



- (12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẢNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ
(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN) (11) CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ
(51)^{2019.01} **G02B 5/23**; G02C 7/10; C08B 37/16; (13) **B**
C08G 83/00



1-0042360

-
- (21) 1-2020-00355 (22) 18/06/2018
(86) PCT/JP2018/023091 18/06/2018 (87) WO 2018/235771 27/12/2018
(30) 2017-120591 20/06/2017 JP
(45) 27/01/2025 442 (43) 25/05/2020 386
(73) TOKUYAMA CORPORATION (JP)
1-1, Mikage-cho, Shunan-shi, Yamaguchi 7450053, Japan
(72) TAKENAKA Junji (JP); MOMODA Junji (JP); KAWASAKI Takayoshi (JP);
NOGUCHI Takao (JP); SHIMIZU Yasutomo (JP); MIYAZAKI Masayuki (JP).
(74) Công ty Luật TNHH T&G (TGVN)
-

- (54) HỢP CHẤT POLYROTAXAN QUANG SẮC, CHẾ PHẨM CÓ THỂ HÓA RẮN
CHỨA HỢP CHẤT NÀY VÀ VẬT THỂ HOÁ RẮN QUANG SẮC THU ĐƯỢC
BẰNG CÁCH HÓA RẮN HỢP CHẤT POLYROTAXAN QUANG SẮC HOẶC
CHẾ PHẨM CÓ THỂ HÓA RẮN

(21) 1-2020-00355

(57) Sáng chế đề cập đến hợp chất polyrotaxan quang sắc gồm một phân tử trục và nhiều phân tử vòng bao quanh phân tử trục, trong đó ít nhất một mạch bên chứa nhóm quang sắc được liên kết với ít nhất một trong các phân tử vòng, và chế phẩm có thể hóa rắn chứa hợp chất polyrotaxan quang sắc và hợp chất có thể polyme hóa. Sáng chế còn đề cập đến vật thể hoá rắn quang sắc thu được bằng cách hóa rắn hợp chất polyrotaxan quang sắc hoặc chế phẩm có thể hóa rắn.

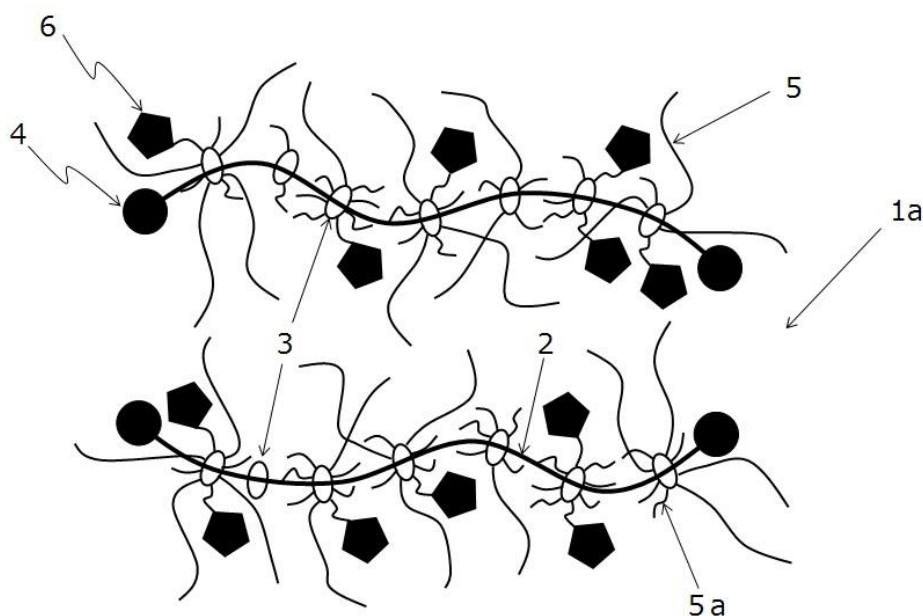


Fig. 2

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến hợp chất polyrotaxan quang sắc mới và chế phẩm có thể hóa rắn chứa hợp chất polyrotaxan quang sắc.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Các hợp chất quang sắc điển hình là các hợp chất naphthopyran, các hợp chất fulgit và các hợp chất spirooxazin có đặc điểm đặc trưng (tính chất quang sắc) là chúng thay đổi màu sắc nhanh chóng khi tiếp xúc với ánh sáng bao gồm ánh sáng cực tím như ánh sáng mặt trời hoặc ánh sáng từ đèn thủy ngân và trở lại màu ban đầu khi được đưa vào bóng tối bằng cách dừng tiếp xúc với ánh sáng và được sử dụng cho nhiều mục đích khác nhau, đặc biệt là các vật liệu quang học, sử dụng đặc điểm đặc trưng này.

Ví dụ, kính đeo mắt đổi màu được tạo ra với các tính chất quang sắc bằng cách sử dụng chức năng của hợp chất quang sắc làm kính râm, kính này nhanh chóng có màu ở ngoài trời khi chúng được chiếu ánh sáng bao gồm ánh sáng cực tím như ánh sáng mặt trời và làm kính mát trong suốt thông thường, kính này bị mất màu trong nhà nơi mà không có sự chiếu sáng, và nhu cầu về các kính đeo mắt đổi màu đang ngày càng phát triển.

Để đem lại các tính chất quang sắc cho vật liệu quang học, hợp chất quang sắc thường được sử dụng kết hợp với vật liệu dẻo. Cụ thể hơn, các phương pháp sau đây là đã biết.

(a) Phương pháp trong đó hợp chất quang sắc được hòa tan trong monomer có thể polyme hóa và dung dịch thu được được polyme hóa để đúc trực tiếp vật liệu quang học như kính. Phương pháp này được gọi là “phương pháp nhào trộn”.

(b) Phương pháp trong đó lớp nhựa chứa hợp chất quang sắc được phân tán trong đó được tạo thành trên bề mặt của vật phẩm được đúc làm bằng chất dẻo như kính bằng cách polyme hóa lớp phủ hoặc polyme hóa đúc. Phương pháp này được gọi là “phương pháp cán mỏng”.

(c) Phương pháp trong đó hai tấm quang học được liên kết với nhau bằng một lớp kết dính được tạo thành từ nhựa kết dính chứa hợp chất quang sắc được phân tán

trong đó. Phương pháp này được gọi là “phương pháp chất kết dính”.

Đối với các vật liệu quang học như vật phẩm quang học được tạo ra với các tính chất quang sắc, các tính chất sau được yêu cầu thêm.

(I) Mức độ tạo màu tại khoảng ánh sáng nhìn thấy trước khi ánh sáng cực tím được áp dụng (màu ban đầu) phải thấp.

(II) Mức độ tạo màu khi tiếp xúc với ánh sáng cực tím (mật độ quang màu) phải cao.

(III) Tốc độ từ thời điểm dừng ứng dụng ánh sáng cực tím đến thời điểm vật liệu trở về trạng thái ban đầu (tốc độ mất màu) phải cao.

(IV) Độ bền lặp lại của chức năng thuận nghịch giữa sự phát triển màu và mất màu phải cao.

(V) Tính ổn định bảo quản phải cao.

(VI) Vật liệu phải dễ dàng được đúc thành nhiều hình dạng khác nhau.

(VII) Tính chất quang sắc phải được tạo ra mà không làm giảm độ bền cơ học.

Do đó, để sản xuất vật liệu quang học có các tính chất quang sắc bằng các phương pháp (a), (b) và (c) nêu trên, nhiều đề xuất đã được đưa ra để đáp ứng các yêu cầu trên.

Phương pháp nhào trộn nêu trên có ưu điểm là kính làm bằng chất dẻo quang sắc có thể được sản xuất hàng loạt với chi phí thấp bằng cách sử dụng khuôn đúc kính. Hầu hết các kính làm bằng chất dẻo quang sắc hiện nay được sản xuất theo phương pháp này (tham khảo tài liệu sáng chế 1 và tài liệu sáng chế 2). Vì độ bền là cần thiết cho chất nền của kính trong phương pháp nhào trộn thông thường, cần phải tăng cường độ bền cơ học của nhựa nền chứa hợp chất quang sắc được phân tán trong đó. Do đó, khó để phát triển các tính chất quang sắc hoàn hảo. Tức là, vì mức độ tự do của phân tử trong hợp chất quang sắc tồn tại trong nhựa nền trở nên thấp, nên phản ứng thuận nghịch quang sắc có thể bị suy yếu.

Đối với phương pháp nhào trộn này, tài liệu sáng chế 1 mô tả kỹ thuật bổ sung hợp chất quang sắc vào chế phẩm monome chứa monome isoxyanat và monome thiol. Tài liệu sáng chế 2 mô tả chế phẩm có thể hóa rắn quang sắc bao gồm monome (met)acrylic có thể polyme hóa cụ thể và hợp chất quang sắc.

Mặc dù kính đổi màu được đúc bằng cách polyme hóa và hóa rắn các chế phẩm này có độ bền cơ học cao, song vẫn còn lý do để cải thiện tính chất quang sắc, đặc biệt là tốc độ mất màu.

Trong khi đó, trong phương pháp cán mỏng và phương pháp chất kết dính, tính chất quang sắc được phát triển với một lớp mỏng được hình thành trên bề mặt của chất nền so với phương pháp nhào trộn nêu trên (ví dụ, tham khảo tài liệu sáng chế 3, tài liệu sáng chế 4 và tài liệu sáng chế 5). Do đó, để phát triển mật độ quang màu giống như của phương pháp nhào trộn, hợp chất quang sắc phải được hòa tan ở nồng độ cao. Trong trường hợp này, theo loại hợp chất quang sắc, xảy ra một vấn đề như độ hòa tan không đạt yêu cầu hoặc kết tủa trong quá trình bảo quản. Hơn nữa, vì lớp phát triển các tính chất quang sắc là mỏng, nên hợp chất quang sắc có thể kém hơn về độ bền.

Tài liệu sáng chế 3 mô tả rằng chế phẩm có thể hóa rắn quang sắc được áp dụng cho kính làm bằng chất dẻo bằng cách phủ quay và được xử lý quang học để tạo thành lớp phủ quang sắc (phương pháp cán mỏng này còn được gọi là “phương pháp phủ”). Tài liệu sáng chế 4 mô tả phương pháp trong đó một không gian được bảo đảm giữa kính làm bằng chất dẻo và khuôn kính bằng cách sử dụng một chi tiết như miếng đệm đàn hồi, băng dính hoặc miếng đệm và chế phẩm có thể hóa rắn quang sắc được rót vào không gian này và được polyme hóa và hóa rắn để tạo thành lớp quang sắc (sau đây còn được gọi là “phương pháp polyme hóa hai giai đoạn”). Hơn nữa, tài liệu sáng chế 5 mô tả rằng một tấm nhiều lớp được sản xuất bằng cách liên kết các tấm cacbonat trong suốt với nhau bằng một lớp keo nhựa polyuretan chứa hợp chất quang sắc (phương pháp chất kết dính).

Tuy nhiên, các tính chất quang sắc cần được phát triển với một lớp mỏng chứa hợp chất quang sắc trong tất cả các tài liệu sáng chế 3 đến 5. Do đó, khi một hợp chất quang sắc có độ hòa tan thấp được sử dụng, mật độ quang màu có xu hướng trở nên thấp và hơn nữa có lý do để cải thiện độ bền của hợp chất quang sắc.

Đối với những cải tiến trên, chế phẩm có thể hóa rắn quang sắc chứa hợp chất mới hiện đang được nghiên cứu (tham khảo tài liệu sáng chế 6). Tài liệu sáng chế 6 mô tả chế phẩm có thể hóa rắn quang sắc chứa hợp chất polyrotaxan. Hợp chất polyrotaxan này là hợp chất có cấu trúc phân tử tổng hợp bao gồm một phân tử trục và nhiều phân tử vòng bao quanh phân tử trục. Trong tài liệu sáng chế 6, vật thể hóa rắn có đặc tính cơ học, khả năng đúc, mật độ quang màu và tốc độ mất màu hoàn hảo thu được bằng cách trộn hợp chất quang sắc với hợp chất polyrotaxan.

Các tài liệu giải pháp kỹ thuật đã biết

Các tài liệu sáng chế

Tài liệu sáng chế 1: Tài liệu WO2012/176439

Tài liệu sáng chế 2: Tài liệu WO2009/075388

Tài liệu sáng chế 3: Tài liệu WO2011/125956

Tài liệu sáng chế 4: Tài liệu WO2003/011967

Tài liệu sáng chế 5: Tài liệu WO2013/099640

Tài liệu sáng chế 6: Tài liệu WO2015/068798

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Vấn đề cần phải được giải quyết bởi sáng chế

Trong tài liệu sáng chế 6, chế phẩm có thể hóa rắn quang sắc hoàn hảo và vật thể hóa rắn hoàn hảo thu được bằng cách trộn hợp chất polyrotaxan. Tuy nhiên, gần đây mong muốn rằng các tính chất quang sắc hoàn hảo hơn, đặc biệt là mật độ quang màu và tốc độ mất màu, cần được phát triển. Vì mật độ quang màu và tốc độ mất màu về cơ bản có mối quan hệ cân bằng, nên không dễ để có được cả hai cùng một lúc.

Mục đích của sáng chế là đề xuất vật thể hóa rắn có khả năng cải thiện tốc độ mất màu trong khi vẫn giữ được mật độ quang màu cao, hợp chất quang sắc có khả năng thu được vật thể hóa rắn và chế phẩm có thể hóa rắn chứa hợp chất quang sắc.

Các phương thức giải quyết vấn đề

Các tác giả sáng chế đã tiến hành các nghiên cứu chuyên sâu để giải quyết các vấn đề trên và thực hiện các nghiên cứu khác nhau bằng cách chú ý đến hợp chất polyrotaxan. Lý do mà các tính chất quang sắc hoàn hảo thu được từ chế phẩm có thể hóa rắn quang sắc chứa hợp chất polyrotaxan được giả định như sau. Đó là, vì các phân tử vòng của polyrotaxan có thể trượt trên phân tử trục, nên một không gian được hình thành xung quanh các phân tử vòng. Cho rằng sự thay đổi cấu trúc thuận nghịch của hợp chất quang sắc xảy ra nhanh chóng do không gian này với kết quả là thu được tốc độ mất màu được cải thiện và mật độ quang màu được cải thiện. Hơn nữa, cho rằng hợp chất polyrotaxan có các phân tử vòng, trong đó các mạch bên đã được đưa vào, do đó góp phần vào sự xuất hiện nhanh chóng của sự thay đổi cấu trúc thuận nghịch của hợp chất quang sắc tồn tại gần mạch bên có tính linh hoạt cao.

Tuy nhiên, trong phương pháp của giải pháp kỹ thuật đã biết, trong đó chế phẩm

có thể hóa rắn thu được bằng cách trộn hợp chất có thể polyme hóa khác với hợp chất polyrotaxan và trộn hợp chất quang sắc với hỗn hợp này, có lý do để cải thiện như sau.

Đó là, khi lượng hợp chất polyrotaxan giảm, khả năng mà hợp chất quang sắc tồn tại ở gần hợp chất polyrotaxan trở nên thấp một cách tự nhiên. Mặc dù lượng hợp chất polyrotaxan nên được tăng lên để ngăn chặn điều này, song vì độ nhớt của hợp chất polyrotaxan thường cực kỳ cao, nên khó để xử lý nó trong quá trình sản xuất kính. Khi các tác giả sáng chế tiến hành các nghiên cứu để giải quyết vấn đề này, họ thấy rằng các tính chất quang sắc có thể được tối đa hóa bằng cách luôn sắp xếp hợp chất quang sắc gần hợp chất polyrotaxan. Sáng chế được hoàn thành dựa trên phát hiện này.

Cụ thể là, sáng chế đề xuất (1) hợp chất polyrotaxan quang sắc (sau đây có thể được gọi đơn giản là “thành phần (A)”) là hợp chất polyrotaxan bao gồm một phân tử trục và nhiều phân tử vòng bao quanh phân tử trục, trong đó mạch bên chứa nhóm quang sắc được liên kết với ít nhất một trong số các phân tử vòng.

Theo sáng chế, polyrotaxan nêu trên là phức hợp phân tử có cấu trúc mà một phân tử trục đi qua bên trong mỗi vòng của nhiều phân tử vòng, một nhóm lớn được liên kết với cả hai đầu của phân tử trục, và các phân tử vòng không thể được loại bỏ khỏi phân tử trục do sự cản trở không gian. Phức hợp phân tử như polyrotaxan thường được gọi là “siêu phân tử”.

Chế phẩm có thể hóa rắn quang sắc theo sáng chế có thể có các phương án được ưu tiên sau đây.

(2) Hợp chất polyrotaxan quang sắc (thành phần (A)) theo mục (1) nêu trên, trong đó mạch bên chứa nhóm có thể polyme hóa được liên kết với ít nhất một trong các phân tử vòng.

(3) Hợp chất polyrotaxan quang sắc theo mục (1) hoặc (2) nêu trên, trong đó mạch bên chứa nhóm quang sắc có ít nhất một liên kết ete.

(4) Hợp chất polyrotaxan quang sắc theo mục bất kỳ trong số các mục từ (1) đến (3) nêu trên, trong đó nhóm chứa nhóm có thể polyme hóa có ít nhất một liên kết ete.

(5) Hợp chất polyrotaxan quang sắc theo mục bất kỳ trong số các mục từ (1) đến (4) nêu trên, trong đó các phân tử vòng là các vòng cyclodextrin.

(6) Hợp chất polyrotaxan quang sắc theo mục bất kỳ trong số các mục từ (1) đến (5) nêu trên, trong đó phân tử trục bao gồm mạch chính giống chuỗi và các nhóm lớn ở cả hai đầu, mạch chính giống chuỗi này được tạo thành từ polyetylen glycol, và các

nhóm lớn ở cả hai đầu là các nhóm adamantyl.

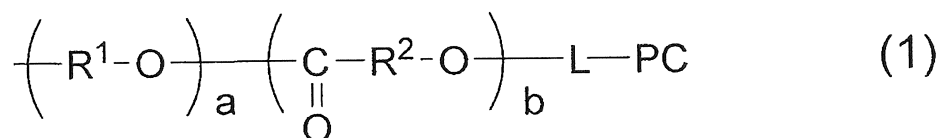
(7) Hợp chất polyrotaxan quang sắc theo mục bất kỳ trong số các mục từ (1) đến (6) nêu trên, trong đó nhóm quang sắc có ít nhất một cấu trúc được chọn từ nhóm gồm naphthopyran, spirooxazin, spiropyran, fulgit, fulgimit và diaryleten.

(8) Hợp chất polyrotaxan quang sắc theo mục bất kỳ trong số các mục từ (1) đến (7) nêu trên, trong đó nhóm quang sắc là indeno[2,1-f]naphto[1,2-b]pyran.

(9) Hợp chất polyrotaxan quang sắc theo mục bất kỳ trong số các mục từ (1) đến (8) nêu trên, trong đó nhóm có thể polyme hóa là ít nhất một nhóm được chọn từ nhóm gồm nhóm acrylic, nhóm metacrylic, nhóm allyl, nhóm vinyl, nhóm 4-vinylphenyl, nhóm epoxy, nhóm episulfua, nhóm thietanyl, nhóm OH, nhóm SH, nhóm NH₂, nhóm NCO và nhóm NCS.

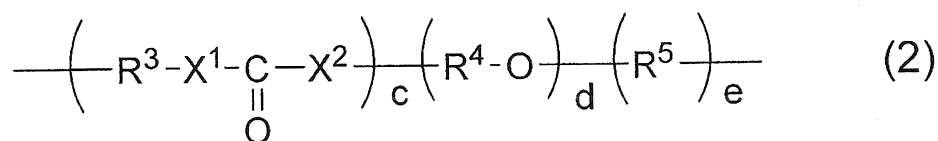
(10) Hợp chất polyrotaxan quang sắc theo mục bất kỳ trong số các mục từ (1) đến (9) nêu trên, trong đó mạch bên chứa nhóm quang sắc là nhóm hóa trị hai được biểu thị bởi công thức (1) sau đây:

[CF 1]



trong đó PC là nhóm quang sắc, R¹ là nhóm alkylen mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 2 đến 8 nguyên tử cacbon, R² là nhóm alkylen mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 2 đến 8 nguyên tử cacbon, nhóm alkylen mạch thẳng hoặc mạch nhánh có một nhánh chứa nhóm axetyl và 3 đến 8 nguyên tử cacbon, hoặc nhóm alkylen mạch thẳng hoặc mạch nhánh có một liên kết ete và 3 đến 8 nguyên tử cacbon, L được biểu thị bởi công thức (2) sau:

[CF 2]



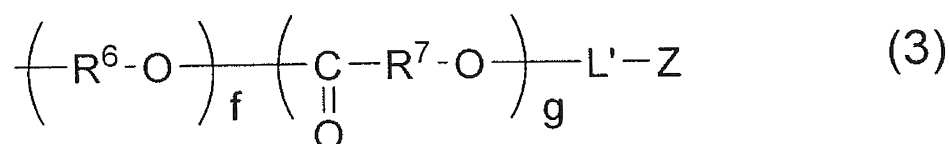
trong đó R³ là liên kết đơn, nhóm alkylen mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 1 đến

20 nguyên tử cacbon, nhóm xycloalkyl có 3 đến 12 nguyên tử cacbon, hoặc nhóm thơm có 6 đến 12 nguyên tử cacbon, R^4 là nhóm alkylen mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm xycloalkyl có 3 đến 12 nguyên tử cacbon, nhóm thơm có 6 đến 12 nguyên tử cacbon, hoặc nhóm dialkylsilyl có nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh với 1 đến 20 nguyên tử cacbon, R^5 là nhóm alkylen mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm xycloalkyl có 3 đến 12 nguyên tử cacbon, hoặc nhóm thơm có 6 đến 12 nguyên tử cacbon, X^1 và X^2 mỗi nhóm độc lập là liên kết đơn, O hoặc NH, “c” là số nguyên từ 0 đến 50, “d” là số nguyên từ 0 đến 50, “e” là số nguyên 0 hoặc 1, khi “c” là 2 hoặc lớn hơn, số “c” của các nhóm hóa trị hai có thể là giống nhau hoặc khác nhau, và khi “d” là 2 hoặc lớn hơn, số “d” của các nhóm hóa trị hai có thể là giống nhau hoặc khác nhau,

“a” là số nguyên từ 1 đến 50, “b” là số nguyên từ 0 đến 50, khi “a” là 2 hoặc lớn hơn, số “a” của các nhóm hóa trị hai có thể là giống nhau hoặc khác nhau, và khi “b” là 2 hoặc lớn hơn, số “b” của các nhóm hóa trị hai có thể là giống nhau hoặc khác nhau.

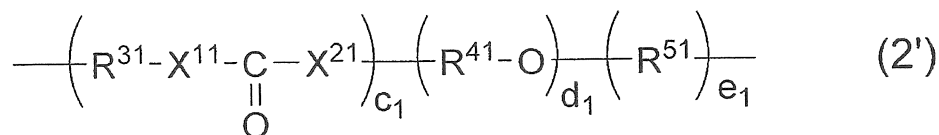
(11) Hợp chất polyrotaxan quang sắc theo mục bất kỳ trong số các mục từ (2) đến (10) nêu trên, trong đó mạch bên chứa nhóm có thể polyme hóa được biểu thị bởi công thức (3) sau:

[CF 3]



trong đó Z là nhóm có thể polyme hóa, R^6 là nhóm alkylen mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 2 đến 8 nguyên tử cacbon, R^7 là nhóm alkylen mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 2 đến 8 nguyên tử cacbon, nhóm alkylen mạch thẳng hoặc mạch nhánh có một nhánh chứa nhóm axetyl và 3 đến 8 nguyên tử cacbon, hoặc nhóm alkylen mạch thẳng hoặc mạch nhánh có một liên kết ete và 3 đến 8 nguyên tử cacbon, L' là nhóm hóa trị hai được biểu thị bởi công thức (2') sau:

[CF 4]



trong đó R^{31} là liên kết đơn, nhóm alkylen mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm xycloalkyl có 3 đến 12 nguyên tử cacbon, hoặc nhóm thơm có 6 đến 12 nguyên tử cacbon, R^{41} là nhóm alkylen mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm xycloalkyl có 3 đến 12 nguyên tử cacbon, nhóm thơm có 6 đến 12 nguyên tử cacbon, hoặc nhóm dialkylsilyl có nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh với 1 đến 20 nguyên tử cacbon, R^{51} là nhóm alkylen mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm xycloalkyl có 3 đến 12 nguyên tử cacbon, hoặc nhóm thơm có 6 đến 12 nguyên tử cacbon, X^{11} và X^{21} mỗi nhóm độc lập là liên kết đơn, O hoặc NH, “ c_1 ” là số nguyên từ 0 đến 50, “ d_1 ” là số nguyên từ 0 đến 50, “ e_1 ” là số nguyên 0 hoặc 1, khi “ c_1 ” là 2 hoặc lớn hơn, số “ c_1 ” của các nhóm hóa trị hai có thể là giống nhau hoặc khác nhau, và khi “ d_1 ” là 2 hoặc lớn hơn, số “ d_1 ” của các nhóm hóa trị hai có thể là giống nhau hoặc khác nhau,

“ f ” là số nguyên từ 1 đến 50, “ g ” là số nguyên từ 0 đến 50, khi “ f ” là 2 hoặc lớn hơn, số “ f ” của các nhóm hóa trị hai có thể là giống nhau hoặc khác nhau, và khi “ g ” là 2 hoặc lớn hơn, số “ g ” của các nhóm hóa trị hai có thể là giống nhau hoặc khác nhau.

(12) Hợp chất polyrotaxan quang sắc theo mục bất kỳ trong số các mục từ (1) đến (10) nêu trên, trong đó các phân tử vòng là các vòng cyclodextrin, 1 đến 100% mạch bên được liên kết với các vòng cyclodextrin chứa nhóm quang sắc, và 0 đến 99% mạch bên chứa nhóm có thể polyme hóa.

(13) Chế phẩm có thể hóa rắn chứa hợp chất polyrotaxan quang sắc theo mục bất kỳ trong số các mục từ (1) đến (12) nêu trên và hợp chất có thể polyme hóa không phải hợp chất polyrotaxan quang sắc.

(14) Chế phẩm có thể hóa rắn theo mục (13) nêu trên, trong đó hợp chất có thể polyme hóa không phải hợp chất polyrotaxan quang sắc là hợp chất có ít nhất một nhóm có thể polyme hóa gốc được chọn từ nhóm gồm nhóm acrylic, nhóm metacrylic, nhóm alyl, nhóm vinyl và nhóm 4-vinylphenyl.

(15) Chế phẩm có thể hóa rắn theo mục (13) nêu trên, trong đó hợp chất có thể polyme hóa không phải hợp chất polyrotaxan quang sắc là hợp chất có ít nhất một nhóm có thể polyme hóa được chọn từ nhóm gồm nhóm epoxy, nhóm episulfua và nhóm

thietanyl.

(16) Chế phẩm có thể hóa rắn theo mục (13) nêu trên, trong đó hợp chất có thể polyme hóa không phải hợp chất polyrotaxan quang sắc là hợp chất có ít nhất một nhóm có thể polyme hóa được chọn từ nhóm gồm nhóm OH, nhóm SH, nhóm NH₂, nhóm NCO và nhóm NCS.

(17) Vật thể hoá rắn quang sắc thu được bằng cách hóa rắn hợp chất polyrotaxan quang sắc theo mục bất kỳ trong số các mục từ (2) đến (12) nêu trên.

(18) Vật thể hoá rắn quang sắc thu được bằng cách hóa rắn chế phẩm có thể hóa rắn theo mục bất kỳ trong số các mục từ (13) đến (16) nêu trên.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1 là sơ đồ thể hiện cấu trúc phân tử của polyrotaxan.

Fig.2 là sơ đồ thể hiện cấu trúc phân tử của hợp chất polyrotaxan quang sắc theo sáng chế.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sáng chế đề xuất hợp chất polyrotaxan quang sắc là hợp chất polyrotaxan gồm một phân tử trục và nhiều phân tử vòng bao quanh phân tử trục, trong đó mạch bên chứa nhóm quang sắc được liên kết với ít nhất một trong các phân tử vòng.

Ngoài ra, sáng chế đề xuất chế phẩm có thể hóa rắn thu được bằng cách trộn hợp chất có thể polyme hóa không phải hợp chất polyrotaxan quang sắc với hợp chất polyrotaxan quang sắc. Mô tả chi tiết được nêu sau đây theo sáng chế.

(Khung polyrotaxan)

Polyrotaxan là hợp chất đã biết, và phân tử polyrotaxan được biểu thị bởi “1” ở dạng toàn bộ có cấu trúc phân tử tổng hợp được tạo thành bởi một phân tử trục dạng chuỗi “2” và các phân tử vòng “3” như được thể hiện trên Fig.1. Tức là, nhiều phân tử vòng “3” bao quanh phân tử trục dạng chuỗi “2”, và phân tử trục “2” đi qua bên trong của mỗi vòng của các phân tử vòng “3”. Do đó, các phân tử vòng “3” có thể trượt tự do trên phân tử trục “2”. Nhóm tận cùng lớn “4” được tạo thành ở cả hai đầu của phân tử trục “2” để ngăn các phân tử vòng “3” không rơi ra khỏi phân tử trục “2”.

Tức là, cho rằng, vì các phân tử vòng “3” có thể trượt trên phân tử trục “2” như nêu trên, nên không gian mà có thể cho phép phản ứng thuận nghịch của hợp chất quang

sắc được bảo đảm, nhờ đó có thể thu được mật độ quang màu cao và tốc độ mất màu cao. Cũng cho rằng, vì mạch bên có nhóm quang sắc được liên kết với các phân tử vòng, nên khả năng nhóm quang sắc tồn tại trong không gian trở nên cao, nhờ đó có thể phát triển tính chất quang sắc hoàn hảo.

Trong hợp chất polyrotaxan quang sắc được sử dụng theo sáng chế, các vật liệu đã biết khác nhau có thể được sử dụng làm phân tử trục của polyrotaxan. Ví dụ, một phần mạch có thể là thẳng hoặc nhánh miễn là phân tử trục có thể đi qua bên trong của mỗi vòng trong các phân tử vòng và thường được tạo thành từ polyme.

Các ví dụ về polyme tạo thành một phần mạch của phân tử trục bao gồm rượu polyvinyl, polyvinyl pyrrolidon, nhựa trên cơ sở xenluloza (như carboxymetyl xenluloza, hydroxyetyl xenluloza và hydroxypropyl xenluloza), polyacrylamit, polyetylen oxit, polyetylen glycol, polypropylen glycol, polyvinyl axetal, polyvinyl methyl ete, polyamin, polyetylenimin, casein, gelatin, tinh bột, nhựa trên cơ sở olefin (như polyetylen và polypropylen), polyeste, polyvinyl clorua, nhựa trên cơ sở styren (như polystyren và nhựa copolyme acrylonitril-styren), nhựa acrylic (như axit poly(met)acrylic, polymetyl metacrylat, polymetyl acrylat và nhựa copolyme acrylonitril-metyl acrylat), polycacbonat, polyuretan, vinyl clorua-vinyl axetat nhựa copolyme, polyvinyl butyral, polyisobutylen, polytetrahydrofuran, polyanilin, copolyme acrylonitril-butadien-styren (nhựa ABS), polyamit (như nylon), polyimit, polydien (như polyisopren và polybutadien), polysiloxan (như polydimetylsiloxan), polysulfon, polyimin, anhydrit polyaxetic, polyure, polysulfua, polyphosphazen, polyketon polyphenylen và polyhalo olefin. Các polyme này có thể được copolyme hóa hoặc được cải biến.

Trong hợp chất polyrotaxan quang sắc được sử dụng theo sáng chế, polyme tạo thành một phần mạch tốt hơn là polyetylen glycol, polyisopren, polyisobutylen, polybutadien, polypropylen glycol, polytetrahydrofuran, polydimetylsiloxan, polyetylen, polypropylen, rượu polyvinyl hoặc polyvinyl methyl ete, tốt nhất là polyetylen glycol.

Ngoài ra, nhóm lớn được tạo thành ở cả hai đầu của một phần mạch không bị giới hạn cụ thể nếu nó ngăn sự nhả các phân tử vòng ra khỏi phân tử trục. Từ quan điểm về mức độ lớn, nhóm adamantyl, nhóm trityl, nhóm floresceinyl, nhóm dinitrophenyl và nhóm pyrenyl được sử dụng. Trong số các nhóm này, nhóm adamantyl được ưu tiên từ

quan điểm để đưa vào.

