilpiridinio, sales de bencilsulfonio, sales de hidrazinio, ésteres de ácido carboxílico, ésteres de ácido sulfónico e iminas de amina
Catalizadores de polimerización catiónicos curables con radiación ultravioleta; hidrofluorofosfato de diaril yodonio y ácido hexafluoroantimónico bis(dodecilfenil)yodonio

(D3-1) catalizador de reacción de uretano o de urea

Este catalizador de reacción se usa en la formación de un enlace de poli(tio)uretano provocado por una reacción entre un poliiso(tia)cianato y poliol o politiol. A continuación se proporcionan ejemplos de este catalizador.
Trietil diamina, hexametilen tetramina, N,N-dimetil octilamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,6-diaminohexano, 4,4'-trimetilenbis(1-metilpiperidina), 1,8-diazabiciclo-(5,4,0)-7-undeceno, dicloruro de dimetilestaño, bis(tioglicolato de isooctilo) de dimetilestaño, dicloruro de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, maleato de dibutilestaño, polímero de maleato de dibutilestaño, dirricinoleato de dibutilestaño, bis(dodecilmercaptida) de dibutilestaño, bis(isooctiltioglicolato) de dibutilestaño, dicloruro de dioctilestaño, maleato de dioctilestaño, polímero de maleato de dioctilestaño, bis(butilmaleato) de dioctilestaño, dilaurato de dioctilestaño, dirricinoleato de dioctilestaño, dioleato de dioctilestaño, di(6-hidroxi)caproato de dioctilestaño, bis(isooctiltioglicolato) de dioctilestaño y dirricinoleato de didodecilestaño y sales de metal, tales como oleato de cobre, acetilacetonato de cobre, acetilacetonato de hierro, naftenato de hierro, lactato de hierro, citrato de hierro, gluconato de hierro, octanoato de potasio y titanato de 2-etilhexilo

(D3-2) agente de condensación

Ácidos inorgánicos; cloruro de hidrógeno, bromuro de hidrógeno, ácido sulfúrico y ácido fosfórico
Ácidos orgánicos; ácido p-toluenosulfónico y ácido canforsulfónico Resinas de intercambio iónico ácidas; Carbodiimidas Amberlite y Amberlyst; diciclohexil carbodiimida y 1-etil-3-(3-dimetilaminopirrolil)-carbodiimida

Los aceleradores de curado por polimerización (D) descritos anteriormente pueden usarse solos o en combinación

de dos o más y su cantidad puede denominarse "cantidad de catalizador", por ejemplo, de 0,001 a 10 partes en masa, específicamente de 0,01 a 5 partes en masa basada en 100 partes en masa del monómero polimerizable (C).

Otros componentes de formación de compuestos;

Siempre que el efecto de la presente invención no se vea afectado, la composición fotocrómica de la presente invención puede comprender diversos agentes de formación de compuestos conocidos en sí, por ejemplo, agente de liberación, absorbedor de rayos ultravioleta, absorbedor de infrarrojos, estabilizador frente a rayos ultravioleta, antioxidante, inhibidor de la coloración, agente antiestático, colorante fluorescente, colorante, pigmento y agente aromatizante, Aditivos, disolvente, agente nivelador y agente de control de la polimerización, tal como un tiol ejemplificado por *t*-dodecilmercaptano, según se requiera.

En particular, cuando se usa un estabilizador frente a rayos ultravioleta, puede mejorar ventajosamente la durabilidad del compuesto fotocrómico. Como estabilizador frente a rayos ultravioleta, se conocen estabilizadores ópticos de amina impedida, antioxidantes de fenol impedido y antioxidantes a base de azufre. Se proporcionan a continuación estabilizadores frente a rayos ultravioleta particularmente preferidos. Sebacato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo), ADEKA STAB LA-52, LA-57, LA-62, LA-63, LA-67, LA-77, LA-82 y LA-87 de ADEKA Corporation, 2,6-di-*t*-butil-4-metil-fenol, bis[3-(5-t-butil-4-hidroxi-m-tolil)propionato] de etilenobis(oxietileno) e IRGANOX 1010, 1035, 1075, 1098, 1135, 1141, 1222, 1330, 1425, 1520, 259, 3114, 3790, 5057 y 565 de Ciba Specialty Chemicals Co., Ltd.

La cantidad del estabilizador frente a rayos ultravioleta no se limita en particular ya que el efecto de la presente invención no se ve afectado, pero generalmente es de 0,001 a 10 partes en masa, específicamente de 0,01 a 1 parte en masa basada en 100 partes en masa del polirrotaxano (A). En particular, cuando se usa un estabilizador óptico de amina impedida, se usa en una cantidad de 0,5 a 30 mol, más preferentemente de 1 a 20 mol, mucho más preferentemente de 2 a 15 mol basada en 1 mol del compuesto fotocrómico (B) con el fin de evitar el cambio del color desarrollado ajustado ya que existe una diferencia en el efecto de mejorar la durabilidad de acuerdo con el tipo de compuesto fotocrómico.

<composición preferida de la composición fotocrómica>

En la composición fotocrómica de la presente invención que comprende el polirrotaxano (A) descrito anteriormente y el compuesto fotocrómico (B) como componentes esenciales, el compuesto fotocrómico (B) se usa generalmente en una cantidad de 0,0001 a 10 partes en masa basada en 100 partes en masa del polirrotaxano (A), y esta cantidad preferida difiere de acuerdo con el sistema de desarrollo de propiedades fotocrómicas.

Por ejemplo, para desarrollar propiedades fotocrómicas mediante el método de amasado, el compuesto fotocrómico se usa en una cantidad de preferentemente 0,001 a 2 partes en masa, en particular preferentemente de 0,001 a 1 parte en masa, y para desarrollar propiedades fotocrómicas mediante el método de laminación, el compuesto fotocrómico se usa en una cantidad preferentemente de 0,01 a 7 partes en masa, en particular preferentemente de 0,05 a 0,5 partes en masa.

Para desarrollar propiedades fotocrómicas mediante el método de unión, se usa en una cantidad preferentemente de 0,5 a 10 partes en masa, en particular preferentemente de 1 a 7 partes en masa.

Es decir, cuando la cantidad del compuesto fotocrómico es demasiado pequeña, es difícil desarrollar propiedades fotocrómicas excelentes y cuando la cantidad es demasiado grande, es difícil manipular esta composición fotocrómica debido al espesamiento, por lo que el desarrollo de propiedades fotocrómicas mediante el sistema deseado puede volverse difícil.

Cuando se usa el monómero polimerizable (C), para suprimir un aumento en la viscosidad de la composición fotocrómica y hacer que el polirrotaxano (A) presente el efecto de mejorar las propiedades fotocrómicas de manera más eficaz, el polirrotaxano (A) y el monómero polimerizable (C) se usan en una relación de masa (A:C) de 0,1:99,9 a 50,0:50,0, preferentemente de 2:98 a 15:85.

Adicionalmente, en la presente invención, con el fin de permitir que el polirrotaxano (A) presente el máximo efecto de mejora de las propiedades fotocrómicas, es mejor usar un grupo OH y/o un grupo SH como grupo funcional polimerizable que se ha de introducir en la cadena lateral del polirrotaxano (A) y usar el monómero polimerizable a base de uretano o a base de urea (C3), es decir, una combinación de un poliol (C3-1), politiol (C3-2), poliamina (C3-3), poliisocianato (C3-4) y poliisotiocianato (C3-5) como monómero polimerizable (C) de manera que se forme un enlace de uretano, un enlace de tiouretano, un enlace de urea o un enlace de tiourea (especialmente, un enlace de uretano o un enlace tiouretano).

En este caso, las cantidades del grupo SH y del grupo OH son cada una de 0,8 a 1,2 mol, en particular preferentemente de 0,85 a 1,15 mol, mucho más preferentemente de 0,9 a 1,1 mol basadas 1 mol del grupo NCO o el grupo NCS.

<uso de la composición fotocrómica>

La composición fotocrómica de la presente invención puede usarse como una composición que comprende solo dos componentes que consisten en el polirrotaxano (A) y el compuesto fotocrómico (B) descritos anteriormente. Por ejemplo, el polirrotaxano (A) y el compuesto fotocrómico (B) se amasan por fusión entre sí para preparar la composición fotocrómica que después se moldea en una lámina para formar una lámina fotocrómica.

O, la composición fotocrómica anterior se dispersa o se disuelve en un disolvente orgánico para preparar una solución de recubrimiento que después se aplica a una película óptica o lámina óptica transparente y se seca para formar una capa de recubrimiento fotocrómica, permitiendo de este modo desarrollar propiedades fotocrómicas.

Sin embargo, se prefiere que la composición fotocrómica de la presente invención comprenda el monómero polimerizable (C) y el acelerador de curado por polimerización (D) además del polirrotaxano (A) y el compuesto fotocrómico (B). Por ejemplo, se desea que estos componentes se amasen por fusión entre sí para preparar la composición fotocrómica y la composición debe curarse por polimerización para producir un cuerpo fotocrómico curado, desarrollando de este modo propiedades fotocrómicas con este cuerpo curado.

El curado por polimerización para la producción del cuerpo fotocrómico curado se realiza mediante la polimerización por radicales, la polimerización por apertura de anillo, la polimerización aniónica o la policondensación con la aplicación de rayos de energía activa, tales como rayos ultravioleta, α, β o γ, calentamiento o ambos. Es decir, deben emplearse medios de polimerización adecuados de acuerdo con los tipos de monómero polimerizable (C) y el acelerador de curado por polimerización (D) y la forma del cuerpo fotocrómico curado que se ha de producir.

Para polimerizar térmicamente la composición fotocrómica de la presente invención que comprende el monómero polimerizable (C), la temperatura en particular afecta a las propiedades del cuerpo fotocrómico curado obtenido. Puesto que esta condición de temperatura se ve afectada por el tipo y la cantidad del iniciador de polimerización térmica y el tipo de monómero polimerizable, no puede limitarse incondicionalmente. En general, se prefiere un método en el que se inicie la polimerización a una temperatura relativamente baja y después se aumente la temperatura lentamente. Puesto que el tiempo de polimerización difiere de acuerdo con diversos factores como la temperatura, el tiempo óptimo se determina preferentemente de acuerdo con estas condiciones. En general, se prefiere elegir las condiciones con las cuales se completa la polimerización en 2 a 48 horas. Para obtener una lámina laminada fotocrómica, se prefiere que la polimerización se realice a una temperatura a la que se produzca una reacción entre grupos funcionales polimerizables y que la temperatura óptima y el tiempo óptimo para obtener un peso molecular objetivo se determinen en ese momento.

Adicionalmente, para fotopolimerizar la composición fotocrómica de la presente invención, la intensidad UV de entre las condiciones de polimerización afecta a las propiedades del cuerpo fotocrómico curado obtenido. Puesto que esta condición de iluminancia se ve afectada por el tipo y la cantidad del iniciador de la fotopolimerización y el tipo del monómero polimerizable, no puede limitarse incondicionalmente. En general, se prefiere elegir condiciones que garanticen que se aplique una luz UV de 50 a 500 mW/cm^2 que tenga una longitud de onda de 365 nm durante 0,5 a 5 minutos.

Cuando se han de desarrollar propiedades fotocrómicas mediante el método de amasado que utiliza el curado por polimerización anterior, la composición fotocrómica anterior se inyecta en el espacio entre los moldes de vidrio mantenido por una junta de elastómero o espaciador para realizar la polimerización por moldeo calentando en un horno de aire o aplicando rayos de energía activa, tales como rayos ultravioleta, de acuerdo con los tipos del monómero polimerizable (C) y del acelerador de curado por polimerización, haciendo posible de este modo obtener un cuerpo fotocrómico curado que se moldea en forma de un material óptico, tal como una lente.

De acuerdo con este método, se obtiene directamente una lente de gafas que tiene propiedades fotocrómicas.

Cuando se han de desarrollar propiedades fotocrómicas mediante el método de laminación, se forma una capa fotocrómica compuesta por un cuerpo fotocrómico curado sobre la superficie de un sustrato óptico disolviendo la composición fotocrómica en un disolvente orgánico adecuado para preparar una solución de recubrimiento, aplicando la solución de recubrimiento a la superficie del sustrato óptico, tal como un sustrato de lente, mediante recubrimiento por centrifugación o inmersión, secándola para retirar el disolvente orgánico y después realizando el curado por polimerización mediante radiación UV o calentando en un gas inerte, tal como nitrógeno (método de recubrimiento).

Adicionalmente, también puede formarse una capa fotocrómica compuesta por un cuerpo fotocrómico curado sobre la superficie de un sustrato óptico disponiendo el sustrato óptico, tal como un sustrato de lente, de manera que se oponga a un molde de vidrio, de manera que se forme un espacio predeterminado entre ellos, inyectando la composición fotocrómica en este espacio y realizando la polimerización por moldeo con un molde interno para realizar el curado por polimerización mediante radiación UV o calentamiento en este estado (método de polimerización por moldeo).

