



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101353476 B

(45) 授权公告日 2012. 11. 28

(21) 申请号 200810133566. 6

(56) 对比文件

(22) 申请日 2008. 07. 17

CA 2255470 A1, 1999. 06. 11,

CN 1878665 A, 2006. 12. 13,

(30) 优先权数据

07113100. 7 2007. 07. 25 EP

审查员 王东涛

(73) 专利权人 EMS 专利股份公司

地址 瑞士埃姆斯

(72) 发明人 拉尔夫·哈拉 博托·霍夫曼

尼古拉·兰贝茨

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司

11227

代理人 顾晋伟 刘晓东

(51) Int. Cl.

C08L 77/12 (2006. 01)

C08K 5/357 (2006. 01)

C09K 9/02 (2006. 01)

B29C 47/00 (2006. 01)

B29C 45/00 (2006. 01)

B29C 41/00 (2006. 01)

G02C 7/10 (2006. 01)

权利要求书 6 页 说明书 16 页

(54) 发明名称

光致变色模塑组合物及其制造的制品

(57) 摘要

本发明描述了一种聚酰胺模塑组合物,其包含重量比为 70-99.99 重量%的至少一种透明的聚酯酰胺、重量比为 0-30 重量%的至少一种其它聚合物、重量比为 0.01-2 重量%的至少一种光致变色染料、以及任选的其它染料和/或添加剂。本发明还涵盖由其制造的制品,如用于涂覆光致变色眼科镜片的薄片等。

1. 一种聚酰胺模塑组合物,其包含:

重量比为 70-99.99 重量%的至少一种透明聚酯酰胺,

其中所述至少一种透明聚酯酰胺由占 40-95 重量%的聚酰胺部分和占 5-60 重量%的酯部分和 / 或聚酯部分构成,以及

其中所述透明聚酯酰胺为基于至少一种聚酰胺和至少一种聚酯部分和 / 或酯部分的聚酯酰胺,其中所述至少一种聚酰胺基于二羧酸和二胺和 / 或内酰胺和 / 或氨基羧酸,所述至少一种聚酯部分和 / 或酯部分基于二醇和二羧酸,

其中所述二羧酸选自:脂族 C4-C44 二酸、脂环族 C8-C20 二酸、芳族二酸及其混合物或组合,以及

其中所述二胺选自:支化或非支化的脂族 C4-C18 二胺、脂环族 C8-C20 二胺、聚氧亚烷基二胺、含芳环的二胺及其混合物或组合;

重量比为 0-30 重量%的至少一种其它聚合物,

其中所述其它聚合物为基于脂族和 / 或脂环族二胺以及含 6-40 个碳原子的脂族和 / 或芳族二羧酸的聚酰胺,或为这类均聚酰胺和 / 或共聚酰胺的混合物,和 / 或为具有软链段的聚酰胺嵌段共聚物,和 / 或选自如下体系:含软链段的聚酯;含软链段的 TPU 弹性体;丙烯酸酯聚合物;甲基丙烯酸酯聚合物;聚碳酸酯共聚物;苯乙烯共聚物;聚烯烃;乙烯共聚物;聚丙烯酸丁酯以及其组合和混合物;

重量比为 0.01-2 重量%的至少一种光致变色染料;

以及还任选地

其它染料和 / 或添加剂,

其中所述透明聚酯酰胺是指透光率为至少 80%的聚酯酰胺,所述透光率通过以下方式确定:针对 500-700nm 的波长范围,所述聚酯酰胺为纯净形式,呈厚度为 2mm 的薄片。

2. 如权利要求 1 所述的聚酰胺模塑组合物,其中所述聚烯烃为聚异丁烯。

3. 如权利要求 1 所述的聚酰胺模塑组合物,其中至少一种聚酯酰胺由聚酰胺部分和酯部分和 / 或聚酯部分构成,并且其中在聚酯酰胺中作为重复单元的聚酰胺单元和酯单元的排列为无规、交替或嵌段。

4. 如权利要求 1 所述的聚酰胺模塑组合物,其中所述其它聚合物和 / 或所述聚酰胺模塑组合物的透光率为至少 80%,所述透光率通过以下方式确定:针对 500-700nm 的波长范围,所述模塑组合物或所述其它聚合物为纯净形式,呈厚度为 2mm 的薄片。

5. 如权利要求 1 所述的聚酰胺模塑组合物,其中所述聚酯酰胺和 / 或所述其它聚合物和 / 或所述聚酰胺模塑组合物的透光率为至少 85%,所述透光率通过以下方式确定:针对 500-700nm 的波长范围,所述聚酯酰胺或所述模塑组合物或所述其它聚合物为纯净形式,呈厚度为 2mm 的薄片。

6. 如权利要求 1 所述的聚酰胺模塑组合物,其中所述聚酯酰胺和 / 或所述其它聚合物和 / 或所述聚酰胺模塑组合物的透光率大于 88%,所述透光率通过以下方式确定:针对 500-700nm 的波长范围,所述聚酯酰胺或所述模塑组合物或所述其它聚合物为纯净形式,呈厚度为 2mm 的薄片。