Mặc dù phân tử lượng của phân tử trục nêu trên không bị giới hạn cụ thể, song khi phân tử lượng quá cao, tính tương thích với thành phần khác, ví dụ, hợp chất có thể polyme hóa không phải hợp chất polyrotaxan quang sắc, chế phẩm này được trộn thích hợp, có xu hướng giảm đi và khi phân tử lượng quá thấp, khả năng di động của các phân tử vòng trở nên thấp, do đó tính chất quang sắc có xu hướng giảm đi. Từ quan điểm này, phân tử lượng trung bình khối M_w của phân tử trục tốt hơn là 1.000 đến 100.000, tốt hơn nữa là 3.000 đến 80.000, đặc biệt tốt hơn là 5.000 đến 30.000.

Để cải thiện khả năng tương thích với hợp chất có thể polyme khác và ngăn chặn sự gia tăng độ nhớt, hợp chất hình thành phân tử trục có thể là vật liệu có phân tử lượng thấp. Nói một cách cụ thể hơn, phân tử lượng trung bình khối của phân tử trục tốt hơn là 200 đến 50.000, tốt hơn nữa là 1.000 đến 20.000. Phân tử lượng trung bình khối M_w này là giá trị được đo bằng GPC được mô tả trong các ví dụ sẽ được đưa ra sau đây.

Mỗi trong số các phân tử vòng nên có một vòng đủ lớn để bao quanh phân tử trục nêu trên. Các ví dụ về vòng này bao gồm vòng cyclodextrin, vòng ete crown, vòng benzo-crown, vòng dibenzo-crown và vòng dicyclohexano-crown. Trong số này, vòng cyclodextrin được đặc biệt ưu tiên.

Vòng cyclodextrin có dạng α (đường kính trong của vòng là 0,45 đến 0,6nm), dạng β (đường kính trong của vòng là 0,6 đến 0,8nm) hoặc dạng γ (đường kính trong của vòng là 0,8 đến 0,95nm). Theo sáng chế, vòng α -cyclodextrin và vòng β -cyclodextrin là được ưu tiên, và vòng α -cyclodextrin là được ưu tiên nhất.

Nhiều phân tử vòng có vòng nêu trên bao quanh phân tử trục. Nói chung, khi số lượng phân tử vòng tối đa có khả năng bao quanh một phân tử trục là 1, thì số lượng phân tử vòng bao quanh tốt hơn là 0,001 đến 0,6, tốt hơn nữa là 0,002 đến 0,5, tốt hơn nữa là 0,003 đến 0,4. Khi số lượng các phân tử vòng bao quanh quá lớn, các phân tử vòng tồn tại dày đặc cho một phân tử trục, do đó tính di động của các phân tử vòng sẽ trở nên thấp và tính chất quang sắc có xu hướng giảm đi. Khi số lượng các phân tử vòng bao quanh quá nhỏ, không gian giữa các phân tử trục liền kề trở nên nhỏ và số lượng không gian mà có thể cho phép phản ứng thuận nghịch của phân tử hợp chất quang sắc trở nên nhỏ, do đó tính chất quang sắc cũng có xu hướng giảm đi.

Số lượng tối đa của các phân tử vòng bao một phân tử trục có thể được tính từ chiều dài của phân tử trục và độ dày của mỗi vòng của các phân tử vòng.

Ví dụ, khi một phần mạch của phân tử trực được tạo thành từ polyetylen glycol và các vòng của các phân tử vòng là các vòng α -cyclodextrin, số lượng tối đa của phân tử vòng bao quanh được tính như sau.

Cụ thể là, tổng chiều dài của hai đơn vị lặp lại $[-CH_2-CH_2O-]$ của polyetylen glycol xấp xỉ độ dày của một vòng α -cyclodextrin. Do đó, số lượng đơn vị lặp lại được tính từ phân tử lượng của polyetylen glycol để thu được $1/2$ số lượng đơn vị lặp lại là số lượng tối đa của các phân tử vòng bao quanh. Dựa trên điều kiện là số lượng phân tử vòng bao quanh tối đa là 1,0, số lượng phân tử vòng bao quanh được điều chỉnh theo khoảng nêu trên.

Trong hợp chất polyrotaxan quang sắc được sử dụng theo sáng chế, mạch bên chứa nhóm quang sắc được đưa vào phân tử vòng nêu trên. Ngoài ra, mạch bên chứa nhóm có thể polyme hóa đưa vào phân tử vòng nêu trên. Mạch bên được biểu thị bởi “5” trên Fig.1.

Theo sáng chế, nhóm quang sắc và nhóm có thể polyme hóa được đưa vào mạch bên. Fig.2 thể hiện ví dụ về hợp chất polyrotaxan quang sắc “1a” được ưu tiên theo sáng chế. Phân tử trực “2”, phân tử vòng “3” và nhóm lớn đầu tận cùng “4” là giống như trên Fig.1. Nhóm quang sắc “6” và nhóm có thể polyme hóa (không được thể hiện) được đưa vào mạch bên “5” trên Fig.2.

Trên Fig.2, nhóm quang sắc “6” được đưa vào mạch bên thứ nhất “5a” là một loại thuộc mạch bên “5”. Như sẽ được mô tả chi tiết dưới đây, trong hợp chất polyrotaxan quang sắc “1a” theo sáng chế, ưu tiên từ quan điểm hiệu suất là mạch bên thứ nhất “5a” nên được đưa vào phân tử vòng “3” và được mở rộng thêm để trở thành mạch bên “5”. Nhóm quang sắc “6” có thể được đưa vào không chỉ mạch bên thứ nhất “5a” mà còn đưa vào mạch bên “5”. Khi hiệu suất của hợp chất polyrotaxan quang sắc theo sáng chế được tính đến khi xem xét, nhóm quang sắc “6” tốt hơn là được đưa vào mạch bên thứ nhất “5a”. Nhóm có thể polyme hóa có thể được đưa vào mạch bên thứ nhất “5a” và mạch bên “5”.

Cụ thể là, bằng cách đưa mạch bên “5” (và/hoặc mạch bên thứ nhất “5a”) vào vòng, một không gian thích hợp có thể được tạo thành một cách chắc chắn giữa các phân tử trực liền kề, do đó có thể bảo đảm một không gian có thể cho phép phản ứng thuận nghịch của phân tử hợp chất quang sắc và để phát triển tính chất quang sắc hoàn hảo. Mạch bên “5” này tạo thành cấu trúc liên kết ngang giả trong polyrotaxan, do đó có thể

cải thiện độ bền cơ học của vật thể hoá rắn quang sắc được tạo ra bằng cách sử dụng chế phẩm polyrotaxan quang sắc theo sáng chế.

Mặc dù mạch bên nêu trên không bị giới hạn cụ thể, song phân tử lượng trung bình của mạch bên này tốt hơn là 45 đến 10.000, tốt hơn nữa là 100 đến 8.000, tốt hơn nữa là 200 đến 5.000, đặc biệt tốt hơn nữa là 300 đến 2.000.

Phân tử lượng trung bình của mạch bên này có thể được điều chỉnh bằng lượng hợp chất được sử dụng tại thời điểm đưa mạch bên vào. Phân tử lượng trung bình của mạch bên nêu trên không bao gồm phân tử lượng của nhóm quang sắc hoặc phân tử lượng của nhóm có thể polyme hóa.

Khi mạch bên quá nhỏ, chức năng đảm bảo không gian của nó có thể cho phép phản ứng thuận nghịch của nhóm quang sắc trở nên không thỏa mãn và khi mạch bên quá lớn, rất khó để sắp xếp nhóm quang sắc sẽ được mô tả sau đây gần polyrotaxan với kết quả là có thể khó sử dụng đầy đủ không gian được bảo đảm bởi polyrotaxan.

Hơn nữa, mạch bên nêu trên được đưa vào bằng cách sử dụng các nhóm chức trong vòng của phân tử vòng và cải biến chúng. Ví dụ, vòng α -cyclodextrin có 18 nhóm hydroxyl làm các nhóm chức mà thông qua đó mạch bên được đưa vào. Cụ thể là, tối đa 18 mạch bên có thể được đưa vào một vòng α -cyclodextrin. Theo sáng chế, để hoàn thành chức năng của mạch bên được mô tả ở trên, tốt hơn là không ít hơn 6%, đặc biệt là không ít hơn 30% của tất cả các nhóm chức của vòng được cải biến bởi mạch bên. Khi mạch bên được liên kết với 9 trong số 18 nhóm hydroxyl của vòng α -cyclodextrin nêu trên, mức độ cải biến là 50%. Như một điều tất nhiên, các nhóm hydroxyl khác vẫn như cũ.

Theo sáng chế, mạch bên nêu trên (mạch hữu cơ) có thể là thẳng hoặc phân nhánh miễn là kích thước của nó nằm trong khoảng nêu trên. Một mạch bên có kích thước phù hợp có thể được đưa vào bằng cách cho hợp chất thích hợp phản ứng với các nhóm chức của phân tử vòng bằng phản ứng polyme hóa mở vòng, polyme hóa gốc, polyme hóa cation, polyme hóa anion hoặc polyme hóa gốc không chuyển và không kết thúc mạch như polyme hóa gốc di chuyển nguyên tử, polyme hóa RAFT hoặc polyme hóa NMP. Mạch bên được hình thành từ phản ứng polyme hóa này có thể được mở rộng bằng cách sử dụng các phản ứng đã biết khác nhau đối với đầu tận cùng của mạch bên, và nhóm quang sắc và nhóm có thể polyme hóa sẽ được mô tả chi tiết sau đây có thể được đưa vào. Nhóm quang sắc hoặc nhóm có thể polyme hóa có thể được liên kết trực tiếp với

mạch bên. Mạch bên được hình thành bằng cách polyme hóa hoặc mạch bên được mở rộng bằng cách sử dụng các phản ứng khác nhau tốt hơn là có phân tử lượng trung bình từ 300 đến 2.000, ngoại trừ nhóm quang sắc và nhóm có thể polyme hóa như mô tả ở trên.

Ví dụ, mạch bên có nguồn gốc từ hợp chất vòng như ete vòng, siloxan vòng, hợp chất lacton, axetal vòng, amin vòng, cacbonat vòng, iminoete vòng hoặc thiocacbonat vòng có thể được đưa vào bằng cách polyme hóa mở vòng. Từ quan điểm của việc dễ dàng thu được, độ phản ứng cao và dễ dàng kiểm soát kích thước (phân tử lượng), ete vòng, siloxan vòng, hợp chất lacton và cacbonat vòng tốt hơn là được sử dụng. Các ví dụ được ưu tiên về các hợp chất vòng được đưa ra dưới đây.

Ete vòng; etylen oxit, 1,2-propylen oxit, epichlorohydrin, epibromohydrin, 1,2-butylen oxit, 2,3-butylen oxit, isobutylen oxit, oxetan, 3-metyloxetan, 3,3-dimetyloxetan, tetrahydrofuran, 2-metyl tetrahydrofuran và 3-metyl tetrahydrofuran

Siloxan vòng; hexametyl xyclotrisiloxan và octametyl xyclotetrasiloxan

Hợp chất lacton;

Lacton 4 cạnh như β -propiolacton, β -metyl propiolacton và L-serin- β -lacton

Lacton 5 cạnh như γ -butyrolacton, γ -hexanolacton, γ -heptanolacton, γ -octanolacton, γ -decanolacton, γ -dodecanolacton, α -hexyl- γ -butyrolacton, α -heptyl- γ -butyrolacton, α -hydroxy- γ -butyrolacton, γ -metyl- γ -decanolacton, α -metylen- γ -butyrolacton, α,α -dimetyl- γ -butyrolacton, D-erythronolacton, α -metyl- γ -butyrolacton, γ -nonanolacton, DL-pantolacton, γ -phenyl- γ -butyrolacton, γ -undecanolacton, γ -valerolacton, 2,2-pentametylen-1,3-dioxolan-4-on, α -bromo- γ -butyrolacton, γ -crotonolacton, α -metylen- γ -butyrolacton, α -metacryloyloxy- γ -butyrolacton và β -metacryloyloxy- γ -butyrolacton

Lacton 6 cạnh như δ -valerolacton, δ -hexanolacton, δ -octanolacton, δ -nonanolacton, δ -decanolacton, δ -undecanolacton, δ -dodecanolacton, δ -tridecanolacton, δ -tetradecanolacton, DL-mevalonolacton, δ -lacton của axit 4-hydroxy-1-xyclohexan carboxylic, monometyl- δ -valerolacton, monoetyl- δ -valerolacton, monohexyl- δ -valerolacton, 1,4-dioxan-2-on và 1,5-dioxepan-2-on

Lacton 7 cạnh như ϵ -caprolacton, monometyl- ϵ -caprolacton, monoetyl- ϵ -caprolacton, monohexyl- ϵ -caprolacton, dimetyl- ϵ -caprolacton, di-n-propyl- ϵ -

caprolacton, di-n-hexyl- ϵ -caprolacton, trimetyl- ϵ -caprolacton, trietyl- ϵ -caprolacton, tri-n- ϵ -caprolacton, ϵ -caprolacton, 5-nonyl-oxepan-2-on, 4,4,6-trimetyl-oxepan-2-on, 4,6,6-trimetyl-oxepan-2-on và 5-hydroxymetyl-oxepan-2-on

Lacton 8 cạnh như ξ -enantholacton

Các lacton khác như lacton, lactit, dilactit, tetrametyl glycosit, 1,5-dioxepan-2-on và t-butyl caprolacton

Cacbonat vòng; etylen cacbonat, propylen cacbonat, 1,2-butylen cacbonat, glyxerol 1,2-cacbonat, 4-(metoxymetyl)-1,3-dioxolan-2-on, (clometyl)etylen cacbonat, vinylen cacbonat, 4,5-dimetyl-1,3-dioxol-2-on, 4-clometyl-5-metyl-1,3-dioxol-2-on, 4-vinyl-1,3-dioxolan-2-on, 4,5-diphenyl-1,3-dioxolan-2-on, 4,4-dimetyl-5-metylen-1,3-dioxolan-2-on, 1,3-dioxan-2-on, 5-metyl-5-propyl-1,3-dioxolan-2-on và 5,5-dietyl-1,3-dioxolan-2-on

Các hợp chất vòng nêu trên có thể được sử dụng một mình hoặc kết hợp hai hoặc nhiều hợp chất.

Theo sáng chế, các hợp chất lacton và cacbonat vòng là được ưu tiên, các hợp chất lacton như ϵ -caprolacton, α -axetyl- γ -butyrolacton, α -metyl- γ -butyrolacton, γ -valerolacton và γ -butyrolacton được đặc biệt ưu tiên, và ϵ -caprolacton là được ưu tiên nhất.

Khi mạch bên được đưa vào bằng phản ứng của hợp chất vòng thông qua phản ứng polyme hóa mở vòng, nhóm chức (ví dụ, nhóm hydroxyl) được liên kết với hợp chất vòng có khả năng phản ứng kém, do đó khó có thể phản ứng trực tiếp phân tử lớn do sự cản trở không gian. Trong trường hợp này, ví dụ, có thể sử dụng các phương pháp để đưa mạch bên vào thông qua phản ứng polyme hóa mở vòng bằng cách sử dụng hợp chất vòng được mô tả ở trên sau khi quá trình hydroxypropyl hóa được thực hiện bằng cách cho hợp chất có phân tử lượng thấp như propylen oxit phản ứng với nhóm chức để phản ứng, ví dụ, caprolacton để đưa nhóm chức phản ứng cao (nhóm hydroxyl) vào. Mạch bên được hình thành từ phản ứng polyme hóa mở vòng của hợp chất có phân tử lượng thấp như propylen oxit và hợp chất vòng sau đây có thể được gọi là “mạch bên thứ nhất” (như mô tả ở trên, “5a” trong Fig.2 là mạch bên thứ nhất này.)

Tốt nhất là hợp chất polyrotaxan được sử dụng theo sáng chế bao gồm một phân tử trục được tạo thành từ polyetylen glycol được liên kết với nhóm adamantyl ở cả hai đầu và các phân tử vòng có vòng α -cyclodextrin.

(A) hợp chất polyrotaxan quang sắc; hợp chất polyrotaxan quang sắc trong đó mạch bên chứa nhóm quang sắc được liên kết với phân tử vòng.

Trong hợp chất polyrotaxan được sử dụng theo sáng chế, mạch bên chứa nhóm quang sắc được liên kết với phân tử vòng. Vì nhóm quang sắc có thể luôn được xếp ở gần hợp chất polyrotaxan nên ngay cả khi hợp chất có thể polyme hóa không phải hợp chất polyrotaxan quang sắc được sử dụng kết hợp với hợp chất polyrotaxan quang sắc, tốc độ mất màu có thể tăng trong khi mật độ quang màu cao vẫn giữ được.

Nhóm quang sắc có thể được liên kết với phân tử vòng bằng cách sử dụng mạch bên được mô tả ở trên hoặc kết hợp một nhóm liên kết L nếu cần. Cụ thể là, nhóm quang sắc nêu trên có mạch bên thứ nhất và nhóm liên kết L được phản ứng với phân tử vòng để liên kết mạch bên thứ nhất với nhóm liên kết L, do đó có thể đưa chuỗi có chứa nhóm quang sắc vào phân tử vòng nêu trên. Trong trường hợp này, “mạch” có chứa nhóm thu được bằng phản ứng “mạch bên thứ nhất và nhóm liên kết L” và các nhóm của mạch bên thứ nhất và nhóm liên kết L. Như đã mô tả ở trên, “mạch” này tương ứng với mạch bên nêu trên. Tuy nhiên, như được mô tả ở trên, nhóm quang sắc có thể được liên kết trực tiếp với mạch bên thứ nhất. Trong trường hợp này, mạch bên thứ nhất có thể được coi là “mạch” và “mạch” này trở thành mạch bên (mạch bên thứ nhất trở thành mạch bên).

Phân tử lượng trung bình của “mạch” loại trừ nhóm quang sắc tốt hơn là 45 đến 10.000, tốt hơn nữa là 100 đến 8.000, tốt hơn nữa là 200 đến 5.000, đặc biệt tốt hơn là 300 đến 2.000.

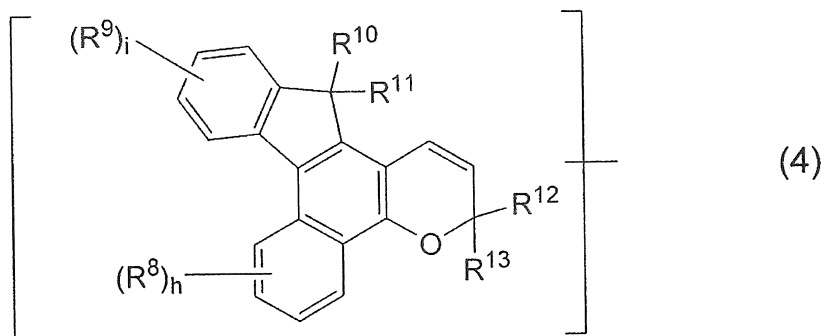
Vật liệu quang sắc đã biết có thể được sử dụng làm nhóm quang sắc và có thể được sử dụng một mình hoặc kết hợp hai hoặc nhiều loại.

Các ví dụ điển hình về nhóm quang sắc bao gồm naphtopyran, spirooxazin, spiropyran, fulgit, fulgimit và diaryleten.

Trong số đó, indenonaphtopyran là được ưu tiên, trong đó indeno[2,1-f]naphto[1,2-b]pyran là được đặc biệt ưu tiên vì nó thể hiện tính chất quang sắc hoàn hảo, đặc biệt là mật độ quang màu và tốc độ mất màu.

Indeno[2,1-f]naphto[1,2-b]pyran được đặc biệt ưu tiên làm nhóm quang sắc được biểu thị bởi công thức (4) sau:

[CF 5]



trong đó R^8 và R^9 mỗi nhóm độc lập là nhóm được liên kết trực tiếp với L mà sẽ được mô tả sau đây, nhóm hydroxyl, nhóm alkyl, nhóm haloalkyl, nhóm xycloalkyl mà có thể có một phần tử thế, nhóm alkoxy, nhóm amin (nhóm bao gồm amin bậc một hoặc bậc hai), nhóm dị vòng có nguyên tử nitơ trên vòng và được liên kết với nguyên tử cacbon bằng nguyên tử nitơ được gắn vào đó (mà có thể có một phần tử thế), nhóm xyno, nhóm nitro, nhóm formyl, nhóm hydroxycarbonyl, nhóm alkylcarbonyl, nhóm alkoxy carbonyl, nguyên tử halogen, nhóm aralkyl mà có thể có một phần tử thế, nhóm aralkoxy mà có thể có một phần tử thế, nhóm aryloxy mà có thể có một phần tử thế, nhóm aryl mà có thể có một phần tử thế, nhóm alkylthio, nhóm xycloalkylthio và nhóm arylthio mà có thể có một phần tử thế, và hai R^8 liền kề và hai R^9 liền kề có thể độc lập tạo thành vòng béo (mà có thể có một phần tử thế) mà có thể chứa nguyên tử oxy, nguyên tử nitơ hoặc nguyên tử lưu huỳnh; R^{10} và R^{11} mỗi nhóm độc lập là nhóm được liên kết trực tiếp với L mà sẽ được mô tả sau đây, nguyên tử hydro, nhóm hydroxyl, nhóm alkyl, nhóm haloalkyl, nhóm xycloalkyl, nhóm alkoxy, nhóm alkoxyalkyl, nhóm formyl, nhóm hydroxycarbonyl, nhóm alkylcarbonyl, nhóm alkoxy carbonyl, nguyên tử halogen, nhóm aralkyl mà có thể có một phần tử thế, nhóm aralkoxy mà có thể có một phần tử thế, nhóm aryloxy mà có thể có một phần tử thế hoặc nhóm aryl mà có thể có một phần tử thế, và R^{10} và R^{11} có thể cùng nhau tạo thành vòng béo có 3 đến 20 nguyên tử cacbon trên vòng, nhân nhiều vòng được ngưng tụ thu được bằng cách ngưng tụ vòng thơm hoặc dị vòng thơm với vòng béo, nhân dị vòng có 3 đến 20 nguyên tử trên vòng, hoặc nhân nhiều vòng được ngưng tụ thu được bằng cách ngưng tụ vòng thơm hoặc dị vòng thơm với dị vòng cùng với nguyên tử cacbon ở vị trí 13 được gắn vào đó, với điều kiện là các vòng này có thể có phần tử thế; R^{12} và R^{13} mỗi nhóm độc lập là nhóm aryl mà có thể có một phần tử thế hoặc nhóm heteroaryl mà có thể có một phần tử thế; và “h” là số nguyên từ 0 đến 4, “i” là số nguyên từ 0 đến 4, khi “h” là 2 đến 4, nhiều nhóm R^8 có thể

là giống nhau hoặc khác nhau và khi “i” là 2 đến 4, nhiều nhóm R^9 có thể là giống nhau hoặc khác nhau, với điều kiện là ít nhất một phần tử thế trên nhóm aryl hoặc nhóm heteroaryl được biểu thị bởi R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} và R^{12} hoặc ít nhất một phần tử thế trên nhóm aryl hoặc nhóm heteroaryl được biểu thị bởi R^{13} là phần tử thế L mà sẽ được mô tả sau đây.

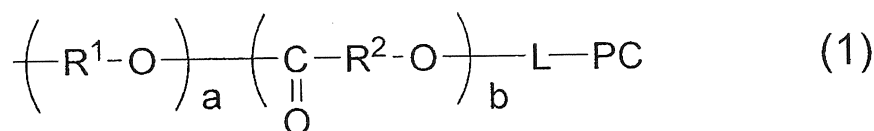
Các nhóm được biểu thị bởi R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} và R^{13} , hoặc các phần tử thế có thể được sở hữu bởi các nhóm vòng được hình thành bởi các nhóm này được đưa vào để kiểm soát tông màu phát triển chủ yếu và không làm giảm tác dụng của sáng chế. Do đó, mặc dù chúng không bị giới hạn cụ thể, song các nhóm được biểu thị bởi R^8 và R^9 là được ưu tiên.

Tốt hơn là, nhóm alkyl có 1 đến 6 nguyên tử cacbon, nhóm haloalkyl có 1 đến 6 nguyên tử cacbon, nhóm xycloalkyl có 3 đến 8 nguyên tử cacbon, nhóm alkoxy có 1 đến 6 nguyên tử cacbon, nhóm alkylcarbonyl có 2 đến 7 nguyên tử cacbon, nhóm alkoxycarbonyl có 2 đến 7 nguyên tử cacbon, nhóm aralkyl có 7 đến 11 nguyên tử cacbon, nhóm aralkoxy có 7 đến 11 nguyên tử cacbon, nhóm aryloxy có 6 đến 12 nguyên tử cacbon, nhóm aryl có 6 đến 12 nguyên tử cacbon, nhóm alkylthio có 1 đến 6 nguyên tử cacbon, nhóm xycloalkylthio có 3 đến 8 nguyên tử cacbon, và nhóm arylthio có 6 đến 12 nguyên tử cacbon.

Làm indeno[2,1-f]naphto[1,2-b]pyran tạo thành nhóm quang sắc, các hợp chất được mô tả trong các tài liệu công bố đơn quốc tế số WO1996/014596, WO2001/019813, WO2001/060811, WO2005/028465, WO2006/110221, WO2007/073462, WO2007/140071, WO2008/054942, WO2010/065393, WO2011/10744, WO2011/016582, WO2011/025056, WO2011/034202, WO2011/078030, WO2012/102409, WO2012/102410 và WO2012/121414 có thể được sử dụng mà không giới hạn.

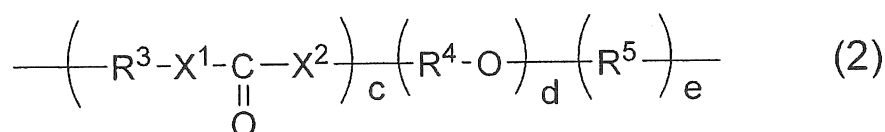
Sau đó, mạch bên nêu trên chứa nhóm quang sắc được biểu thị bởi công thức (1) sau;

[CF 6]



trong đó PC là nhóm quang sắc, R^1 là nhóm alkylen mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 2 đến 8 nguyên tử cacbon, R^2 là nhóm alkylen mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 2 đến 8 nguyên tử cacbon, nhóm alkylen mạch thẳng hoặc mạch nhánh có một nhánh chứa nhóm axetyl và 3 đến 8 nguyên tử cacbon, hoặc nhóm alkylen mạch thẳng hoặc mạch nhánh có một liên kết ete và 3 đến 8 nguyên tử cacbon, L là nhóm hóa trị hai được biểu thị bởi công thức (2) sau:

[CF 7]



trong đó R^3 là liên kết đơn, nhóm alkylen mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm xycloalkyl có 3 đến 12 nguyên tử cacbon hoặc nhóm thơm có 6 đến 12 nguyên tử cacbon, R^4 là nhóm alkylen mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm xycloalkyl có 3 đến 12 nguyên tử cacbon, nhóm thơm có 6 đến 12 nguyên tử cacbon, hoặc nhóm dialkylsilyl có nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 1 đến 20 nguyên tử cacbon, R^5 là nhóm alkylen mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm xycloalkyl có 3 đến 12 nguyên tử cacbon hoặc nhóm thơm có 6 đến 12 nguyên tử cacbon, X^1 và X^2 mỗi nhóm độc lập là liên kết đơn, O hoặc NH, “c” là số nguyên từ 0 đến 50, “d” là số nguyên từ 0 đến 50, “e” là số nguyên 0 hoặc 1, khi “c” là 2 hoặc lớn hơn, số “c” của các nhóm hóa trị hai có thể là giống nhau hoặc khác nhau, và khi “d” là 2 hoặc lớn hơn, số “d” của các nhóm hóa trị hai có thể là giống nhau hoặc khác nhau,

“a” là số nguyên từ 1 đến 50 và “b” là số nguyên từ 0 đến 50, khi “a” là 2 hoặc lớn hơn, số “a” của các nhóm hóa trị hai có thể là giống nhau hoặc khác nhau, và khi “b” là 2 hoặc lớn hơn, số “b” của các nhóm hóa trị hai có thể là giống nhau hoặc khác nhau.

Đối với các nhóm được đặc biệt ưu tiên, R^1 tốt hơn là nhóm etyl, nhóm propyl, nhóm isopropyl hoặc nhóm butyl, đặc biệt tốt hơn là nhóm isopropyl. “a” tốt hơn là 1 đến 10, đặc biệt tốt hơn là 1.

R^2 đặc biệt tốt hơn là nhóm butylen, nhóm pentylen hoặc nhóm hexylen. “b” tốt hơn là 1 đến 10, đặc biệt tốt hơn là 2 đến 8.

Trong L được biểu thị bởi công thức (2) nêu trên, R^3 tốt hơn là liên kết đơn (trong

trường hợp này, X^1 được liên kết trực tiếp với nguyên tử oxy của đơn vị “b”), nhóm etylen, nhóm propylen hoặc nhóm xyclohexylen. Đặc biệt tốt hơn là liên kết đơn hoặc nhóm etylen.

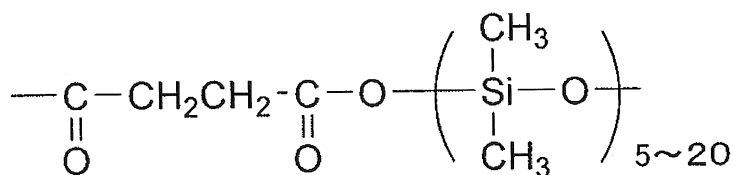
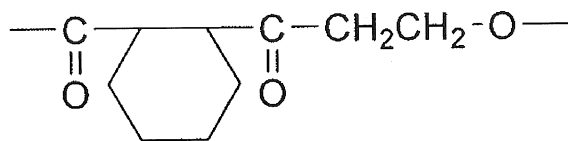
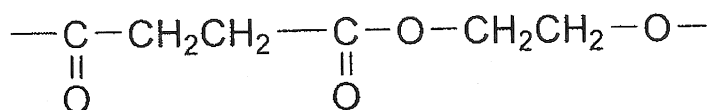
Tốt hơn là, X^1 và X^2 mỗi nhóm là liên kết đơn (trong trường hợp này, nhóm carbonyl được liên kết trực tiếp với R^3 và R^4) hoặc O.

R^4 tốt hơn là nhóm etylen, nhóm propylen, nhóm butylen hoặc nhóm dimetylsilyl, đặc biệt tốt hơn là nhóm etylen hoặc nhóm dimetylsilyl.

“c” tốt hơn là 2, “d” tốt hơn là 1 đến 10, đặc biệt tốt hơn là 1 đến 5, và “e” tốt hơn là 0.

Các ví dụ được đặc biệt ưu tiên về L được nêu dưới đây.

[CF 8]



Như một điều tất nhiên, mạch bên mà từ đó PC bị loại khỏi công thức (1) nêu trên tương ứng với “mạch”, và phân tử lượng trung bình của “mạch” không bao gồm PC tốt hơn là 45 đến 10.000, tốt hơn nữa là 100 đến 8.000, tốt hơn nữa là 200 đến 5.000, đặc biệt tốt hơn là 300 đến 2.000.

(Hợp chất polyrotaxan quang sắc trong đó mạch chứa nhóm có thể polyme hóa được liên kết với phân tử vòng)

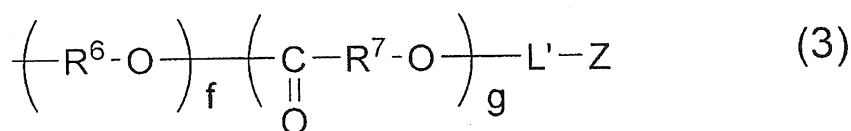
Trong hợp chất polyrotaxan quang sắc theo sáng chế, mạch chứa nhóm có thể polyme hóa còn có thể được liên kết với phân tử vòng. Do đó, vật thể hóa rắn có các tính chất quang sắc hoàn hảo có thể thu được bằng cách polyme hóa và hóa rắn hợp chất

polyrotaxan quang sắc một mình hoặc hỗn hợp của hợp chất polyrotaxan quang sắc và hợp chất có thể polyme hóa không phải hợp chất polyrotaxan quang sắc, mà sẽ được mô tả sau đây.

Mạch chứa nhóm có thể polyme hóa có thể được liên kết với phân tử vòng bằng cách sử dụng mạch bên được mô tả ở trên (mạch bên thứ nhất) như mạch nêu trên có chứa nhóm quang sắc và kết hợp nhóm liên kết L nếu cần. Đầu tận cùng của mạch bên thứ nhất có thể là nhóm có thể polyme hóa. Trong trường hợp này, mạch bên thứ nhất tương ứng với mạch chứa nhóm có thể polyme hóa. Khi nhóm có thể polyme hóa được đưa vào phân tử vòng bằng phản ứng của mạch bên thứ nhất và hợp chất chứa nhóm có thể polyme hóa có nhóm liên kết L để liên kết mạch bên thứ nhất và nhóm liên kết L, “mạch” này chứa nhóm thu được bằng phản ứng của “mạch bên thứ nhất và nhóm liên kết L” và các nhóm trong mạch bên thứ nhất và nhóm liên kết L. Như nêu trên, “mạch” này tương ứng với mạch bên nêu trên. Phân tử lượng trung bình của “mạch” không chứa nhóm có thể polyme hóa tốt hơn là 45 đến 10.000, tốt hơn nữa là 100 đến 8.000, tốt hơn nữa là 200 đến 5.000, đặc biệt tốt hơn là 300 đến 2.000.