Cuando la capa fotocrómica se ha de formar sobre la superficie del sustrato óptico mediante el método de laminación anterior (método de recubrimiento y método de polimerización por moldeo), la adhesión entre la capa fotocrómica y el sustrato óptico puede potenciarse sometiendo la superficie del sustrato óptico a un tratamiento químico con una solución alcalina o una solución ácida o un tratamiento físico, tal como descarga corona, descarga de plasma o puliendo por adelantado. Naturalmente, puede formarse una capa de resina adhesiva transparente sobre la superficie del sustrato óptico.

Adicionalmente, cuando se han de desarrollar propiedades fotocrómicas mediante el método de unión, se obtiene un laminado fotocrómico que comprende una capa fotocrómica como capa adhesiva formando una lámina fotocrómica mediante el moldeo de la lámina de la composición fotocrómica, intercalando éste entre dos láminas transparentes (láminas ópticas) y realizando el curado por polimerización descrito anteriormente.

En este caso, para formar la lámina fotocrómica, también pueden emplearse medios de recubrimiento que usen una solución de recubrimiento preparada disolviendo la composición fotocrómica en una solución orgánica.

El laminado fotocrómico fabricado como se ha descrito anteriormente, por ejemplo, se monta en un molde y después se moldea por inyección una resina termoplástica (por ejemplo, policarbonato) para un sustrato óptico, tal como una lente, para obtener un sustrato óptico, tal como una lente que tenga una forma predeterminada y esté dotada de propiedades fotocrómicas. El laminado fotocrómico también puede unirse a la superficie de un sustrato óptico con un adhesivo, haciendo posible de este modo obtener una lente fotocrómica.

Cuando el laminado fotocrómico se ha de fabricar como se ha descrito anteriormente, preferentemente se usa un monómero polimerizable a base de uretano o a base de urea (C3), en particular preferentemente se usa un monómero a base de uretano como el monómero polimerizable (C) para formar poliuretano ya que tiene una alta adhesión a un sustrato óptico.

La composición fotocrómica de la presente invención descrita anteriormente puede desarrollar excelentes propiedades fotocrómicas, tales como densidad óptica de color y velocidad de pérdida de color, y se usa eficazmente en la producción de un sustrato óptico provisto de propiedades fotocrómicas, por ejemplo, una lente fotocrómica sin reducir propiedades características, tales como la fuerza mecánica.

De acuerdo con la finalidad de uso, la capa fotocrómica y el cuerpo fotocrómico formados a partir de la composición fotocrómica de la presente invención pueden someterse a un postratamiento tal como tinción con un colorante, tal como un colorante de dispersión, la formación de una película de recubrimiento dura mediante el uso de un agente de acoplamiento de silano o un agente de recubrimiento duro que comprende sol de silicio, circonio, antimonio, aluminio, estaño o wolframio como componente principal, la formación de una película delgada mediante la deposición de vapor de un óxido metálico, tal como SiO_2, TiO_2 o ZrO_2, un tratamiento antirreflectante con una película delgada formada mediante la aplicación de un polímero orgánico o un tratamiento antiestático.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos se proporcionan con el propósito de ilustrar adicionalmente la presente invención, pero de ninguna manera han de tomarse como limitantes.

<síntesis de polirrotaxano (A) que tiene una cadena lateral introducida por un grupo funcional polimerizable>

(1-1) Preparación de PEG-COOH;

Se preparó polietilenglicol lineal (PEG) que tenía un peso molecular de 35.000 como polímero para formar una molécula axial.

Formulación;

10 g de PEG, Se disolvieron 100 mg de TEMPO (radical 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi) y 1 g de bromuro de sodio en 100 ml de agua.

Se añadieron 5 ml de una solución acuosa de hipoclorito de sodio disponible en el mercado (concentración de cloro eficaz del 5 %) a esta solución y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 10 minutos. Posteriormente, se añadió etanol en una cantidad de hasta 5 ml para finalizar una reacción.

Después de que se realizara una extracción usando 50 ml de cloruro de metileno, el cloruro de metileno se retiró por destilación, se disolvió el extracto obtenido en 250 ml de etanol y se realizó una reprecipitación a -4 °C durante 12 horas para recoger el PEG-COOH que después se secó.

(1-2) Preparación de polirrotaxano;

se disolvieron 3 g de PEG-COOH preparado anteriormente y 12 g de a-ciclodextrina (a-CD) cada uno en 50 ml de agua caliente a 70 °C y las soluciones obtenidas se mezclaron entre sí bien por agitación.

Después, esta solución mixta se reprecipitó a una temperatura de 4 °C durante 12 horas y el complejo de clatrato precipitado se secó por congelación para recogerlo.

Posteriormente, se disolvieron 0,13 g de adamantanoamina en 50 ml de dimetilformamida (DMF) a temperatura ambiente y el complejo de clatrato anterior se añadió a la mezcla y se mezcló bien con la solución resultante por agitación rápida.

Posteriormente, se añadió adicionalmente una solución preparada disolviendo 0,38 g de un reactivo de BOP {hexafluorofosfato de benzotriazol-1-il-oxi-tris(dimetilamino)fosfonio} en DMF y se mezcló bien por agitación.

Adicionalmente, una solución preparada disolviendo 0,14 ml de diisopropiletilamina en DMF se añadió y se mezcló bien agitando para obtener un reactivo de suspensión.

El reactivo de suspensión obtenido anteriormente se dejó reposar a 4 °C durante 12 horas.

Posteriormente, se añadieron 50 ml de un disolvente mixto de DMF y metanol (relación de volumen de 1/1) y se mezclaron con el reactivo anterior y el sobrenadante se desechó por centrifugación.

Después de realizar una limpieza con la solución mixta de DMF/metanol anterior, se realizaron una limpieza y una centrifugación usando metanol para obtener un precipitado.

El precipitado obtenido se secó al vacío y después se disolvió en 50 ml de DMSO y la solución transparente obtenida se añadió gota a gota a 700 ml de agua para precipitar el polirrotaxano.

El polirrotaxano precipitado se recogió por centrifugación y se secó al vacío.

El polirrotaxano se disolvió adicionalmente en DMSO y se precipitó en agua y el precipitado obtenido se recogió y se secó para obtener polirrotaxano purificado. La cantidad de clatración de α-CD fue de 0,25.

La cantidad de clatración se calculó disolviendo el polirrotaxano en DMSO-d_6 y midiendo con un instrumento de medición de RMN-^{1}H (JNM-LA500 de JEOL Ltd.) de acuerdo con el siguiente método.

X, Y y X/(YX) significan lo siguiente.
X: valor integrado de protones derivados de los grupos hidroxilo de ciclodextrina a 4 a 6 ppm
Y: valor integrado de protones derivados de las cadenas de metileno de ciclodextrina y PEG a 3 a 4 ppm
X/(YX): relación protónica de ciclodextrina con respecto a PEG
se calculó en primer lugar X/(YX) en el momento en el que la cantidad máxima de clatración era teóricamente de 1 y se comparó con X/(YX) a partir del valor analítico del compuesto real para calcular la cantidad de clatración.

(1-3) introducción en la cadena lateral de polirrotaxano;

Se disolvieron 500 mg del polirrotaxano purificado anterior en 50 ml de una solución acuosa de NaOH 1 mol/l y se añadieron 3,83 g (66 mmol) de óxido de propileno y se agitaron a temperatura ambiente en una atmósfera de argón durante 12 horas.

Después, la solución de polirrotaxano anterior se neutralizó a un pH de 7 a 8 usando una solución acuosa de HCl 1 mol/l y la solución de polirrotaxano neutralizada se dializó con un tubo de diálisis y después se secó por congelación para obtener polirrotaxano hidroxipropilado.

Se confirmó mediante identificación por RMN-^{1}H y CPG que el polirrotaxano hidroxipropilado obtenido era polirrotaxano hidroxipropilado que tenía una estructura deseada.

El grado de modificación de los grupos OH de la molécula cíclica por el grupo hidroxipropilo fue de 0,5 y el peso molecular promedio en peso Pm medido por CPG fue de 180.000.

Se disolvieron 5 g del polirrotaxano hidroxipropilado obtenido en 22,5 g de ε-caprolactona a 80 °C para preparar una solución mixta. Después de agitar esta solución mixta a 110 °C durante 1 hora mientras se soplaba nitrógeno seco, se añadieron 0,16 g de una solución en xileno al 50 % en peso de hexanoato de 2-etilestaño (II) y se agitaron a 130 °C durante 6 horas. Posteriormente, se añadió xileno para obtener una solución en xileno de polirrotaxano modificado con policaprolactona que tenía una concentración no volátil de aproximadamente el 35 % en masa en la que se introdujeron cadenas laterales.

(1-4) Preparación de polirrotaxano modificado con cadena lateral introducida por grupo OH (A-1);

La solución en xileno de polirrotaxano modificado con policaprolactona preparada anteriormente se añadió gota a gota a hexano para recoger y secar el producto de reacción para obtener polirrotaxano modificado con cadena lateral que tenía un grupo OH como grupo funcional polimerizable (A-1).

Las propiedades físicas de este polirrotaxano (A-1) fueron las siguientes.
Grado de modificación de la cadena lateral: 0,5
Peso molecular de la cadena lateral: aproximadamente 500 en promedio de peso molecular promedio en peso Pm de polirrotaxano (CPG): 700.000

(1-5) Preparación de polirrotaxano modificado con cadena lateral introducida por grupo OH (A-2);

Se obtuvo polirrotaxano modificado con cadena lateral que tenía un grupo OH como grupo funcional polimerizable (A-2) completamente de la misma manera que (A-1), excepto porque se usó PEG con un peso molecular de 20.000.

Las propiedades físicas de este polirrotaxano (A-2) fueron las siguientes.
Cantidad de clatración de α-CD: 0,25
Grado de modificación de la cadena lateral: 0,5
Peso molecular de la cadena lateral: aproximadamente 500 en promedio
Peso molecular promedio en peso Pm de polirrotaxano (CPG): 400.000

(1-6) Preparación de polirrotaxano modificado con cadena lateral introducida por grupo OH (A-3);

Se obtuvo polirrotaxano modificado con cadena lateral que tenía un grupo OH como grupo funcional polimerizable (A-3) completamente de la misma manera que (A-1), excepto porque se usó PEG con un peso molecular de 70.000.

Las propiedades físicas de este polirrotaxano (A-3) fueron las siguientes.
Cantidad de clatración de α-CD: 0,25
Grado de modificación de la cadena lateral: 0,5
Peso molecular de la cadena lateral: aproximadamente 500 en promedio
Peso molecular promedio en peso Pm de polirrotaxano (CPG): 1.400.000

(1-7) Preparación de polirrotaxano modificado con cadena lateral introducida por grupo OH (A-4);

Se obtuvo polirrotaxano modificado con cadena lateral introducida por grupo OH (A-4) completamente de la misma manera que en (A-1), excepto porque la cantidad de ε-caprolactona utilizada para formar una cadena lateral se cambió a 12,5 g.

Las propiedades físicas de este polirrotaxano (A-4) fueron las siguientes.
Cantidad de clatración de α-CD: 0,25
Grado de modificación de la cadena lateral: 0,5
Peso molecular de la cadena lateral: aproximadamente 500 en promedio
Peso molecular promedio en peso Pm de polirrotaxano (CPG): 480.000

(2-1) Preparación de polirrotaxano modificado con cadena lateral introducida por grupo acrílico (A-5)

Se usó la solución en xileno de polirrotaxano modificado con policaprolactona preparada en (1-3).

Después de añadir 0,01 g de dibutilhidroxitolueno (inhibidor de polimerización) a 30 g de la solución en xileno anterior de polirrotaxano modificado con policaprolactona, se añadieron gota a gota 3,8 g de isocianato de 2-acriloiloxietilo.

La solución resultante se agitó a 40 °C durante 16 horas para obtener una solución en xileno de polirrotaxano en la que se introdujo un grupo acrílico en el extremo de la policaprolactona.

Esta solución en xileno de polirrotaxano se añadió gota a gota a hexano, se recogió y se secó para obtener polirrotaxano que tenía un grupo acrílico introducido en la cadena lateral como grupo funcional polimerizable (A-5).

Las propiedades físicas de este polirrotaxano modificado con cadena lateral introducida por grupo acrílico (A-5) fueron las siguientes.
Cantidad de clatración de α-CD: 0,25
Grado de modificación de la cadena lateral: 0,5
Peso molecular de la cadena lateral: aproximadamente 600 en promedio
Peso molecular promedio en peso Pm de polirrotaxano (CPG): 540.000

(2-2) Preparación de polirrotaxano modificado con cadena lateral introducida por grupo acrílico (A-6);

Se preparó polirrotaxano modificado con cadena lateral introducida por grupo acrílico (A-6) completamente de la misma manera que en (A-5), excepto porque se usó PEG con un peso molecular de 20.000.

Las propiedades físicas de este polirrotaxano modificado con cadena lateral introducida por grupo acrílico (A-5) fueron las siguientes.
Cantidad de clatración de α-CD: 0,25
Grado de modificación de la cadena lateral: 0,5
Peso molecular de la cadena lateral: aproximadamente 600 en promedio
Peso molecular promedio en peso Pm de polirrotaxano (CPG): 540.000

(2-3) Preparación del polirrotaxano modificado con cadena lateral introducida por grupo metacrílico (A-7);

Se preparó polirrotaxano modificado con cadena lateral introducida por grupo metacrílico (A-7) de la misma manera que en (A-5), excepto porque se usaron 4,2 g de isocianato de 2-metacriloiloxietilo en lugar de 3,8 g de isocianato de 2-acriloiloxietilo utilizado en la preparación de (A-5).

Las propiedades físicas de este polirrotaxano modificado con cadena lateral introducida por grupo metacrílico (A-7) fueron las siguientes.
Cantidad de clatración de α-CD: 0,25
Grado de modificación de la cadena lateral: 0,5
Peso molecular de la cadena lateral: aproximadamente 600 en promedio
Peso molecular promedio en peso Pm de polirrotaxano (CPG): 960.000

(2-4) Preparación del polirrotaxano modificado con cadena lateral introducida por grupo metacrílico (A-8);

Se preparó polirrotaxano modificado con cadena lateral introducida por grupo metacrílico (A-8) de la misma manera que en (A-7), excepto porque se usó PEG con un peso molecular de 20.000.

Las propiedades físicas de este polirrotaxano modificado con cadena lateral introducida por grupo metacrílico (A-8) fueron las siguientes.
Cantidad de clatración de α-CD: 0,25
Grado de modificación de la cadena lateral: 0,5
Peso molecular de la cadena lateral: aproximadamente 600 en promedio
Peso molecular promedio en peso Pm de polirrotaxano (CPG): 550.000

(1-8) Preparación de polirrotaxano modificado con cadena lateral introducida por grupo OH (A-9);

se colocó 1,00 g del polirrotaxano hidroxipropilado sintetizado en (1-3) en un matraz de tres bocas y se añadió una mezcla de 102 g de ε-caprolactona y 11 g de α-acetil-γ-butirolactona al matraz mientras que se dejaba fluir nitrógeno lentamente.

La mezcla obtenida se agitó con un agitador mecánico a 80 °C durante 30 minutos para que se homogenizase, la temperatura de reacción se elevó hasta 100 °C y se añadieron 0,16 g de hexanoato de 2-etilestaño (solución al 50 % en peso) diluidos con tolueno por adelantado para realizar una reacción durante 4 horas.

Después del final de la reacción, la muestra se disolvió en 50 ml de tolueno y la mezcla se añadió gota a gota a 450 ml de hexano con agitación para precipitar un sólido que después se recogió y se secó para obtener polirrotaxano modificado con cadena lateral introducida por grupo OH (A-9).

Las propiedades físicas de este polirrotaxano (A-9) fueron las siguientes.
Grado de modificación de la cadena lateral: 0,5
Peso molecular de la cadena lateral: aproximadamente 5.200 en promedio
Peso molecular promedio en peso Pm de polirrotaxano (CPG): 4.000.000

(1-9) Preparación de polirrotaxano modificado con cadena lateral introducida por grupo OH (A-10);

se preparó polirrotaxano modificado con cadena lateral introducida por grupo OH (A-10) de la misma manera que en (A-1), excepto porque se usó PEG con un peso molecular de 20.000 y la cantidad de ε-caprolactona en (1-3) se cambió a 33,5 g.

Las propiedades físicas de este polirrotaxano (A-10) fueron las siguientes.
Cantidad de clatración de α-CD: 0,25
Grado de modificación de la cadena lateral: 0,5
Peso molecular de la cadena lateral: aproximadamente 700 en promedio

Peso molecular promedio en peso Pm de polirrotaxano (CPG): 600.000

(1-10) Preparación de polirrotaxano modificado con cadena lateral introducida por grupo OH (A-11);

se preparó polirrotaxano modificado con cadena lateral introducida por grupo OH (A-11) de la misma manera que en (A-1), excepto porque se usó PEG con un peso molecular de 20.000 y la cantidad de ε-caprolactona en (1-3) se cambió a 125 g.

Las propiedades físicas de este polirrotaxano (A-11) fueron las siguientes.
Cantidad de clatración de α-CD: 0,25
Grado de modificación de la cadena lateral: 0,5
Peso molecular de la cadena lateral: aproximadamente 2.500 en promedio
Peso molecular promedio en peso Pm de polirrotaxano (CPG): 1.900.000

(1-11) Preparación de polirrotaxano modificado con cadena lateral introducida por grupo OH (A-12);

se preparó polirrotaxano modificado con cadena lateral introducida por grupo OH (A-12) de la misma manera que en (A-1), excepto porque se usó PEG con un peso molecular de 90.000 y la cantidad de ε-caprolactona en (1-3) se cambió a 12,5 g.

Las propiedades físicas de este polirrotaxano (A-12) fueron las siguientes.
Cantidad de clatración de α-CD: 0,25
Grado de modificación de la cadena lateral: 0,5
Peso molecular de la cadena lateral: aproximadamente 300 en promedio
Peso molecular promedio en peso Pm de polirrotaxano (CPG): 1.100.000

(1-12) Preparación de polirrotaxano modificado con cadena lateral introducida por grupo OH (A-13);

El polirrotaxano que tenía un grupo OH como grupo reactivo (A-13) se preparó de la misma manera que (A-1), excepto porque se usaron 25,3 g de α-acetil-γ-butirolactona en lugar de ε-caprolactona.

Las propiedades físicas de este polirrotaxano (A-13) fueron las siguientes.
Cantidad de clatración de α-CD: 0,25
Grado de modificación de la cadena lateral: 0,5
Peso molecular de la cadena lateral: aproximadamente 500 en promedio
Peso molecular promedio en peso Pm de polirrotaxano (CPG): 750.000

(1-13) Preparación de polirrotaxano modificado con cadena lateral introducida por grupo OH (A-14);

Se puso 1,00 g del polirrotaxano hidroxipropilado sintetizado en (1-3) en un matraz de tres bocas y se inyectaron 4,1 g de 1,3-dioxan-2-ona, 20 ml de benzonitrilo y 0,5 ml de yoduro de metilo mientras que se dejaba fluir nitrógeno lentamente y se agitaba con un agitador mecánico a 120 °C durante 18 horas.

Después del final de la reacción, la muestra se disolvió en 50 ml de tolueno y la mezcla se añadió gota a gota a 450 ml de hexano con agitación para precipitar un sólido que después se recogió y se secó para obtener polirrotaxano modificado con cadena lateral introducida por grupo OH (A-14).

Las propiedades físicas de este polirrotaxano (A-14) fueron las siguientes.
Grado de modificación de la cadena lateral: 0,5
Peso molecular de la cadena lateral: aproximadamente 500 en promedio
Peso molecular promedio en peso Pm de polirrotaxano (CPG): 600.000

(2-5) Preparación de polirrotaxano 2-bromoisobutilado;

se pusieron 5,0 g del polirrotaxano hidroxipropilado sintetizado en (1-3) en un matraz de tres bocas para que se presecara y se sustituyera con nitrógeno. Se añadieron 0,6 g de dimetilamino piridina a esto y se añadieron 50 ml de dimetil acetamida (DMAc) sustituida con nitrógeno para disolver la mezcla obtenida.

Se añadieron gota a gota 7,6 ml (1,1 equivalentes basados en el total de todos los grupos OH de polirrotaxano) de trietilamina y 6,2 ml (1,0 equivalente) de bromuro de 2-bromoisobutirilo a la solución resultante en un baño de hielo para realizar una reacción a 0 °C a temperatura ambiente durante 5 horas. La solución de reacción se añadió gota a gota a hexano y el reprecipitado obtenido se recogió y se secó a presión reducida para obtener polirrotaxano 2-bromoisobutilado.

Las propiedades físicas de este polirrotaxano 2-bromoisobutilado fueron las siguientes.
Grado de modificación de la cadena lateral: 0,5

Peso molecular promedio en peso Pm de polirrotaxano (CPG): 210.000

(2-6) Preparación del polirrotaxano modificado con cadena lateral introducida por grupo metacrílico (A-15);

Después de colocar 2,0 g del polirrotaxano 2-bromoisobutilado preparado anteriormente en un matraz de tres bocas para que se sustituyera con nitrógeno, se añadieron 16,6 g (40 equivalentes basados en el número de moles del grupo 2-bromoisobutirilo) de metacrilato de metilo para disolver el polirrotaxano anterior. Se añadieron 5 ml de DMAc sustituido con nitrógeno y se agitaron.

Posteriormente, se añadieron 0,06 g de bromuro de cobre y 0,13 g de 2,2'-dipiridilo como catalizadores y se agitaron a temperatura ambiente durante 5 horas. Después de 5 horas, el sistema de reacción se abrió para confirmar que la solución de reacción había cambiado de marrón oscuro a verde y después la solución de reacción se filtró por succión mediante el uso de sílice como adyuvante de filtración. Este filtrado se añadió gota a gota a metanol y el reprecipitado obtenido se recogió y se secó a presión reducida para obtener polirrotaxano modificado con cadena lateral introducida por grupo metacrílico (A-15).

Las propiedades físicas de este polirrotaxano (A-15) fueron las siguientes.
Grado de modificación de la cadena lateral: 0,5
Peso molecular de la cadena lateral: aproximadamente 600 en promedio
Peso molecular promedio en peso Pm de polirrotaxano (CPG): 720.000

(1-14) Preparación de pseudo-polirrotaxano que contiene polidimetilciclohexano como molécula axial;

Se pusieron 6 g de γ-ciclodextrina (γ-CD) en un matraz con forma de berenjena de 200 ml y se añadieron 20 ml de agua de intercambio iónico para disolver la γ-CD.

Por separado, se pesaron 420 mg de poli(dimetilsiloxano) terminado con bis(3-aminopropilo) (PDM, peso molecular promedio de 26.000) y se pusieron en un matraz de 200 ml. La solución acuosa de γ-CD anterior se añadió a este matraz de una sola vez mientras se aplicaban ondas ultrasónicas y se agitó durante 30 minutos con la aplicación de ondas ultrasónicas.

Posteriormente, la solución se dejó reposar a temperatura ambiente (25 °C) durante 3 días para obtener una suspensión de color blanco. Después de que la suspensión obtenida se agitase bien nuevamente y se congelara uniformemente con nitrógeno líquido, se secó por congelación durante 2 días para obtener pseudo-polirrotaxano que contenía polidimetilciclohexano como molécula axial.

(1-15) Preparación de polirrotaxano que contenía polidimetilciclohexano como molécula axial;

Se pusieron 250 mg de cloruro de 4,4',4'-trimetoxitritilo (TMTC) en un matraz con forma de berenjena de 50 ml en una atmósfera de argón y se añadieron 2 ml de 1,4-dioxano deshidratado para disolver el TMTC. Por separado, se pusieron 250 mg del pseudo-polirrotaxano obtenido en (1-14) en un recipiente de vidrio en una atmósfera de argón y la solución de TMTC anterior se añadió a este recipiente de una sola vez. Inmediatamente después de esto, se añadieron gota a gota 0,07 ml de trietilamina (TEA) a la solución resultante y la mezcla se dejó en reposo a temperatura ambiente (25 °C) durante 24 horas sin agitación. El pseudo-polirrotaxano que contenía polidimetilciclohexano como molécula axial no se disolvió en 1,4-dioxano, con el resultado de que se realizó una reacción en un sistema heterogéneo. Después de la reacción, la solución de reacción heterogénea se agitó bien nuevamente para obtener una suspensión.

Esta suspensión se añadió gota a gota a 50 ml de agua que se hizo girar a alta velocidad para obtener un precipitado de color blanco. Después de que un material líquido que contenía este precipitado se transformase en una suspensión mediante ondas ultrasónicas, la suspensión se filtró y el sólido obtenido se lavó en una gran cantidad de agua para obtener un polvo. El polvo obtenido se secó y se añadieron 30 ml de acetona para suspender el polvo mediante ondas ultrasónicas para obtener una suspensión. Esta suspensión se filtró para recoger un sólido que después se lavó con una gran cantidad de acetona. El lavado en una gran cantidad de agua, el secado, la suspensión en acetona, la filtración y el lavado con acetona se repitieron nuevamente para obtener un polirrotaxano que contenía polidimetilciclohexano como molécula axial.