Cụ thể là, mạch chứa nhóm có thể polyme hóa được biểu thị bởi công thức (3) sau được đưa vào phân tử vòng.

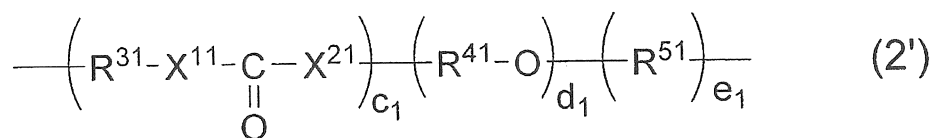
[CF 9]



Trong công thức nêu trên, Z là nhóm có thể polyme hóa, R^6 là nhóm alkylen mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 2 đến 8 nguyên tử cacbon, R^7 là nhóm alkylen mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 2 đến 8 nguyên tử cacbon, nhóm alkylen mạch thẳng hoặc mạch nhánh có một nhánh chứa nhóm axetyl và 3 đến 8 nguyên tử cacbon, hoặc nhóm alkylen mạch thẳng hoặc mạch nhánh có một liên kết ete và 3 đến 8 nguyên tử cacbon,

L' là nhóm hóa trị hai được biểu thị bởi công thức (2') sau:

[CF 10]



trong đó R^{31} là liên kết đơn, nhóm alkylen mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm xycloalkyl có 3 đến 12 nguyên tử cacbon, hoặc nhóm thơm có 6 đến 12 nguyên tử cacbon, R^{41} là nhóm alkylen mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm xycloalkyl có 3 đến 12 nguyên tử cacbon, nhóm thơm có 6 đến 12 nguyên tử cacbon, hoặc nhóm dialkylsilyl có nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 1 đến 20 nguyên tử cacbon, và R^{51} là nhóm alkylen mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm xycloalkyl có 3 đến 12 nguyên tử cacbon, hoặc nhóm thơm có 6 đến 12 nguyên tử cacbon, X^{11} và X^{21} mỗi nhóm độc lập là liên kết đơn, O hoặc NH, “ c_1 ” là số nguyên từ 0 đến 50, “ d_1 ” là số nguyên từ 0 đến 50, “ e_1 ” là số nguyên 0 hoặc 1, khi “ c_1 ” là 2 hoặc lớn hơn, số “ c_1 ” của các nhóm hóa trị hai có thể là giống nhau hoặc khác nhau, và khi “ d_1 ” là 2 hoặc lớn hơn, số “ d_1 ” của các nhóm hóa trị hai có thể là giống nhau hoặc khác nhau,

“ f ” là số nguyên từ 1 đến 50 và “ g ” là số nguyên từ 0 đến 50, khi “ f ” là 2 hoặc lớn hơn, số “ f ” của các nhóm hóa trị hai có thể là giống nhau hoặc khác nhau, và khi “ g ” là 2 hoặc lớn hơn, số “ g ” của các nhóm hóa trị hai có thể là giống nhau hoặc khác nhau.

Như là một điều tất nhiên, mạch mà từ đó Z được loại khỏi công thức (3) nêu trên tương ứng với “mạch” và phân tử lượng trung bình của “mạch” không chứa Z tốt hơn là 45 đến 10.000, tốt hơn nữa là 100 đến 8.000, tốt hơn nữa là 200 đến 5.000, đặc biệt tốt hơn là 300 đến 2.000.

Các ví dụ điển hình về nhóm có thể polyme hóa bao gồm các nhóm có thể polyme hóa gốc như nhóm acrylic, nhóm metacrylic, nhóm alyl, nhóm vinyl và nhóm 4-vinylphenyl. Tuy nhiên, nhóm epoxy, nhóm episulfua, nhóm thietanyl, nhóm OH, nhóm SH, nhóm NH_2 , nhóm NCO và nhóm NCS có chức năng làm nhóm có thể polyme hóa có thể được sử dụng theo loại của hợp chất có thể polyme hóa không phải hợp chất polyrotaxan quang sắc.

Đối với các nhóm được đặc biệt ưu tiên, R^6 tốt hơn là nhóm ethyl, nhóm propyl, nhóm isopropyl hoặc nhóm butyl, đặc biệt tốt hơn là nhóm isopropyl. “ f ” tốt hơn là 1 đến 10, đặc biệt tốt hơn là 1.

R^7 đặc biệt tốt hơn là nhóm butylen, nhóm pentylen hoặc nhóm hexylen. “ g ” tốt

hơn là 1 đến 10, đặc biệt tốt hơn là 2 đến 8.

Trong L' được biểu thị bởi công thức (2') nêu trên, R³¹ tốt hơn là liên kết đơn, nhóm etylen, nhóm propylen hoặc nhóm xyclohexylen, đặc biệt tốt hơn là liên kết đơn hoặc nhóm etylen.

X¹¹ tốt hơn là liên kết đơn hoặc O.

X²¹ tốt hơn là liên kết đơn, O hoặc NH.

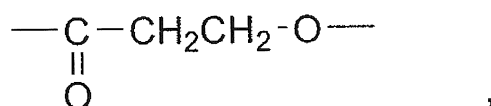
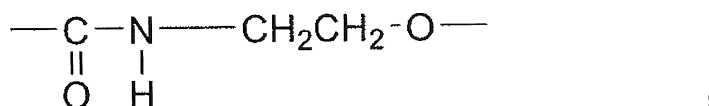
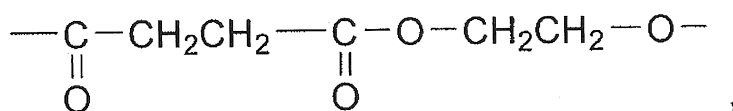
R⁴¹ tốt hơn là nhóm etylen, nhóm propylen, nhóm butylen hoặc nhóm dimetylsilyl, đặc biệt tốt hơn là nhóm etylen hoặc nhóm dimetylsilyl.

R⁵¹ tốt hơn là nhóm metylen, nhóm etylen hoặc nhóm propylen.

“c₁” tốt hơn là 2, “d₁” tốt hơn là 1 đến 10, đặc biệt tốt hơn là 1 đến 5, và “e₁” tốt hơn là 0.

Các ví dụ được đặc biệt ưu tiên về L' được nêu dưới đây.

[CF 11]



Trong các công thức nêu trên, nhóm epoxy, nhóm episulfua và nhóm thietanyl phản ứng với nhóm epoxy, nhóm episulfua, nhóm thietanyl, nhóm NH₂ hoặc nhóm NCO của hợp chất có thể polyme hóa không phải hợp chất polyrotaxan quang sắc theo sáng chế.

Nhóm OH và nhóm SH phản ứng với nhóm NCO hoặc nhóm NCS của hợp chất có thể polyme hóa không phải hợp chất polyrotaxan quang sắc theo sáng chế để tạo thành liên kết uretan và liên kết thiouretan, tương ứng.

Nhóm NCO và nhóm NCS phản ứng với nhóm OH, nhóm SH hoặc nhóm NH_2 của hợp chất có thể polyme hóa không phải hợp chất polyrotaxan quang sắc theo sáng chế.

(Số lượng các mạch bên có nhóm quang sắc được ưu tiên và số lượng các mạch bên chứa nhóm có thể polyme hóa được ưu tiên)

Số lượng các mạch bên chứa nhóm quang sắc có thể được đưa vào một phân tử của hợp chất polyrotaxan không bị giới hạn cụ thể và có thể là 1 đến 5.000 trên một phân tử. Khi số lượng này là quá nhỏ, mật độ quang màu trở nên không thỏa đáng và khi số lượng này quá lớn, mật độ quang màu trở nên bão hòa, do đó nhóm quang sắc không thể thực hiện chức năng một cách hiệu quả. Do đó, số lượng này tốt hơn là 3 đến 1.000. Số lượng mạch bên là giá trị trung bình.

Số lượng các mạch bên chứa nhóm có thể polyme hóa cũng không bị giới hạn cụ thể và có thể là 0 đến 5.000. Tuy nhiên, khi số lượng này quá nhỏ, khó để tự polyme hóa hợp chất polyrotaxan và ngay cả khi hợp chất có thể polyme hóa không phải hợp chất polyrotaxan quang sắc được trộn, hợp chất không thể liên kết trong vật thể hóa rắn và có thể rỉ ra. Do đó, số lượng này tốt hơn là 10 đến 5.000. Số lượng các mạch là giá trị trung bình.

Khi phân tử vòng là vòng cyclodextrin, hợp chất polyrotaxan quang sắc trong đó 1 đến 100%, tốt hơn là 5 đến 80%, tốt hơn nữa là 10 đến 60% mạch bên được liên kết với vòng cyclodextrin là các mạch bên nêu trên có nhóm quang sắc và 0 đến 99%, tốt hơn là 20 đến 95%, tốt hơn nữa là 40 đến 90% mạch bên là các mạch bên nêu trên chứa nhóm có thể polyme hóa là được đặc biệt ưu tiên vì nó đem lại tính chất quang sắc hoàn hảo. Như nêu trên, mạch bên (bao gồm mạch bên thứ nhất) không được đưa vào tất cả các nhóm chức của phân tử vòng.

Nhóm quang sắc và nhóm có thể polyme hóa không thể được đưa vào tất cả các mạch bên (bao gồm các mạch bên thứ nhất). Ví dụ, khi nhóm có thể polyme hóa của hợp chất có thể polyme hóa là nhóm có thể polyme hóa gốc và hiệu suất, tính chất quang sắc và khả năng polyme hóa với hợp chất có thể polyme hóa khác được xem xét, hợp chất polyrotaxan quang sắc được kết hợp với hợp chất có thể polyme hóa tốt hơn là sao cho các mạch bên có nhóm quang sắc nêu trên chiếm 5 đến 50%, các mạch bên chứa nhóm có thể polyme hóa gốc chiếm 10 đến 90% và các mạch bên không có nhóm quang sắc và không chứa nhóm có thể polyme hóa (các mạch bên có nhóm hydroxyl hoặc

nhóm khác ở đầu tận cùng) chiếm 5 đến 50% mạch bên được liên kết với vòng cyclodextrin và tốt hơn nữa là sao cho các mạch bên có nhóm quang sắc nêu trên chiếm 10 đến 40%, các mạch bên chứa nhóm có thể polyme hóa nêu trên chiếm 20 đến 80% và các mạch bên không có nhóm quang sắc và không chứa nhóm có thể polyme hóa chiếm 10 đến 40% mạch bên được liên kết với vòng cyclodextrin.

Mặc dù hợp chất polyrotaxan quang sắc theo sáng chế không bị giới hạn cụ thể, hợp chất này có phân tử lượng trung bình khối M_w tốt hơn là 6.000 đến 200.000, tốt hơn nữa là 8.000 đến 150.000. Để cải thiện khả năng tương thích với hợp chất có thể polyme hóa khác và thu được tác dụng hoàn hảo bằng cách đưa số lượng lớn các nhóm quang sắc vào mà không làm tăng độ nhớt monome quá mức trước khi hóa rắn, phân tử lượng trung bình khối M_w của hợp chất polyrotaxan quang sắc tốt hơn nữa là 10.000 đến 120.000, đặc biệt tốt hơn là 7.000 đến 100.000.

(Phương pháp điều chế hợp chất polyrotaxan quang sắc)

Mặc dù phương pháp điều chế hợp chất polyrotaxan quang sắc theo sáng chế không bị giới hạn, hợp chất polyrotaxan quang sắc có thể được điều chế bằng phương pháp sau đây.

Khung polyrotaxan đầu tiên được tạo ra bằng phương pháp đã biết. Sau đó, mạch bên thứ nhất được đưa vào các phân tử vòng của khung polyrotaxan bằng phương pháp đã biết. Tại thời điểm này, đầu tận cùng của mạch bên thứ nhất tốt hơn là nhóm có khả năng phản ứng (ví dụ, nhóm OH).

Một cách riêng biệt, ít nhất là nhóm có nhóm quang sắc và có khả năng phản ứng với mạch bên thứ nhất được đưa vào nhóm quang sắc. Tốt hơn là, nhóm này là nhóm tạo thành L nêu trên.

Hợp chất polyrotaxan quang sắc theo sáng chế có thể được điều chế bằng phản ứng của polyrotaxan có mạch bên thứ nhất với nhóm có khả năng tạo thành L nêu trên. Nhóm quang sắc và mạch bên thứ nhất nêu trên có thể được phản ứng trực tiếp với nhau (trong trường hợp này, L là liên kết đơn).

Phản ứng giữa nhóm có khả năng tạo thành L nêu trên và đầu tận cùng của mạch bên thứ nhất không bị giới hạn cụ thể.

Ví dụ, khi đầu tận cùng của mạch bên thứ nhất là nhóm OH, L nêu trên có thể được hình thành bằng cách thực hiện phản ứng este hóa với hợp chất có axit carboxylic ở đầu tận cùng. Nói một cách cụ thể hơn, phản ứng có thể được thực hiện trong dung

môi như toluen với sự có mặt của axit vô cơ như axit sulfuric hoặc axit clohydric, axit hữu cơ như axit sulfonic thơm, hoặc axit Lewis như ete bo flo hóa bằng cách khuấy trong điều kiện gia nhiệt nếu cần và loại bỏ nước được tạo ra bằng hỗn hợp đồng sôi. Làm phương pháp loại bỏ nước trong phản ứng este hóa nêu trên, nước được loại bỏ bằng chất hút ẩm như magie sulfat khan hoặc rây phân tử, hoặc nước được loại bỏ với sự có mặt của chất khử nước điển hình là dicyclohexyl carbodiimide.

L nêu trên cũng có thể được hình thành bằng cách thực hiện phản ứng este hóa với hợp chất có halogen axit cacboxylic ở đầu tận cùng. Nói một cách cụ thể hơn, phương pháp trong đó halogen axit hydro được tạo ra được loại bỏ bằng cách khuấy trong điều kiện gia nhiệt nếu cần trong dung môi trên cơ sở ete như tetrahydrofuran với sự có mặt của bazơ như pyridin hoặc dimetyl anilin có thể được sử dụng.

Hơn nữa, L nêu trên có thể được tạo ra bằng cách thực hiện phản ứng este hóa với hợp chất có anhydrit axit ở đầu tận cùng. Nói một cách cụ thể hơn, phương pháp trong đó phản ứng nêu trên được thực hiện bằng cách khuấy trong điều kiện gia nhiệt nếu cần trong dung môi như toluen với sự có mặt của chất xúc tác như natri axetat hoặc pyridin có thể được sử dụng.

Làm phương pháp thay thế, L nêu trên có thể được tạo ra bằng cách thực hiện phản ứng uretan hóa với hợp chất có nhóm NCO ở đầu tận cùng. Nói một cách cụ thể hơn, phương pháp trong đó phản ứng nêu trên được thực hiện bằng cách khuấy trong điều kiện gia nhiệt nếu cần mà không cần dung môi hoặc trong dung môi như toluen với sự có mặt của chất xúc tác trên cơ sở amin như triethylendiamin hoặc chất xúc tác trên cơ sở thiếc như dibutyl thiếc dilaurat có thể được sử dụng.

Để đưa mạch chứa nhóm có thể polyme hóa vào, phương pháp giống như phương pháp nêu trên có thể được sử dụng. Hợp chất được điều chế bằng cách thay thế nhóm quang sắc bằng nhóm có thể polyme hóa sẽ được cho phản ứng với nhóm có khả năng tạo ra L' nêu trên. Khi nhóm có khả năng phản ứng ở đầu tận cùng của mạch bên thứ nhất là nhóm có thể polyme hóa theo sáng chế, nhóm có thể polyme hóa có thể được sử dụng như hiện tại.

(Hợp chất có thể polyme hóa khác với hợp chất polyrotaxan quang sắc)

Chế phẩm quang sắc theo sáng chế có thể bao gồm hợp chất có thể polyme hóa không phải hợp chất polyrotaxan quang sắc nêu trên nếu cần. Các ví dụ về hợp chất có thể polyme hóa (có thể được gọi là “thành phần (B)”) bao gồm hợp chất có thể polyme

hóa gốc (B1), hợp chất có thể polyme hóa trên cơ sở epoxy (B2), hợp chất có thể polyme hóa trên cơ sở uretan hoặc ure có khả năng tạo ra liên kết uretan hoặc ure (B3) và hợp chất có thể polyme hóa (B4) khác với các hợp chất nêu trên (B1 đến B3). Đặc biệt là khi nhóm có thể polyme hóa đã được đưa vào hợp chất polyrotaxan quang sắc, tốt hơn là sử dụng hợp chất có thể polyme hóa có thể phản ứng với nhóm có thể polyme hóa này.

(B1) hợp chất có thể polyme hóa gốc;

Hợp chất có thể polyme hóa gốc (B1) tốt hơn là được sử dụng khi nhóm chức có thể polyme hóa gốc đã được đưa vào mạch bên của hợp chất polyrotaxan quang sắc. Hợp chất có thể polyme hóa gốc đại khái được chia thành hợp chất có thể polyme hóa (met)acrylic có nhóm (met)acrylic (B1-1), hợp chất có thể polyme hóa trên cơ sở vinyl có nhóm vinyl (B1-2), hợp chất có thể polyme hóa trên cơ sở alyl có nhóm alyl (B1-3) và hợp chất có thể polyme hóa trên cơ sở silsesquioxan (B1-4). Các ví dụ về các hợp chất được nêu dưới đây.

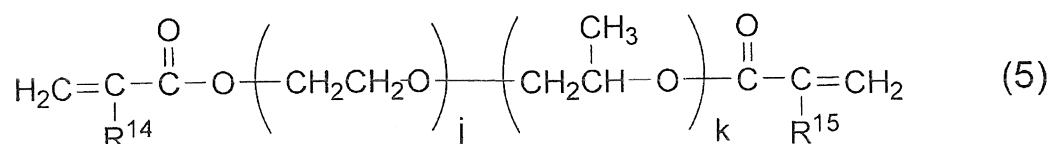
(B1) Các ví dụ về hợp chất có thể polyme hóa (met)acrylic;

(B1-1-1) Hợp chất có thể polyme hóa (met)acrylic hai chức

Chế phẩm có thể hóa rắn quang sắc theo sáng chế tốt hơn là bao gồm hợp chất có thể polyme hóa (met)acrylic hai chức (B1-1-1). Các ví dụ về hợp chất này được nêu dưới đây. Cụ thể hơn, chúng là các hợp chất được biểu thị bởi các công thức (5), (6) và (7) sau đây. Hợp chất được biểu thị bởi công thức (5) sau đây có thể được gọi đơn giản là thành phần (B1-1-1-1), hợp chất được biểu thị bởi công thức (6) sau đây có thể được gọi đơn giản là thành phần (B1-1-1-2) và hợp chất được biểu thị bởi công thức (7) sau đây có thể được gọi đơn giản là thành phần (B1-1-1-3). Hợp chất có thể polyme hóa (met)acrylic hai chức có liên kết uretan (sau đây có thể được gọi đơn giản là “thành phần (B1-1-1-4)”) và hợp chất có thể polyme hóa (met)acrylic hai chức (sau đây có thể được gọi đơn giản là thành phần (B1-1-1-5)) không tương ứng với thành phần (B1-1-1-1) nêu trên, thành phần (B1-1-1-2) nêu trên, thành phần (B1-1-1-3) nêu trên và thành phần (B1-1-1-4) nêu trên cũng sẽ được mô tả sau đây.

(B1-1-1-1) Hợp chất được biểu thị bởi công thức (5) sau

[CF 12]



Trong công thức nêu trên, R^{14} và R^{15} mỗi nhóm là nguyên tử hydro hoặc nhóm methyl, “j” và “k” mỗi nhóm độc lập là số nguyên 0 hoặc lớn hơn, và (j+k) là giá trị trung bình của 2 hoặc lớn hơn đến 50 hoặc nhỏ hơn.

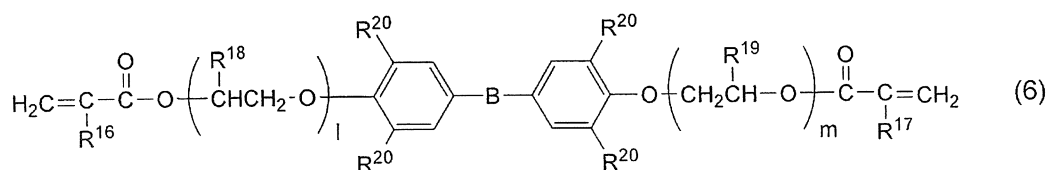
Hợp chất có thể polyme hóa được biểu thị bởi công thức (5) nêu trên thu được ở dạng hỗn hợp các phân tử có phân tử lượng khác nhau. Do đó, “j” và “k” là các giá trị trung bình.

Các ví dụ về hợp chất được biểu thị bởi công thức (5) nêu trên được nêu dưới đây.

Dietylen glycol dimetacrylat, trietylen glycol dimetacrylat, tetraetylen glycol dimetacrylat, pentaetylen glycol dimetacrylat, pentapropylen glycol dimetacrylat, dietylen glycol diacrylat, trietylen glycol diacrylat, tetraetylen glycol diacrylat, pentaetylen glycol diacrylat, tripropylen glycol diacrylat, tetrapropylen glycol diacrylat, pentapropylen glycol diacrylat, dimetacrylat gồm hỗn hợp của polypropylen glycol và polyetylen glycol (polyetylen có hai đơn vị lặp lại và polypropylen có hai đơn vị lặp lại), polyetylen glycol dimetacrylat (đặc biệt là phân tử lượng trung bình là 330), polyetylen glycol dimetacrylat (đặc biệt là phân tử lượng trung bình là 536), polyetylen glycol dimetacrylat (đặc biệt là phân tử lượng trung bình là 736), tripropylen glycol dimetacrylat, tetrapropylen glycol dimetacrylat, polypropylen glycol dimetacrylat (đặc biệt là phân tử lượng trung bình là 536), polyetylen glycol diacrylat (đặc biệt là phân tử lượng trung bình là 258), polyetylen glycol diacrylat (đặc biệt là phân tử lượng trung bình là 308), polyetylen glycol diacrylat (đặc biệt là phân tử lượng trung bình là 508), polyetylen glycol diacrylat (đặc biệt là phân tử lượng trung bình là 708) và polyetylen glycol metacrylat acrylat (đặc biệt là phân tử lượng trung bình là 536).

(B1-1-1-2) Hợp chất được biểu thị bởi công thức (6) sau

[CF 13]



Trong công thức nêu trên, R^{16} và R^{17} mỗi nhóm là nguyên tử hydro hoặc nhóm

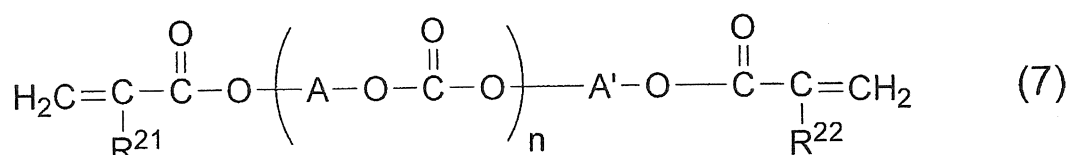
metyl, R^{18} và R^{19} mỗi nhóm là nguyên tử hydro hoặc nhóm metyl, R^{20} là nguyên tử hydro hoặc nguyên tử halogen, B là một trong số -O-, -S-, -(SO₂)-, -CO-, -CH₂-, -CH=CH-, -C(CH₃)₂- và -C(CH₃)(C₆H₅)-, “l” và “m” mỗi chữ số là số nguyên 1 hoặc lớn hơn, và (l+m) là giá trị trung bình của 2 hoặc lớn hơn đến 30 hoặc nhỏ hơn.

Hợp chất có thể polyme hóa được biểu thị bởi công thức (6) nêu trên thu được ở dạng hỗn hợp các phân tử có phân tử lượng khác nhau. Do đó, “l” và “m” là các giá trị trung bình.

Các ví dụ về hợp chất được biểu thị bởi công thức (6) nêu trên bao gồm các bisphenol A di(met)acrylat sau đây.

2,2-bis[4-metacryloyloxy·etoxy)phenyl]propan (l+m=2), 2,2-bis[4-metacryloyloxy·dietoxy)phenyl]propan (l+m=4), 2,2-bis[4-metacryloyloxy·polyetoxy)phenyl]propan (l+m=7), 2,2-bis(3,5-dibromo-4-metacryloyloxyetoxyphenyl)propan (l+m=2), 2,2-bis(4-metacryloyloxydipropoxyphenyl)propan (l+m=4), 2,2-bis[4-metacryloyloxy·dietoxy)phenyl]propan (l+m=4), 2,2-bis[4-metacryloyloxy·polyetoxy)phenyl]propan (l+m=3), 2,2-bis[4-metacryloyloxy·polyetoxy)phenyl]propan (l+m=7), 2,2-bis[4-metacryloyloxy(polyetoxy)phenyl]propan (l+m=10), 2,2-bis[4-metacryloyloxy(polyetoxy)phenyl]propan (l+m=17), 2,2-bis[4-metacryloyloxy(polyetoxy)phenyl]propan (l+m=30), 2,2-bis[4-metacryloyloxy(polyetoxy)phenyl]propan (l+m=10) và 2,2-bis[4-metacryloyloxy(polyetoxy)phenyl]propan (l+m=20).

(B1-1-1-3) Hợp chất được biểu thị bởi công thức (7) sau
[CF 14]



Trong công thức nêu trên, R^{21} và R^{22} mỗi nhóm là nguyên tử hydro hoặc nhóm metyl, “n” là giá trị trung bình của 1 đến 20, A và A’ có thể là giống nhau hoặc khác nhau và mỗi nhóm alkylen mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 2 đến 15 nguyên tử cacbon,

và khi nhiều A tồn tại, A có thể là giống nhau hoặc khác nhau.

Hợp chất được biểu thị bởi công thức (7) nêu trên có thể được điều chế bằng phản ứng của polycarbonat diol với axit (met)acrylic.

Các hợp chất sau đây có thể được sử dụng làm polycarbonat diol mà có thể được sử dụng ở đây. Các ví dụ về polycarbonat diol bao gồm polycarbonat diol (phân tử lượng trung bình số là 500 đến 2.000) thu được bằng phản ứng phosgen hóa polyalkylen glycol như trimetylen glycol, tetrametylen glycol, pentametylen glycol, hexametylen glycol, octametylen glycol hoặc nonametylen glycol; polycarbonat diol (phân tử lượng trung bình số là 500 đến 2.000) thu được bằng phản ứng phosgen hóa hỗn hợp gồm hai hoặc nhiều polyalkylen glycol, ví dụ, hỗn hợp gồm trimetylen glycol và tetrametylen glycol, hỗn hợp gồm tetrametylen glycol và hexametylen diglycol, hỗn hợp gồm pentametylen glycol và hexametylen glycol, hỗn hợp gồm tetrametylen glycol và octametylen glycol hoặc hỗn hợp gồm hexametylen glycol và octametylen glycol; và polycarbonat diol (phân tử lượng trung bình số là 500 đến 2.000) thu được bằng phản ứng phosgen hóa 1-metyl trimetylen glycol.

(B1-1-1-4) Hợp chất có thể polyme hóa (met)acrylic hai chức có liên kết uretan

Ví dụ điển hình về thành phần (B1-1-1-4) là sản phẩm phản ứng giữa polyol và polyisoxyanat. Các ví dụ về polyisoxyanat bao gồm hexametylen diisoxyanat, isophoron diisoxyanat, lysin isoxyanat, 2,2,4-hexametylen diisoxyanat, diisoxyanat axit dimeric, isopropylidenebis-4-xyclohexyl isoxyanat, dixyclohexyl metan diisoxyanat, norbornene diisoxyanat, norbornene metan diisoxyanat và metyl xyclohexan diisoxyanat.

Trong khi đó, các ví dụ về polyol bao gồm polyalkylen glycol có đơn vị lặp lại etylen oxit có 2 đến 4 nguyên tử cacbon, propylen oxit hoặc hexametylen oxit, và polyeste diol như polycaprolacton diol. Polycarbonat diol, polybutadien diol, etylen glycol, propylen glycol, 1,3-propandiol, 1,4-butandiol, 1,5-pentandiol, 1,6-hexandiol, 1,9-nonandiol, 1,8-nonandiol, neopentyl glycol, dietylen glycol, dipropylen glycol, 1,4-xyclohexandiol và 1,4-xyclohexan dimetanol cũng được bao gồm.

Uretan (met)acrylat mà là các hỗn hợp phản ứng thu được bằng các tiền polyme uretan thu được bằng phản ứng của polyisoxyanat và polyol nêu trên để được phản ứng thêm với 2-hydroxy (met)acrylat, và là các hỗn hợp phản ứng thu được bằng phản ứng trực tiếp của diisoxyanat nêu trên với 2-hydroxy (met)acrylat cũng có thể được sử dụng.

Các ví dụ về hợp chất có thể polyme hóa (met)acrylic hai chức có liên kết uretan

bao gồm U-2PPA (phân tử lượng là 482), UA-122P (phân tử lượng là 1,100), U-122P (phân tử lượng là 1,100), 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 và UA-512 được sản xuất bởi Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd., EB4858 (phân tử lượng là 454) được sản xuất bởi Daicel-UCB Co., Ltd. và UX-2201, UX3204, UX4101, 6101, 7101 và 8101 được sản xuất bởi Nippon Kayaku Co., Ltd.

(B1-1-1-5) Hợp chất có thể polyme hóa (met)acrylic hai chức khác

Các ví dụ về thành phần (B1-1-1-5) bao gồm các hợp chất có nhóm (met)acrylic ở cả hai đầu của nhóm alkylen mà có thể có một phần tử thế. Các hợp chất có nhóm alkylen với 6 đến 20 nguyên tử cacbon được ưu tiên làm thành phần (B1-1-1-5). Các ví dụ về chúng bao gồm 1,6-hexandiol diacrylat, 1,6-hexandiol dimetacrylat, 1,9-nonandiol diacrylat, 1,9-nonandiol dimetacrylat, 1,10-decandiol diacrylat và 1,10-decandiol dimetacrylat.

Các ví dụ khác về thành phần (B1-1-1-5) bao gồm monome (met)acrylat hai chức chứa nguyên tử lưu huỳnh. Tốt hơn là nguyên tử lưu huỳnh tạo thành một phần của mạch phân tử làm nhóm sulfua. Monome (met)acrylat hai chức này bao gồm bis(2-metacryloyloxyethylthioethyl)sulfua, bis(metacryloyloxyethyl)sulfua, bis(acryloyloxyethyl)sulfua, 1,2-bis(metacryloyloxyethylthio)etan, 1,2-bis(acryloyloxyethyl)etan, bis(2-metacryloyloxyethylthioethyl)sulfua, bis(2-acryloyloxyethylthioethyl)sulfua, 1,2-bis(metacryloyloxyethylthioethylthio)etan, 1,2-bis(acryloyloxyethylthioethylthio)etan, bis(metacryloyloxyisopropylthioisopropyl)sulfua và 1,2-bis(acryloyloxyisopropylthioisopropyl)sulfua.

Các hợp chất nêu trên được liệt kê làm các ví dụ về các thành phần (B1-1-1-1), (B1-1-1-2), (B1-1-1-3), (B1-1-1-4) và (B1-1-1-5) nêu trên có thể được sử dụng một mình hoặc kết hợp. Khi nhiều hợp chất được sử dụng, lượng thành phần (B1-1-1) là tổng lượng của các hợp chất.

Sau đây là phần mô tả về hợp chất có thể polyme hóa (met)acrylic đa chức (B1-1-2)

(B1-1-2) Hợp chất có thể polyme hóa (met)acrylic đa chức

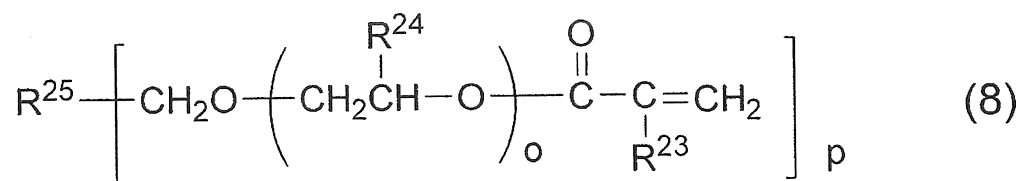
Các ví dụ về thành phần (B1-1-2) bao gồm các hợp chất được biểu thị bởi công thức (8) sau (sau đây có thể được gọi đơn giản là thành phần (B1-1-2-1)), hợp chất có

thể polyme hóa (met)acrylic đa chức có liên kết uretan (sau đây có thể được gọi đơn giản là thành phần (B1-1-2-2)) và hợp chất có thể polyme hóa (met)acrylic đa chức (sau đây có thể được gọi đơn giản là thành phần (B1-1-2-3)) mà không tương ứng với thành phần (B1-1-2-1) nêu trên và thành phần (B1-1-2-2) nêu trên.