Cuando el polirrotaxano obtenido se disolvió en piridina-d5 para se midiese mediante RMN-^{1}H, se descubrió por comparación entre el valor integrado de un pico derivado del polidimetilsiloxano a aproximadamente 0,5 ppm y el valor integrado de un pico derivado de γ-CD de 4 a 5 ppm que la cantidad de clatración de γ-CD que constituía el polirrotaxano era de 0,25.

(1-16) Preparación de polirrotaxano modificado con cadena lateral introducida por grupo OH (A-16);

Se disolvieron 500 mg del polirrotaxano purificado en (1-15) en 50 ml de una solución acuosa de NaOH 1 mol/l y se añadieron 3,83 g (66 mmol) de óxido de propileno a la solución resultante y la mezcla se agitó a temperatura

ambiente en una atmósfera de argón durante 12 horas.

La solución resultante se neutralizó a un pH de 7 a 8 usando una solución acuosa de HCl 1 mol/l y la solución neutralizada se dializó con un tubo de diálisis y se secó por congelación para obtener polirrotaxano hidroxipropilado.

Se confirmó mediante identificación por RMN-1H y CPG que el polirrotaxano hidroxipropilado obtenido era polirrotaxano hidroxipropilado que tenía una estructura deseada. El grado de modificación de los grupos OH de la molécula cíclica por el grupo hidroxipropilo fue de 0,5 y el peso molecular promedio en peso Pm medido por CPG fue de 170.000. Se disolvieron 5 g del polirrotaxano hidroxipropilado obtenido anteriormente en 22,5 g de ε-caprolactona a 80 °C para obtener una solución mixta. Después de agitar esta solución mixta a 110 °C durante 1 hora mientras se soplaba nitrógeno seco, se añadieron 0,16 g de una solución en xileno al 50 % en peso de hexanoato de 2-etilestaño (II) y se agitaron a 130 °C durante 6 horas. Posteriormente, se añadió xileno para obtener una solución de xileno. Después, esta solución se añadió gota a gota a hexano y el precipitado obtenido se recogió y se secó para obtener polirrotaxano modificado con cadena lateral introducida por grupo OH (A-16).

Las propiedades físicas de este polirrotaxano (A-16) fueron las siguientes.
Cantidad de clatración de α-CD: 0,25
Grado de modificación de la cadena lateral: 0,5
Peso molecular de la cadena lateral: aproximadamente 600 en promedio
Peso molecular promedio en peso Pm de polirrotaxano (CPG): 650.000

(1-17) Preparación de polibutadieno esterificado con nitrofenilo en ambos extremos;

se pusieron 5,0 g de polibutadieno carboxilado en ambos extremos que tenía un peso molecular promedio de 10.000 en un matraz con forma de berenjena de 100 ml y se añadió a esto una solución preparada disolviendo 1,91 g de p-nitrofenol y 2,83 g de diciclohexil carbodiimida (DCC) en 25 ml de diclorometano deshidratado y la mezcla se agitó a temperatura ambiente en una atmósfera de argón durante 40 horas. Posteriormente, el precipitado obtenido se retiró por filtración y el filtrado se añadió gota a gota a 300 ml de metanol para precipitar un producto.

El precipitado obtenido se disolvió de nuevo en 30 ml de diclorometano y se reprecipitó con 300 ml de metanol para realizar la purificación. El precipitado obtenido como se ha descrito anteriormente se secó al vacío para obtener 5,0 g de polibutadieno esterificado con nitrofenilo en ambos extremos en forma de un líquido viscoso transparente incoloro. Esta identificación se realizó mediante espectro de IR y RMN-1H.

Se observó una señal de 1.770 cm^{-1} derivada de la vibración de valencia de carbonilo del éster p-nitrofenílico en el espectro de IR y se observaron señales de 8,29 ppm y 7,28 ppm derivadas de un grupo fenilo y una señal de 2,84 ppm derivada de α-metileno de carbonilo en el espectro de RMN-1H.

Puesto que no se observó ninguna señal derivada de ácido carboxílico sin reaccionar en el espectro de IR y el espectro de RMN-1H, se descubrió que ambos extremos del polímero estaban casi cuantitativamente esterificados con nitrofenilo.

(1-18) Preparación de polirrotaxano que contenía polibutadieno como molécula axial;

Se pusieron 40 g de γ-CD en un matraz con forma de berenjena de 500 ml y se añadieron 230 ml de agua de intercambio iónico para disolverla. Por separado, se pesaron 1,93 g del polibutadieno esterificado con nitrofenilo en ambos terminales obtenido en (1-17) anterior y se disolvieron en 23 ml de THF en un matraz de 100 ml. Esta solución se añadió a la solución acuosa de γ-CD anterior mientras se aplicaban ondas ultrasónicas y se agitó durante 1 hora más con la aplicación de ondas ultrasónicas y después se puso un agitador en el matraz para agitar la solución resultante a temperatura ambiente durante 4 días para obtener una suspensión de color blanco. La suspensión obtenida se congeló con nitrógeno líquido y se secó por congelación durante 2 días para obtener un pseudopolirrotaxano que contenía polibutadieno como molécula axial.

Se puso 1 ml de etil diisopropilamina (EDIPA) en un matraz con forma de berenjena de 300 ml en una atmósfera de argón y se añadieron 200 ml adicionales de acetonitrilo deshidratado para disolver EDIPA.

Esta solución resultante se colocó en un matraz con forma de berenjena que contenía el pseudo-polirrotaxano que contenía polibutadieno preparado anteriormente de una sola vez y se agitó a temperatura ambiente (25 °C) durante 4 días. El pseudo-polirrotaxano que contenía polibutadieno como molécula axial no se disolvió en el disolvente de acetonitrilo anterior, realizando de este modo una reacción en un sistema heterogéneo.

Después de la reacción, la solución de reacción heterogénea se centrifugó para retirar el sobrenadante y se añadieron 200 ml de DMSO para obtener una solución casi transparente. Esta solución se añadió gota a gota a 1.500 ml de diclorometano que se hicieron girar a alta velocidad para obtener una suspensión de color amarillo claro. La suspensión que contenía un precipitado se centrifugó para precipitar un sólido y desechar el sobrenadante.

El precipitado obtenido se añadió nuevamente a 1.000 ml de diclorometano y la mezcla se agitó para obtener una suspensión que después se centrifugó para obtener un precipitado. El precipitado se secó a presión reducida con una bomba de vacío. Un sólido obtenido mediante el secado del precipitado se disolvió en 150 ml de DMSO y la mezcla se añadió gota a gota a 1.500 ml de agua purificada que se hizo girar a alta velocidad para obtener una suspensión de color amarillo claro.

La suspensión que contenía un precipitado se centrifugó para precipitar un sólido y desechar el sobrenadante. El precipitado obtenido se añadió nuevamente a 1.000 ml de agua purificada y la mezcla se agitó para obtener una suspensión que después se centrifugó nuevamente para obtener un precipitado. El precipitado obtenido (que contenía agua) se congeló con nitrógeno líquido y se secó por congelación durante 2 días para obtener polirrotaxano que contenía polibutadieno como molécula lineal.

Cuando el polirrotaxano se midió por RMN-1H, se descubrió a partir de la comparación entre los valores integrados de un pico derivado de un protón de alqueno a aproximadamente 5,0 a 5,6 ppm y un pico derivado de γ-CD a 4 a 5 ppm que la cantidad de clatración de γ-CD que constituía el polirrotaxano que contenía polibutadieno como molécula lineal era de 0,2.

(1-19) Preparación de polirrotaxano modificado con cadena lateral introducida por grupo OH (A-17);

Se disolvieron 500 mg del polirrotaxano obtenido en (1-18) anterior en 50 ml de una solución acuosa de NaOH 1 mol/l y a esta solución se añadieron 3,83 g (66 mmol) de óxido de propileno y la mezcla se agitó a temperatura ambiente en una atmósfera de argón durante 12 horas.

Una vez que la solución obtenida se neutralizase a un pH de 7 a 8 usando una solución acuosa de HCl 1 mol/l y la solución neutralizada se dializase con un tubo de diálisis, se secó por congelación para obtener polirrotaxano hidroxipropilado. Se confirmó mediante identificación por RMN-1H y CPG que el polirrotaxano hidroxipropilado obtenido era polirrotaxano hidroxipropilado que tenía una estructura deseada. El grado de modificación de los grupos OH de la molécula cíclica por el grupo hidroxipropilo fue de 0,5 y el peso molecular promedio en peso Pm medido por CPG fue de 50.000.

Se disolvieron 5 g del polirrotaxano hidroxipropilado obtenido anteriormente en 22,5 g de ε-caprolactona a 80 °C para obtener una solución mixta. Esta solución mixta se agitó a 110 °C durante 1 hora mientras se soplaba nitrógeno seco y se añadieron 0,16 g de una solución en xileno al 50 % en peso de hexanoato de 2-etilestaño (II) y la mezcla se agitó a 130 °C durante 6 horas. Posteriormente, se añadió xileno para preparar una solución de xileno. Después, la solución en xileno se añadió gota a gota a hexano y el precipitado obtenido se recogió y se secó para obtener polirrotaxano que tenía un grupo OH como grupo reactivo (A-17).

Las propiedades físicas de este polirrotaxano (A-17) fueron las siguientes.
Cantidad de clatración de γ-CD: 0,2
Grado de modificación de la cadena lateral: 0,5
Peso molecular de la cadena lateral: aproximadamente 600 en promedio
Peso molecular promedio en peso Pm de polirrotaxano (CPG): 150.000

(1-20) Preparación de polirrotaxano modificado con cadena lateral introducida por grupo OH (A-18);

Se preparó polirrotaxano que tenía un grupo OH como grupo reactivo (A-18) de la misma manera que (A-1), excepto porque se usaron 17,0 g de γ-butirolactona en lugar de ε-caprolactona.

Las propiedades físicas de este polirrotaxano (A-18) fueron las siguientes.
Cantidad de clatración de α-CD: 0,25
Grado de modificación de la cadena lateral: 0,5
Peso molecular de la cadena lateral: aproximadamente 500 en promedio
Peso molecular promedio en peso Pm de polirrotaxano (CPG): 600.000

La cantidad de clatración de α-CD fue de 0,25, el grado de modificación fue de 0,5, el peso molecular de la cadena lateral fue de aproximadamente 500 en promedio y como resultado de la CPG, el promedio del peso molecular en peso Pm del polirrotaxano obtenido (A-18) fue de 600.000.

(1-21) Preparación de polirrotaxano modificado con cadena lateral introducida por grupo OH (A-19);

se puso 1,00 g del polirrotaxano hidroxipropilado sintetizado en (1-3) en un matraz de tres bocas y se introdujeron 4,1 g de 5-metil-1,3-dioxan-2-ona, 20 ml de benzonitrilo y 0,5 ml de yoduro de metilo en el matraz mientras se dejaba fluir nitrógeno lentamente y la mezcla se agitó a 120 °C con un agitador mecánico durante 18 horas. Después del final de la reacción, se disolvieron 50 ml de la muestra en tolueno y la mezcla se añadió gota a gota a 450 ml de hexano con agitación para precipitar, recoger y secar el producto de reacción, obteniendo de este modo polirrotaxano modificado con cadena lateral introducida por grupo OH (A-19).

Las propiedades físicas de este polirrotaxano (A-19) fueron las siguientes.
Cantidad de clatración de α-CD: 0,25
Grado de modificación de la cadena lateral: 0,5
Peso molecular de la cadena lateral: aproximadamente 500 en promedio
Peso molecular promedio en peso Pm de polirrotaxano (CPG): 600.000

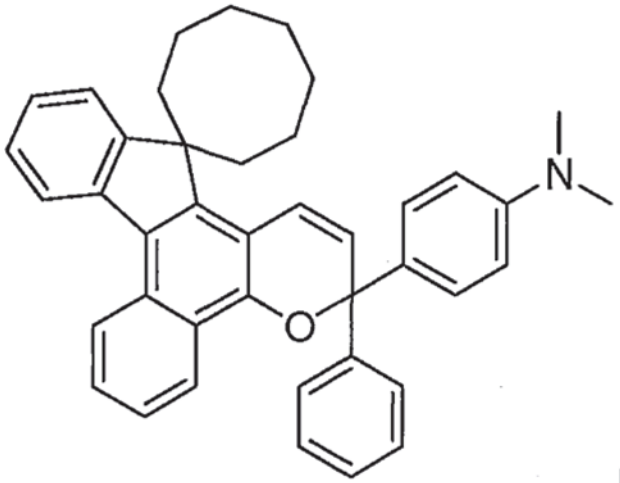
(1-22) Preparación de polirrotaxano modificado con cadena lateral introducida por grupo OH (A-20);

se obtuvo polirrotaxano modificado con cadena lateral introducida por grupo OH (A-20) de la misma manera que en (A-14), excepto porque se puso 1,00 g del polirrotaxano hidroxipropilado sintetizado en (1-3) en un matraz de tres bocas y se introdujeron 4,6 g de 5-metilen-1,3-dioxan-2-ona en el matraz mientras se dejaba fluir nitrógeno lentamente. Se sintetizó 5-metileno-1,3-dioxan-2-ona mediante el método descrito en *J. Polymer*, *Sci.*, Parte A *Polym*. *Chem.*, 31 581 (1993).

Las propiedades físicas de este polirrotaxano (A-20) fueron las siguientes.
Cantidad de clatración de α-CD: 0,25
Grado de modificación de la cadena lateral: 0,5
Peso molecular de la cadena lateral: aproximadamente 500 en promedio
Peso molecular promedio en peso Pm de polirrotaxano (CPG): 650.000

En los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos, se describen a continuación los componentes mezclados con los polirrotaxanos anteriores y el método de evaluación de las propiedades fotocrómicas.

Compuesto fotocrómico (B);



PC1

Monómero polimerizable (C);

Poliol (C3-1)

PL1: Duranol de Asahi Kasei Chemicals Corporation (diol de policarbonato, peso molecular promedio en número de 500)
TMP: trimetilolpropano
Polyol3610: poliol de poliéster fabricado por Perstorp (poliol de poliéster que tiene un promedio de tres grupos OH en la molécula, peso molecular de 280)
Capa4101: poliol de policaprolactona fabricado por Perstorp (poliol de policaprolactona que tiene un promedio de cuatro grupos OH en el peso molecular promedio de 1.000) Monómero polimerizable monofuncional (C4-3)
PELE: polioxietileno lauril éter (n ≒ 23)
PGOE1: polietilenglicol monooleíl éter (n ≒ 20)
PGOE2: polietilenglicol monooleíl éter (n ≒ 7) Politiol (C3-2)
TMMP: tris(3-mercaptopropionato) de trimetilolpropano
PEMP: tetraquis (3-mercaptopropionato) de pentaeritritol
DPMP: hexaquis (3-mercaptopropionato) de dipentaeritritol
EGMP-4: bis(3-mercaptopropionato) de tetraetilenglicol
SH-1:
1,2-bis[(2-mercaptoetil)tio]-3-mercaptopropano
SH-2: 2,2-bis(mercaptometil)-1,4-butanoditiol
SH-3: 1,4-bis(mercaptopropiltiometil)benceno

Poliisocianato (C3-4)

XDI: diisocianato de m-xileno
IPDI: diisocianato de isoforona
NBDI: diisocianato de norbornano
NCO-1: 1,2-bis(2-isocianatoetiltio)etano

monómero polimerizable (met)acrílico (C1-1)

TMPT: trimetacrilato de trimetilolpropano
D-TMPT: tetrametacrilato de ditrimetilolpropano
3PG: dimetacrilato de tripropilenglicol
BPE100:
2,2-bis[4-(metacriloiloxietoxi)fenil]propano (longitud de cadena promedio de la cadena de etilenglicol de 2,6, peso molecular promedio de 478)
A400: diacrilato de polietilenglicol (longitud de cadena promedio de la cadena de etilenglicol de 9, peso molecular promedio de 508) BPE500:
2,2-bis[4-(metacriloiloxipolietoxi)fenil]propano (longitud de cadena promedio de la cadena de etilenglicol de 10, peso molecular promedio de 804)
A-BPE: 2,2-bis(4-acriloiloxipolietoxifenil)propano (número promedio de grupos etilenoxi recurrentes de 10, peso molecular promedio de 776)
M90G: metacrilato de metoxi polietilenglicol (M90G de Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd.)
4G: dimetacrilato de tetraetilenglicol
9G: dimetacrilato de polietilenglicol (longitud de cadena promedio de la cadena de etilenglicol de 9, peso molecular promedio de 536)
14G: dimetacrilato de polietilenglicol (longitud de cadena promedio de la cadena de etilenglicol de 14, peso molecular promedio de 736)
EB4858: metacrilato de uretano bifuncional fabricado por Daicel-UCB Co., Ltd. (equivalente acrílico de 227)
PMS1: monómero de silsesquioxano
M-1: diacrilato de diol de policarbonato

(Síntesis de PMS1)

Se añadieron 248 ml de etanol y 54 g (3,0 mol) de agua a 248 g (1,0 mol) de metacrilato de 3-trimetoxisililpropilo y se añadieron 0,20 (0,005 mol) de hidróxido de sodio como catalizador para realizar una reacción a 30 °C durante 3 horas.

Después de que se confirmase la desaparición de las materias primas, el producto de reacción se neutralizó con ácido clorhídrico diluido y 174 ml de tolueno, se añadieron 174 ml de heptano y 174 g de agua para retirar una capa de agua.

Posteriormente, una capa orgánica se lavó en agua hasta que la capa acuosa se volvió neutra y el disolvente se concentró para obtener un monómero de silsesquioxano (PMS1).

Se confirmó por RMN-^{1}H que las materias primas se consumieron completamente. Se confirmó por RMN-^{29}Si que el monómero de silsesquioxano era una mezcla que tenía estructuras de tipo jaula, de tipo escalera y aleatorias.

Cuando se midió el peso molecular del monómero de silsesquioxano (PMS1) mediante cromatografía de permeación en gel (CPG), el peso molecular promedio en peso era de 4.800.

(Proceso para producir monómero M-1)

Se añadieron 108 g (2,5 mol) de ácido acrílico, 300 g de benceno, 11 g (0,06 mol) de ácido p-tolueno sulfónico y 0,3 g (700 ppm basadas en diol de policarbonato) de p-metoxifenol a 300 g (0,6 mol) de un diol de policarbonato (peso molecular promedio en número de 500) obtenido por fosgenación de hexametilenglicol (50 % en moles) y pentametilenglicol (50 % en peso) para realizar una reacción a reflujo.

Se hizo hervir conjuntamente el agua producida por la reacción junto con el disolvente, solo se retiró agua hacia el exterior del sistema mediante un separador y el disolvente se devolvió a un recipiente de reacción.

La conversión de la reacción se verificó con la cantidad de agua retirada del sistema de reacción, se confirmó que se retiraron 21,6 g de agua del sistema de reacción y que la reacción finalizó.

Posteriormente, el producto de reacción se disolvió en 600 g de benceno, se neutralizó con hidrocarbonato de sodio al 5 % y se lavó con 300 g de una solución salina al 20 % 5 veces para obtener 210 g de un líquido transparente.

Poliamina (C3-3)

IPDA: isoforona diamina

Monómero polimerizable a base de vinilo (C1-2)

αMS: α-metilestireno
MSD: dímero de α-metilestireno

Monómero polimerizable a base de alilo (C1-3)

MPEAE: metoxi polietilenglicol alil éter (peso molecular promedio de 550)

Monómero polimerizable compuesto (C4-4)

GMA: metacrilato de glicidilo
MOI: metacrilato de 2-isocianatoetilo

(D) Acelerador del curado por polimerización

Iniciador de la polimerización (D1)

<iniciador de la polimerización térmica>

Perbutil ND: t-butilperoxi neodecanato (nombre comercial):

Perbutil ND, fabricado por NOF Corporation)
Perocta O: hexanato de 1,1,3,3-tetrametilbutilperoxi-2-etilo (nombre comercial: Perocta O, fabricado por NOF Corporation)

<iniciador de fotopolimerización>

PI: óxido de fenilbis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fosfina (nombre comercial: Irgacure819, fabricado por BASF)
Catalizador de reacción de uretano o de urea (D3-1)
DBTD: dilaurato de dibutilestaño

Otros componentes de la composición

<agente de liberación>

DBP: di-n-butilestaño

<disolvente>

THF: tetrahidrofurano
CH_2Cl_2: diclorometano
EA: acetato de etilo
DMF: dimetil sulfóxido
IPA: alcohol isopropílico

<estabilizador>

HALS: sebacato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo) (peso molecular de 508)
HP: etilenbis(oxietilen)bis[propionato de 3-(5-*terc*-butil-4-hidroxi-m-tolilo)] (fabricado por Ciba Specialty Chemicals Co., Ltd., Irganox245)

<agente nivelador>

L1: Dow Corning Toray Co., Ltd. nombre comercial; L7001

<Ejemplo 1>

Se agitaron 10 partes en masa de polirrotaxano (A-5) y 15 partes en masa de tetrahidrofurano (THF) y se disolvieron a 50 °C durante 1 hora.

Después, se añadieron 0,3 partes en masa de PC1 (compuesto fotocrómico), 0,03 partes en masa de PI (iniciador de polimerización) y 0,01 partes en masa de L1 (agente nivelador) y se mezclaron con la solución resultante con agitación a 40 °C durante 30 minutos para obtener una composición fotocrómica. Las cantidades de estos componentes se muestran en la Tabla 1.

Se aplicaron aproximadamente 2 g de la composición fotocrómica obtenida anteriormente a la superficie de una lámina de vidrio que tenía un diámetro de 80 mm y un espesor de 2 mm con un dispositivo de recubrimiento por centrifugación (1H-DX2, fabricado por MIKASA) mediante el control de la velocidad y el tiempo de revolución para garantizar que el espesor de la película de recubrimiento fotocrómica obtenida finalmente sea de 40 µm.

La lámina de vidrio recubierta con la composición fotocrómica se expuso a la luz de una lámpara de haluro de metal que tenía una salida de 200 mW/cm^2 en una atmósfera de nitrógeno gaseoso durante 90 segundos para curar la película de recubrimiento. Posteriormente, la película se calentó adicionalmente a 100 °C durante 1 hora para fabricar un laminado fotocrómico que tenía una capa de recubrimiento fotocrómica.

El laminado fotocrómico obtenido tenía propiedades fotocrómicas, tales como una longitud de onda de absorción máxima de 580 nm, una densidad óptica del color de 0,92 y una velocidad de pérdida de color de 35 segundos. La evaluación de estas propiedades fotocrómicas se realizaron de la siguiente manera.

El laminado fotocrómico obtenido (espesor de aproximadamente 2 mm) se usó como muestra y se expuso a la luz de la lámpara de xenón L-2480 (300 W) SHL-100 de Hamamatsu Photonics K.K. a través de un filtro aeromass (de Corning Incorporated) a 20±1 °C con una intensidad de haz sobre la superficie del polímero (capa de recubrimiento fotocrómica) de 2,4 mW/cm^2 a 365 nm y 24 µW/CM^2 a 245 nm durante 120 segundos para desarrollar color para medir las propiedades fotocrómicas del laminado fotocrómico. Las propiedades fotocrómicas y la dureza de Rockwell se evaluaron mediante los siguientes métodos y se muestran en la Tabla 2.

Longitud de onda de absorción máxima (λmáx):

Longitud de onda de absorción máxima después del desarrollo de color obtenida por el espectrofotómetro (fotodetector multicanal instantáneo MCPD1000) de Otsuka Electronics Co., Ltd. La longitud de onda de absorción máxima está conectada con el color en el momento del desarrollo de color.

Densidad óptica del color {ε(120) - ε(0)}:

Diferencia entre la absorbancia {ε(120)} después de 120 segundos de exposición a la luz a la longitud de onda de absorción máxima anterior y la absorbancia ε(0) antes de la exposición.

Se puede decir que a medida que este valor se hace más grande, las propiedades fotocrómicas se vuelven más sobresalientes. El color que se desarrolló al aire libre se evaluó visualmente.

Velocidad de pérdida de color [t1/2 (seg.)]:

Tiempo transcurrido hasta que la absorbancia a la longitud de onda de absorción máxima anterior de la muestra cae a 1/2 de {ε(120) - ε(0)} cuando la exposición continúa durante 120 segundos y después se detiene. Se puede decir que a medida que este tiempo se acorta, las propiedades fotocrómicas se vuelven más sobresalientes.