(B1-1-2-1) Hợp chất được biểu thị bởi công thức (8) sau

Hợp chất được biểu thị bởi công thức (8) sau được sử dụng làm hợp chất có thể polyme hóa (met)acrylat đa chức.

[CF 15]



Trong công thức nêu trên, R^{23} là nguyên tử hydro hoặc nhóm methyl, R^{24} là nguyên tử hydro hoặc alkyl nhóm có 1 đến 2 nguyên tử cacbon, R^{25} là nhóm hữu cơ hóa trị ba đến hóa trị sáu có 1 đến 10 nguyên tử cacbon, “o” là giá trị trung bình của 0 đến 3, và “p” là 3 đến 6.

Nhóm alkyl có 1 đến 2 nguyên tử cacbon được biểu thị bởi R^{24} tốt hơn là nhóm methyl. Các ví dụ về nhóm hữu cơ được biểu thị bởi R^{25} bao gồm các nhóm có nguồn gốc từ polyol, nhóm hydrocacbon hóa trị ba đến hóa trị sáu và nhóm hữu cơ hóa trị ba đến hóa trị sáu chứa liên kết uretan.

Các ví dụ về hợp chất được biểu thị bởi công thức (8) nêu trên bao gồm trimetylolpropan trimetacrylat, trimetylolpropan triacrylat, tetrametylolmetan trimetacrylat, tetrametylolmetan triacrylat, tetrametylolmetan tetrametacrylat, tetrametylolmetan tetraacrylat, trimetylolpropan trietylen glycol trimetacrylat, trimetylolpropan trietylen glycol triacrylat, ditrimetylolpropan tetrametacrylat và ditrimetylolpropan tetraacrylat.

(B1-1-2-2) Hợp chất có thể polyme hóa (met)acrylic đa chức có liên kết uretan

Thành phần (B1-1-2-2) là hợp chất thu được bằng phản ứng của hợp chất polyisoxyanat, hợp chất này đã được giải thích trong đoạn về thành phần (B1-1-1-4), với hợp chất polyol như glyxerin, trimetylolpropan, pentaerythritol hoặc dipentaerythritol và có ba hoặc nhiều (met)acrylat trong phân tử. Các sản phẩm có bán

trên thị trường của hợp chất này bao gồm U-4HA (phân tử lượng là 596, 4 nhóm chức), U-6HA (phân tử lượng là 1,019, 6 nhóm chức), U-6LPA (phân tử lượng là 818, 6 nhóm chức) và U-15HA (phân tử lượng là 2,300, 15 nhóm chức) được sản xuất bởi Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd.

(B1-1-2-3) Hợp chất có thể polyme hóa (met)acrylic đa chức khác

Thành phần (B1-1-2-3) là hợp chất thu được bằng cách cải biến đầu tận cùng của hợp chất polyeste với nhóm (met)acrylic. Các hợp chất polyeste (met)acrylat có bán trên thị trường khác nhau mà khác nhau về phân tử lượng là hợp chất polyeste làm nguyên liệu thô và lượng cải biến của nhóm (met)acrylic có thể được sử dụng. Các ví dụ về hợp chất này bao gồm oligome polyeste bốn chức (phân tử lượng là 2.500 đến 3.500, EB80 của Daicel-UCB Co., Ltd., v.v.), oligome polyeste sáu chức (phân tử lượng là 6.000 đến 8.000, EB450 của Daicel-UCB Co., Ltd., v.v.), oligome polyeste sáu chức (phân tử lượng là 45.000 đến 55.000, EB1830 của Daicel-UCB Co., Ltd., v.v.), và oligome polyeste bốn chức (GX8488B của DKS Co., Ltd. có phân tử lượng là 10.000, v.v.).

Khi thành phần (B1-1-2) ((thành phần (B1-1-2-1), thành phần (B1-1-2-2) hoặc thành phần (B1-1-2-3)) như được ví dụ ở trên được sử dụng, mật độ liên kết ngang được cải thiện nhờ sự polyme hóa, do đó làm tăng độ cứng bề mặt của vật thể hóa rắn thu được. Do đó, để thu được vật thể hoá rắn quang sắc (tám nhiều lớp) bằng phương pháp phủ, tốt hơn là có thành phần (B1-1-2). Trong số các thành phần (B1-1-2) này, tốt hơn là thành phần (B1-1-2-1) được sử dụng.

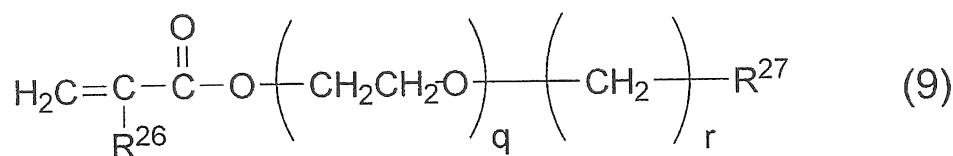
Các hợp chất được liệt kê nêu trên làm các ví dụ về các thành phần (B1-1-2-1), (B1-1-2-2) và (B1-1-2-3) nêu trên có thể được sử dụng một mình hoặc kết hợp. Khi nhiều hợp chất này được sử dụng, lượng của thành phần (B1-1-2) là tổng lượng của các hợp chất.

Sau đây là phần mô tả về hợp chất có thể polyme hóa (met)acrylic đơn chức (B1-1-3).

(B1-1-3) Hợp chất có thể polyme hóa (met)acrylic đơn chức

Hợp chất được biểu thị bởi công thức (9) sau được sử dụng làm thành phần (B1-1-3).

[CF 16]



Trong công thức nêu trên, R^{26} là nguyên tử hydro hoặc nhóm metyl, R^{27} là nguyên tử hydro, nhóm metyl dimetoxysilyl, nhóm trimetoxysilyl hoặc nhóm glycidyl, “q” là số nguyên từ 0 đến 10 và “r” là số nguyên từ 0 đến 20.

Các ví dụ về hợp chất được biểu thị bởi công thức (9) nêu trên được nêu dưới đây.

Metoxy polyetylen glycol metacrylat (đặc biệt là phân tử lượng trung bình là 293), metoxy polyetylen glycol metacrylat (đặc biệt là phân tử lượng trung bình là 468), metoxy polyetylen glycol acrylat (đặc biệt là phân tử lượng trung bình là 218), metoxy polyetylen glycol acrylat (đặc biệt là phân tử lượng trung bình là 454), stearyl metacrylat, lauryl metacrylat, metyl acrylat, etyl acrylat, butyl acrylat, octyl acrylat, lauryl acrylat, γ -metacryloyloxypropyl trimetoxysilan, γ -metacryloyloxypropylmetyl dimetoxysilan và glycidyl metacrylat.

(B1-2) Hợp chất có thể polyme hóa trên cơ sở vinyl;

Các ví dụ về hợp chất có thể polyme hóa trên cơ sở vinyl có nhóm vinyl bao gồm metyl vinyl keton, etyl vinyl keton, etyl vinyl ete, styren, vinyl xyclohexan, butadien, 1,4-pentadien, divinyl sulfua, divinyl sulfon, 1,2-divinylbenzen, 1,3-divinyl-1,1,3,3-tetrametylpropan disiloxan, dietylen glycol divinyl ete, divinyl adipat, divinyl seboxat, etylen glycol divinyl ete, divinyl sulfoxit, divinyl persulfua, dimetyl divinylsilan, 1,2,4-trivinyl xyclohexan, metyl trivinylsilan, α -metylstyren và α -metylstyren dime.

Trong số các hợp chất có thể polyme hóa trên cơ sở vinyl nêu trên, chức α -metylstyren và α -metylstyren dime làm chất điều chỉnh quá trình polyme hóa và cải thiện khả năng đục của chế phẩm quang sắc.

(B1-3) Hợp chất có thể polyme hóa trên cơ sở alyl

Các ví dụ về hợp chất có thể polyme hóa trên cơ sở alyl có nhóm alyl được nêu dưới đây. Dietylen glycol bisalyl cacbonat, metoxy polyetylen glycol alyl ete (đặc biệt là phân tử lượng trung bình là 550), metoxy polyetylen glycol alyl ete (đặc biệt là phân tử lượng trung bình là 350), metoxy polyetylen glycol alyl ete (đặc biệt là phân tử lượng trung bình là 1.500), polyetylen glycol alyl ete (đặc biệt là phân tử lượng trung bình là

450), metoxy polyetylen glycol-polypropylen glycol alyl ete (đặc biệt là phân tử lượng trung bình là 750), butoxy polyetylen glycol-polypropylen glycol alyl ete (đặc biệt là phân tử lượng trung bình là 1.600), metacryloyloxy polyetylen glycol-polypropylen glycol alyl ete (đặc biệt là phân tử lượng trung bình là 560), phenoxy polyetylen glycol alyl ete (đặc biệt là phân tử lượng trung bình là 600), metacryloyloxy polyetylen glycol alyl ete (đặc biệt là phân tử lượng trung bình là 430), acryloyloxy polyetylen glycol alyl ete (đặc biệt là phân tử lượng trung bình là 420), vinyloxy polyetylen glycol alyl ete (đặc biệt là phân tử lượng trung bình là 560), styryloxy polyetylen glycol alyl ete (đặc biệt là phân tử lượng trung bình là 650) và metoxy polyetylen thioglycol alyl thioete (đặc biệt là phân tử lượng trung bình là 730)

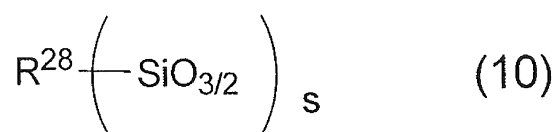
Vì hợp chất có thể polyme hóa trên cơ sở alyl làm chất di chuyển mạch, nên các tính chất quang sắc (mật độ quang màu, tốc độ mất màu) của chế phẩm có thể hóa rắn có thể được cải thiện.

(B1-4) Hợp chất có thể polyme hóa silsesquioxan;

Hợp chất có thể polyme hóa silsesquioxan có thể có cấu trúc phân tử giống lồng, giống thang hoặc cấu trúc phân tử ngẫu nhiên và chứa nhóm có thể polyme hóa gốc như nhóm (met)acrylic.

Các ví dụ về hợp chất có thể polyme hóa silsesquioxan bao gồm các hợp chất được biểu thị bởi công thức (10) sau.

[CF 17]



Trong công thức nêu trên, “s” là mức độ polyme hóa là số nguyên từ 3 đến 100, nhiều R^{28} có thể là giống nhau hoặc khác nhau và mỗi nhóm có thể polyme hóa gốc, nhóm hữu cơ chứa nhóm có thể polyme hóa gốc, nguyên tử hydro, nhóm alkyl, nhóm xycloalkyl, nhóm alkoxy hoặc nhóm phenyl, và ít nhất một R^{28} là nhóm có thể polyme hóa gốc hoặc nhóm hữu cơ chứa nhóm có thể polyme hóa gốc.

Các ví dụ về nhóm có thể polyme hóa gốc hoặc nhóm hữu cơ chứa nhóm có thể polyme hóa gốc được biểu thị bởi R^{28} bao gồm nhóm (met)acrylic; nhóm hữu cơ có nhóm (met)acrylic như nhóm (met)acryloyloxypropyl và nhóm (3-

(met)acryloyloxypropyl)dimethylsiloxy; nhóm alyl; nhóm hữu cơ có nhóm alyl như nhóm alylpropyl và nhóm alylpropyldimethylsiloxy; nhóm vinyl; và nhóm hữu cơ có nhóm vinyl như nhóm vinylpropyl và nhóm vinyltrimethylsiloxy.

(B2) Hợp chất có thể polyme hóa trên cơ sở epoxy;

Hợp chất có thể polyme hóa này có nhóm epoxy làm nhóm có thể polyme hóa trong phân tử và được đặc biệt ưu tiên khi nhóm hydroxyl, nhóm NH_2 hoặc nhóm NCO được đưa vào mạch bên của polyrotaxan (A) làm nhóm chức có thể polyme hóa.

Hợp chất có thể polyme hóa trên cơ sở epoxy đại khái được chia thành các hợp chất epoxy béo, các hợp chất epoxy vòng béo và các hợp chất epoxy thơm, và các ví dụ về chúng được nêu dưới đây.

Các hợp chất epoxy béo bao gồm etylen oxit, 2-etyloxiran, butyl glycidyl ete, phenyl glycidyl ete, 2,2'-metylen bisoxiran, 1,6-hexandiol diglycidyl ete, etylen glycol diglycidyl ete, dietylen glycol diglycidyl ete, trietylen glycol diglycidyl ete, tetraetylen glycol diglycidyl ete, nonaetylen glycol diglycidyl ete, propylen glycol diglycidyl ete, dipropylen glycol diglycidyl ete, tripropylen glycol diglycidyl ete, tetrapropylen glycol diglycidyl ete, nonapropylen glycol diglycidyl ete, neopentyl glycol diglycidyl ete, trimetylolpropan triglycidyl ete, glyxerol triglycidyl ete, diglyxerol tetraglycidyl ete, pentaerythritol tetraglycidyl ete, diglycidyl ete của tris(2-hydroxyetyl)isoxyanurat và triglycidyl ete của tris(2-hydroxyetyl)isoxyanurat.

Các hợp chất epoxy vòng béo bao gồm isophoronediol diglycidyl ete và bis-2,2-hydroxyxyclohexylpropan diglycidyl ete.

Các hợp chất epoxy thơm bao gồm resorcin diglycidyl ete, bisphenol A diglycidyl ete, bisphenol F diglycidyl ete, bisphenol S diglycidyl ete, diglycidyl este của axit orthophtalic, phenol novolak polyglycidyl ete và cresol novolak polyglycidyl ete.

Bên cạnh các hợp chất nêu trên, hợp chất có thể polyme hóa trên cơ sở epoxy có nguyên tử lưu huỳnh trong phân tử ngoài nhóm epoxy cũng có thể được sử dụng. Hợp chất có thể polyme hóa trên cơ sở epoxy chứa nguyên tử lưu huỳnh này góp phần đặc biệt vào việc cải thiện chỉ số khúc xạ và bao gồm các hợp chất béo mạch thẳng và các hợp chất béo vòng được minh họa bằng các hợp chất sau đây.

Hợp chất có thể polyme hóa trên cơ sở epoxy chứa nguyên tử lưu huỳnh, béo, mạch thẳng, bao gồm bis(2,3-epoxypropyl)sulfua, bis(2,3-epoxypropyl)disulfua,

bis(2,3-epoxypropylthio)metan, 1,2-bis(2,3-epoxypropylthio)etan, 1,2-bis(2,3-epoxypropylthio)propan, 1,3-bis(2,3-epoxypropylthio)propan, 1,3-bis(2,3-epoxypropylthio)-2-metylpropan, 1,4-bis(2,3-epoxypropylthio)butan, 1,4-bis(2,3-epoxypropylthio)-2-metylbutan, 1,3-bis(2,3-epoxypropylthio)butan, 1,5-bis(2,3-epoxypropylthio)pentan, 1,5-bis(2,3-epoxypropylthio)-2-metypentan, 1,5-bis(2,3-epoxypropylthio)-3-thiapentan, 1,6-bis(2,3-epoxypropylthio)hexan, 1,6-bis(2,3-epoxypropylthio)-2-metylhexan, 3,8-bis(2,3-epoxypropylthio)-3,6-dithiaoctan, 1,2,3-tris(2,3-epoxypropylthio)propan, 2,2-bis(2,3-epoxypropylthio)-1,3-bis(2,3-epoxypropylthiometyl)propan và 2,2-bis(2,3-epoxypropylthiometyl)-1-(2,3-epoxypropylthio)butan.

Hợp chất có thể polyme hóa trên cơ sở epoxy chứa nguyên tử lưu huỳnh, béo vòng, bao gồm 1,3-bis(2,3-epoxypropylthio)xyclohexan, 1,4-bis(2,3-epoxypropylthio)xyclohexan, 1,3-bis(2,3-epoxypropylthiometyl)xyclohexan, 1,4-bis(2,3-epoxypropylthiometyl)xyclohexan, 2,5-bis(2,3-epoxypropylthiometyl)-1,4-dithian, 2,5-bis(<2-(2,3-epoxypropylthio)etyl>thiometyl)-1,4-dithian và 2,5-bis(2,3-epoxypropylthiometyl)-2,5-dimetyl-1,4-dithian.

(B3) Hợp chất có thể polyme hóa trên cơ sở uretan (bao gồm hợp chất có thể polyme hóa trên cơ sở ure)

Đơn vị lặp lại của quá trình polyme hóa hợp chất có thể polyme hóa được liên kết bằng liên kết uretan hoặc liên kết ure, và hợp chất là đặc biệt hữu hiệu khi nhóm epoxy, nhóm episulfua, nhóm thietanyl, nhóm OH, nhóm SH, nhóm NH₂, nhóm NCO hoặc nhóm NCS được đưa vào làm nhóm chức có thể polyme hóa vào mạch bên của hợp chất polyrotaxan quang sắc (A).

Ví dụ, liên kết uretan được tạo thành bằng phản ứng giữa polyol và polyisoxyanat và bao gồm liên kết thiouretan được tạo thành bằng phản ứng giữa polyol và polyisothioxyanat hoặc phản ứng giữa polythiol và polyisothioisoxyanat.

Liên kết ure được tạo thành bằng phản ứng giữa polyamin và polyisoxyanat và bao gồm liên kết thiourea được tạo thành bằng phản ứng giữa polyamin và polyisothioxyanat.

Như được hiểu từ phần giải thích nêu trên, theo sáng chế, nhiều hợp chất được chọn từ polyol (B3-1), polythiol (B3-2), polyamin (B3-3), polyisoxyanat (B3-4) và polyisothioxyanat (B3-5) và được sử dụng làm hợp chất có thể polyme hóa trên cơ sở

uretan hoặc ure sao cho tạo thành liên kết uretan nêu trên (liên kết thiouretan) hoặc liên kết ure (liên kết thioure).

Khi nhóm hydroxyl, nhóm mercapto (nhóm SH), nhóm NH₂ hoặc nhóm NCO được đưa vào làm nhóm có thể polyme hóa vào mạch bên của polyrotaxan nêu trên, mạch bên được đưa vào mạch polyme hóa được tạo thành bằng hợp chất có thể polyme hóa trên cơ sở uretan hoặc ure (sau đây cả hai có thể được gọi đơn giản là “hợp chất có thể polyme hóa trên cơ sở uretan”) một cách thuận lợi.

Các hợp chất sau đây được sử dụng làm ví dụ về hợp chất có thể polyme hóa trên cơ sở uretan.

(B3-1) polyol;

Polyol là hợp chất có ít nhất hai nhóm OH trong một phân tử, và các ví dụ điển hình về chúng bao gồm các hợp chất di-, tri-, tetra-, penta- và hexa-hydroxy, polyeste có ít nhất hai nhóm OH trong một phân tử (polyeste polyol), polyete có ít nhất hai nhóm OH trong một phân tử (sau đây được gọi là “polyete polyol”), polycacbonat có ít nhất hai nhóm OH trong một phân tử (polycacbonat polyol), polycaprolacton có ít nhất hai nhóm OH trong một phân tử (polycaprolacton polyol) và polyme acrylic có ít nhất hai nhóm OH trong một phân tử (polyol polyacrylic).

Các ví dụ về các hợp chất này được nêu dưới đây.

Các rượu béo bao gồm etylen glycol, dietylen glycol, propylen glycol, dipropylen glycol, butylen glycol, neopentyl glycol, glyxerin, trimetyloletan, trimetylolpropan, butantriol, 1,2-metyl glycosit, pentaerythritol, dipentaerythritol, tripentaerythritol, sorbitol, erythritol, threitol, ribitol, arabinitol, xylitol, alitol, manitol, dorcitol, iditol, glycol, inositol, hexantriol, triglyxerol, diglyxerol, trietylen glycol, polyetylen glycol, tris(2-hydroxyetyl)isoxyanurat, xyclobutandiol, xyclopentandiol, xyclohexandiol, xycloheptandiol, xyclooctandiol, xyclohexandimetanol, hydroxypropyl xyclohexanol, trixyclo[5,2,1,0,2,6]decan-dimetanol, bixyclo[4,3,0]-nonandiol, dixyclohexandiol, trixyclo[5,3,1,1]dodecandiol, bixyclo[4,3,0]nonandimetanol, trixyclo[5,3,1,1]dodecan-dietanol, hydroxypropyl trixyclo[5,3,1,1]dodecanol, spiro[3,4]octandiol, butyl xyclohexandiol, 1,1'-bixyclohexylidendiol, xyclohexantriol, maltitol và lactitol.

Các rượu thơm bao gồm dihydroxynaphtalen, trihydroxynaphtalen, tetrahydroxynaphtalen, dihydroxybenzen, benzentriol, biphenyltetraol, pyrogallol, (hydroxynaphtyl)pyrogallol, trihydroxy phenantren, bisphenol A, bisphenol F, xylylen

glycol và tetrabromobisphenol A.

Các polyol chứa lưu huỳnh bao gồm bis-[4-(hydroxyetoxy)phenyl]sulfua, bis-[4-(2-hydroxypropoxy)phenyl]sulfua, bis-[4-(2,3-dihydroxypropoxy)phenyl]sulfua, bis-[4-(4-hydroxycyclohexyloxy)phenyl]sulfua và bis-[2-metyl-4-(hydroxyetoxy)-6-butylphenyl]sulfua.

Các hợp chất thu được bằng cách thêm trung bình ba phân tử hoặc ít hơn trên mỗi nhóm hydroxyl của etylen oxit và/hoặc propylen oxit vào các polyol chứa lưu huỳnh nêu trên bao gồm di-(2-hydroxyetyl)sulfua, bis(2-hydroxyetyl)disulfua, 1,4-dithian-2,5-diol, bis(2,3-dihydroxypropyl)sulfua, tetrakis(4-hydroxy-2-thiabutyl)metan, bis(4-hydroxyphenyl)sulfon, tetrabromobisphenol S, tetrametylbisphenol S, 4,4'-thiobis(6-tert-butyl-3-metylphenol) và 1,3-bis(2-hydroxyetylthioetyl)-xyclohexan.

Các polyol polyeste bao gồm các hợp chất thu được bằng phản ứng ngưng tụ giữa polyol và axit đa chức.

Polyete polyol bao gồm các hợp chất thu được bằng phản ứng giữa hợp chất có ít nhất hai nhóm chứa hydro hoạt động trong phân tử và alkylen oxit và các sản phẩm cải biến của chúng.

Polycaprolacton polyol bao gồm các hợp chất thu được bằng phản ứng polyme hóa mở vòng ϵ -caprolacton.

Polycacbonat polyol bao gồm các hợp chất thu được bằng phản ứng phosgen hóa ít nhất một polyol phân tử lượng thấp và các hợp chất thu được bằng phản ứng chuyển hóa este bằng cách sử dụng etylen cacbonat, dietyl cacbonat hoặc diphenyl cacbonat.

Polyol polyacrylic bao gồm các hợp chất thu được bằng phản ứng copolyme hóa este của axit acrylic hoặc este của axit metacrylic chứa nhóm hydroxyl và monome có thể copolyme hóa với các este này.

(B3-2) polythiol;

Polythiol là hợp chất có ít nhất hai nhóm SH trong một phân tử, và các ví dụ về chúng bao gồm các hợp chất sau đây.

Các polythiol béo bao gồm metandithiol, 1,2-etandithiol, 1,1-propandithiol, 1,2-propandithiol, 1,3-propandithiol, 2,2-propandithiol, 1,6-hexandithiol, 1,2,3-propantrithiol, tetrakis(mercaptometyl)metan, 1,1-xyclohexandithiol, 1,2-xyclohexandithiol, 2,2-dimetylpropan-1,3-dithiol, 3,4-dimetoxybutan-1,2-dithiol, 2-metylxyclohexan-2,3-dithiol, bixyclo[2,2,1]hepta-exo-cis-2,3-dithiol, 1,1-

bis(mercaptometyl)xyclohexan, bis(2-mercaptoetyl este) của axit thiomalic, (2-mercaptoetyl este) của axit 2,3-dimercaptosucxinic, 2,3-dimercapto-1-propanol(2-mercaptoaxetat), 2,3-dimercapto-1-propanol(3-mercaptoaxetat), dietylen glycol bis(2-mercaptoaxetat), dietylen glycol bis(3-mercaptopropionat), 1,2-dimercaptopropylmetyl ete, 2,3-dimercaptopropylmetyl ete, 2,2-bis(mercaptometyl)-1,3-propandithiol, bis(2-mercaptoetyl)ete, etylen glycol bis(2-mercaptoaxetat), etylen glycol bis(3-mercaptopropionat), 1,4-bis(3-mercaptobutyryloxy)butan, 1,4-butandiol-bis(3-mercaptopropionat), 1,4-butandiol-bis(thioglycolat), 1,6-hexandiol-bis(thioglycolat), tetraetylen glycol bis(3-mercaptopropionat), trimetylolpropan tris(2-mercaptoaxetat), trimetylolpropan tris(3-mercaptopropionat), trimetyloletan tris(3-mercaptobutyrat), trimetylolpropan tris(3-mercaptobutyrat), pentaerythritol tetrakis(2-mercaptoaxetat), pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionat), 1,2-bis(2-mercaptoetylthio)-3-mercaptopropan, dipentaerythritol hexakis(3-mercaptopropionat), pentaerythritol tetrakis(3-mercaptobutyrat), 1,4-bis(3-mercaptobutyryloxy)butan, trimetylolpropan tris(3-mercaptobutyrat), trimetyloletan tris(3-mercaptobutyrat), 1,2-bis[(2-mercaptoetyl)thio]-3-mercaptopropan, 2-mercaptometyl-1,3-propandithiol, 2-mercaptometyl-1,4-butandithiol, 2,4,5-tris(mercaptometyl)-1,3-dithiolan, 2,2-bis(mercaptometyl)-1,4-butandithiol, 4,4-bis(mercaptometyl)-3,5-dithiaheptan-1,7-dithiol, 2,3-bis(mercaptometyl)-1,4-butandithiol, 2,6-bis(mercaptometyl)-3,5-dithiaheptan-1,7-dithiol, 4-mercaptometyl-1,8-dimercapto-3,6-dithiaoctan, 2,5-bismercaptometyl-1,4-dithian, 1,1,3,3-tetrakis(mercaptometylthio)propan, 5,7-dimercaptometyl-1,11-dimercapto-3,6,9-trithiaundecan, 4,7-dimercaptometyl-1,11-dimercapto-3,6,9-trithiaundecan, 4,8-dimercaptometyl-1,11-dimercapto-3,6,9-trithiaundecan và 4-mercaptometyl-1,8-dimercapto-3,6-dithiaoctan.

Các polythiol thơm bao gồm 1,2-dimercaptobenzen, 1,3-dimercaptobenzen, 1,4-dimercaptobenzen, 1,2-bis(mercaptometyl)benzen, 1,3-bis(mercaptometyl)benzen, 1,4-bis(mercaptometyl)benzen, 1,2-bis(mercaptoetyl)benzen, 1,3-bis(mercaptoetyl)benzen, 1,4-bis(mercaptoetyl)benzen, 1,2-bis(mercaptometoxy)benzen, 1,3-bis(mercaptometoxy)benzen, 1,4-bis(mercaptometoxy)benzen, 1,2-bis(mercaptoetoxi)benzen, 1,3-bis(mercaptoetoxi)benzen, 1,4-bis(mercaptoetoxi)benzen, 1,2,3-trimercaptobenzen, 1,2,4-trimercaptobenzen, 1,3,5-trimercaptobenzen, 1,2,3-tris(mercaptometyl)benzen, 1,2,4-tris(mercaptometyl)benzen,

1,3,5-tris(mercaptometyl)benzen, 1,2,3-tris(mercaptoetyl)benzen, 1,2,4-tris(mercaptoetyl)benzen, 1,3,5-tris(mercaptoetyl)benzen, 1,2,3-tris(mercaptometoxy)benzen, 1,2,4-tris(mercaptometoxy)benzen, 1,3,5-tris(mercaptometoxy)benzen, 1,2,3-tris(mercaptoetoxyl)benzen, 1,2,4-tris(mercaptoetoxyl)benzen, 1,3,5-tris(mercaptoetoxyl)benzen, 1,2,3,4-tetramercaptobenzen, 1,2,3,5-tetramercaptobenzen, 1,2,4,5-tetramercaptobenzen, 1,2,3,4-tetrakis(mercaptometyl)benzen, 1,2,3,5-tetrakis(mercaptometyl)benzen, 1,2,4,5-tetrakis(mercaptometyl)benzen, 1,2,3,4-tetrakis(mercaptoetyl)benzen, 1,2,3,5-tetrakis(mercaptoetyl)benzen, 1,2,4,5-tetrakis(mercaptoetyl)benzen, 1,2,3,4-tetrakis(mercaptoetyl)benzen, 1,2,3,5-tetrakis(mercaptometoxy)benzen, 1,2,4,5-tetrakis(mercaptometoxy)benzen, 1,2,3,4-tetrakis(mercaptoetoxyl)benzen, 1,2,3,5-tetrakis(mercaptoetoxyl)benzen, 1,2,4,5-tetrakis(mercaptoetoxyl)benzen, 2,2'-dimercaptobiphenyl, 4,4'-dimercaptobiphenyl, 4,4'-dimercaptobibenzyl, 2,5-toluendithiol, 3,4-toluendithiol, 1,4-naphtalendithiol, 1,5-naphtalendithiol, 2,6-naphtalendithiol, 2,7-naphtalendithiol, 2,4-dimetylbenzen-1,3-dithiol, 4,5-dimetylbenzen-1,3-dithiol, 9,10-antraxen dimetanhiol, 1,3-di(p-metoxypheyl)propan-2,2-dithiol, 1,3-dipheylpropan-2,2-dithiol, phenylmetan-1,1-dithiol, 2,4-di(p-mercaptophenyl)pentan và 1,4-bis(mercaptopropylthiometyl)benzen.

Các polythiol thơm được thế bằng halogen bao gồm 2,5-diclobenzen-1,3-dithiol, 1,3-di(p-clophenyl)propan-2,2-dithiol, 3,4,5-tribromo-1,2-dimercaptobenzen và 2,3,4,6-tetraclo-1,5-bis(mercaptometyl)benzen.

Các polythiol dị vòng bao gồm 2-metylamin-4,6-dithiol-sym-triazin, 2-etylamin-4,6-dithiol-sym-triazin, 2-amino-4,6-dithiol-sym-triazin, 2-morpholino-4,6-dithiol-sym-triazin, 2-xyclohexylamin-4,6-dithiol-sym-triazin, 2-metoxi-4,6-dithiol-sym-triazin, 2-phenoxy-4,6-dithiol-sym-triazin, 2-thiobenzenoxy-4,6-dithiol-sym-triazin, 2-thiobutyloxy-4,6-dithiol-sym-triazin và 1,3,5-tris(3-mercaptobutyryloxyetyl)-1,3,5-triazin-2,4,6(1H,3H,5H)-trion.

Các polythiol thơm chứa nguyên tử lưu huỳnh ngoài nhóm mercapto bao gồm 1,2-bis(mercaptometylthio)benzen, 1,3-bis(mercaptometylthio)benzen, 1,4-bis(mercaptometylthio)benzen, 1,2-bis(mercaptoetylthio)benzen, 1,3-bis(mercaptoetylthio)benzen, 1,4-bis(mercaptoetylthio)benzen, 1,2,3-tris(mercaptometylthio)benzen, 1,2,4-tris(mercaptometylthio)benzen, 1,3,5-

tris(mercaptometylthio)benzen, 1,2,3-tris(mercaptoetylthio)benzen, 1,2,4-tris(mercaptoetylthio)benzen, 1,3,5-tris(mercaptoetylthio)benzen, 1,2,3,4-tetrakis(mercaptometylthio)benzen, 1,2,3,5-tetrakis(mercaptometylthio)benzen, 1,2,4,5-tetrakis(mercaptometylthio)benzen, 1,2,3,4-tetrakis(mercaptoetylthio)benzen, 1,2,3,5-tetrakis(mercaptoetylthio)benzen, 1,2,4,5-tetrakis(mercaptoetylthio)benzen, và các sản phẩm được alkyl hóa nhân của các polythiol nêu trên.