<Ejemplos 2 a 8, Ejemplo Comparativo 1>

Se fabricaron y evaluaron laminados fotocrómicos de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto porque se usaron las composiciones fotocrómicas que se muestran en la Tabla 1. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

<Ejemplo 9>

La composición fotocrómica que se muestra en la Tabla 1 se vertió sobre una placa de Petri de vidrio que tenía un diámetro de aproximadamente 80 mm para garantizar que el espesor de la película fotocrómica obtenida finalmente se convirtiese en 40 µm. Después, se evaporó el tetrahidrofurano de la placa de Petri de vidrio al vacío para garantizar que no se produjeran burbujas de aire en la película fotocrómica y finalmente la película se curó térmicamente a 100 °C durante 3 horas para formar una película fotocrómica. La película fotocrómica obtenida tenía propiedades fotocrómicas, tales como una longitud de onda de absorción máxima de 580 nm, una densidad óptica del color de 0,92 y una velocidad de pérdida de color de 34 segundos. Estas evaluaciones se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo 1. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

<Ejemplo 10>

Se formó una película fotocrómica y se evaluó de la misma manera que en el Ejemplo 9, excepto porque se usó la composición fotocrómica que se muestra en la Tabla 1. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

[Tabla 1]

Tabla 1						
			Otros agentes de formación de compuestos (aditivos)			
N.º	*1	*2	*3	Disolvente (partes en masa)	Iniciador de polimerización (partes en masa)	Agente nivelador (partes en masa)
Ej. 1	A-5 (10)	PC1 (0,3)	-	THF(15)	P1(0,03)	L1(0,01)
Ej. 2	A-6 (10)	PC1 (0,3)	-	THF(15)	P1(0,03)	L1(0,01)
Ej. 3	A-7 (10)	PC1 (0,3)	-	THF(15)	P1(0,03)	L1(0,01)
Ej. 4	A-8 (10)	PC1 (0,3)	-	THF(15)	P1(0,03)	L1(0,01)
Ej. 5	A-5 (10)	PC1 (0,3)	-	CH2Cl2(15)	P1(0,03)	L1(0,01)
Ej. 6	A-6 (10)	PC1 (0,3)	-	CH2Cl2(15)	P1(0,03)	L1(0,01)
Ej. 7	A-5 (10)	PC1 (0,3)	-	EA(15)	P1(0,03)	L1(0,01)
Ej. 8	A-6 (10)	PC1 (0,3)	-	EA(15)	P1(0,03)	L1(0,01)
Ej. 9	A-5 (10)	PC1 (0,3)	-	THF(15)	Perbutil ND (0,15)	-
Ej. 10	A-6 (10)	PC1 (0,3)	-	THF(15)	Perbutil ND (0,15)	-
Ej. Comp. 1		PC1 (0,3)	4G (10)	-	P1(0,03)	L1(0,01)
*1: Componente A (partes en masa), *2: Componente B (partes en masa),						
*3: Monómero polimerizable (partes en masa)						

Tabla 2

N.º	Longitud de onda de absorción máxima (λ máx)	Densidad óptica del color	Velocidad de pérdida de color (s)
Ej. 1	580	0,92	35
Ej. 2	580	0,91	36
Ej. 3	580	0,91	38
Ej. 4	580	0,90	39
Ej. 5	580	0,92	36
Ej. 6	580	0,91	37
Ej. 7	580	0,92	35
Ej. 8	580	0,91	36
Ej. 9	580	0,92	34
Ej. 10	580	0,91	35
Ej. Comp. 1	580	0,81	125

<Ejemplo 11>

Se mezclaron componentes entre sí de acuerdo con la siguiente formulación para preparar una solución homogénea (composición fotocrómica). Las cantidades de los componentes se muestran en la Tabla 1.

	Formulación;
Polirrotaxano (A):	1 parte en masa de (A-1)
Monómeros polimerizables (C):	43 partes en masa de XDI
	56 partes en masa de PEMP
Compuesto fotocrómico (B):	0,04 partes en masa de PC1

Otro agente de formación de compuestos (aditivo):	0,1 % en peso de dilaurato de dibutilestaño (catalizador) (basado en la cantidad total de la mezcla)

Se obtuvo un cuerpo fotocrómico curado usando la composición fotocrómica anterior mediante el método de amasado. El método de polimerización se muestra a continuación.

Es decir, después de que la solución homogénea anterior se desespumara completamente, se inyectó en un molde de moldeo compuesto por un molde de moldeo que incluía moldes de vidrio sometidos a un tratamiento de liberación y una junta hecha de un copolímero de etileno-acetato de vinilo.

Después, la solución se curó durante 15 horas mientras la temperatura se elevaba gradualmente de 30 °C a 95 °C. Después del final de la polimerización, el cuerpo fotocrómico curado se retiró de los moldes de vidrio del molde de moldeo. El cuerpo fotocrómico curado obtenido tenía una longitud de onda de absorción máxima de 595 nm, una densidad óptica del color de 0,25 y una velocidad de pérdida de color de 100 segundos. La moldeabilidad del cuerpo fotocrómico curado obtenido fue satisfactoria. Adicionalmente, el cuerpo fotocrómico curado obtenido tenía una dureza Rockwell en escala L (HL) de 110 y un buen aspecto con una turbidez de 1.

La longitud de onda de absorción máxima, la densidad óptica del color y la velocidad de pérdida de color se evaluaron de la misma manera que en el Ejemplo 1, y la moldeabilidad, la dureza Rockwell en escala L y la turbidez se evaluaron como se indica a continuación.

Moldeabilidad:

La distorsión óptica del cuerpo fotocrómico moldeado curado se verificó visualmente. La moldeabilidad se evaluó basándose en los siguientes criterios.

1: sin distorsión óptica
2: se observa distorsión óptica en parte de menos de la mitad de una lente
3: se observa distorsión óptica en toda la lente dureza Rockwell (HL) en escala L:

Después de que el cuerpo curado se mantuviera en el interior a 25 °C durante un día, la dureza Rockwell en escala L del cuerpo fotocrómico curado se midió usando el medidor de dureza Akashi Rockwell (modelo: A-10).

Turbidez:

La turbidez del cuerpo fotocrómico curado moldeado se evaluó visualmente con nicoles cruzados.

1: nada o casi nada turbio que no tiene ningún problema como producto
2: ligeramente turbio pero no tiene ningún problema como producto
3: más turbio que 2 aunque no tiene ningún problema como producto
4: tan turbio que no puede usarse como producto

<Ejemplos 12 a 38, Ejemplos Comparativos 2 y 3>

Se fabricaron cuerpos fotocrómicos curados y se evaluaron de la misma manera que en el Ejemplo 11, excepto porque se usaron las composiciones fotocrómicas que se muestran en las Tablas 3 y 4. Los resultados se muestran en la Tabla 5. Las velocidades de pérdida de color de los Ejemplos Comparativos 2 y 3 no se pudieron medir ya que sus densidades ópticas del color eran demasiado bajas.

Tabla 3

N.º	*1	*2	*3	Componente (C) (partes en masa)	Aditivo (partes en masa)	Iniciador (partes en masa)
Ej. 11	*4	A-1(1)	PC1 (0,04)	PEMP(56)/XDI(43)		DBTD(0,1)
Ej. 12	*4	A-1(3)	PC1 (0,04)	TMMP(57)/XDI(40)	-	DBTD(0,1)
Ej. 13	*4	A-1 (20)	PC1 (0,04)	PEMP(35)/XDI(45)	-	DBTD(0,1)
Ej. 14	*4	A-2(6)	PC1 (0,04)	PEMP(53)/XDI(41)	HALS(0,1)	DBTD(0,1)
Ej. 15	*4	A-3(6)	PC1 (0,04)	PEMP(53)/XDI(41)	-	DBTD(0,1)

(continuación)

N.º	*1	*2	*3	Componente (C) (partes en masa)	Aditivo (partes en masa)	Iniciador (partes en masa)
Ej. 16	*4	A-4(6)	PC1 (0,04)	PEMP(53)/XDI(41)	-	DBTD(0,1)
Ej. 17	*4	A-9(3)	PC1 (0,04)	SH-1(47)/XDI(50)	DBP(0,3)	DBTD(0,1)
Ej. 18	*4	A-10 (6)	PC1 (0,04)	DPMP(55)/XDI(39)	-	DBTD(0,1)
Ej. 19	*4	A-10 (6)	PC1 (0,04)	DPMP(37)/EGMP-4(20)/XDI(37)	DBP(0,3)	DBTD(0,1)
Ej. 20	*4	A-11 (6)	PC1 (0,04)	PEMP(53)/XDI(41)	-	DBTD(0,1)
Ej. 21	*4	A-12 (6)	PC1 (0,04)	PEMP(53)/XDI(41)	-	DBTD(0,1)
Ej. 22	*4	A-1(6)	PC1 (0,04)	DPMP(53)/IPDI(41)	HALS(0,1)	DBTD(0,1)
Ej. 23	*4	A-14 (6)	PC1 (0,04)	PEMP(53)/XDI(41)	-	DBTD(0,1)
Ej. 24	*4	A-1(6)	PC1 (0,04)	PEMP(48)/NCO-1(46)	-	DBTD(0,1)
Ej. 25	*4	A-10 (9)	PC1 (0,04)	PCD500(22)/TMP(18)/NBDI(51)	DBP(0,3)	-
Ej. 26	*4	A-16 (6)	PC1 (0,04)	PEMP(53)/XDI(41)	-	DBTD(0,1)
Ej. 27	*4	A-17 (6)	PC1 (0,04)	PEMP(53)/XDI(41)	-	DBTD(0,1)

*1: Método de moldeo, *2: Componente (A) (partes en masa),
*3: Componente (B) (partes en masa), *4: Método de amasado

Tabla 4

N.º	*1	*2	*3	Componente (C) (partes en masa)	Aditivo (partes en masa)	Iniciador (partes en masa)
Ej. 28	*4	A-10 (4)	PC1 (0,04)	SH-2(35)/XDI(61)	DBP(0,3)	DBTD(0,1)
Ej. 29	*4	A-2 (6)	PC1 (0,04)	SH-3(7)/PEME(47)/XDI(40)	-	DBTD(0,1)
Ej. 30	*4	A-13 (6)	PC1 (0,04)	PEMP(53)/XDI(41)	-	DBTD(0,1)
Ej. 31	*4	A-18 (6)	PC1 (0,04)	PEMP(53)/XDI(41)	-	DBTD(0,1)
Ej. 32	*4	A-19 (3)	PC1 (0,04)	PEMP(57)/XDI(40)	-	DBTD(0,1)
Ej. 33	*4	A-10 (9)	PC1 (0,04)	PL1(21)/TMP(17)/PELE(4)/NBDI(49)	DBP(0,3)	-
Ej. 34	*4	A-10 (9)	PC1 (0,04)	PL1(21)/TMP(17)/PGOE1(4)/NBDI(49)	-	-
Ej. 35	*4	A-10 (11)	PC1 (0,04)	Poliol3165(6)/PLI(17)/TMP(17)/NBDI(49)	-	-
Ej. 36	*4	A-10 (9)	PC1 (0,04)	Capa4101(12)/PLI(12)/TMP(17)/IPDI(50)	-	-
Ej. 37	*4	A-10 (9)	PC1 (0,04)	PL1(21)/TMP(17)/PGOE2(4)/NBDI(49)	DBP(0,3)	-
Ej. 38	*4	A-20 (6)	PC1 (0,04)	TMMP(55)/XDI(39)	-	DBTD(0,1)
Ej. Comp. 2	*4		PC1 (0,04)	PEMP(56)/XDI(44)	-	DBTD(0,1)

(continuación)

N.º	*1	*2	*3	Componente (C) (partes en masa)	Aditivo (partes en masa)	Iniciador (partes en masa)
Ej. Comp. 3	*4		PC1 (0,04)	TMMP(59)/XDI(41)	HALS(0,1)	DBTD(0,1)

*1: Método de moldeo, *2: Componente (A) (partes en masa),
*3: Componente (B) (partes en masa), *4: Método de amasado

Tabla 5

N.º	*1	*2	*3	*4	HL	*5
Ej. 11	595	0,25	100	1	110	1
Ej. 12	594	0,58	84	1	100	1
Ej. 13	594	0,65	70	2	90	2
Ej. 14	594	0,59	72	1	105	1
Ej. 15	594	0,62	65	1	88	2
Ej. 16	594	0,46	72	1	106	1
Ej. 17	595	0,60	55	2	70	3
Ej. 18	594	0,68	47	1	107	1
Ej. 19	594	0,73	45	1	85	1
Ej. 20	594	0,72	50	2	85	2
Ej. 21	594	0,45	72	2	80	3
Ej. 22	594	0,66	66	1	110	1
Ej. 23	594	0,48	80	1	100	1
Ej. 24	594	0,62	69	1	95	1
Ej. 25	588	0,68	60	1	95	1
Ej. 26	594	0,50	75	1	100	1
Ej. 27	594	0,49	77	1	101	1
Ej. 28	594	0,65	52	2	100	1
Ej. 29	594	0,58	71	1	108	1
Ej. 30	595	0,52	81	1	95	1
Ej. 31	595	0,51	85	1	99	1
Ej. 32	594	0,43	89	1	101	1
Ej. 33	588	0,80	48	1	90	1
Ej. 34	590	0,77	52	1	88	1
Ej. 35	591	0,66	60	2	83	2
Ej. 36	588	0,68	58	2	80	2
Ej. 37	588	0,70	58	1	75	1
Ej. 38	594	0,48	81	1	97	1
Ej. Comp. 2	588	0,01	*6	1	110	1
Ej. Comp. 3	590	0,01	*6	1	105	1

*1: Longitud de onda de absorción máxima (λ máx),
*2: Densidad óptica del color, *3: Velocidad de adición (s),
*4: Moldeabilidad, *5: Turbidez,
*6: No medible

<Ejemplo 39>

Los componentes se mezclaron completamente entre sí de acuerdo con la siguiente formulación para preparar una composición fotocrómica.

Formulación;

Polirrotaxano (A):	6 partes en masa de (A-5)
Monómeros polimerizables (C):	10 partes en masa de TMPT
	47 partes en masa de 3PG
	25 partes en masa de EB4858

	9 partes en masa de M-1
	1 parte en masa de GMA
	0,5 parte en masa de α MS
	1,5 partes en masa de MSD
Compuesto fotocrómico (B):	0,04 partes en masa de PC1
Otros agentes de formación de compuestos (aditivos):	0,1 partes en masa de HALS (estabilizador)
	1,5 partes en masa de Perbutil ND (iniciador de polimerización)
	0,1 partes en masa de Perocta O (iniciador de polimerización).

La formulación anterior (composición de la composición fotocrómica) se muestra en la Tabla 6.

La solución mixta obtenida (composición fotocrómica) se inyectó en un molde de moldeo que incluía láminas de vidrio y una junta hecha de un copolímero de etileno-acetato de vinilo para polimerizar sustancialmente la cantidad total de los monómeros polimerizables por polimerización por moldeo.

La composición fotocrómica se polimerizó en un horno de aire y se curó térmicamente elevando gradualmente la temperatura de 30 °C a 90 °C durante 18 horas. Después del final de la polimerización, el cuerpo fotocrómico curado se retiró de los moldes de vidrio del molde de moldeo. El cuerpo fotocrómico curado obtenido se evaluó para determinar sus propiedades fotocrómicas de la misma manera que en el Ejemplo 1 y para determinar su moldeabilidad de la misma manera que en el Ejemplo 11. Los resultados se muestran en la Tabla 7.

<Ejemplos 40 a 43, Ejemplos Comparativos 4 y 5>

Los cuerpos fotocrómicos curados se fabricaron y se evaluaron de la misma manera que en el Ejemplo 39, excepto porque se usaron las composiciones fotocrómicas que se muestran en la Tabla 6. Los resultados se muestran en la Tabla 7.

Tabla 6

N.º	*1	*2	*3	Componente (C) (partes en masa)	*4	Iniciador (partes en masa)
Ej. 39	*5	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)	Perbutil ND(1,5) Perocta O(0,1)
Ej. 40	*5	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)	Perbutil ND(1,5) Perocta O(0,1)
Ej. 41	*5	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)	Perbutil ND(1,5) Perocta O(0,1)
Ej. 42	*5	A-5 (6)	PC1 (0,04)	TMPT(10)/BPE100(33)/14G(33)/BPE500(5)/M90G(12)/GMA(1)	HALS (0,1)	Perbutil ND(1,5) Perocta O(0,1)
Ej. 43	*5	A-15 (6)	PC1 (0,04)	TMPT(10)/BPE100(33)/14G(33)/BPE500(5)/M90G(12)/GMA(1)	HALS (0,1)	Perbutil ND(1,5) Perocta O(0,1)
Ej. Comp. 4	*5	-	PC1 (0,04)	TMPT(10)/3PG(47)/EB4858(31)/M-1(9)/GMA(1)/α MS(0,5)/MSD(1,5)	HALS (0,1)	Perbutil ND(1,5) Perocta O(0,1)
Ej. Comp. 5	*5	-	PC1 (0,04)	TMPT(10)/BPE100(39)/14G(33)/BPE500(5)/M90G(12)/GMA(1)	HALS (0,1)	Perbutil ND(1,5) Perocta O(0,1)

*1: Método de moldeo, *2: Componente (A) (partes en masa),
*3: Componente (B) (partes en masa), *4: Aditivo (partes en masa),
*5: Método de amasado

Tabla 7

N.º	*1	*2	*3	*4	HL	*5
Ej. 39	588	0,94	51	1	73	1
Ej. 40	588	0,92	50	1	71	1
Ej. 41	590	0,84	53	1	75	1

(continuación)

N.º	*1	*2	*3	*4	HL	*5
Ej. 42	591	0,90	59	1	76	1
Ej. 43	588	0,85	65	1	65	1
Ej. Comp. 4	588	0,65	92	1	76	1
Ej. Comp. 5	590	0,62	84	1	79	1

*1: Longitud de onda de absorción máxima (Amáx),
*2: Densidad óptica del color, *3: Velocidad de adición (s),
*4: Moldeabilidad, *5: Turbidez

<Ejemplo 44>

Los componentes se mezclaron completamente entre sí de acuerdo con la siguiente formulación para preparar una composición fotocrómica.

Formulación;

Polirrotaxano (A):	1 parte en masa de (A-5)
Monómeros polimerizables (C):	9 partes en masa de A-BPE
	8 partes en masa de M-1
	10 partes en masa de A400
	15 partes en masa de TMPT
	15 partes en masa de D-TMPT
	35 partes en masa de BPE500
	6 partes en masa de 14G
	1 parte en masa de GMA
Compuesto fotocrómico (B):	0,3 partes en masa de PC1
Otros agentes de formación de compuestos (aditivos):	0,2 partes en masa de HALS (estabilizador)
	0,2 partes en masa de HP (estabilizador)
	0,4 partes en masa de PI (iniciador de polimerización)
	0,1 partes en masa de L1 (agente nivelador)

La formulación anterior (composición de la composición fotocrómica) se muestra en la Tabla 8.

Después, se obtuvo un laminado fotocrómico a partir de la composición fotocrómica anterior mediante el método de laminación. El método de polimerización se muestra a continuación.

Una lente de plástico a base de tiouretano con un espesor central de 2 mm y un índice de refracción de 1,60 se preparó en primer lugar como un sustrato óptico. Esta lente de plástico a base de tiouretano se grabó con álcali con una solución acuosa de hidróxido de sodio al 10 % a 50 °C durante 5 minutos y se lavó con agua destilada completamente por adelantado.

Se aplicó un imprimador curable por humedad (nombre del producto; TR-SC-P, fabricado por Tokuyama Corporation) a la superficie de la lente de plástico anterior con un dispositivo de recubrimiento por centrifugación (1H-DX2, fabricado por MIKASA) a una revolución de 70 rpm durante 15 segundos y después a 1.000 rpm durante 10 segundos. Posteriormente, se recubrieron por centrifugación aproximadamente 2 g de la composición fotocrómica obtenida anteriormente a una revolución de 60 rpm durante 40 segundos y después a 600 rpm durante 10 a 20 segundos para garantizar que el espesor de la capa de recubrimiento fotocrómico fuera de 40 µm.

La lente cuya superficie había sido recubierta con el agente de recubrimiento se expuso a la luz de una lámpara de haluro de metal que tenía una salida de 200 mW/cm^2 durante 90 segundos en una atmósfera de nitrógeno gaseoso para curar la película de recubrimiento. Posteriormente, se calentó adicionalmente a 110 °C durante 1 hora para fabricar un laminado fotocrómico que tenía una capa fotocrómica.

El laminado fotocrómico obtenido se evaluó para determinar sus propiedades fotocrómicas de la misma manera que en el Ejemplo 1 y para determinar su moldeabilidad de la misma manera que en el Ejemplo 11. Los resultados se muestran en la Tabla 9.

<Ejemplos 45 y 46, Ejemplos Comparativos 6 y 7>

Los cuerpos fotocrómicos curados se fabricaron y se evaluaron de la misma manera que en el Ejemplo 44, excepto

porque se usaron las composiciones fotocrómicas que se muestran en la Tabla 8. Los resultados se muestran en la Tabla 9.

Tabla 8

N.º	*1	*2	*3	Componente (C) (partes en masa)	Aditivo (partes en masa)	*4
Ej. 44	*5	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)/L1(0,1)	PI (0,4)
Ej. 45	*5	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)/L1(0,1)	PI (0,4)
Ej. 46	*5	A-6 (6)	PC1 (0,3)	BPE500(35)/PMS1(10)/14G(9)/GMA(5)/TMPT(30)/A400(5)	HALS(0,2)/HP(0,2)/L1(0,1)	PI (0,4)
Ej. Comp. 6	*5	-	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)/L1(0,1)	PI (0,4)
Ej. Comp. 7	*5	-	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)/L1(0,1)	PI (0,4)

*1: Método de moldeo, *2: Componente (A) (partes en masa),
*3: Componente (B) (partes en masa), *4: Iniciador (partes en masa),
*5: Método de superficie

Tabla 9

N.º	*1	*2	*3	*4
Ej. 44	590	0,95	57	1
Ej. 45	591	1,04	47	1
Ej. Comp. 46	591	0,99	49	1
Ej. Comp. 6	590	0,80	80	1
Ej. 7	590	0,85	63	1

*1: Longitud de onda de absorción máxima (Amáx),
*2: Densidad óptica del color, *3: Velocidad de adición (s),
*4: Moldeabilidad

<Ejemplo 47>

Los componentes se alimentaron a un reactor de acuerdo con la siguiente formulación que ha de reaccionar a 120 °C durante 5 horas en una atmósfera de nitrógeno.

	Formulación;
Polirrotaxano (A):	2 partes en masa de (A-1)
Monómeros polimerizables (C):	36 partes en masa de PL1
	51 partes en masa de IPDI
Otro agente de formación de compuestos (aditivo):	300 % en masa de DMF (disolvente) (basado en la cantidad total de una mezcla)

Posteriormente, el producto de reacción se enfrió a 25 °C, se añadieron gota a gota 11 partes en masa de IPDA que es el componente (C) como agente de transferencia de cadena al producto de reacción para realizar una reacción a 25 °C durante 1 hora y el disolvente se retiró por destilación a presión reducida para obtener una resina de poliuretano-urea (U1).

La resina de poliuretano-urea obtenida tenía un peso molecular de 150.000 en términos de poliestireno y 10.000 (valor teórico; 10.000) en términos de polioxietileno y una resistencia al calor de 140 °C.

Se añadieron 0,3 partes en masa de PC1 como compuesto fotocrómico (B) y 400 % en masa (basado en la cantidad total de una mezcla) de alcohol isopropílico (disolvente orgánico) y 0,5 partes en masa de HALS (estabilizador) como otros agentes de composición (aditivos) a la resina de poliuretano-urea obtenida (U1) y se disolvieron mediante ondas ultrasónicas a 80 °C con agitación para obtener una composición fotocrómica. La composición esta composición fotocrómica se muestra en la Tabla 10.

Se fabricó una lámina laminada fotocrómica a partir de la composición fotocrómica obtenida mediante el método de unión.

Es decir, la composición fotocrómica anterior se aplicó a una lámina de resina de flúor que tenía una superficie lisa y se secó a 80 °C durante 1 hora y la lámina fotocrómica obtenida que tenía un espesor de 30 μm se intercaló entre dos láminas de policarbonato con un espesor de 400 μm para obtener una lámina laminada fotocrómica. La lámina laminada fotocrómica obtenida se evaluó para determinar sus propiedades fotocrómicas de la misma manera que en el Ejemplo 1 y para determinar su moldeabilidad de la misma manera que en el Ejemplo 11. Los resultados se muestran en la Tabla 11.

<Ejemplos 48 y 49, Ejemplo Comparativo 8>

Se fabricaron láminas laminadas fotocrómicas y se evaluaron de la misma manera que en el Ejemplo 47, excepto porque se usaron las composiciones fotocrómicas que se muestran en la Tabla 10. Los resultados se muestran en la Tabla 11.

<Ejemplo 50>

Se fabricó y se evaluó una lámina laminada fotocrómica de la misma manera que en el Ejemplo 47, excepto porque se preparó una resina de poliuretano-urea (U1) sin añadir polirrotaxano (A) y se añadió polirrotaxano (A) a esta resina de poliuretano-urea (U1). Los resultados se muestran en la Tabla 11.