Các polythiol béo chứa nguyên tử lưu huỳnh ngoài nhóm mercapto bao gồm bis(mercaptometyl)sulfua, bis(mercaptoetyl)sulfua, bis(mercaptopropyl)sulfua, bis(mercaptometylthio)metan, bis(2-mercaptoetylthio)metan, bis(3-mercaptopropyl)metan, 1,2-bis(mercaptometylthio)etan, 1,2-(2-mercaptoetylthio)etan, 1,2-(3-mercaptopropyl)etan, 1,3-bis(mercaptometylthio)propan, 1,3-bis(2-mercaptoetylthio)propan, 1,3-bis(3-mercaptopropylthio)propan, 1,2-bis(2-mercaptoetylthio)-3-mercaptopropan, 2-mercaptoetylthio-1,3-propandithiol, 1,2,3-tris(mercaptometylthio)propan, 1,2,3-tris(2-mercaptoetylthio)propan, 1,2,3-tris(3-mercaptopropylthio)propan, tetrakis(mercaptometylthiometyl)metan, tetrakis(2-mercaptoetylthiometyl)metan, tetrakis(3-mercaptopropylthiometyl)metan, bis(2,3-dimercaptopropyl)sulfua, 2,5-dimercapto-1,4-dithian, bis(mercaptometyl)disulfua, bis(mercaptoetyl)disulfua và bis(mercaptopropyl)disulfua.

Este của axit thioglycolic hoặc axit mercaptopropionic của các hợp chất nêu trên bao gồm hydroxymetyl sulfua bis(2-mercaptoaxetat), hydroxymetyl sulfua bis(3-mercaptopropionat), hydroxyetyl sulfua bis(2-mercaptoaxetat), hydroxyetyl sulfua bis(3-mercaptopropionat), hydroxypropyl sulfua bis(2-mercaptoaxetat), hydroxypropyl sulfua bis(3-mercaptopropionat), hydroxymetyl disulfua bis(2-mercaptoaxetat), hydroxymetyl disulfua bis(3-mercaptopropionat), hydroxyetyl disulfua bis(2-mercaptoaxetat), hydroxyetyl disulfua bis(3-mercaptopropionat), hydroxypropyl disulfua bis(2-mercaptoaxetat), hydroxypropyl disulfua bis(3-mercaptopropionat), 2-mercaptoetyl ete bis(2-mercaptoaxetat), 2-mercaptoetyl ete bis(3-mercaptopropionat), 1,4-dithian-2,5-diol bis(2-mercaptoaxetat), 1,4-dithian-2,5-diol bis(3-mercaptopropionat), 2,5-bis(mercaptometyl)-1,4-dithian, 2,5-bis(2-mercaptoetyl)-1,4-dithian, 2,5-bis(3-mercaptopropyl)-1,4-dithian, 2-(2-mercaptoetyl)-5-mercaptometyl-1,4-dithian, 2-(2-mercaptoetyl)-5-(3-mercaptopropyl)-1,4-dithian, 2-mercaptometyl-5-(3-mercaptopropyl)-1,4-dithian, bis(2-mercaptoetyl este) của axit thioglycolic, bis(2-

mercaptoethyl este) của axit thiodipropionic, bis(2-mercaptoethyl este) của axit 4,4'-thiodibutyric, bis(2-mercaptoethyl este) của axit dithiodiglycolic, bis(2-mercaptoethyl este) của axit dithiodipropionic, bis(2-mercaptoethyl este) của axit 4,4'-dithiodibutyric, bis(2,3-dimercaptopropyl este) của axit thiodiglycolic, bis(2,3-dimercaptopropyl este) của axit thiodipropionic, bis(2,3-dimercaptopropyl este) của axit dithiodiglycolic và (2,3-dimercaptopropyl este) của axit dithiodipropionic.

Các polythiol dị vòng chứa nguyên tử lưu huỳnh ngoài nhóm mercapto bao gồm 3,4-thiophendithiol, tetrahydrothiophen-2,5-dimercaptomethyl và 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazol

Các polythiol chứa nhóm isoxyanurat bao gồm 1,2-bis[(2-mercaptoethyl)thio]-3-mercaptopropan, tris-[(3-mercaptopropionyloxy)-ethyl]-isoxyanurat, 1,3,5-tris(3-mercaptobutyryloxyethyl)-1,3,5-triazin-2,4,6(1H,3H,5H)-trion và tris-[(3-mercaptopropionyloxy)-ethyl]-isoxyanurat.

(B3-3) polyamin;

Polyamin là hợp chất có ít nhất hai nhóm NH_2 trong một phân tử, và các ví dụ về chúng bao gồm các hợp chất sau đây. Các hợp chất bao gồm etylendiamin, hexametylendiamin, isophoronediamin, nonametylendiamin, undecanmetylendiamin, dodecametylendiamin, metaxylendiamin, 1,3-propandiamin, putrescin, 2-(2-aminoethylamino)etanol, dietyltri-amin, p-phenylendiamin, m-phenylendiamin, melamin và 1,3,5-benzentriamin.

(B3-4) polyisoxyanat;

Polyisoxyanat là hợp chất có ít nhất hai nhóm NCO trong một phân tử, và các ví dụ về chúng bao gồm các hợp chất sau đây.

Isoxyanat béo bao gồm etylen diisoxyanat, trimetylen diisoxyanat, tetrametylen diisoxyanat, hexametylen diisoxyanat, octametylen diisoxyanat, nanometylen diisoxyanat, 2,2'-dimethylpentan diisoxyanat, 2,2,4-trimethylhexametylen diisoxyanat, decametylen diisoxyanat, buten diisoxyanat, 1,3-butadien-1,4-diisoxyanat, 2,4,4-trimethylhexametylen diisoxyanat, 1,6,11-undecatriisoxyanat, 1,3,6-hexametylen triisoxyanat, 1,8-diisoxyanato-4-isoxyanatometyloctan, 2,5,7-trimetyl-1,8-diisoxyanato-5-isoxyanatometyloctan, bis(isoxyanatoethyl)cacbonat, bis(isoxyanatoethyl)ete, 1,4-butylen glycol dipropyl ete- ω , ω' -diisoxyanat, lysin diisoxyanatometyl este, lysin triisoxyanat, 2-isoxyanatoethyl-2,6-diisoxyanatohexanoat

và 2-isoxyanatopropyl-2,6-diisoxyanatohexanoat.

Isoxyanat béo vòng bao gồm isophoron diisoxyanat, norbornan diisoxyanat, bis(isoxyanatometyl)xyclohexan, dixyclohexylmetan diisoxyanat, xyclohexan diisoxyanat, metylxyclohexan diisoxyanat, dixyclohexyldimetylmetan diisoxyanat, 2,2'-dimetyldixyclohexylmetan diisoxyanat, bis(4-isoxyanato-n-butylidene)pentaerythritol, diisoxyanat của axit dimeric, 2-isoxyanatometyl-3-(3-isoxyanatopropyl)-5-isoxyanatometyl-bixyclo[2,2,1]-heptan, 2-isoxyanatometyl-3-(3-isoxyanatopropyl)-6-isoxyanatometyl-bixyclo[2,2,1]-heptan, 2-isoxyanatometyl-2-(3-isoxyanatopropyl)-5-isoxyanatometyl-bixyclo[2,2,1]-heptan, 2-isoxyanatometyl-2-(3-isoxyanatopropyl)-6-isoxyanatometyl-bixyclo[2,2,1]-heptan, 2-isoxyanatometyl-3-(3-isoxyanatopropyl)-6-(2-isoxyanatoetyl)-bixyclo[2,2,1]-heptan, 2-isoxyanatometyl-3-(3-isoxyanatopropyl)-6-(2-isoxyanatoetyl)-bixyclo[2,1,1]-heptan, 2-isoxyanatometyl-2-(3-isoxyanatopropyl)-5-(2-isoxyanatoetyl)-bixyclo[2,2,1]-heptan, 2-isoxyanatometyl-2-(3-isoxyanatopropyl)-6-(2-isoxyanatoetyl)-bixyclo[2,2,1]-heptan và 1,3,5-tris(isoxyanatometyl)xyclohexan.

Isoxyanat thơm bao gồm xylylen diisoxyanat, bis(isoxyanatoetyl)benzen, bis(isoxyanatopropyl)benzen, $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametylxylylen diisoxyanat, bis(isoxyanatobutyl)benzen, bis(isoxyanatometyl)naphtalen, bis(isoxyanatometyl)diphenyl ete, bis(isoxyanatoetyl)phtalat, mesitylen triisoxyanat, 2,6-di(isoxyanatometyl)furan, phenylen diisoxyanat, tolylen diisoxyanat, etyl phenylen diisoxyanat, isopropyl phenylen diisoxyanat, dimetyl phenylen diisoxyanat, dietyl phenylen diisoxyanat, diisopropyl phenylen diisoxyanat, trimetylbenzen triisoxyanat, benzen triisoxyanat, naphtalen diisoxyanat, metyl naphtalen diisoxyanat, biphenyl diisoxyanat, tolidin diisoxyanat, 4,4'-diphenylmetan diisoxyanat, 3,3'-dimetyldiphenylmetan-4,4'-diisoxyanat, bibenzyl-4,4'-diisoxyanat, bis(isoxyanatophenyl)etylen, 3,3'-dimetoxybiphenyl-4,4'-diisoxyanat, triphenylmetan triisoxyanat, MDI polyme, naphtalen triisoxyanat, diphenylmetan-2,4,4'-triisoxyanat, 3-metyldiphenylmetan-4,6,4'-triisoxyanat, 4-metyl-diphenylmetan-3,5,2',4',6'-penta-isoxyanat, phenyl isoxyanatometyl isoxyanat, phenyl isoxyanatoetyl isoxyanat, tetrahydronaphtylen diisoxyanat, hexahydrobenzen diisoxyanat, hexahydrodiphenylmetan-4,4'-diisoxyanat, diphenyl ete diisoxyanat, etylen glycol diphenyl ete diisoxyanat, 1,3-propylen glycol diphenyl ete diisoxyanat, benzophenon

diisoxyanat, dietylen glycol diphenyl ete diisoxyanat, dibenzofuran diisoxyanat, carbazol diisoxyanat, etyl carbazol diisoxyanat và diclocarbazol diisoxyanat.

Isoxyanat béo chứa lưu huỳnh bao gồm thiodietyl diisoxyanat, thiodipropyl diisoxyanat, thiodihexyl diisoxyanat, dimetyl sulfon diisoxyanat, dithiodimetyl diisoxyanat, dithiodietyl diisoxyanat, dithiodipropyl diisoxyanat, dicyclohexylsulfua-4,4'-diisoxyanat, 1-isoxyanatometylthia-2,3-bis(2-isoxyanatoetylthia)propan, 1,2-bis(2-isoxyanatoetylthio)etan, 1,1,2,2-tetrakis(isoxyanatometylthio)etan, 2,2,5,5-tetrakis(isoxyanatometylthio)-1,4-dithian, 2,4-dithiapentan-1,3-diisoxyanat, 2,4,6-trithiaheptan-3,5-diisoxyanat, 2,4,7,9-tetrathiapentan-5,6-diisoxyanat và bis(isoxyanatometylthio)phenyl metan.

Isoxyanat béo trên cơ sở sulfua bao gồm bis[2-(isoxyanatometylthio)etyl]sulfua.

Isoxyanat thơm trên cơ sở sulfua bao gồm diphenyl sulfua-2,4'-diisoxyanat, diphenyl sulfua-4,4'-diisoxyanat, 3,3'-dimetoxy-4,4'-diisoxyanatodibenzyl thioete, bis(4-isoxyanatometylbenzen)sulfua và 4,4'-metoxybenzenthioetylen glycol-3,3'-diisoxyanat.

Isoxyanat thơm trên cơ sở disulfua bao gồm diphenyl disulfua-4,4'-diisoxyanat, 2,2'-dimetyl diphenyl disulfua-5,5'-diisoxyanat, 3,3'-dimetyl diphenyl disulfua-5,5'-diisoxyanat, 3,3'-dimetyl diphenyl disulfua-6,6'-diisoxyanat, 4,4'-dimetyl diphenyl disulfua-5,5'-diisoxyanat, 3,3'-dimetoxy diphenyl disulfua-4,4'-diisoxyanat và 4,4'-dimetoxy diphenyl disulfua-3,3'-diisoxyanat.

Isoxyanat thơm trên cơ sở sulfon bao gồm diphenyl sulfon-4,4'-diisoxyanat, diphenyl sulfon-3,3'-diisoxyanat, benzyliden sulfon-4,4'-diisoxyanat, diphenylmetan sulfon-4,4'-diisoxyanat, 4-metyldiphenylmetan sulfon-2,4'-diisoxyanat, 4,4'-dimetoxydiphenyl sulfon-3,3'-diisoxyanat, 3,3'-dimetoxy-4,4'-diisoxyanatodibenzyl sulfon, 4,4'-dimetyldiphenyl sulfon-3,3'-diisoxyanat, 4,4'-di-tert-butyldiphenyl sulfon-3,3'-diisoxyanat, 4,4'-dimetoxybenzen etylen disulfon-3,3'-diisoxyanat và 4,4'-dichlorodiphenyl sulfon-3,3'-diisoxyanat.

Isoxyanat trên cơ sở este của axit sulfonic bao gồm 4-metyl-3-isoxyanatobenzen sulfonyl-4'-isoxyanatophenol este và 4-metoxy-3-isoxyanatobenzen sulfonyl-4'-isoxyanatophenol este.

Isoxyanat thơm trên cơ sở amit của axit sulfonic bao gồm 4-metyl-3-isoxyanatobenzen sulfonylanilit-3'-metyl-4'-isoxyanat, dibenzen sulfonyl-

etylendiamin-4,4'-diisoxyanat, 4,4'-dimetoxybenzen sulfonyl-etylendiamin-3,3'-diisoxyanat và 4-metyl-3-isoxyanatobenzen sulfonylanilit-4-metyl-3'-isoxyanat.

Isoxyanat dị vòng chứa lưu huỳnh bao gồm thiophen-2,5-diisoxyanat, thiophen-2,5-diisoxyanatometyl, 1,4-dithian-2,5-diisoxyanat, 1,4-dithian-2,5-diisoxyanatometyl, 1,3-dithiolan-4,5-diisoxyanat, 1,3-dithiolan-4,5-diisoxyanatometyl, 1,3-dithiolan-2-metyl-4,5-diisoxyanatometyl, 1,3-dithiolan-2,2-diisoxyanatoetyl, tetrahydrothiophen-2,5-diisoxyanat, tetrahydrothiophen-2,5-diisoxyanatometyl, tetrahydrothiophen-2,5-diisoxyanatoetyl và tetrahydrothiophen-3,4-diisoxyanatometyl.

Ngoài ra, các phần tử thế halogen, các phần tử thế alkyl, các phần tử thế alkoxy, các phần tử thế nitro, các sản phẩm cải biến kiểu tiền polyme rượu polyhydric, các sản phẩm được cải biến carbodiimit, các sản phẩm được cải biến ure, các sản phẩm được cải biến biuret, và các sản phẩm phản ứng dime hóa và trime hóa polyisoxyanat nêu trên cũng có thể được sử dụng.

(B3-5) polyisothioxyanat;

Polyisothioxyanat là hợp chất có ít nhất hai nhóm NCS trong một phân tử, và các ví dụ về chúng bao gồm các hợp chất sau đây.

Isiothioxyanat béo bao gồm 1,2-diisiothioxyanatoetan, 1,3-diisiothioxyanatopropan, 1,4-diisiothioxyanatobutan, 1,6-diisiothioxyanatohexan và p-phenylen diisopropyliden diisiothioxyanat

Isiothioxyanat béo vòng bao gồm xyclohexyl isiothioxyanat và xyclohexan diisiothioxyanat.

Isiothioxyanat thơm bao gồm phenyl isiothioxyanat, 1,2-diisiothioxyanatobenzen, 1,3-diisiothioxyanatobenzen, 1,4-diisiothioxyanatobenzen, 2,4-diisiothioxyanatotoluen, 2,5-diisiothioxyanato-m-xylen diisoxyanat, 4,4'-diisiothioxyanato-1,1'-biphenyl, 1,1'-metylenbis(4-isiothioxyanatobenzen), 1,1'-metylenbis(4-isiothioxyanato2-metylbenzen), 1,1'-metylenbis(4-isiothioxyanato3-metylbenzen), 1,1'-(1,2-etandiy)bis(4-isiothioxyanatobenzen), 4,4'-diisiothioxyanatobenzophenon, 4,4'-diisiothioxyanato3,3'-dimetyl benzophenon, benzanilit-3,4'-diisiothioxyanat, diphenyl ete-4,4'-diisiothioxyanat và diphenylamin-4,4'-diisiothioxyanat.

Isiothioxyanat dị vòng bao gồm 2,4,6-triisiothioxyanato1,3,5-triazin.

Carbonyl isiothioxyanat bao gồm hexandioyl diisiothioxyanat, nonandioyl diisiothioxyanat, diisiothioxyanat carbonic, 1,3-benzendicarbonyl diisiothioxyanat, 1,4-

benzendicarbonyl diisothioxyanat và (2,2'-bipyridin)-4,4'-dicarbonyl diisothioxyanat.

Ngoài ra, isothioxyanat đa chức có ít nhất một nguyên tử lưu huỳnh ngoài nguyên tử lưu huỳnh của nhóm isothioxyanat cũng có thể được sử dụng. Các ví dụ về isothioxyanat đa chức bao gồm các hợp chất sau đây.

Isothioxyanat béo chứa lưu huỳnh bao gồm thiobis(3-isothioxyanatopropan), thiobis(2-isothioxyanatoetan) và dithiobis(2-isothioxyanatoetan).

Isothioxyanat thơm chứa lưu huỳnh bao gồm 1-isothioxyanato4-{(2-isothioxyanato)sulfonyl}benzen, thiobis(4-isothioxyanatobenzen), sulfonyl bis(4-isothioxyanatobenzen), sulfinyl bis(4-isothioxyanatobenzen), dithiobis(4-isothioxyanatobenzen), 4-isothioxyanato1-{(4-isothioxyanatophenyl)sulfonyl}-2-metoxi-benzen, 4-metyl-3-isothioxyanatobenzen sulfonyl-4'-isothioxyanatophenyl este và 4-metyl-3-isothioxyanatobenzen sulfonylanilit-3'-metyl-4'-isothioxyanat.

Isothioxyanat dị vòng chứa lưu huỳnh bao gồm thiophen-2,5-diisothioxyanat và 1,4-dithian-2,5-diisothioxyanat.

Hợp chất có thể polyme hóa trên cơ sở uretan (B3) nêu trên có thể được sử dụng kết hợp để tạo thành liên kết uretan hoặc liên kết ure nhờ phản ứng polyme hóa.

(B4) Hợp chất có thể polyme hóa khác;

Theo sáng chế, bên cạnh các hợp chất có thể polyme hóa (B1) đến (B3) nêu trên, hợp chất có thể polyme hóa trên cơ sở episulfua (B4-1) và hợp chất có thể polyme hóa trên cơ sở thietanyl (B4-2) có thể được sử dụng để cải thiện chỉ số khúc xạ, và cả hợp chất có thể polyme hóa đơn chức (B4-3) (loại trừ hợp chất có thể polyme hóa có một nhóm có thể polyme hóa nêu trên) có thể được sử dụng để cải thiện các tính chất quang sắc. Ngoài ra, hợp chất có thể polyme hóa kiểu tổng hợp (B4-4) có các loại nhóm có thể polyme khác nhau trong phân tử cũng có thể được sử dụng.

(B4-1) Hợp chất có thể polyme hóa trên cơ sở episulfua;

Monome có thể polyme hóa này là hợp chất có ít nhất hai nhóm episulfua trong phân tử và đặc biệt ưu tiên khi nhóm SH được đưa vào làm nhóm chức có thể polyme hóa vào mạch bên của hợp chất polyrotaxan quang sắc (A). Các ví dụ về hợp chất này bao gồm các hợp chất sau đây. Bis(1,2-epithioetyl)sulfua, bis(1,2-epithioetyl)disulfua, bis(2,3-epithiopropyl)sulfua, bis(2,3-epithiopropylthio)metan, bis(2,3-epithiopropyl)disulfua, bis(2,3-epithiopropyl)ditio)metan, bis(2,3-epithiopropyl)ditio)etan, bis(6,7-epithio-3,4-dithiaheptyl)sulfua, bis(6,7-epithio-3,4-

dithiaheptyl)disulfua, 1,4-dithian-2,5-bis(2,3-epithiopropylthiomethyl), 1,3-bis(2,3-epithiopropylthiomethyl)benzen, 1,6-bis(2,3-epithiopropylthiomethyl)-2-(2,3-epithiopropylthioethylthio)-4-thiahexan, 1,2,3-tris(2,3-epithiopropylthio)propan, 1,1,1,1-tetrakis(2,3-epithiopropylthiomethyl)metan, 1,3-bis(2,3-epithiopropylthio)-2-thiapropan, 1,4-bis(2,3-epithiopropylthio)-2,3-dithiabutan, 1,1,1-tris(2,3-epithiopropylthio)metan, 1,1,1-tris(2,3-epithiopropylthiomethylthio)metan, 1,1,2,2-tetrakis(2,3-epithiopropylthio)etan, 1,1,2,2-tetrakis(2,3-epithiopropylthiomethylthio)etan, 1,1,3,3-tetrakis(2,3-epithiopropylthio)propan, 1,1,3,3-tetrakis(2,3-epithiopropylthiomethylthio)propan, 2-[1,1-bis(2,3-epithiopropylthio)methyl]-1,3-dithietan và 2-[1,1-bis(2,3-epithiopropylthiomethylthio)methyl]-1,3-dithietan.

(B4-2) Hợp chất có thể polyme hóa trên cơ sở thietanyl;

Hợp chất có thể polyme hóa này là hợp chất thietan là hữu hiệu khi nhóm SH được đưa vào làm nhóm chức có thể polyme hóa vào mạch bên của hợp chất polyrotaxan quang sắc (A) và có ít nhất hai nhóm thietanyl trong phân tử. Một số hợp chất có thể polyme hóa trên cơ sở thietanyl có nhóm episulfua cùng với nhiều nhóm thietanyl và được liệt kê trong đoạn về hợp chất có thể polyme hóa trên cơ sở episulfua nêu trên. Hợp chất có thể polyme hóa trên cơ sở thietanyl khác bao gồm các hợp chất thietan chứa kim loại có nguyên tử kim loại trong phân tử và các hợp chất thietan không kim loại không chứa kim loại.

Các hợp chất thietan không kim loại bao gồm bis(3-thietanyl)disulfua, bis(3-thietanyl)sulfua, bis(3-thietanyl)trisulfua, bis(3-thietanyl)tetrasulfua, 1,4-bis(3-thietanyl)-1,3,4-trithiabutan, 1,5-bis(3-thietanyl)-1,2,4,5-tetrathiapentan, 1,6-bis(3-thietanyl)-1,3,4,6-tetrathiahexan, 1,6-bis(3-thietanyl)-1,3,5,6-tetrathiahexan, 1,7-bis(3-thietanyl)-1,2,4,5,7-pentathiaheptan, 1,7-bis(3-thietanylthio)-1,2,4,6,7-pentathiaheptan, 1,1-bis(3-thietanylthio)metan, 1,2-bis(3-thietanylthio)etan, 1,2,3-tris(3-thietanylthio)propan, 1,8-bis(3-thietanylthio)-4-(3-thietanylthiomethyl)-3,6-dithiaoctan, 1,11-bis(3-thietanylthio)-4,8-bis(3-thietanylthiomethyl)-3,6,9-trithiaundecan, 1,11-bis(3-thietanylthio)-4,7-bis(3-thietanylthiomethyl)-3,6,9-trithiaundecan, 1,11-bis(3-thietanylthio)-5,7-bis(3-thietanylthiomethyl)-3,6,9-trithiaundecan, 2,5-bis(3-thietanylthiomethyl)-1,4-dithian, 2,5-bis[[2-(3-thietanylthio)ethyl]thiomethyl]-1,4-dithian, 2,5-bis(3-thietanylthiomethyl)-2,5-dimethyl-1,4-dithian, bishietanyl sulfua,

bis(thietanylthio)metan3-[(thietanylthio)metylthio]thietan, bisthietanyl disulfua, bisthietanyl trisulfua, bisthietanyl tetrasulfua, bisthietanyl pentasulfua, 1,4-bis(3-thietanyldithio)-2,3-dithiabutan, 1,1,1-tris(3-thietanyldithio)metan, 1,1,1-tris(3-thietanyldithiometylthio)metan, 1,1,2,2-tetrakis(3-thietanyldithio)etan và 1,1,2,2-tetrakis(3-thietanyldithiometylthio)etan.

Các hợp chất thietan chứa kim loại có chứa nguyên tố nhóm 14 như nguyên tử Sn, nguyên tử Si, nguyên tử Ge hoặc nguyên tử Pb; nguyên tố nhóm 4 như nguyên tử Zr hoặc nguyên tử Ti; nguyên tố nhóm 13 như nguyên tử Al; hoặc nguyên tố nhóm 12 như nguyên tử Zn làm nguyên tử kim loại trong phân tử. Đặc biệt tốt hơn là sử dụng các hợp chất sau đây.

Các alkylthio(thietanylthio) thiếc bao gồm metylthiotris(thietanylthio) thiếc, etylthiotris(thietanylthio) thiếc, propylthiotris(thietanylthio) thiếc và isopropylthiotris(thietanylthio) thiếc.

Bis(alkylthio)bis(thietanylthio) thiếc bao gồm bis(metylthio)bis(thietanylthio) thiếc, bis(etylthio)bis(thietanylthio) thiếc, bis(propylthio)bis(thietanylthio) thiếc và bis(isopropylthio)bis(thietanylthio) thiếc.

Alkylthio(alkylthio)bis(thietanylthio) thiếc bao gồm etylthio(metylthio)bis(thietanylthio) thiếc, metylthio(propylthio)bis(thietanylthio) thiếc, isopropylthio(metylthio)bis(thietanylthio) thiếc, etylthio(propylthio)bis(thietanylthio) thiếc, etylthio(isopropylthio)bis(thietanylthio) thiếc và isopropylthio(propylthio)bis(thietanylthio) thiếc.

Các hợp chất dithio thiếc vòng bis(thietanylthio) bao gồm bis(thietanylthio)dithiastannetan, bis(thietanylthio)dithiastannolan, bis(thietanylthio)dithiastanninan và bis(thietanylthio)trithiastannocan.

Các hợp chất alkyl(thietanylthio) thiếc bao gồm metyltris(thietanylthio) thiếc, dimetylbis(thietanylthio) thiếc, butyltris(thietanylthio) thiếc và tetrakis(thietanylthio) thiếc.

Các hợp chất chứa kim loại không phải thiếc bao gồm tetrakis(thietanylthio)germani và tris(thietanylthio)bismut.

(B4-3) Hợp chất có thể polyme hóa đơn chức;

Hợp chất có thể polyme hóa này là hợp chất mà có một nhóm OH hoặc nhóm SH trong phân tử và được sử dụng kết hợp với polyol nêu trên để tăng cường các tính chất

quang sắc bằng cách điều chỉnh phân tử lượng hoặc mức độ liên kết ngang. Các ví dụ về hợp chất có thể polyme hóa đơn chức bao gồm các hợp chất sau đây. Polyetylen glycol monooleyl ete, polyetylen glycol monometyl ete, polyoxyetylen lauryl ete, polyoxyetylen alkyl ete, polyoxyetylen 2-etylhexyl ete, polyoxyetylen tridecyl ete, polyoxyetylen xetyl ete, polyoxyetylen stearyl ete và polyetylen glycol mono-4-octylphenyl ete.

(B4-4) Hợp chất có thể polyme hóa kiểu tổng hợp;

Hợp chất có thể polyme hóa này có các loại nhóm có thể polyme hóa khác nhau trong phân tử, và các tính chất vật lý khác nhau có thể được điều chỉnh bằng cách sử dụng hợp chất có thể polyme hóa này.

Các ví dụ về hợp chất có thể polyme hóa tổng hợp bao gồm các hợp chất sau đây.

Hợp chất có thể polyme hóa kiểu OH/polyme hóa gốc bao gồm 2-hydroxy metacrylat, 2-hydroxy acrylat, 2-hydroxypropyl acrylat và hydroxypropyl metacrylat.

Hợp chất có thể polyme hóa kiểu isoxyanat/polyme hóa gốc bao gồm 2-isoxyanatoetyl metacrylat và 2-isoxyanatoetyl acrylat.

Hợp chất có thể polyme hóa kiểu OH/SH bao gồm 2-mercaptoetanol, 3-mercapto-1,2-propandiol, glyxerin di(mercaptoaxetat), 1-hydroxy-4-mercaptoxyclohexan, 2,4-dimercaptophenol, 2-mercaptohydroquinon, 4-mercaptophenol, 1,3-dimercapto-2-propanol, 2,3-dimercapto-1-propanol, 1,2-dimercapto-1,3-butandiol, pentaerythritol tris(3-mercaptopropionat), pentaerythritol mono(3-mercaptopropionat), pentaerythritol bis(3-mercaptopropionat), pentaerythritol tris(thioglycolat), pentaerythritol pentakis(3-mercaptopropionat), hydroxymetyl-tris(mercaptoetylthiometyl)metan, 1-hydroxyetylthio-3-mercaptoetylthiobenzen, 4-hydroxy-4'-mercaptodiphenyl sulfon, 2-(2-mercaptoetylthio)etanol, dihydroxyetyl sulfua mono(3-mercaptopropionat), dimercaptoetan mono(salixylat) và hydroxyetylthiometyl-tris(mercaptoetylthio)metan.

Trong số các hợp chất có thể polyme hóa (B1) đến (B4) nêu trên, tốt hơn là sử dụng hợp chất có thể polyme hóa là hợp chất có thể polyme hóa gốc (B1) và hợp chất có thể polyme hóa trên cơ sở uretan (B3) trong phương pháp nhào trộn, hợp chất có thể polyme hóa gốc (B1) trong phương pháp cán mỏng, và hợp chất có thể polyme hóa trên cơ sở uretan (B3) trong phương pháp chất kết dính.

(C) chất tăng tốc polyme hóa-hóa rắn;

Các chất tăng tốc polyme hóa-hóa rắn có thể được sử dụng để tăng tốc quá trình polyme hóa và hóa rắn chế phẩm quang sắc theo sáng chế theo các loại thuộc hợp chất có thể polyme hóa (B) nêu trên và nhóm chức có thể polyme hóa được đưa vào mạch bên của hợp chất polyrotaxan quang sắc (A).

Ví dụ, khi hợp chất có thể polyme hóa gốc (B1) được sử dụng và nhóm chức có thể polyme hóa gốc được đưa vào mạch bên của hợp chất polyrotaxan quang sắc (A), chất khơi mào polyme hóa (C1) được sử dụng làm chất tăng tốc polyme hóa-hóa rắn.

Khi chế phẩm có thể hóa rắn chứa hợp chất có thể polyme hóa trên cơ sở epoxy (B2), hợp chất có thể polyme hóa trên cơ sở episulfua (B4-1) và hợp chất có thể polyme hóa trên cơ sở thietanyl (B4-2) được sử dụng và nhóm epoxy, nhóm episulfua và nhóm thietanyl được đưa vào làm nhóm chức có thể polyme hóa vào mạch bên của hợp chất polyrotaxan quang sắc (A), chất hóa rắn epoxy (C2-1) và chất xúc tác polyme hóa cation (C2-2) cho phản ứng polyme hóa mở vòng đối với nhóm epoxy được sử dụng làm chất tăng tốc polyme hóa-hóa rắn.

Ngoài ra, khi hợp chất có thể polyme hóa trên cơ sở uretan (B3) và hợp chất có thể polyme hóa (B4) khác được sử dụng và nhóm OH, nhóm SH, nhóm NH₂, nhóm NCO hoặc nhóm NCS được đưa vào làm nhóm chức có thể polyme hóa vào mạch bên của hợp chất polyrotaxan quang sắc (A), chất xúc tác phản ứng uretan (C3-1) hoặc chất ngưng tụ (C3-2) được sử dụng làm chất tăng tốc polyme hóa-hóa rắn.

(C1) chất khơi mào polyme hóa

Chất khơi mào polyme hóa được chia thành chất khơi mào nhiệt polyme hóa và chất khơi mào quang polyme hóa, và các ví dụ về chúng được nêu dưới đây.

Làm chất khơi mào polyme hóa, diaxyl peroxit bao gồm benzoyl peroxit, p-clobenzoyl peroxit, decanoyl peroxit, lauroyl peroxit và axetyl peroxit.

Peroxy este bao gồm t-butylperoxy-2-etyl hexanoat, t-butylperoxy neodecanoat, cumylperoxy neodecanoat và t-butylperoxy benzoat.

Percacbonat bao gồm diisopropylperoxy dicacbonat và di-sec-butylperoxy dicacbonat.

Các hợp chất azo bao gồm azobisisobutyronitril và 2,2'-azobis(2,4-dimethylvaleronitril).

Làm chất khơi mào quang polyme hóa, các hợp chất trên cơ sở axetophenon bao gồm 1-phenyl-2-hydroxy-2-metylpropan-1-on, 1-hydroxycyclohexylphenyl keton và 1-

(4-isopropylphenyl)-2-hydroxy-2-methylpropan-1-on.

Các hợp chất trên cơ sở α -dicarbonyl bao gồm 1,2-diphenyletandion và methylphenyl glycoxylat.

Các hợp chất trên cơ sở axylphosphin oxit bao gồm 2,6-dimethylbenzoyl diphenylphosphin oxit, 2,4,6-trimethylbenzoyl diphenylphosphin oxit, methyl este của axit 2,4,6-trimethylbenzoyl diphenylphosphinic, 2,6-diclobenzoyl diphenylphosphin oxit, 2,6-dimetoxybenzoyl diphenylphosphin oxit và phenylbis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphin oxit.

Khi chất khơi mào quang polyme hóa được sử dụng, chất bổ trợ tăng tốc polyme hóa-hóa rắn đã biết như amin bậc ba có thể được sử dụng kết hợp.

(C2-1) Chất hóa rắn epoxy

Các hợp chất amin và các muối của chúng bao gồm 2-metylimidazol, 2-etyl-4-metylimidazol, 1,8-diaza-bixyclo(5,4,0)-7-undecen, trimetylamin, benzyl dimetylamin, trietylamin, 2,4,6-tris(dimetylaminometyl)phenol và 2-(dimetylaminometyl)phenol.

Các muối amoni bậc bốn bao gồm tetrametylamoni clorua, benzyltrimetylamoni bromua và tetrabutylamoni bromua.

Các hợp chất phosphin hữu cơ bao gồm tetra-n-butylphosphoni benzotriazoleat và tetra-n-butylphosphoni-o,o-dietylphosphorodithioat.

Các muối kim loại của axit carboxylic bao gồm crom (III) tricarboxylat và thiếc octylat.

Các hợp chất axetylaxeton chelat bao gồm crom axetylaxetonat.

(C2-2) Chất xúc tác polyme hóa cation

Các chất xúc tác trên cơ sở axit Lewis bao gồm phức $\text{BF}_3 \cdot \text{amin}$, PF_5 , BF_3 , AsF_5 và SbF_5 .

Các chất xúc tác polyme hóa cation nhiệt rắn bao gồm các muối phosphoni, các muối amoni bậc bốn, các muối sulfoni, các muối benzylamoni, các muối benzylpyridini, các muối benzylsulfoni, các muối hydrazini, este của axit carboxylic, este của axit sulfonic và amin imit.

Chất xúc tác polyme hóa cation có thể hóa rắn bằng tia cực tím bao gồm diaryl iodon hexaflophosphat và bis(dodecylphenyl)iodoni axit hexafloantimonic.

(C3-1) Chất xúc tác phản ứng uretan

Chất xúc tác phản ứng này được sử dụng để tạo thành liên kết poly(thio)uretan

bằng phản ứng giữa polyiso(thio)xyanat và polyol hoặc polythiol.

Các ví dụ về chất xúc tác phản ứng được nêu dưới đây. Trietylendiamin, hexametylentetramin, N,N-dimetyloctylamin, N,N,N',N'-tetrametyl-1,6-diaminohexan, 4,4'-trimetylenbis(1-metylpiperidin), 1,8-diazabicyclo-(5,4,0)-7-undecen, dimetyl thiếc diclorua, dimetyl thiếc bis(isooctylthioglycolat), dibutyl thiếc diclorua, dibutyl thiếc dilaurat, dibutyl thiếc maleat, polyme dibutyl thiếc maleat, dibutyl thiếc dilicinolat, dibutyl thiếc bis(dodecylmercaptide), dibutyl thiếc bis(isooctyl thioglycolat), dioctyl thiếc diclorua, dioctyl thiếc maleat, polyme dioctyl thiếc maleat, dioctyl thiếc bis(butyl maleat), dioctyl thiếc dilaurat, dioctyl thiếc dilicinolat, dioctyl thiếc dioleat, dioctyl thiếc di(6-hydroxy)caproat, dioctyl thiếc bis(isooctyl thioglycolat) và didodexyl thiếc dilicinolat. Các muối kim loại như đồng oleat, đồng axetylaxetonat, sắt axetylaxetonat, sắt naphtenat, sắt lactat, sắt xitrat, sắt gluconat, kali octanoat và 2-etylhexyl titanat cũng được bao gồm.

(C3-2) Chất ngưng tụ

Các axit vô cơ bao gồm hydro clorua, hydro bromua, axit sulfuric và axit phosphoric.

Các axit hữu cơ bao gồm axit p-toluensulfonic và axit camphorsulfonic.

Các nhựa trao đổi ion axit bao gồm các hợp chất thu được bằng cách đưa nhóm sulfonat vào copolyme styren-divinylbenzen.

Carbodiimit bao gồm dixyclohexyl carbodiimit và 1-etyl-3-(3-dimetylamino pyrrolyl)-carbodiimit.

(Lượng trộn của chất tăng tốc polyme hóa-hóa rắn (C))

Các chất tăng tốc polyme hóa-hóa rắn (C) nêu trên có thể được sử dụng một mình hoặc kết hợp hai hoặc nhiều chất, và lượng của nó có thể được gọi là “lượng xúc tác”. Ví dụ, lượng của chất tăng tốc có thể là 0,001 đến 10 phần khối lượng, cụ thể là 0,01 đến 5 phần khối lượng tính theo 100 phần khối lượng của hợp chất có thể polyme hóa (B).

Các thành phần pha trộn khác trong chế phẩm có thể lưu hóa

Miễn là hiệu quả của sáng chế không bị suy giảm, chế phẩm có thể hóa rắn theo sáng chế có thể bao gồm các chất pha trộn khác nhau đã biết, ví dụ, chất ổn định như chất giải phóng, chất hấp thụ tia cực tím, hấp thụ tia hồng ngoại, chất ổn định tia cực tím, chất chống oxy hóa, chất ức chế tạo màu, chất chống tĩnh điện, thuốc nhuộm huỳnh

quang, thuốc nhuộm, chất tạo màu và chất tạo hương, chất phụ gia, dung môi, chất làm đều màu và chất kiểm soát polyme hóa như thiol được minh họa bởi t-dodecyl mercaptan nếu cần.

Đặc biệt là khi chất ổn định tia cực tím được sử dụng, nó có thể cải thiện độ bền của nhóm quang sắc một cách thuận lợi. Làm chất ổn định tia cực tím, có các chất ổn định quang amin bị cản trở, chất chống oxy hóa phenol bị cản trở và chất chống oxy hóa trên cơ sở lưu huỳnh. Chất ổn định tia cực tím được đặc biệt ưu tiên được nêu dưới đây. Bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)sebacat, ADK STAB LA-52, LA-57, LA-62, LA-63, LA-67, LA-77, LA-82 và LA-87 của ADEKA Corporation, 2,6-di-tert-butyl-4-methyl-phenol, etylenbis(oxyetylen)bis[3-(5-tert-butyl-4-hydroxy-m-tolyl)propionat], và IRGANOX 1010, 1035, 1075, 1098, 1135, 1141, 1222, 1330, 1425, 1520, 259, 3114, 3790, 5057 và 565 của CIBA SPECIALTY CHEMICALS INC.

Mặc dù lượng chất ổn định tia cực tím không bị giới hạn cụ thể miễn là hiệu quả của sáng chế không bị suy giảm, lượng này thường là 0,001 đến 10 phần khối lượng, cụ thể là 0,01 đến 1 phần khối lượng tính theo 100 phần khối lượng của hợp chất polyrotaxan quang sắc. Đặc biệt là khi sử dụng chất ổn định quang amin bị cản trở, nên sử dụng chất ổn định với lượng tốt hơn là từ 0,5 đến 30 mol, tốt hơn nữa là từ 1 đến 20 mol, tốt hơn nữa là từ 2 đến 15 mol tính theo 1 mol nhóm quang sắc để ngăn sự trôi màu phát triển đã được điều chỉnh vì hiệu quả cải thiện độ bền khác nhau tùy theo loại nhóm quang sắc.

Hợp chất quang sắc không phải hợp chất polyrotaxan quang sắc (A) có thể được sử dụng miễn là hiệu quả của sáng chế không bị suy giảm.

<Chế phẩm được ưu tiên của chế phẩm có thể hóa rắn>

Khi hợp chất polyrotaxan quang sắc theo sáng chế chứa nhóm có thể polyme hóa, vật thể hoá rắn quang sắc có thể thu được bằng cách polyme hóa một mình nó.

Hợp chất polyrotaxan quang sắc (A) có thể được sử dụng kết hợp với hợp chất có thể polyme hóa (B).

Trong cả hai trường hợp, lượng tương ứng với nhóm quang sắc tốt hơn là từ 0,001 đến 10% khối lượng tính theo 100% khối lượng tổng chế phẩm có thể hóa rắn để thu được mật độ quang màu đủ cao.

Lượng tương ứng với nhóm quang sắc khác nhau bởi hệ phát triển các tính chất quang sắc. Ví dụ, để phát triển các tính chất quang sắc bằng phương pháp nhào trộn,

lượng này tốt hơn là 0,001 đến 2% khối lượng, đặc biệt tốt hơn là 0,001 đến 1% khối lượng, và để phát triển các tính chất quang sắc bởi phương pháp cán mỏng và phương pháp chất kết dính, lượng này tốt hơn là 0,1 đến 10% khối lượng, đặc biệt tốt hơn là 1 đến 7% khối lượng.

Tỷ lệ trộn của hợp chất polyrotaxan quang sắc (A) và hợp chất có thể polyme hóa (B) khác nhau theo số lượng các mạch bên có nhóm quang sắc có trong một phân tử polyrotaxan quang sắc.

Khi số lượng các mạch bên có nhóm quang sắc có trong một phân tử là 1 đến 30, tốt hơn là, hợp chất polyrotaxan quang sắc (A) được sử dụng với lượng từ 0,5 đến 80% khối lượng và hợp chất có thể polyme hóa (B) được sử dụng với lượng từ 20 đến 99,5% khối lượng, khi số lượng các mạch bên có nhóm quang sắc có trong một phân tử là 30 đến 300, tốt hơn là, hợp chất polyrotaxan quang sắc (A) được sử dụng với lượng từ 0,1 đến 50% khối lượng và hợp chất có thể polyme hóa (B) được sử dụng với lượng từ 50 đến 99,9% khối lượng, và khi số lượng các mạch bên có nhóm quang sắc có trong một phân tử là 300 hoặc lớn hơn, tốt hơn là, hợp chất polyrotaxan quang sắc (A) được sử dụng với lượng từ 0,01 đến 20% khối lượng và hợp chất có thể polyme hóa (B) được sử dụng với lượng từ 80 đến 99,99% khối lượng.

Ngoài ra, theo sáng chế, để phát triển hiệu quả cải thiện tối đa các tính chất quang sắc bởi hợp chất polyrotaxan quang sắc (A), tỷ lệ trộn nêu trên nên được xác định thích hợp theo loại của hợp chất polyrotaxan quang sắc (A) và loại của hợp chất có thể polyme hóa (B) khi sử dụng.

Khi nhóm chức có thể polyme hóa được đưa vào mạch bên của hợp chất polyrotaxan quang sắc (A) là nhóm acrylic và/hoặc nhóm metacrylic, thích hợp nhất là sử dụng hợp chất có thể polyme hóa gốc (B1) kết hợp làm hợp chất có thể polyme hóa (B).

Đối với lượng của thành phần (B1), khi độ cứng, tính chất cơ học và các tính chất quang sắc như mật độ quang màu và tốc độ mất màu của vật thể hoá rắn quang sắc thu được được xem xét, tốt hơn là lượng của thành phần (B1-1) là 80 đến 100% khối lượng và tổng lượng các thành phần (B1-2), (B1-3) và (B1-4) là 0 đến 20% khối lượng tính theo 100% khối lượng tổng các thành phần (B1-1), (B1-2), (B1-3) và (B1-4). Ngoài ra, khi tổng lượng các thành phần (B1-1) là 100% khối lượng, tốt hơn là, lượng của thành phần (B1-1-1) là 30 đến 80% khối lượng, lượng của thành phần (B1-1-2) là 10 đến 50%

khối lượng, và lượng của thành phần (B1-1-3) là 0 đến 20% khối lượng.

Khi nhóm chức có thể polyme hóa được đưa vào mạch bên của hợp chất polyrotaxan quang sắc (A) là nhóm OH và/hoặc nhóm SH, thích hợp nhất là sử dụng polyol (B3-1), polythiol (B3-2), polyamin (B3-3), polyisoxyanat (B3-4) và polyisothioxyanat (B3-5) kết hợp để tạo thành liên kết uretan, liên kết thiouretan, liên kết ure hoặc liên kết thioure (đặc biệt là liên kết uretan hoặc liên kết thiouretan).

Trong trường hợp này, nên đặt lượng của nhóm SH và nhóm OH là 0,8 đến 1,2 mol, đặc biệt tốt hơn là 0,85 đến 1,15 mol, tốt nhất là 0,9 đến 1,1 mol tính theo 1 mol của nhóm NCO hoặc nhóm NCS.

<Sử dụng chế phẩm có thể hóa rắn>

Khi các mạch chứa nhóm có thể polyme hóa được đưa vào hợp chất polyrotaxan quang sắc (A) nêu trên, chỉ hợp chất polyrotaxan quang sắc (A) có thể được sử dụng trong chế phẩm có thể hóa rắn theo sáng chế. Ví dụ, tấm quang sắc (vật thể hoá rắn quang sắc) có thể được sản xuất bằng cách đúc hợp chất polyrotaxan quang sắc (A).

Dung dịch phủ được điều chế bằng cách phân tán hoặc hòa tan chế phẩm có thể hóa rắn nêu trên trong dung môi hữu cơ và sử dụng cho màng quang học hoặc tấm quang học trong suốt, sau đó được sấy khô để tạo thành lớp phủ quang sắc (vật thể hoá rắn quang sắc), do đó làm cho nó có thể phát triển các tính chất quang sắc.

Thông thường, chế phẩm có thể hóa rắn theo sáng chế tốt hơn là bao gồm hợp chất có thể polyme hóa (B) và chất tăng tốc polyme hóa-hóa rắn (C) ngoài hợp chất polyrotaxan quang sắc (A). Ví dụ, mong muốn rằng chế phẩm quang sắc sẽ được điều chế bằng cách nhào trộn nóng chảy cùng với các thành phần này và polyme hóa và hóa rắn để sản xuất vật thể hoá rắn quang sắc sao cho phát triển các tính chất quang sắc từ đó. Trong khi ví dụ trong đó chế phẩm có thể hóa rắn chứa hợp chất có thể polyme hóa (B) được tạo thành vật thể hoá rắn quang sắc sẽ được giải thích dưới đây, ngay cả khi chỉ hợp chất polyrotaxan quang sắc (A) trong đó các mạch chứa nhóm có thể polyme hóa đã được đưa vào đó được sử dụng, phương pháp giống như phương pháp để hóa rắn chế phẩm có thể hóa rắn có thể được sử dụng. Hợp chất polyrotaxan quang sắc (A) có trong chế phẩm có thể hóa rắn có thể có hoặc không chứa nhóm có thể polyme hóa.

Quá trình polyme hóa và hóa rắn để sản xuất vật thể hoá rắn quang sắc được thực hiện bằng cách tiến hành polyme hóa gốc, polyme hóa mở vòng, polyme hóa anion hoặc polyme hóa ngưng tụ bằng cách sử dụng tia năng lượng hoạt động như tia cực tím, tia

α , tia β hoặc tia γ , gia nhiệt hoặc sử dụng cả hai. Cụ thể là, các phương pháp polyme hóa thích hợp nên được sử dụng theo các loại của hợp chất có thể polyme hóa (B) và chất tăng tốc polyme hóa-hóa rắn (C) và hình dạng của vật thể hoá rắn quang sắc được tạo thành.

Để polyme hóa nhiệt chế phẩm có thể hóa rắn theo sáng chế chứa hợp chất có thể polyme hóa (B), nhiệt độ đặc biệt ảnh hưởng đến các tính chất của vật thể hoá rắn quang sắc thu được. Vì điều kiện nhiệt độ này bị ảnh hưởng bởi loại và lượng của chất khơi mào nhiệt polyme hóa và loại hợp chất có thể polyme hóa, nên nó không thể được chỉ định vô điều kiện. Thông thường, quá trình trong đó sự polyme hóa được bắt đầu ở nhiệt độ tương đối thấp và sau đó nhiệt độ được tăng từ từ là được ưu tiên. Vì thời gian polyme hóa khác nhau tùy theo các yếu tố khác nhau như nhiệt độ, thời gian tối ưu tốt hơn là được xác định theo các điều kiện này. Thông thường, ưu tiên chọn các điều kiện theo đó sự polyme hóa được hoàn thành trong 2 đến 48 giờ. Để thu được tấm nhiều lớp quang sắc, ưu tiên thực hiện phản ứng polyme hóa ở nhiệt độ mà ở đó phản ứng giữa nhóm chức có thể polyme hóa có thể tiến hành và nhiệt độ tối ưu và thời gian tối ưu để đạt được phân tử lượng đích được xác định tại thời điểm đó.

Để polyme hóa quang học chế phẩm có thể hóa rắn theo sáng chế, trong số các điều kiện polyme hóa, cường độ UV đặc biệt ảnh hưởng đến các tính chất của vật thể hoá rắn quang sắc thu được. Vì điều kiện độ rọi này bị ảnh hưởng bởi loại và lượng chất khơi mào quang polyme hóa và các loại của các monome có thể polyme hóa, nên nó không thể được chỉ định vô điều kiện. Thông thường, ưu tiên chọn các điều kiện để đảm bảo rằng ánh sáng UV 50 đến 500 mW/cm² có bước sóng 365nm được sử dụng trong 0,5 đến 5 phút.

Để phát triển các tính chất quang sắc bằng phương pháp nhào trộn bằng cách sử dụng phản ứng polyme hóa và hóa rắn nêu trên, chế phẩm có thể hóa rắn nêu trên được bơm vào khoảng trống được hình thành bởi khuôn thủy tinh được giữ bởi một miếng đệm đàn hồi hoặc một miếng đệm và polyme hóa đúc bằng cách gia nhiệt trong lò không khí hoặc sử dụng một tia năng lượng hoạt động như tia cực tím theo các loại của hợp chất có thể polyme hóa (B) và chất tăng tốc polyme hóa-hóa rắn, nhờ đó có thể thu được vật thể hoá rắn quang sắc đã được đúc thành vật liệu quang học như kính.

Theo phương pháp này, trực tiếp thu được kính được tạo ra với các tính chất quang sắc.

Để phát triển các tính chất quang sắc bằng phương pháp cán mỏng, dung dịch phủ được điều chế bằng cách hòa tan chế phẩm có thể hóa rắn trong dung môi hữu cơ thích hợp, được sử dụng cho bề mặt của chất nền quang học như nền kính bằng cách phủ quay hoặc nhúng và sấy khô để loại bỏ dung môi hữu cơ, và sau đó phản ứng polyme hóa và hóa rắn được thực hiện bằng cách chiếu UV hoặc gia nhiệt trong khí trơ như nitơ, nhờ đó tạo thành lớp quang sắc gồm vật thể hoá rắn quang sắc trên bề mặt của chất nền quang học (phương pháp phủ).

Lớp quang sắc gồm vật thể hoá rắn quang sắc cũng có thể được hình thành trên bề mặt của chất nền quang học bằng polyme hóa đúc bên trong khuôn trong đó chất nền quang học như một chất nền kính được bố trí đối lập với khuôn thủy tinh theo cách mà một không gian được xác định trước được hình thành giữa đó và chế phẩm có thể hóa rắn được bơm vào không gian để thực hiện việc polyme hóa-hóa rắn bằng cách chiếu tia UV hoặc gia nhiệt ở trạng thái này (phương pháp polyme hóa đúc).

Khi lớp quang sắc được hình thành trên bề mặt của chất nền quang học bằng phương pháp cán mỏng nêu trên (phương pháp phủ và phương pháp polyme hóa đúc), độ bám dính giữa lớp quang sắc và chất nền quang học có thể được tăng cường bằng cách xử lý hóa học bề mặt của chất nền quang học bằng dung dịch kiềm hoặc dung dịch axit, hoặc xử lý vật lý bằng cách phóng điện hoa, phóng plasma hoặc đánh bóng trước. Như là một điều tất nhiên, một lớp nhựa dính trong suốt có thể được hình thành trên bề mặt của chất nền quang học.

Hơn nữa, để phát triển các tính chất quang sắc bằng phương pháp chất kết dính, việc đúc tấm được thực hiện bằng cách sử dụng chế phẩm có thể hóa rắn để tạo thành tấm quang sắc sau đó được kẹp giữa hai tấm trong suốt (tấm quang học) và được cho polyme hóa-hóa rắn nêu trên, do đó thu được tấm nhiều lớp quang sắc bao gồm lớp quang sắc làm lớp kết dính.

Trong trường hợp này, tấm quang sắc còn có thể được tạo thành bằng phương pháp như phủ bằng cách sử dụng dung dịch phủ được điều chế bằng cách hòa tan chế phẩm có thể hóa rắn trong dung môi hữu cơ.

Tấm nhiều lớp quang sắc được sản xuất như nêu trên, ví dụ, được đặt trong khuôn và sau đó nhựa dẻo nhiệt (như polycacbonat) cho chất nền quang học như kính được đúc phun để thu được chất nền quang học như kính có hình dạng định trước và được tạo ra với các tính chất quang sắc. Tấm nhiều lớp quang sắc này còn có thể được liên kết với

bề mặt của chất nền quang học bằng chất kết dính, nhờ đó có thể thu được kính đổi màu.

Khi tấm quang sắc được sản xuất như nêu trên, ưu tiên rằng hợp chất có thể polyme hóa trên cơ sở uretan hoặc ure (B3), đặc biệt là hợp chất có thể polyme hóa trên cơ sở uretan được sử dụng làm hợp chất có thể polyme hóa (B) để tạo thành polyuretan vì nó có độ bám dính cao với chất nền quang học.

Chế phẩm có thể hóa rắn nêu trên theo sáng chế có thể phát triển các tính chất quang sắc như mật độ quang màu và tốc độ mất màu và được sử dụng hiệu quả trong sản xuất chất nền quang học có các tính chất quang sắc, ví dụ, kính đổi màu mà không làm giảm các tính chất đặc trưng như độ bền cơ học.

Theo mục đích sử dụng, lớp quang sắc và vật thể hoá rắn quang sắc hình thành từ chế phẩm có thể hóa rắn theo sáng chế có thể được xử lý sau như nhuộm bằng thuốc nhuộm như thuốc nhuộm phân tán, hình thành lớp màng phủ cứng bằng cách sử dụng một chất liên kết silan hoặc chất phủ cứng bao gồm sol silic, ziricon, antimon, nhôm, thiếc hoặc vonfram làm thành phần chính, sự tạo thành màng mỏng nhờ lắng đọng hơi oxit kim loại như SiO_2 , TiO_2 hoặc ZrO_2 , xử lý khử phản xạ bằng màng mỏng được hình thành bằng cách sử dụng polyme hữu cơ, hoặc xử lý chống tĩnh điện.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Các ví dụ sau đây và các ví dụ so sánh được tạo ra cho mục đích minh họa thêm cho sáng chế nhưng không được coi là giới hạn. Đầu tiên là phần mô tả về các dụng cụ đo được sử dụng theo sáng chế và phương pháp sản xuất mỗi thành phần.

(Đo phân tử lượng; sắc ký thẩm thấu gel (đo GPC))

Máy sắc ký lỏng (được sản xuất bởi Nihon Waters K.K.) được sử dụng làm thiết bị để đo GPC. Showdex GPC KF-802 (số lượng phân tử giới hạn loại bỏ: 5.000), KF802.5 (số lượng phân tử giới hạn loại bỏ: 20.000), KF-803 (số lượng phân tử giới hạn loại bỏ: 70.000), KF-804 (số lượng phân tử giới hạn loại bỏ: 400.000) và KF-805 (số lượng phân tử giới hạn loại bỏ: 2.000.000) của Showa Denko KK được sử dụng làm cột theo phân tử lượng của mẫu cần phân tích. Dimetyl formamit (DMF) được sử dụng làm dung dịch phát triển để đo ở tốc độ dòng 1 ml/phút và nhiệt độ 40°C. Polystyren được sử dụng làm tiêu chuẩn đối chứng để thu được phân tử lượng trung bình khối khi chuyển đổi so sánh. Khúc xạ kế vi sai được sử dụng làm máy dò.

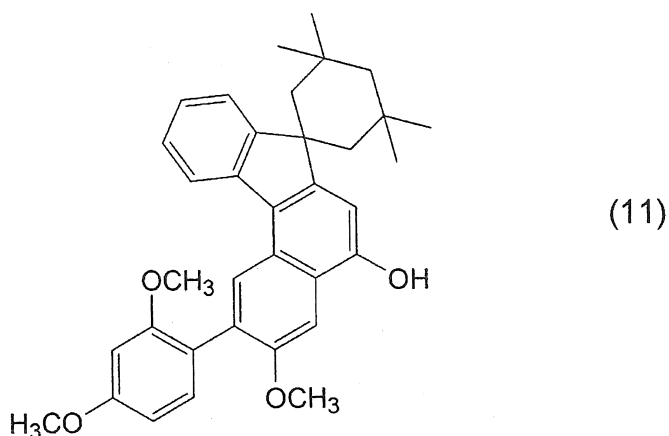
Ví dụ 1

Tổng hợp hợp chất polyrotaxan quang sắc (PR1) có các mạch chứa nhóm quang sắc

Bước thứ nhất

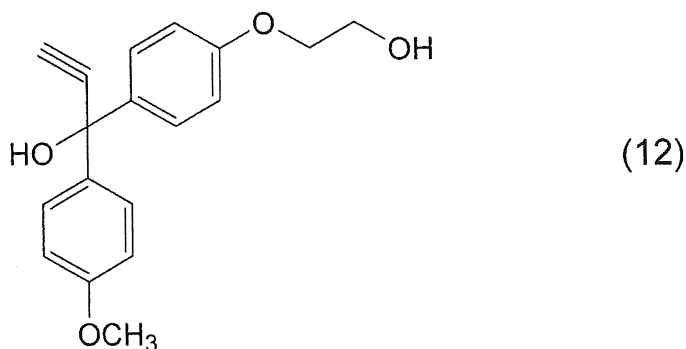
1 L toluen được bổ sung vào 52,3 g (100 mmol) hợp chất được biểu thị bởi công thức (11) sau và được tổng hợp bằng phương pháp được mô tả trong tài liệu WO2005/028465,

[CF 18]



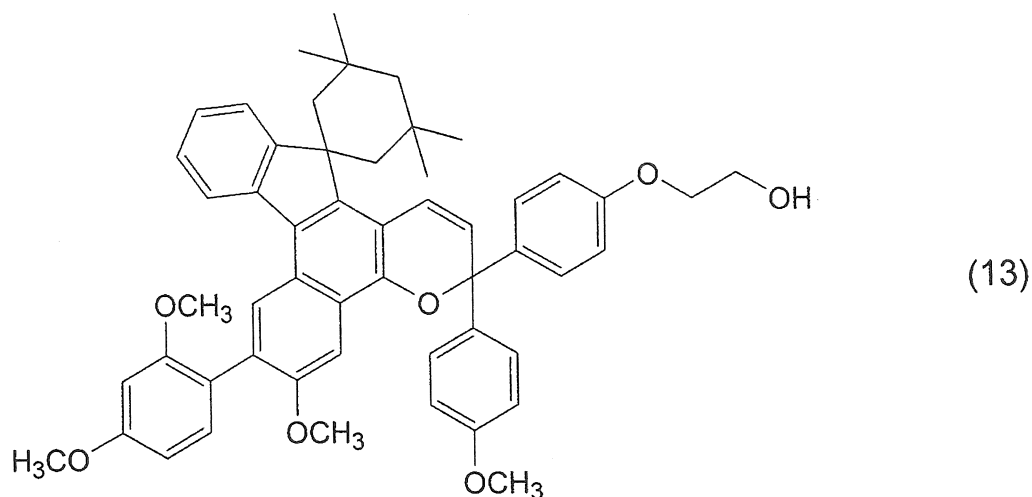
44,8 g (150 mmol) hợp chất được biểu thị bởi công thức (12) sau

[CF 19]



và 2,5 g (10 mmol) pyridini p-toluensulfonat và được gia nhiệt ở 75°C trong điều kiện khuấy trong 2 giờ. Sau khi dung dịch thu được được làm nguội đến nhiệt độ trong phòng, dung dịch được rửa bằng 1 L nước ba lần để loại bỏ bằng cách chưng cất lớp hữu cơ trong điều kiện áp suất giảm. Cặn thu được được tinh chế bằng sắc ký cột silicagel để thu được 48,2 g hợp chất được biểu thị bởi công thức (13) sau.

[CF 20]

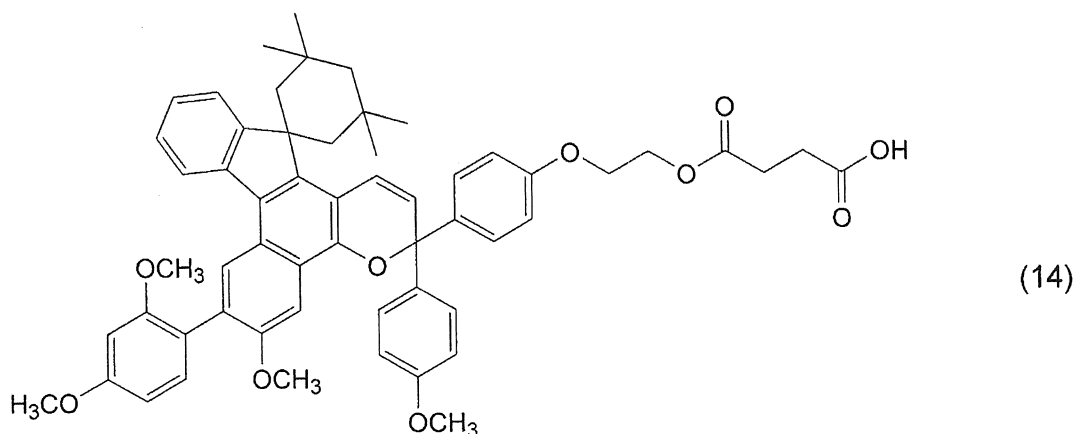


Hiệu suất là 60%.

Bước thứ hai

1L tetrahydrofuran (THF) được bổ sung vào 48,2 g (60 mmol) hợp chất được biểu thị bởi công thức (13) nêu trên, 9,0 g (90 mmol) anhydrit succinic và 18,6 g (90 mmol) dicyclohexyl carbodiimide và được khuấy ở nhiệt độ trong phòng trong 48 giờ. Sau khi kết tủa được lọc ra, THF được loại bỏ bằng cách chưng cất trong điều kiện áp suất giảm, và cặn thu được được tinh chế bằng sắc ký silicagel để thu được 37,9 g (42 mmol) hợp chất được biểu thị bởi công thức (14) sau.

[CF 21]



Hiệu suất là 70%.

Bước thứ ba

Polyrotaxan (pr1; Ví dụ tham chiếu 1) có cấu trúc mà một phần mạch của phân

tử trực được tạo thành từ polyetylen glycol có phân tử lượng là 11.000, nhóm lớn ở cả hai đầu là nhóm adamantyl, các phân tử vòng là vòng α -xyclodextrin và trung bình 3,5 phân tử ϵ -caprolacton được polyme hóa mở vòng thông qua nhóm propyloxy được tổng hợp theo phương pháp được mô tả trong tài liệu WO2013/099842. Các tính chất đặc trưng của pr1 (Ví dụ tham chiếu 1) được nêu dưới đây.

Lượng bao gồm của α -xyclodextrin: 0,25

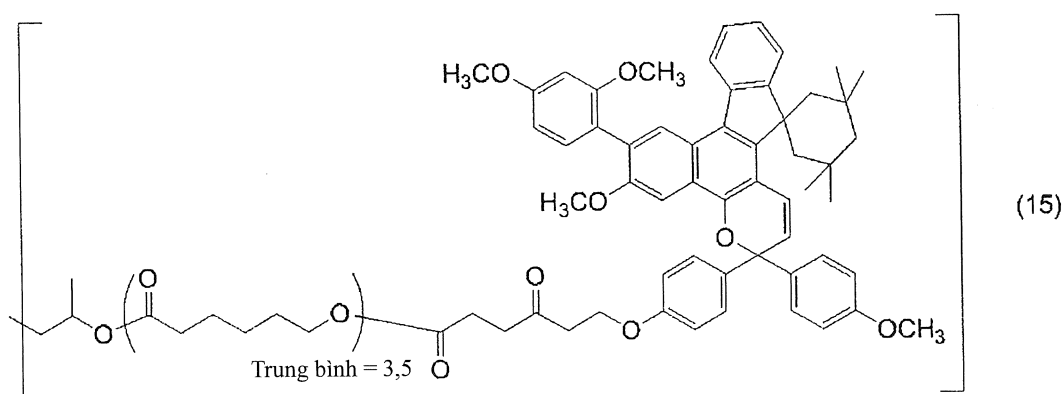
Mức độ cải biến mạch bên: 0,5 (50%)

Phân tử lượng của mạch bên (Phân tử lượng của mạch bên thứ nhất): trung bình khoảng 450

Phân tử lượng trung bình khối Mw (GPC): 180.000

500 mL THF được bổ sung vào 10,0 g hợp chất nêu trên (pr1; Ví dụ tham chiếu 1), 4,8 g (5,3 mmol) hợp chất được biểu thị bởi công thức (14) nêu trên và 2,1 g (10 mmol) dicyclohexyl carbodiimide và được khuấy ở nhiệt độ phòng trong 120 giờ. Sau khi sự biến mất của hợp chất được biểu thị bởi công thức (14) nêu trên được xác nhận bởi HPLC (sắc ký lỏng tốc độ cao), kết tủa được lọc ra. Dung dịch thu được được bổ sung nhỏ giọt vào hexan và chất rắn kết tủa được thu gom và sấy khô để thu được 12 g hợp chất polyrotaxan quang sắc (PR1) có các mạch bên chứa nhóm quang sắc và được biểu thị bởi công thức (15) sau.