Tabla 10

N.º	*1	*2	*3	Componente (C) (partes en masa)	Aditivo (partes en masa)	*4
Ej. 47	*5	A-1(2)	PC1(0,3)	PL1(36)/IPDI(51)/IPDA(11)	DMF(300) HALS(0,5) IPA(400)	-
Ej. 48	*5	A-1(4)	PC1(0,3)	PL1(34)/IPDI(51)/IPDA(11)	DMF(300) HALS(0,5) IPA(400)	-
Ej. 49	*5	A-4(2)	PC1(0,3)	PL1(36)/IPDI(51)/IPDA(11)	DMF(300) HALS(0,5) IPA(400)	-
Ej. 50	*5	A-10 (2)	PC1(0,3)	PL1(36)/IPDI(51)/IPDA(11)	DMF(300) HALS(0,5) IPA(400)	-
Ej. Comp. 8	* 5		PC1(0,3)	PL1(38)/IPDI(51)/IPDA(11)	DMF(300) HALS(0,5) IPA(400)	-

*1: Método de moldeo, *2: Componente (A) (partes en masa),
*3: Componente (B) (partes en masa), *4: Iniciador (partes en masa),
*5: Método de unión

Tabla 11

N.º	*1	*2	*3	*4
Ej. 47	590	0,95	54	1
Ej. 48	591	1,03	48	1
Ej. 49	591	0,98	52	1
Ej. 20	590	0,98	49	1
Ej. Comp. 8	590	0,85	62	1

*1: Longitud de onda de absorción máxima (Amáx),
*2: Densidad óptica del color, *3: Velocidad de adición (s),
*4: Moldeabilidad

<Ejemplo 51>

Se mezclaron componentes entre sí de acuerdo con la siguiente formulación para preparar una solución mixta.

Formulación:

Polirrotaxano (A):	5 partes en masa de (A-5)
Monómeros polimerizables (C):	45 partes en masa de BPE500
	4 partes en masa de A-BPE
	4 partes en masa de 14G
	8 partes en masa de A400
	29 partes en masa de TMPT
	1 parte en masa de GMA
	1 parte en masa de αMS

Otro agente de formación de compuestos (aditivo): 0,1 partes en masa de HALS (estabilizador)

0,16 partes en masa de PC1 se añadieron como compuesto fotocrómico (B) a la solución mixta obtenida y la mezcla se agitó completamente para disolverla.

Posteriormente, se mezclaron completamente 3 partes en masa de MOI como monómero polimerizable (C) y 1,5 partes en masa de Perbutil ND (iniciador de polimerización térmica) y 0,1 partes en masa de Perocta O (iniciador de polimerización térmica) como otros agentes de composición (aditivos) con la solución anterior para obtener una composición fotocrómica. Las cantidades de estos componentes (composición de la composición fotocrómica) se muestran en la Tabla 12.

Se fabricó un cuerpo fotocrómico curado a partir de la composición fotocrómica obtenida mediante la polimerización por moldeo del método de laminación.

Es decir, la composición fotocrómica obtenida se inyectó en la cavidad de un molde de moldeo de lente en el que se enrolló una cinta adhesiva alrededor de las caras laterales de los moldes de vidrio y un sustrato de lente de plástico (lente CR39) y se polimerizó.

El sustrato de la lente de plástico (CR39) se desengrasó completamente con acetona y se sometió a un tratamiento ultrasónico con álcali con una solución acuosa de hidróxido de sodio al 20 % a 60 °C durante 10 minutos para fabricar un molde de moldeo.

La composición fotocrómica se polimerizó en un horno de aire y se curó térmicamente elevando gradualmente la temperatura de 30 °C a 95 °C durante 18 horas. Después del final de la polimerización, los moldes de vidrio se retiraron para obtener un laminado fotocrómico que comprendía el cuerpo fotocrómico curado que tenía un espesor de 0,5 mm adherido al sustrato de lente de plástico que tenía un espesor de 2 mm.

El laminado fotocrómico obtenido se evaluó para determinar sus propiedades fotocrómicas de la misma manera que en el Ejemplo 1 y para determinar su moldeabilidad de la misma manera que en el Ejemplo 11. Los resultados se muestran en la Tabla 13.

<Ejemplo 52, Ejemplo Comparativo 9>

Se fabricaron y evaluaron laminados fotocrómicos de la misma manera que en el Ejemplo 51, excepto porque se usaron las composiciones fotocrómicas que se muestran en la Tabla 12. Los resultados se muestran en la Tabla 13.

Tabla 12

N.º	*1	*2	*3	Componente (C) (partes en masa)	Aditivo (partes en masa)	Iniciador (partes en masa)
Ej. 51	*4	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)	Perbutil ND(1,5) Perocta O(0,1)
Ej. 52	*4	A-6 (2)	PC1 (0,16)	BPE500(38)/14G(6)/A400(15)/TMPT(33)/GMA(1)/MOI(5)	HALS(0,1)	Perbutil ND(1,5) Perocta O(0,1)
Ej. Comp. 9	* 4		PC1 (0,16)	BPE500(50)/A-BPE(4)/14G(4)/A400(8)/ TMPT(29)/GMA(1)/αMS(1)/MOI(3)	HALS(0,1)	Perbutil ND(1,5) Perocta O(0,1)

*1: Método de moldeo, *2: Componente (A) (partes en masa),
*3: Componente (B) (partes en masa), *4: Método de laminación

Tabla 13

N.º	*1	*2	*3	*4
Ej. 51	590	0,99	49	1
Ej. 52	591	0,92	54	1
Ej. Comp. 9	591	0,76	60	1

*1: Longitud de onda de absorción máxima (λ máx),
*2: Densidad óptica del color, *3: Velocidad de adición (s),
*4: Moldeabilidad

Como es obvio a partir de los Ejemplos y los Ejemplos Comparativos anteriores, los cuerpos curados obtenidos por polimerización de las composiciones fotocrómicas de la presente invención son extremadamente sobresalientes en sus propiedades fotocrómicas.

Los Ejemplos 1 a 10 tienen excelentes propiedades fotocrómicas y son superiores al Ejemplo Comparativo 1 en densidad óptica del color y velocidad de pérdida de color.

Los Ejemplos 11 a 38 tienen excelentes propiedades fotocrómicas y propiedades físicas bien equilibradas adicionales, incluyendo la dureza y la turbidez. Aunque los Ejemplos Comparativos 2 y 3 tienen excelentes propiedades de la lente, tales como la dureza y la turbidez, las propiedades fotocrómicas rara vez se desarrollan.

A partir de estos se entiende que los Ejemplos 11 a 38 son extremadamente sobresalientes en sus propiedades fotocrómicas y en las propiedades de la lente.

Los Ejemplos 39 a 43 también tienen excelentes propiedades fotocrómicas y propiedades físicas bien equilibradas adicionales, incluyendo la dureza y la turbidez. Aunque los Ejemplos Comparativos 4 y 5 son equivalentes a los Ejemplos 39 a 43 en términos de dureza y turbidez, son aparentemente inferiores en densidad del color y velocidad de pérdida de color.

A partir de estos se entiende que los Ejemplos 39 a 43 son extremadamente sobresalientes en sus propiedades fotocrómicas y en las propiedades de la lente.

Los Ejemplos 44 a 46 tienen excelentes propiedades fotocrómicas y son superiores a los Ejemplos Comparativos 6 y 7 en densidad óptica del color y velocidad de pérdida de color.

Los Ejemplos 47 a 50 tienen excelentes propiedades fotocrómicas y son superiores al Ejemplo Comparativo 8 en densidad óptica del color y velocidad de pérdida de color.

Los Ejemplos 51 y 52 tienen excelentes propiedades fotocrómicas y son superiores al Ejemplo Comparativo 9 en densidad óptica del color y velocidad de pérdida de color.

Explicación de los números

1: polirrotaxano
2: molécula axial
3: molécula cíclica
4: grupo terminal voluminoso
5: cadena lateral

REIVINDICACIONES

1. Una composición fotocrómica que comprende, como dos componentes, cada uno de:

(A) un polirrotaxano que tiene una estructura molecular compuesta formada por una molécula axial y una pluralidad de moléculas cíclicas que clatran la molécula axial, en el que se introduce una cadena lateral en al menos parte del anillo contenido en cada una de las moléculas cíclicas; y
(B) un compuesto fotocrómico seleccionado entre un compuesto fúlgido, un compuesto de cromeno, un compuesto de espirooxazina y una combinación de dos o más de los mismos.

2. La composición fotocrómica de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el anillo contenido en cada una de las moléculas cíclicas del polirrotaxano (A) es un anillo de ciclodextrina.

3. La composición fotocrómica de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la molécula axial que pasa a través de los anillos de las moléculas cíclicas tiene una estructura de cadena que tiene un grupo voluminoso en ambos extremos, la parte de la cadena está formada por polietilenglicol y el grupo voluminoso en ambos extremos es un grupo adamantilo.

4. La composición fotocrómica de acuerdo con la reivindicación 1, en la que, cuando el número máximo de moléculas cíclicas que clatran una molécula axial es 1, el número de moléculas cíclicas clatrantes contenidas en el polirrotaxano (A) es de 0,001 a 0,6.

5. La composición fotocrómica de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la cadena lateral está formada por repeticiones de una cadena orgánica que tiene de 3 a 20 átomos de carbono.

6. La composición fotocrómica de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la cadena lateral se introduce en no menos del 6 % del número total de todos los grupos funcionales del anillo.

7. La composición fotocrómica de acuerdo con la reivindicación 1, en la que se introduce un grupo funcional polimerizable en la cadena lateral.

8. La composición fotocrómica de acuerdo con la reivindicación 7, en la que el grupo funcional polimerizable es un grupo polimerizable por radicales, un grupo epoxi, un grupo OH, un grupo SH, un grupo NH_2, un grupo episulfuro, un grupo tietanilo, un grupo NCO o un grupo NCS.

9. La composición fotocrómica de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende, adicionalmente, (C) un monómero polimerizable.

10. La composición fotocrómica de acuerdo con la reivindicación 9, que comprende el compuesto fotocrómico (B) en una cantidad de 0,0001 a 10 partes en masa basada en 100 partes en masa como la cantidad total del polirrotaxano (A) y el monómero polimerizable (c).

11. La composición fotocrómica de acuerdo con la reivindicación 9, que comprende, adicionalmente, (D) un acelerador del curado por polimerización.

12. Un cuerpo fotocrómico curado obtenible mediante el curado de la composición fotocrómica de la reivindicación 9.

13. Un laminado fotocrómico que tiene una capa compuesta por el cuerpo fotocrómico curado de la reivindicación 12 sobre la superficie de un sustrato óptico.

14. Una lámina laminada fotocrómica obtenible mediante la unión entre sí de dos láminas transparentes opuestas por medio de una capa adhesiva compuesta por el cuerpo fotocrómico curado de la reivindicación 12.

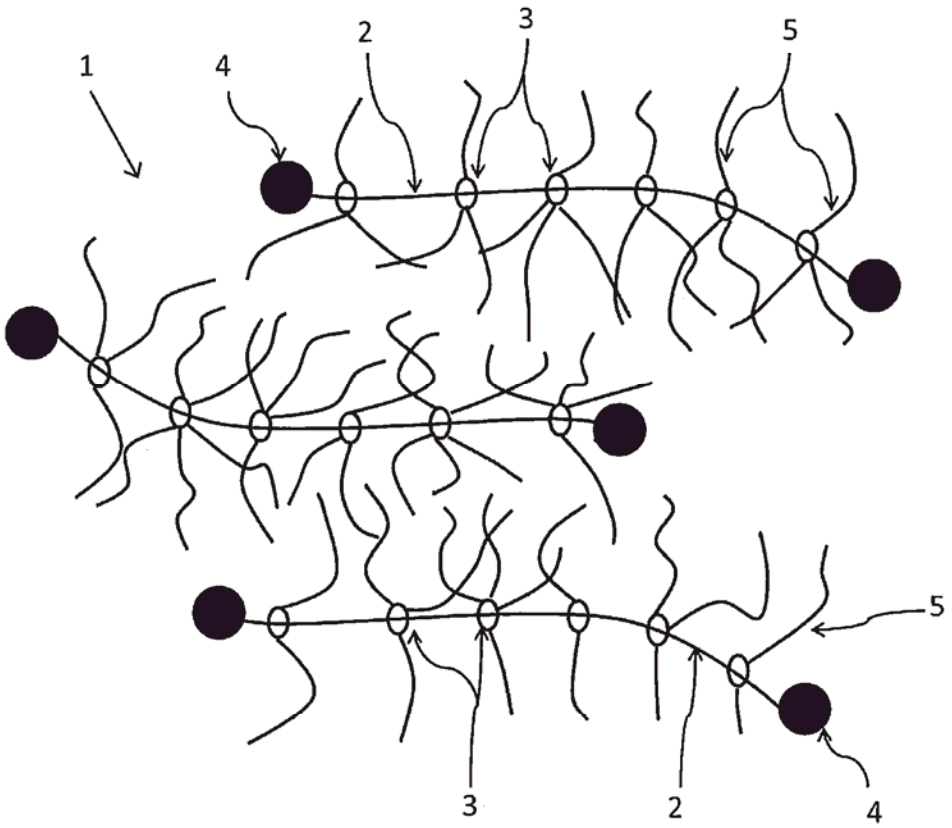



Fig. 1