[CF 22]



Các tính chất đặc trưng của hợp chất polyrotaxan quang sắc thu được (PR1) được nêu dưới đây.

Lượng bao gồm của α -xyclodextrin: 0,25

Mức độ cải biến của các mạch bên được đo bằng $^1\text{H-NMR}$: 0,5 (50%)

Phân tử lượng của mạch bên thứ nhất: trung bình khoảng 450

Phân tử lượng của mạch bên chứa nhóm quang sắc: trung bình khoảng 610 (loại trừ nhóm quang sắc)

Phân tử lượng trung bình khối Mw (GPC): 270.000

Từ kết quả nêu trên cần phải hiểu rằng PR1 có cấu trúc mà nhóm quang sắc được đưa vào 35% mạch bên và 65% mạch bên có nhóm OH ở đầu tận cùng. Cần phải hiểu từ kết quả đo $^1\text{H-NMR}$ rằng trung bình khoảng 100 mạch có nhóm quang sắc được đưa vào tính theo một phân tử.

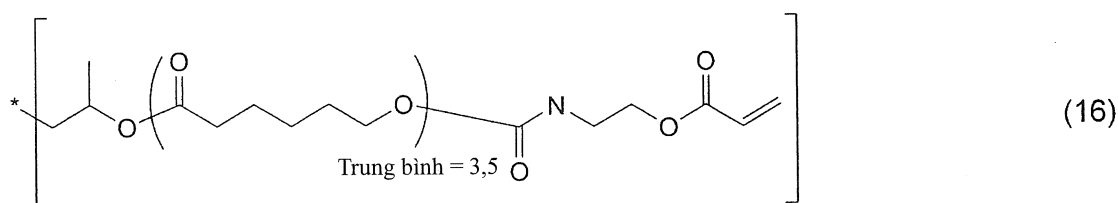
Các tính chất đặc trưng của hợp chất polyrotaxan quang sắc thu được (PR1) được nêu trong bảng 1.

Ví dụ 2

Tổng hợp hợp chất polyrotaxan quang sắc (PR2) có các mạch chứa nhóm quang sắc và các mạch chứa nhóm acrylic làm nhóm có thể polyme hóa

Sau khi 10,0 g (PR1) được tổng hợp trong Ví dụ 1 được hòa tan trong 50 mL methyl ethyl keton và 5 mg dibutyl hydroxy toluen (chất ức chế polyme hóa) được bổ sung vào dung dịch thu được, 0,73 g (5,1 mmol) 2-acryloyloxyethyl isoxyanat được bổ sung nhỏ giọt vào dung dịch thu được. 10 mg dibutyl thiếc dilaurat được bổ sung làm chất xúc tác và được gia nhiệt ở 70°C trong điều kiện khuấy trong 4 giờ. Dung dịch này được bổ sung nhỏ giọt vào hexan, và chất rắn kết tủa được thu gom và sấy khô để thu được 10 g hợp chất polyrotaxan quang sắc (PR2) có các mạch chứa nhóm quang sắc được biểu thị bởi công thức (15) nêu trên và các mạch chứa nhóm acrylic làm nhóm có thể polyme hóa và được biểu thị bởi công thức (16) sau.

[CF 23]



Các tính chất đặc trưng của hợp chất polyrotaxan quang sắc thu được (PR2) được nêu dưới đây.

Lượng bao gồm của α -cyclodextrin: 0,25

Mức độ cải biến mạch bên: 0,5 (50%)

Phân tử lượng của mạch bên thứ nhất: trung bình khoảng 450

Phân tử lượng của mạch bên chứa nhóm quang sắc: trung bình khoảng 610 (loại trừ nhóm quang sắc)

Phân tử lượng của mạch chứa nhóm có thể polyme hóa (nhóm acrylic): trung bình khoảng 540 (loại trừ nhóm có thể polyme hóa)

Phân tử lượng trung bình khối M_w (GPC): 290.000

Từ kết quả nêu trên cần phải hiểu rằng PR2 có cấu trúc mà nhóm quang sắc được đưa vào 35% mạch bên, nhóm acrylic được đưa vào làm nhóm có thể polyme hóa vào 50% mạch bên, và 15% mạch bên có nhóm OH ở đầu tận cùng. Cũng cần phải hiểu từ kết quả đo $^1\text{H-NMR}$ rằng trung bình khoảng 100 mạch có nhóm quang sắc và trung bình khoảng 140 mạch chứa nhóm có thể polyme hóa (nhóm acrylic) được đưa vào tính theo 1 phân tử.

Các tính chất đặc trưng của hợp chất polyrotaxan quang sắc thu được (PR2) được nêu trong bảng 1.

Ví dụ 3

Tổng hợp hợp chất polyrotaxan quang sắc (PR3) có các mạch chứa nhóm quang sắc

9 g hợp chất polyrotaxan quang sắc (PR3) có các mạch chứa nhóm quang sắc và được biểu thị bởi công thức (16) nêu trên thu được theo cách giống như trong Ví dụ 1 ngoại trừ 0,14 g (0,15 mmol) hợp chất được biểu thị bởi công thức (14) nêu trên và 0,041 g (0,2 mmol) dicyclohexyl carbodiimide được sử dụng.

Các tính chất đặc trưng của hợp chất polyrotaxan quang sắc thu được (PR3) được nêu dưới đây.

Lượng bao gồm của α -cyclodextrin: 0,25

Mức độ cải biến mạch bên: 0,5 (50%)

Phân tử lượng của mạch bên thứ nhất: trung bình khoảng 450

Phân tử lượng của mạch chứa nhóm quang sắc: trung bình khoảng 610 (loại trừ nhóm quang sắc)

Phân tử lượng trung bình khối M_w (GPC): 180.000

Từ kết quả nêu trên cần phải hiểu rằng PR3 có cấu trúc mà nhóm quang sắc được đưa vào 1% mạch bên và 99% mạch bên có nhóm OH ở đầu tận cùng. Cũng cần phải

hiệu từ kết quả đo của $^1\text{H-NMR}$ rằng trung bình khoảng 3 mạch có nhóm quang sắc được đưa vào tính theo 1 phân tử.

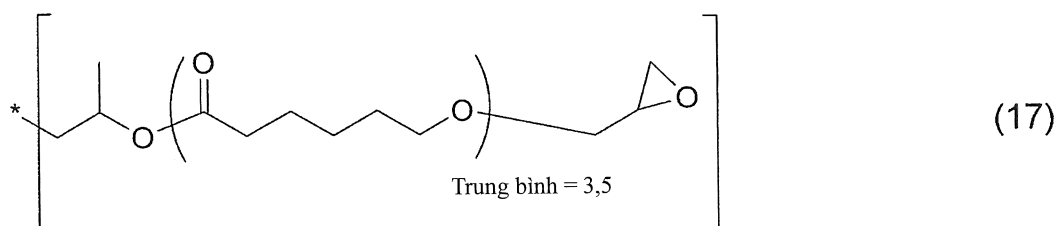
Các tính chất đặc trưng của hợp chất polyrotaxan quang sắc thu được (PR3) được nêu trong bảng 1.

Ví dụ 4

Tổng hợp hợp chất polyrotaxan quang sắc (PR4) có các mạch chứa nhóm quang sắc và các mạch có nhóm epoxy làm nhóm có thể polyme hóa

10,0 g (PR3) được tổng hợp trong Ví dụ 3 được hòa tan trong 100 mL tetrahydrofuran, và 0,97 g (10,4 mmol) epichlorhydrin và 0,72 g (30 mmol) ở dạng tinh khiết của natri hydroxit (chất dầu được loại bỏ bằng cách làm sạch bằng tetrahydrofuran) được bổ sung vào dung dịch thu được và được gia nhiệt ở 60°C trong điều kiện khuấy trong 48 giờ. Sau khi 100 mL toluen được bổ sung vào, dung dịch được rửa bằng 100 mL nước ba lần. Dung dịch này được bổ sung nhỏ giọt vào hexan, và chất rắn kết tủa được thu gom và sấy khô để thu được 9 g hợp chất polyrotaxan quang sắc (PR4) có các mạch bên chứa nhóm quang sắc và được biểu thị bởi công thức (15) nêu trên và các mạch bên chứa nhóm epoxy làm nhóm có thể polyme hóa và được biểu thị bởi công thức (17) sau.

[CF 24]



Các tính chất đặc trưng của hợp chất polyrotaxan quang sắc thu được (PR4) được nêu dưới đây.

Lượng bao gồm của α -cyclodextrin: 0,25

Mức độ cải biến mạch bên: 0,5 (50%)

Phân tử lượng của mạch bên thứ nhất: trung bình khoảng 450

Phân tử lượng của mạch bên chứa nhóm quang sắc: trung bình khoảng 610 (loại trừ nhóm quang sắc)

Phân tử lượng của mạch chứa nhóm có thể polyme hóa (nhóm epoxy): trung bình

khoảng 460 (loại trừ nhóm có thể polyme hóa)

Phân tử lượng trung bình khối M_w (GPC): 190.000

Từ kết quả nêu trên cần phải hiểu rằng PR4 có cấu trúc mà nhóm quang sắc được đưa vào 1% mạch bên, nhóm epoxy được đưa vào làm nhóm có thể polyme hóa vào 70% mạch bên, và 29% mạch bên có nhóm OH ở đầu tận cùng. Cũng cần phải hiểu từ kết quả đo của $^1\text{H-NMR}$ rằng trung bình khoảng 3 mạch có nhóm quang sắc được đưa vào và trung bình khoảng 190 mạch chứa nhóm có thể polyme hóa (nhóm epoxy) được đưa vào tính theo 1 phân tử.

Các tính chất đặc trưng của hợp chất polyrotaxan quang sắc thu được (PR4) được nêu trong bảng 1.

[Bảng 1]

	Phân tử lượng trực	Phân tử vòng	Số lượng phân tử vòng bao quanh	Mức độ cải biến của phân tử vòng	Phân tử lượng trung bình khối	Mức độ cải biến của các mạch bên của các phân tử vòng			Số lượng mạch tính theo một phân tử polyrotaxan (giá trị trung bình)		
						Phần trăm các mạch chứa nhóm quang sắc	Phần trăm các mạch chứa nhóm có thể polyme hóa không phải nhóm OH	Phần trăm các mạch có nhóm OH ở đầu tận	Số lượng mạch chứa nhóm quang sắc	Số lượng mạch chứa nhóm có thể polyme hóa không phải nhóm OH	Số lượng mạch có nhóm OH ở đầu tận cùng
						35%	0%	65%	100	0	180
						35%	50% Nhóm acrylic	15%	100	140 Nhóm acrylic	40
Ex.1 PR1	11.000	α -xyclo-dextrin	0,25	0,5	270.000	1%	0%	99%	3	0	280
EX.2 PR2	11.000	α -xyclo-dextrin	0,25	0,5	290.000	1%	70% Nhóm epoxy	29%	3	190 Nhóm epoxy	90
EX.3 PR3	11.000	α -xyclo-dextrin	0,25	0,5	180.000	0%	0%	100%	0	0	280
EX.4 PR4	11.000	α -xyclo-dextrin	0,25	0,5	190.000	0%	50% Nhóm acrylic	50%	0	140 Nhóm acrylic	140
R.Ex.1 Pr1	11.000	α -xyclo-dextrin	0,25	0,5	180.000	0%	0%	100%	0	0	280
R.Ex.2 Pr2	11.000	α -xyclo-dextrin	0,25	0,5	200.000	0%	0%	50%	0	0	140

Ex.: ví dụ

R.Ex.: ví dụ tham chiếu

Ví dụ 5

Điều chế chế phẩm có thể hóa rắn (Y1 (sau đây có thể được gọi đơn giản là (Y1)))
và sản xuất và đánh giá vật thể hoá rắn quang sắc

(Điều chế chế phẩm có thể hóa rắn)

Chế phẩm có thể hóa rắn quang sắc (Y1) được điều chế bằng cách trộn hoàn toàn các thành phần với nhau theo công thức phối chế sau.

Công thức phối chế;

(A) hợp chất polyrotaxan quang sắc

PR1 (được tạo ra trong Ví dụ 1)

7 phần khối lượng

(B) hợp chất có thể polyme hóa

Thành phần (B1-1-1-1)

Polyetylen glycol dimetacrylat (phân tử lượng trung bình là 736)

45 phần khối lượng

Thành phần (B1-1-1-1)

Polyetylen glycol dimetacrylat (phân tử lượng trung bình là 536)

7 phần khối lượng

Thành phần (B1-1-2-1)

Trimetylolpropan trimetacrylat

40 phần khối lượng

Thành phần (B1-1-3)

γ -metacryloyloxypropyl trimetoxysilan

2 phần khối lượng

Glycidyl metacrylat

1 phần khối lượng

(C) chất tăng tốc polyme hóa-hóa rắn

Phenylbis(2,4,6-trimetylbenzoyl)phosphin oxit (tên thương mại; Irgacure819, được sản xuất bởi BASF) (chất khơi mào polyme hóa) 0,3 phần khối lượng

(Các chất pha trộn khác)

Bis(1,2,2,6,6-pentametyl-4-piperidyl)seboxat (phân tử lượng là 508) (chất ổn định) 3 phần khối lượng

Etylenbis(oxyetylen)bis[3-(5-tert-butyl-4-hydroxy-m-tolyl)propionat] (được sản xuất bởi CIBA SPECIALTY CHEMICALS INC., Irganox245) (chất ổn định)

3 phần khối lượng

Được sản xuất bởi Dow Corning Toray Co., Ltd., tên thương mại; L7001 (chất làm đều màu) 0,1 phần khối lượng

Lượng tương ứng với nhóm quang sắc được tính toán là khoảng 2% khối lượng tính theo 100 phần khối lượng tổng chế phẩm có thể hóa rắn.

(Sản xuất và đánh giá tấm nhiều lớp quang sắc (vật thể hoá rắn quang sắc))

Tấm nhiều lớp quang sắc thu được bằng cách sử dụng chế phẩm có thể hóa rắn nêu trên (Y1) theo phương pháp cán mỏng. Phương pháp polyme hóa được mô tả dưới đây.

Kính dẻo trên cơ sở thiouretan có độ dày tâm khoảng 2 mm và chỉ số khúc xạ 1,60 đầu tiên được điều chế dưới dạng chất nền quang học. Kính dẻo trên cơ sở thiouretan này được cho ăn mòn bằng kiềm 5 phút ở 50°C bằng cách sử dụng dung dịch nước natri hydroxit 10% và sau đó rửa sạch hoàn toàn bằng nước cất.

Một lớp lót có thể hóa rắn nhờ độ ẩm (tên thương mại; TR-SC-P, được sản xuất bởi Tokuyama Corporation) được sử dụng cho bề mặt của kính dẻo nêu trên bằng cách sử dụng máy phủ quay (1H-DX2, được sản xuất bởi MIKASA) với 70 vòng/phút trong 15 giây và sau đó ở 1.000 vòng/phút trong 10 giây. Sau đó, khoảng 2 g chế phẩm quang sắc thu được ở trên được phủ quay ở tốc độ 60 vòng/phút trong 40 giây và sau đó ở tốc độ 600 vòng/phút trong 10 đến 20 giây để tạo thành lớp phủ quang sắc có độ dày 40 μm .

Kính được phủ chất phủ trên bề mặt được tiếp xúc với ánh sáng từ đèn halogenua kim loại có công suất 200 mW/cm^2 trong môi trường khí nitơ trong 90 giây để hóa rắn màng phủ. Sau đó, màng phủ được gia nhiệt ở 110°C trong 1 giờ để sản xuất tấm nhiều lớp quang sắc có lớp quang sắc.

Tấm nhiều lớp quang sắc thu được được sử dụng làm mẫu và tiếp xúc với ánh sáng có cường độ chùm tia ở 365nm là 2,4 mW/cm^2 trên bề mặt polyme (lớp phủ quang sắc) và ở bước sóng 245 nm là 24 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ với đèn xenon L-2480 (300W) SHL-100 của Hamamatsu Photonics K.K. thông qua bộ lọc khí-khối lượng (được sản xuất bởi Corning Incorporated) ở 20°C $\pm$ 1°C trong 120 giây để phát triển màu sắc để đo các tính chất quang sắc của tấm nhiều lớp quang sắc. Tính chất quang sắc và tính chất vật lý của màng như độ cứng Vickers được đánh giá bằng các phương pháp sau và được thể hiện trong Bảng 2.

Bước sóng hấp thụ cực đại (λ_{max}):

Đây là bước sóng hấp thụ cực đại sau khi phát triển màu thu được bằng máy quang phổ (bộ tách sóng quang đa kênh tức thời MCPD1000) của Otsuka Electronics Co., Ltd. Bước sóng hấp thụ cực đại được kết nối với màu tại thời điểm phát triển màu.

Mật độ quang màu $\{\epsilon(120) - \epsilon(0)\}$:

Sự khác biệt giữa độ hấp thụ $\{\epsilon(120)\}$ sau 120 giây tiếp xúc với ánh sáng ở bước sóng hấp thụ cực đại nêu trên và độ hấp thụ $\epsilon(0)$ trước khi tiếp xúc. Có thể nói rằng khi giá trị này trở nên lớn hơn, các tính chất quang sắc trở nên tuyệt vời hơn.

Tốc độ mất màu $[t_{1/2} \text{ (giây)}]$:

Thời gian trôi qua cho đến khi độ hấp thụ ở bước sóng hấp thụ cực đại ở trên của mẫu giảm xuống 1/2 của $\{\epsilon(120) - \epsilon(0)\}$ khi tiếp tục phơi sáng trong 120 giây và sau đó dừng lại. Có thể nói rằng khi thời gian này trở nên ngắn hơn, tính chất quang sắc trở nên hoàn hảo hơn.

Độ cứng Vickers

Độ cứng Vickers được đo bằng máy đo độ cứng được trang bị thiết bị đo tự động (đọc) (PMT-X7A của Matsuzawa Co., Ltd.). Nói một cách cụ thể hơn, khía răng Vickers được ấn vào bề mặt của mẫu dưới tải trọng 10 gf trong 30 giây để thu được độ cứng Vickers từ vết lõm. Độ cứng Vickers là chỉ số cho biết mẫu có bị tổn hại trong bước xử lý kính hay không. Khi độ cứng Vickers lớn hơn 4,5, mẫu hầu như không bị tổn hại và khi độ cứng Vickers là 4,5 hoặc thấp hơn, mẫu dễ bị tổn hại.

Độ đục

Độ đục của tám nhiều lớp quang sắc được đúc được đánh giá trực quan trong điều kiện nicol vuông góc.

1: Mẫu không có vấn đề gì ở dạng sản phẩm và không bị đục hoặc gần như không bị đục.

2: Mẫu không có vấn đề gì ở dạng sản phẩm nhưng hơi bị đục.

3: Mặc dù mẫu không có vấn đề gì ở dạng sản phẩm, nhưng bị đục nhiều hơn 2.

4: Mẫu bị đục và không thể được sử dụng làm sản phẩm.

Khả năng đúc

Sự biến dạng quang học của tám nhiều lớp quang sắc được đúc được kiểm tra bằng mắt thường. Nó được đánh giá theo các tiêu chí sau.

1: Không có biến dạng quang học.

2: Biến dạng quang học được nhìn thấy một phần ở nửa dưới của kính.

3: Biến dạng quang học được nhìn thấy trong toàn bộ kính.

Ví dụ 6

Điều chế chế phẩm có thể hóa rắn (Y2 (sau đây có thể được gọi đơn giản là (Y2)))

Chế phẩm có thể hóa rắn quang sắc (Y2) được điều chế theo cách giống như trong Ví dụ 5 ngoại trừ 7 phần khối lượng của hợp chất polyrotaxan quang sắc (PR2; được tạo ra trong Ví dụ 2) thu được trong Ví dụ 2 được sử dụng thay cho 7 phần khối lượng hợp chất polyrotaxan quang sắc (PR1) thu được trong Ví dụ 1.

Khi tổng lượng chế phẩm có thể hóa rắn này là 100 phần khối lượng, lượng tương ứng với nhóm quang sắc được tính toán là khoảng 2% khối lượng.

(Sản xuất và đánh giá tấm nhiều lớp quang sắc)

Tấm nhiều lớp quang sắc thu được bằng phương pháp cán mỏng và được đánh giá theo cách giống như trong Ví dụ 5 ngoại trừ chế phẩm có thể hóa rắn (Y2) được sử dụng. Các kết quả được thể hiện trong bảng 2.

Ví dụ 7

Điều chế chế phẩm có thể hóa rắn (Y3, sau đây có thể được gọi đơn giản là (Y3))

Chế phẩm có thể hóa rắn được điều chế bằng cách trộn các thành phần với nhau theo công thức phối chế sau. Các lượng của các thành phần được nêu dưới đây.

Công thức phối chế;

(A) hợp chất polyrotaxan quang sắc

PR3 (được tạo ra trong Ví dụ 3)

3 phần khối lượng

(B) hợp chất có thể polyme hóa

Thành phần (B3-2)

DPMP: dipentaerythritol hexakis(3-mercaptopropionat)

38 phần khối lượng

EGMP-4: tetraetylen glycol bis(3-mercaptopropionat)

21 phần khối lượng

Thành phần (B3-4)

XDI: m-xylene diisocyanat

38 phần khối lượng

(C) chất tăng tốc polyme hóa-hóa rắn

DBTD: dibutyl thiếc dilaurat (chất xúc tác)

0,1 phần khối lượng

(chất pha trộn khác)

DBP: di-n-butyl thiếc (chất giải phóng)

0,3 phần khối lượng

Khi tổng lượng chế phẩm có thể hóa rắn này là 100 phần khối lượng, lượng tương ứng với nhóm quang sắc được tính toán là khoảng 0,04% khối lượng.

Vật thể hoá rắn quang sắc thu được bằng cách sử dụng chế phẩm có thể hóa rắn

nêu trên theo phương pháp nhào trộn. Phương pháp polyme hóa được mô tả dưới đây.

Cụ thể là, sau khi chế phẩm có thể hóa rắn nêu trên được khử bọt hoàn toàn, nó được bơm vào khuôn bao gồm khuôn đúc bao gồm khuôn thủy tinh được xử lý nhả khuôn và một miếng đệm làm từ copolyme etylen-vinyl axetat và có độ dày 2 mm.

Sau đó, chế phẩm được hóa rắn trong 15 giờ trong khi nhiệt độ tăng dần từ 30°C đến 95°C. Sau khi kết thúc quá trình polyme hóa, vật thể hoá rắn quang sắc được lấy ra khỏi khuôn thủy tinh của khuôn đúc. Bước sóng hấp thụ cực đại, mật độ quang màu, tốc độ mất màu, độ đục và khả năng đúc của vật thể hoá rắn quang sắc thu được được đánh giá theo cách tương tự như trong Ví dụ 5. Việc đánh giá độ cứng Rockwell ở thang đo L được thực hiện như sau.

Độ cứng Rockwell thang đo L (HL):

Sau khi vật thể hóa rắn nêu trên được giữ trong nhà ở 25°C trong một ngày, độ cứng Rockwell thang đo L của vật thể hoá rắn quang sắc được đo bằng máy đo độ cứng Akashi Rockwell (model: AR-10). Các kết quả được thể hiện trong bảng 2.

Ví dụ 8

Điều chế chế phẩm có thể hóa rắn (Y4, sau đây có thể được gọi đơn giản là (Y4))

Chế phẩm có thể hóa rắn được điều chế bằng cách trộn các thành phần với nhau theo công thức phối chế sau đây. Các lượng của các thành phần được nêu dưới đây.

Công thức phối chế:

(A) hợp chất polyrotaxan quang sắc

PR4 (được tạo ra trong Ví dụ 4)

3 phần khối lượng

(B) hợp chất có thể polyme hóa

Thành phần (B2)

Neopentyl glycol diglycidyl ete

74 phần khối lượng

Trimethylolpropan triglycidyl ete

23 phần khối lượng

(C) chất tăng tốc polyme hóa-hóa rắn:

Thành phần (C2-1)

1,8-diaza-bixyclo(5,4,0)-7-undecen (chất khơi mào) 3 phần khối lượng

Khi tổng lượng chế phẩm có thể hóa rắn này là 100 phần khối lượng, lượng tương ứng với nhóm quang sắc được tính toán là khoảng 0,08% khối lượng.

Vật thể hoá rắn quang sắc thu được bằng cách sử dụng chế phẩm có thể hóa rắn nêu trên theo phương pháp nhào trộn. Phương pháp polyme hóa được mô tả dưới đây.

Cụ thể là, sau khi chế phẩm có thể hóa rắn nêu trên được khử bọt hoàn toàn, nó được bơm vào khuôn bao gồm khuôn đúc bao gồm khuôn thủy tinh được xử lý nhả khuôn và một miếng đệm làm từ copolyme etylen-vinyl axetat và có độ dày 2 mm.

Sau đó, chế phẩm được hóa rắn trong 15 giờ trong khi nhiệt độ tăng dần từ 30°C đến 110°C. Sau khi kết thúc quá trình polyme hóa, vật thể hoá rắn quang sắc được lấy ra khỏi khuôn thủy tinh của khuôn đúc.

Bước sóng hấp thụ cực đại, mật độ quang màu, tốc độ mất màu, độ đục, khả năng đúc và độ cứng Rockwell thang đo L được đánh giá theo cách tương tự như trong Ví dụ 7. Các kết quả được thể hiện trong bảng 2.

Ví dụ tham chiếu 2

Tổng hợp hợp chất polyrotaxan có các mạch chứa nhóm có thể polyme hóa nhưng không có mạch chứa nhóm quang sắc

Sau khi 10,0 g hợp chất polyrotaxan (pr1 (Ví dụ tham chiếu 1) được sản xuất trong bước thứ ba của Ví dụ 1) được sử dụng làm hợp chất vật liệu thô trong Ví dụ 1 được hòa tan trong 50 mL metyl etyl keton và 5 mg dibutyl hydroxytoluen (chất ức chế polyme hóa) được bổ sung vào, 1,07 g (7,6 mmol) 2-acryloyloxyethyl isoxyanat được bổ sung nhỏ giọt vào hỗn hợp thu được. 10 mg dibutyl thiếc dilaurat được bổ sung làm chất xúc tác và được gia nhiệt ở 70°C trong điều kiện khuấy trong 4 giờ. Dung dịch này được bổ sung nhỏ giọt vào hexan, và chất rắn kết tủa được thu gom và sấy khô để thu được 10 g hợp chất polyrotaxan (pr2) có các mạch chứa nhóm acrylic làm nhóm có thể polyme hóa và được biểu thị bởi công thức (16) nêu trên.

Các tính chất đặc trưng của hợp chất polyrotaxan thu được (pr2) được nêu dưới đây.

Lượng bao gồm của α -cyclodextrin: 0,25

Mức độ cải biến mạch bên: 0,5 (50%)

Phân tử lượng của mạch bên (mạch bên thứ nhất): trung bình khoảng 100

Phân tử lượng của mạch chứa nhóm có thể polyme hóa (nhóm acrylic): trung bình khoảng 650 (loại trừ nhóm có thể polyme hóa)

Phân tử lượng trung bình khối Mw (GPC): 200.000

Từ kết quả nêu trên cần phải hiểu rằng pr2 có cấu trúc mà nhóm acrylic được đưa vào làm nhóm có thể polyme hóa vào 50% mạch bên và 50% mạch bên có nhóm OH ở đầu tận cùng. Cũng cần phải hiểu từ kết quả đo của $^1\text{H-NMR}$ rằng trung bình khoảng

140 mạch chứa nhóm có thể polyme hóa (nhóm acrylic) được đưa vào tính theo 1 phân tử.

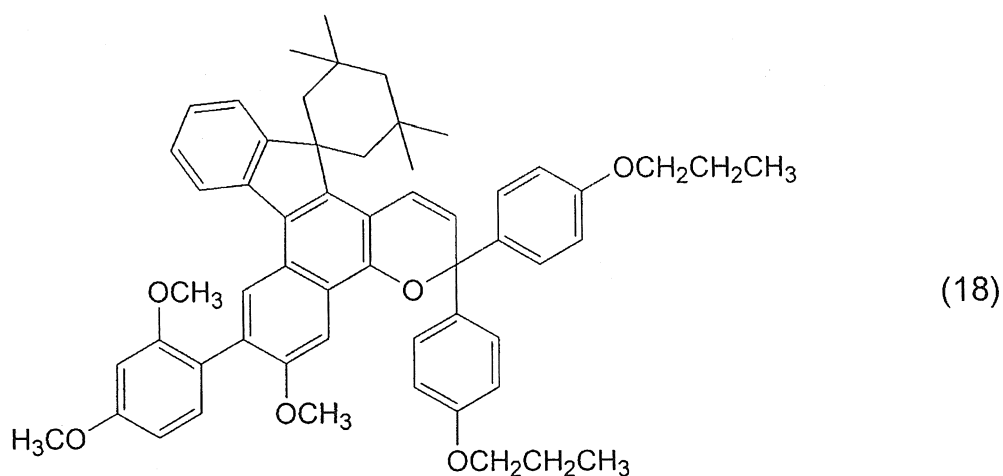
Các tính chất đặc trưng của hợp chất polyrotaxan thu được (pr2) được nêu trong bảng 1. Các tính chất đặc trưng của hợp chất (pr1; Ví dụ tham chiếu 1) được sản xuất trong bước thứ ba của Ví dụ 1 cũng được nêu trong bảng 1.

Ví dụ so sánh 1

Điều chế chế phẩm có thể hóa rắn (y1 (sau đây có thể được gọi đơn giản là (y1))

Chế phẩm có thể hóa rắn (y1) được điều chế theo cách giống như trong Ví dụ 5 ngoại trừ 5 phần khối lượng của hợp chất polyrotaxan (pr2) có các mạch chứa nhóm acrylic làm nhóm có thể polyme hóa thu được trong Ví dụ tham chiếu 2 được sử dụng thay cho 7 phần khối lượng của hợp chất polyrotaxan quang sắc (PR1) thu được trong Ví dụ 1 và 2 phần khối lượng nữa của hợp chất quang sắc được biểu thị bởi công thức (18) sau:

[CF 25]



được sử dụng làm chất pha trộn khác.

(Sản xuất và đánh giá tấm nhiều lớp quang sắc)

Tấm nhiều lớp quang sắc thu được bằng phương pháp cán mỏng và được đánh giá theo cách giống như trong Ví dụ 5 ngoại trừ chế phẩm có thể hóa rắn (y1) được sử dụng. Các kết quả được thể hiện trong bảng 2.

Ví dụ so sánh 2

Điều chế chế phẩm có thể hóa rắn (y2 (sau đây có thể được gọi đơn giản là (y2))

Chế phẩm có thể hóa rắn quang sắc (z2) được điều chế theo cách giống như trong

Ví dụ 7 ngoại trừ 3 phần khối lượng của hợp chất polyrotaxan (pr1 (Ví dụ tham chiếu 1) được sản xuất trong bước thứ ba trong Ví dụ 1) được sử dụng thay cho 6 phần khối lượng của hợp chất polyrotaxan quang sắc (PR3) thu được trong Ví dụ 3 và 0,04 phần khối lượng nữa của hợp chất quang sắc được biểu thị bởi công thức (18) nêu trên được sử dụng làm chất pha trộn khác.

(Sản xuất và đánh giá vật thể hoá rắn quang sắc)

Vật thể hoá rắn quang sắc thu được bằng phương pháp nhào trộn và được đánh giá theo cách giống như trong Ví dụ 7 ngoại trừ chế phẩm có thể hóa rắn (y2) được sử dụng. Các kết quả được thể hiện trong bảng 2.

[Bảng 2]

	Hợp chất polyrotaxan	Chế phẩm có thể hóa rắn	Bước sóng hấp thụ cực đại	Mật độ quang màu	Tốc độ mất màu	Độ cứng Vickers	Khả năng đúc	Độ cứng Rockwell	Độ đục
Ex.5	PR1	Y1	575nm	0,90	30 giây	5,4	1	–	2
Ex.6	PR2	Y2	575nm	0,90	30 giây	5,5	1	–	1
Ex.7	PR3	Y3	575nm	0,88	32 giây	–	1	85	1
Ex.8	PR4	Y4	575nm	0,83	38 giây	–	1	95	1
C.Ex.1	Pr2	y1	575nm	0,84	47 giây	5,5	1	–	1
C.Ex.2	Pr1	y2	575nm	0,78	50 giây	–	1	85	1

Ex.: ví dụ

C.Ex.: ví dụ so sánh

Như hiển nhiên từ các ví dụ và ví dụ so sánh nêu trên, vì tẩm nhiều lớp quang sắc hoặc vật thể hoá rắn quang sắc thu được bằng cách polyme hóa chế phẩm có thể hóa rắn theo sáng chế giúp có thể sắp xếp nhóm quang sắc ở gần hợp chất polyrotaxan, nên nó có mật độ quang màu cao và tốc độ mất màu cao.

Ví dụ 9

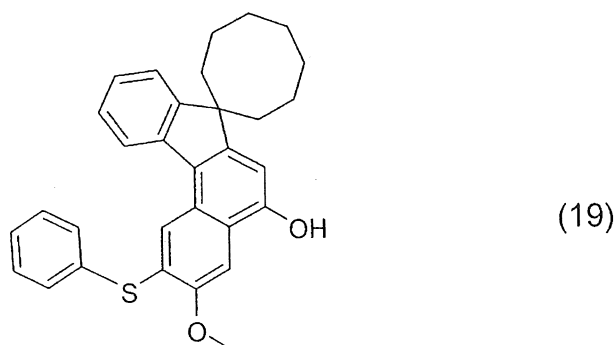
Tổng hợp hợp chất polyrotaxan quang sắc (PR5) có các mạch chứa nhóm quang sắc

Tổng hợp ví dụ điều chế hợp chất polyrotaxan

Bước thứ nhất

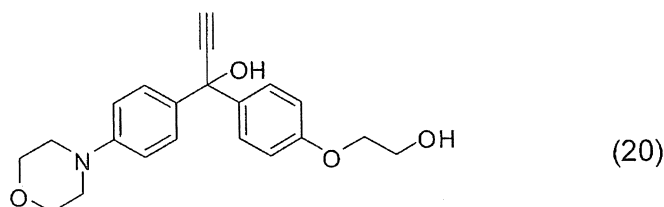
100 mL toluen được bổ sung vào 4,7 g (10 mmol) hợp chất được biểu thị bởi công thức (19) sau,

[CF 26]



5,3 g (15 mmol) hợp chất được biểu thị bởi công thức (20) sau

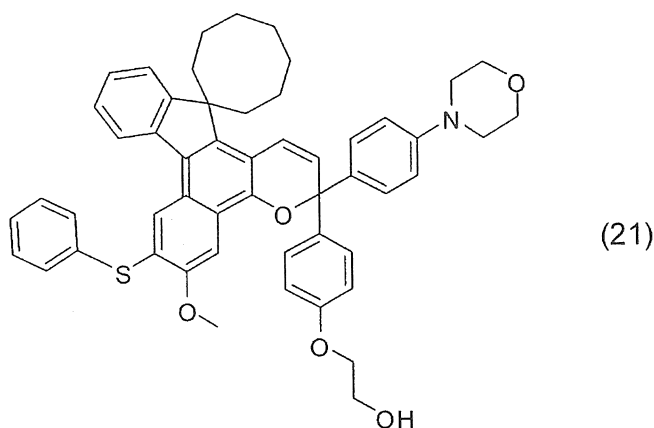
[CF 27]



và được tổng hợp theo phương pháp được mô tả trong tài liệu WO2006/022825 và 0,25 (1 mmol) pyridini p-toluensulfonat và được gia nhiệt ở 75°C trong điều kiện khuấy trong 1 giờ. Sau khi dung dịch thu được được làm nguội đến nhiệt độ trong phòng, dung dịch được rửa bằng 100 mL nước ba lần để loại bỏ bằng cách chưng cất lớp hữu

cơ trong điều kiện áp suất giảm. Cặn thu được được tinh chế bằng sắc ký cột silicagel để thu được 6,2 g hợp chất được biểu thị bởi công thức (21) sau.

[CF 28]

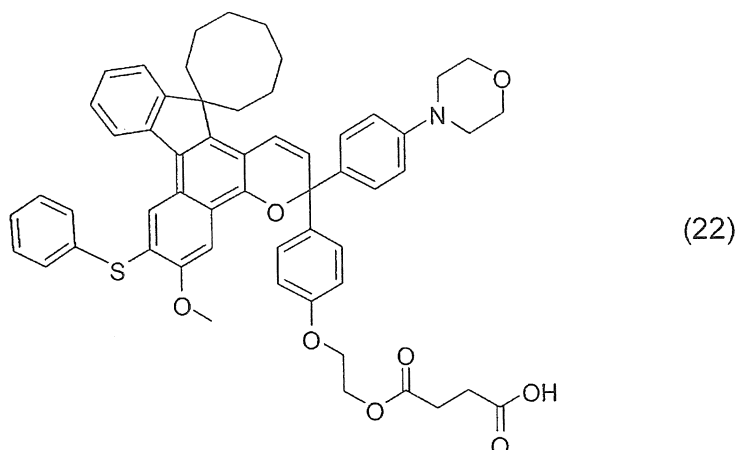


Hiệu suất là 77%.

Bước thứ hai

200 mL diclometan được bổ sung vào 6,2 g (7,7 mmol) hợp chất được biểu thị bởi công thức (21) nêu trên, 1,55 g (15,5 mmol) anhydrit succinic và 1,95 g (19,3 mmol) triethylamin và được khuấy ở nhiệt độ trong phòng trong 12 giờ. Sau khi dung dịch thu được được làm lạnh bằng nước đá, axit clohydric 10% được bổ sung từ từ vào cho đến khi độ pH bằng 1 để thực hiện việc tách. Dung dịch thu được được rửa bằng 250 mL nước ba lần để loại bỏ bằng cách chưng cất lớp hữu cơ trong điều kiện áp suất giảm. Cặn thu được được tinh chế bằng sắc ký silicagel để thu được 6,6 g (7,3 mmol) hợp chất được biểu thị bởi công thức (22) sau.

[CF 29]



Hiệu suất là 95%.

Bước thứ ba

Hợp chất polyrotaxan (pr3; Ví dụ tham chiếu 3) có cấu trúc mà một phần mạch của phân tử trục được tạo thành từ polyetylen glycol có phân tử lượng là 2.000, nhóm lớn ở cả hai đầu là nhóm adamantyl, các phân tử vòng là vòng α -cyclodextrin và trung bình 8,5 phân tử trong nhóm propyloxy được đưa vào tính theo một phân tử α -cyclodextrin được tổng hợp theo phương pháp được mô tả trong tài liệu WO2013/099842. Các tính chất đặc trưng của pr3 (Ví dụ tham chiếu 3) được nêu dưới đây.

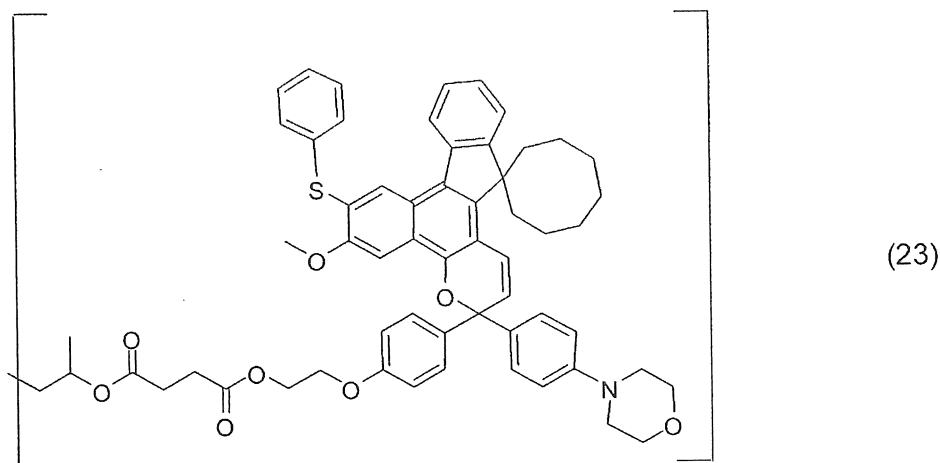
Lượng bao gồm của α -cyclodextrin: 50

Mức độ cải biến mạch bên: 0,47 (47%)

Phân tử lượng trung bình khối Mw (GPC): 19.000

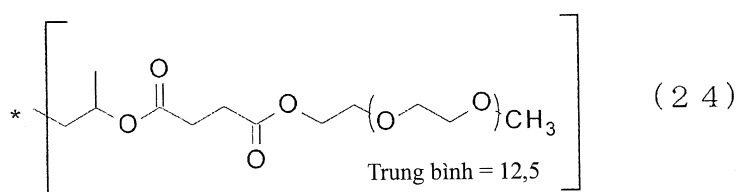
10 mL THF được bổ sung vào 455 mg hợp chất nêu trên (pr3; Ví dụ tham chiếu 3), 280 mg (0,29 mmol) hợp chất được biểu thị bởi công thức (22) nêu trên và 56 mg dicyclohexyl carbodiimide và được khuấy ở nhiệt độ trong phòng trong 25 giờ. Sau khi sự biến mất của hợp chất được biểu thị bởi công thức (22) nêu trên được xác nhận bởi TLC (sắc ký lớp mỏng), kết tủa được lọc ra. Dung dịch thu được được bổ sung nhỏ giọt vào metanol, và chất rắn kết tủa được thu gom và sấy khô để thu được 488 mg hợp chất polyrotaxan quang sắc có các mạch bên chứa nhóm quang sắc và được biểu thị bởi công thức (23) sau.

[CF 30]



Sau đó, sau khi 300 mg hợp chất polyrotaxan quang sắc thu được được biểu thị bởi công thức (23) nêu trên, 77 mg anhydrit succinic và 0,11 mL trietylamin được hòa tan trong 5,0 mL diclometan và được khuấy ở nhiệt độ trong phòng trong 14 giờ, 200 mg polyetylen glycol monometyl ete (M_w là 550) và 70 mg dicyclohexyl carbodiimide được bổ sung vào và được khuấy ở nhiệt độ trong phòng trong 18 giờ. Sau khi kết tủa được lọc ra, dung dịch phản ứng được bổ sung vào 50 mL metanol để kết tủa chất rắn. Kết tủa được thu gom bằng cách tách ly tâm và chất rắn thu được được rửa bằng metanol và sấy khô để thu được 141 mg hợp chất polyrotaxan quang sắc (PR5) mà mạch polyetylen glycol monometyl ete (mạch bên thứ nhất (mạch bên)) được biểu thị bởi công thức (24) sau được đưa vào.

[CF 31]



Các tính chất đặc trưng của hợp chất polyrotaxan quang sắc thu được (PR5) được nêu dưới đây.

Lượng bao gồm của α -cyclodextrin: 50

Mức độ cải biến mạch bên: 0,47 (47%)

Phân tử lượng của mạch bên thứ nhất: trung bình khoảng 650 phân tử lượng của

mạch bên chứa nhóm quang sắc: trung bình khoảng 160 (loại trừ nhóm quang sắc)

Phân tử lượng trung bình khối Mw (GPC): 76.000

Từ kết quả nêu trên cần phải hiểu rằng PR5 có cấu trúc mà nhóm quang sắc được đưa vào 35% mạch bên và polyetylen glycol monometyl ete (mạch bên thứ nhất) được đưa vào 35% mạch bên. Cũng cần phải hiểu từ kết quả đo của ^1H -NMR rằng trung bình khoảng 33 mạch có nhóm quang sắc được đưa vào tính theo một phân tử.

Các tính chất đặc trưng của hợp chất polyrotaxan quang sắc thu được (PR5) được nêu trong bảng 3.

[Bảng 3]

	Số lượng mạch tính theo một phân tử polyrotaxan(giá trị trung bình)			Mức độ cải biến của các mạch bên của các phân tử vòng			Phân tử lượng trung bình khối	Mức độ cải biến của phân tử vòng	Số lượng phân tử vòng bao quanh	Phân tử vòng	Phân tử lượng trực	
	Số lượng mạch chứa nhóm quang sắc	Số lượng mạch* chứa nhóm có thể polyme hóa không phải nhóm OH	Phần trăm các mạch** có nhóm OH ở đầu tận cùng	Phần trăm các mạch chứa nhóm quang sắc	Phần trăm các mạch* chứa nhóm có thể polyme hóa không phải nhóm OH	Phần trăm các mạch** có nhóm OH ở đầu tận cùng						
	33	33	28	35%	35%	35%						
Ex.9 PR5	33	33	28	35%	35%	35%	76.000	0,47	0,5	α -xyclo-dextrin	2.000	
R.EX. 3 Pr3	0	0	94	0%	0%	0%	19.000	0,47	0,5	α -xyclo-dextrin	2.000	

*: mạch chứa polyetylen glycol monometyl ete (số lượng trung bình các đơn vị lặp lại là 12,5)

**:mạch chứa nhóm propyloxy

Ex.: ví dụ, R.Ex.: ví dụ tham chiếu

Ví dụ 10

Điều chế chế phẩm có thể hóa rắn (Y5, sau đây có thể được gọi đơn giản là (Y5)) và sản xuất và đánh giá vật thể hoá rắn quang sắc

(Điều chế chế phẩm có thể hóa rắn)

Chế phẩm có thể hóa rắn quang sắc (Y5) được điều chế bằng cách trộn hoàn toàn các thành phần với nhau theo công thức phối chế sau đây.

Công thức phối chế;

(A) Hợp chất polyrotaxan quang sắc

PR5 (được tạo ra trong Ví dụ 9) 10,9 mg

(B) Hợp chất có thể polyme hóa

(B1-1-3) metyl metacrylat: 5,5 g

(B4-4) hydroxypropyl metacrylat: 4,5 g

(C) Chất tăng tốc polyme hóa-hóa rắn

Azobisisobutyronitril (chất khơi mào polyme hóa) 3,0 mg

(Sản xuất và đánh giá vật thể hoá rắn quang sắc)

Vật thể hoá rắn quang sắc thu được bằng cách sử dụng chế phẩm có thể hóa rắn (Y5) nêu trên theo phương pháp nhào trộn. Phương pháp polyme hóa được mô tả dưới đây.

Sau khi chế phẩm có thể hóa rắn (Y5) nêu trên được khử bọt hoàn toàn, nó được bơm vào khuôn bao gồm khuôn đúc bao gồm khuôn thủy tinh được xử lý nhả khuôn và một miếng đệm làm từ copolyme etylen-vinyl axetat và có độ dày 2 mm. Sau đó, chế phẩm được hóa rắn trong 15 giờ trong khi nhiệt độ tăng dần từ 30°C đến 95°C. Sau khi kết thúc quá trình polyme hóa, vật thể hoá rắn quang sắc được lấy ra khỏi khuôn thủy tinh của khuôn đúc.

Bước sóng hấp thụ cực đại, mật độ quang màu, tốc độ mất màu, độ đục, khả năng đúc và độ cứng Rockwell thang đo L được đánh giá theo cách tương tự như trong Ví dụ 7. Các kết quả được thể hiện trong bảng 2.

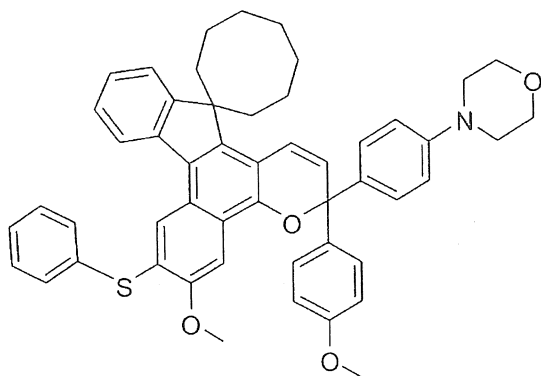
Vật thể hoá rắn quang sắc thu được được đánh giá theo cách giống như trong ví dụ 7 (độ cứng Rockwell thang đo L không được đánh giá). Các kết quả được thể hiện trong bảng 4.

Ví dụ so sánh 3

Thao tác giống như trong Ví dụ 10 được thực hiện ngoại trừ lượng của nhóm

quang sắc được tạo ra giống như trong Ví dụ 10 bằng cách sử dụng 4,0 mg hợp chất quang sắc được biểu thị bởi công thức (25) sau

[CF 32]



thay cho hợp chất polyrotaxan quang sắc (A) trong Ví dụ 10, việc đánh giá giống như trong Ví dụ 10 được thực hiện. Các kết quả được thể hiện trong bảng 4.

Ví dụ 11

Điều chế chế phẩm có thể hóa rắn (Y6 (sau đây có thể được gọi đơn giản là (Y6)) và sản xuất và đánh giá vật thể hoá rắn quang sắc

(Điều chế chế phẩm có thể hóa rắn)

Chế phẩm có thể hóa rắn quang sắc (Y6) được điều chế bằng cách trộn hoàn toàn các thành phần với nhau theo công thức phối chế sau đây.

Công thức phối chế;

(A) Hợp chất polyrotaxan quang sắc PR5 (được tạo ra trong Ví dụ 9) 10,9 mg

(B) Hợp chất có thể polyme hóa

(B1-1-1-4)norbornen metan diisoxyanat: 4,58 g

(B3-2) pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionat): 5,42 g

(C) Chất tăng tốc polyme hóa-hóa rắn

(C3-1) dimetyl thiếc diclorua 10 mg

(Sản xuất và đánh giá vật thể hoá rắn quang sắc)

Vật thể hoá rắn quang sắc thu được bằng cách sử dụng chế phẩm có thể hóa rắn (Y6) nêu trên theo phương pháp nhào trộn. Phương pháp polyme hóa được mô tả dưới đây.

Sau khi chế phẩm có thể hóa rắn (Y6) nêu trên được khử bột hoàn toàn, nó được

bơm vào khuôn bao gồm khuôn đúc bao gồm khuôn thủy tinh được xử lý nhả khuôn và một miếng đệm làm từ copolyme etylen-vinyl axetat và có độ dày 2 mm. Sau đó, chế phẩm được hóa rắn trong 15 giờ trong khi nhiệt độ tăng dần từ 30°C đến 95°C. Sau khi kết thúc quá trình polyme hóa, vật thể hoá rắn quang sắc được lấy ra khỏi khuôn thủy tinh của khuôn đúc.

Vật thể hoá rắn quang sắc thu được được đánh giá theo cách giống như trong ví dụ 10. Các kết quả được thể hiện trong bảng 4.

Ví dụ so sánh 4

Thao tác giống như trong Ví dụ 11 được thực hiện ngoại trừ lượng của nhóm quang sắc được tạo ra giống như trong Ví dụ 11 bằng cách sử dụng 4,0 mg hợp chất quang sắc được sử dụng trong Ví dụ so sánh 3 thay cho hợp chất polyrotaxan quang sắc (A) trong Ví dụ 11, việc đánh giá giống như trong Ví dụ 11 được thực hiện. Các kết quả được thể hiện trong bảng 4.

[Bảng 4]

	Hợp chất polyrotaxan	Chế phẩm có thể hóa rắn	Bước sóng hấp thụ cực đại	Mật độ quang màu	Tốc độ mất màu	Khả năng đúc	Độ đục
Ex.10	PR5	Y5	586nm	0,213	16,7 giây	1	2
C.Ex.3	pr3	y5	586nm	0,127	20,7 giây	1	2
Ex.11	PR5	Y6	582nm	0,078	14,1 giây	1	1
C.Ex.4	pr3	y6	582nm	0,050	16,3 giây	1	1

Ex.: ví dụ

C.Ex.: ví dụ so sánh

Hiệu quả của sáng chế

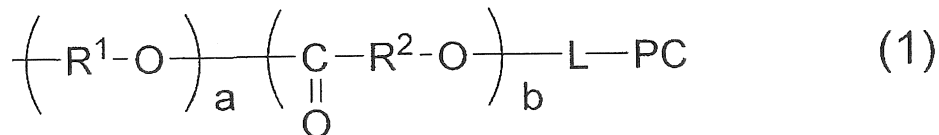
Hợp chất polyrotaxan quang sắc theo sáng chế thể hiện các tính chất quang sắc hoàn hảo. Hơn nữa, ngay cả khi có chứa hợp chất có thể polyme hóa không phải hợp chất polyrotaxan quang sắc, có thể thu được vật thể có thể hóa rắn biểu hiện các tính chất quang sắc hoàn hảo như mật độ màu quang màu và tốc độ mất màu.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Hợp chất polyrotaxan quang sắc là hợp chất polyrotaxan bao gồm một phân tử trục và nhiều phân tử vòng bao quanh phân tử trục, trong đó mạch bên chứa nhóm quang sắc được liên kết với ít nhất một trong các phân tử vòng, và các phân tử vòng là các vòng cyclodextrin.
2. Hợp chất polyrotaxan quang sắc theo điểm 1, trong đó mạch bên chứa nhóm có thể polyme hóa được liên kết với ít nhất một trong các phân tử vòng.
3. Hợp chất polyrotaxan quang sắc theo điểm 1, trong đó mạch bên chứa nhóm quang sắc có ít nhất một liên kết este.
4. Hợp chất polyrotaxan quang sắc theo điểm 2, trong đó nhóm chứa nhóm có thể polyme hóa có ít nhất một liên kết este.
5. Hợp chất polyrotaxan quang sắc theo điểm 1, trong đó phân tử trục bao gồm một mạch chính giống chuỗi và các nhóm lớn ở cả hai đầu, mạch chính giống chuỗi này được tạo thành từ polyetylen glycol, và các nhóm lớn ở cả hai đầu là các nhóm adamantyl.
6. Hợp chất polyrotaxan quang sắc theo điểm 1, trong đó nhóm quang sắc có ít nhất một cấu trúc được chọn từ nhóm gồm naphthopyran, spirooxazin, spiropyran, fulgit, fulgimit và diaryleten.
7. Hợp chất polyrotaxan quang sắc theo điểm 1, trong đó nhóm quang sắc là indeno[2,1-f]naphtho[1,2-b]pyran.
8. Hợp chất polyrotaxan quang sắc theo điểm 2, trong đó nhóm có thể polyme hóa là ít nhất một nhóm được chọn từ nhóm gồm nhóm acrylic, nhóm metacrylic, nhóm alyl, nhóm vinyl, nhóm 4-vinylphenyl, nhóm epoxy, nhóm episulfua, nhóm thietanyl, nhóm OH, nhóm SH, nhóm NH₂, nhóm NCO và nhóm NCS.

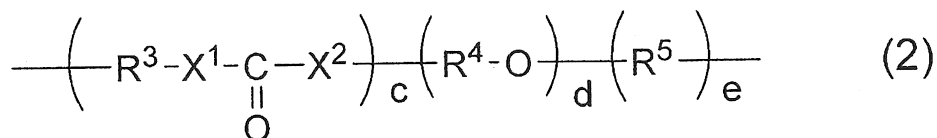
9. Hợp chất polyrotaxan quang sắc theo điểm 1, trong đó mạch bên chứa nhóm quang sắc được biểu thị bởi công thức (1) sau:

[CF1]



trong đó PC là nhóm quang sắc, R^1 là nhóm alkylen mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 2 đến 8 nguyên tử cacbon, R^2 là nhóm alkylen mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 2 đến 8 nguyên tử cacbon, nhóm alkylen mạch thẳng hoặc mạch nhánh có một nhánh chứa nhóm axetyl và 3 đến 8 nguyên tử cacbon, hoặc nhóm alkylen mạch thẳng hoặc mạch nhánh có một liên kết ete và 3 đến 8 nguyên tử cacbon, L được biểu thị bởi công thức (2) sau:

[CF2]



trong đó R^3 là liên kết đơn, nhóm alkylen mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm xycloalkyl có 3 đến 12 nguyên tử cacbon, hoặc nhóm thơm có 6 đến 12 nguyên tử cacbon,

R^4 là nhóm alkylen mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm xycloalkyl có 3 đến 12 nguyên tử cacbon, nhóm thơm có 6 đến 12 nguyên tử cacbon, hoặc nhóm dialkylsilyl có nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh với 1 đến 20 nguyên tử cacbon, R^5 là nhóm alkylen mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm xycloalkyl có 3 đến 12 nguyên tử cacbon, hoặc nhóm thơm có 6 đến 12 nguyên tử cacbon, X^1 và X^2 mỗi nhóm độc lập là liên kết đơn, O hoặc NH,

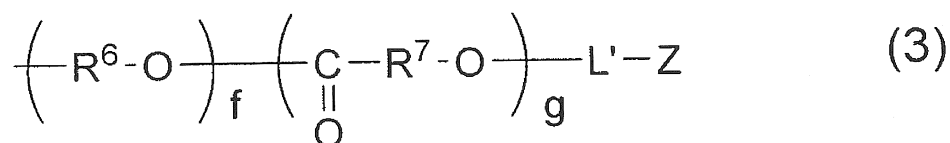
“c” là số nguyên từ 0 đến 50, “d” là số nguyên từ 0 đến 50, “e” là số nguyên 0 hoặc 1, khi “c” là 2 hoặc lớn hơn, số “c” của các nhóm hóa trị hai có thể là giống nhau hoặc khác nhau, và khi “d” là 2 hoặc lớn hơn, số “d” của các nhóm hóa trị hai có thể là giống nhau hoặc khác nhau,

“a” là số nguyên từ 1 đến 50, “b” là số nguyên từ 0 đến 50, khi “a” là 2 hoặc lớn hơn,

số “a” của các nhóm hóa trị hai có thể là giống nhau hoặc khác nhau, và khi “b” là 2 hoặc lớn hơn, số “b” của các nhóm hóa trị hai có thể là giống nhau hoặc khác nhau.

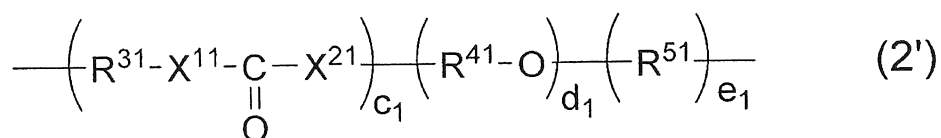
10. Hợp chất polyrotaxan quang sắc theo điểm 2, trong đó mạch bên chứa nhóm có thể polyme hóa được biểu thị bởi công thức (3) sau:

[CF3]



trong đó Z là nhóm có thể polyme hóa, R⁶ là nhóm alkylen mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 2 đến 8 nguyên tử cacbon, R⁷ là nhóm alkylen mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 2 đến 8 nguyên tử cacbon, nhóm alkylen mạch thẳng hoặc mạch nhánh có một nhánh chứa nhóm axetyl và 3 đến 8 nguyên tử cacbon, hoặc nhóm alkylen mạch thẳng hoặc mạch nhánh có một liên kết ete và 3 đến 8 nguyên tử cacbon, L' được biểu thị bởi công thức (2') sau:

[CF4]



trong đó R³¹ là liên kết đơn, nhóm alkylen mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm xycloalkyl có 3 đến 12 nguyên tử cacbon, hoặc nhóm thơm có 6 đến 12 nguyên tử cacbon,

R⁴¹ là nhóm alkylen mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm xycloalkyl có 3 đến 12 nguyên tử cacbon, nhóm thơm có 6 đến 12 nguyên tử cacbon, hoặc nhóm dialkylsilyl có nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh với 1 đến 20 nguyên tử cacbon, R⁵¹ là nhóm alkylen mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm xycloalkyl có 3 đến 12 nguyên tử cacbon, hoặc nhóm thơm có 6 đến 12 nguyên tử cacbon, X¹¹ và X²¹ mỗi nhóm độc lập là liên kết đơn, O hoặc NH,

“c₁” là số nguyên từ 0 đến 50, “d₁” là số nguyên từ 0 đến 50, “e₁” là số nguyên 0 hoặc

1, khi “ c_1 ” là 2 hoặc lớn hơn, số “ c_1 ” của các nhóm hóa trị hai có thể là giống nhau hoặc khác nhau, và khi “ d_1 ” là 2 hoặc lớn hơn, số “ d_1 ” của các nhóm hóa trị hai có thể là giống nhau hoặc khác nhau,

“ f ” là số nguyên từ 1 đến 50, “ g ” là số nguyên từ 0 đến 50, khi “ f ” là 2 hoặc lớn hơn, số “ f ” của các nhóm hóa trị hai có thể là giống nhau, và khi “ g ” là 2 hoặc lớn hơn, số “ g ” của các nhóm hóa trị hai có thể là giống nhau hoặc khác nhau.

11. Hợp chất polyrotaxan quang sắc theo điểm 1, trong đó các phân tử vòng là các vòng cyclodextrin, 1 đến 100% mạch bên được liên kết với các vòng cyclodextrin chứa nhóm quang sắc, và 0 đến 99% mạch bên chứa nhóm có thể polyme hóa.

12. Chế phẩm có thể hóa rắn chứa hợp chất polyrotaxan quang sắc theo điểm 1 và hợp chất có thể polyme hóa không phải hợp chất polyrotaxan quang sắc.

13. Chế phẩm có thể hóa rắn theo điểm 12, trong đó hợp chất có thể polyme hóa không phải hợp chất polyrotaxan quang sắc là hợp chất có ít nhất một nhóm có thể polyme hóa gốc được chọn từ nhóm gồm nhóm acrylic, nhóm metacrylic, nhóm alyl, nhóm vinyl và nhóm 4-vinylphenyl.

14. Chế phẩm có thể hóa rắn theo điểm 12, trong đó hợp chất có thể polyme hóa không phải hợp chất polyrotaxan quang sắc là hợp chất có ít nhất một nhóm có thể polyme hóa được chọn từ nhóm gồm nhóm epoxy, nhóm episulfua và nhóm thietanyl.

15. Chế phẩm có thể hóa rắn theo điểm 12, trong đó hợp chất có thể polyme hóa không phải hợp chất polyrotaxan quang sắc là hợp chất có ít nhất một nhóm có thể polyme hóa được chọn từ nhóm gồm nhóm OH, nhóm SH, nhóm NH_2 , nhóm NCO và nhóm NCS.

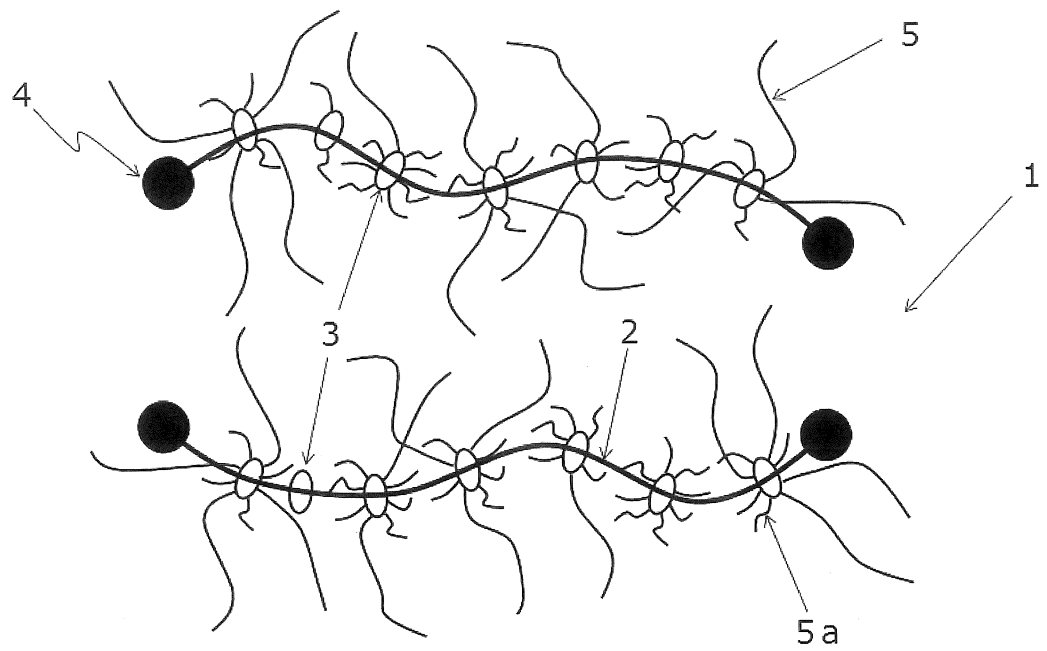
16. Vật thể hoá rắn quang sắc thu được bằng cách hóa rắn hợp chất polyrotaxan quang sắc theo điểm 2.

17. Vật thể hoá rắn quang sắc thu được bằng cách hóa rắn chế phẩm có thể hóa rắn theo điểm 12.

18. Hợp chất polyrotaxan quang sắc theo điểm 3, trong đó nhóm chứa nhóm có thể polyme hóa có ít nhất một liên kết ete.

19. Hợp chất polyrotaxan quang sắc theo điểm 2, trong đó các phân tử vòng là các vòng xyclodextrin.

[FIG.1]



[FIG.2]