7. 如权利要求 1 所述的聚酰胺模塑组合物,其中所述聚酯酰胺和 / 或所述其它聚合物和 / 或所述聚酰胺模塑组合物的雾度为至多 10%,所述雾度根据 ASTM 1003 针对 2mm 的层

厚来确定,所述聚酯酰胺和/或所述其它聚合物和/或所述聚酰胺模塑组合物为纯净形式。

8. 如权利要求1所述的聚酰胺模塑组合物,其中所述聚酯酰胺和/或所述其它聚合物和/或所述聚酰胺模塑组合物的雾度为至多8%,所述雾度根据 ASTM 1003 针对 2mm 的层厚来确定,所述聚酯酰胺和/或所述其它聚合物和/或所述聚酰胺模塑组合物为纯净形式。

9. 如权利要求1所述的聚酰胺模塑组合物,其中所述聚酯酰胺和/或所述其它聚合物和/或所述聚酰胺模塑组合物的雾度为至多5%,所述雾度根据 ASTM 1003 针对 2mm 的层厚来确定,所述聚酯酰胺和/或所述其它聚合物和/或所述聚酰胺模塑组合物为纯净形式。

10. 如权利要求1所述的聚酰胺模塑组合物,其中所述至少一种透明聚酯酰胺的重量比为 80-99.9 重量%。

11. 如权利要求1所述的聚酰胺模塑组合物,其中所述至少一种透明聚酯酰胺的重量比为 90-99.9 重量%。

12. 如权利要求1所述的聚酰胺模塑组合物,其中所述至少一种透明聚酯酰胺的重量比为 95-99.9 重量%。

13. 如权利要求1所述的聚酰胺模塑组合物,其中仅有一种这样的透明聚酯酰胺存在。

14. 如权利要求1所述的聚酰胺模塑组合物,其不包含其它聚合物。

15. 如权利要求1所述的聚酰胺模塑组合物,其中所述聚酯酰胺在 20°C 下 0.5 重量%的在间甲酚中的溶液粘度 η_{rel} 为 1.3-2.5,所述溶液粘度根据 DIN EN ISO 307 测定。

16. 如权利要求1所述的聚酰胺模塑组合物,其中所述聚酯酰胺在 20°C 下 0.5 重量%的在间甲酚中的溶液粘度 η_{rel} 为 1.4-2.3,所述溶液粘度根据 DIN EN ISO 307 测定。

17. 如权利要求1所述的聚酰胺模塑组合物,其中所述聚酯酰胺的弹性模量低于 2000MPa,所述弹性模量按 ISO 527 用 1mm/ 分钟的拉伸试验速度在 ISO 拉伸试样上在 23°C 的温度下测定,ISO 拉伸试样的标准为 ISO/CD 3167, A1 型,170×20/10×4mm。

18. 如权利要求1所述的聚酰胺模塑组合物,其中所述聚酯酰胺的弹性模量低于 1200MPa,所述弹性模量按 ISO 527 用 1mm/ 分钟的拉伸试验速度在 ISO 拉伸试样上在 23°C 的温度下测定,ISO 拉伸试样的标准为 ISO/CD 3167, A1 型,170×20/10×4mm。

19. 如权利要求1所述的聚酰胺模塑组合物,其中所述聚酯酰胺的弹性模量低于 500MPa,所述弹性模量按 ISO 527 用 1mm/ 分钟的拉伸试验速度在 ISO 拉伸试样上在 23°C 的温度下测定,ISO 拉伸试样的标准为 ISO/CD 3167, A1 型,170×20/10×4mm。

20. 如权利要求1所述的聚酰胺模塑组合物,其中所述其它聚合物的玻璃化转变温度高于 90°C 且其透光率高于 85%,所述透光率通过以下方式确定:针对 500-700nm 的波长范围,所述其它聚合物为纯净形式,呈厚度为 2mm 的薄片。

21. 如权利要求1所述的聚酰胺模塑组合物,其中所述至少一种二羧酸选自:TPA、IPA 或 NDA 或其混合物或组合。

22. 如权利要求1所述的聚酰胺模塑组合物,其中所述至少一种二羧酸选自:己二酸、癸二酸、十二烷二酸、对苯二酸、间苯二酸、环己烷二羧酸和其混合物。

23. 如权利要求1所述的聚酰胺模塑组合物,其中所述二胺为聚氧亚烷基二胺,基于整个聚酯部分或酯部分,其含量为至多 75 重量%。

24. 如权利要求1所述的聚酰胺模塑组合物,其中所述二胺为聚氧亚烷基二胺,基于整个聚酯部分或酯部分,其含量为至多 50 重量%。

25. 如权利要求 1 所述的聚酰胺模塑组合物,其中所述二胺为聚氧(C2-C4-亚烷基)二胺。

26. 如权利要求 1 所述的聚酰胺模塑组合物,其中所述二胺选自:甲基戊二胺、己二胺、甲基辛二胺、壬二胺、癸二胺、十二烷二胺、间苯二甲胺、MACM、PACM。

27. 如权利要求 1 所述的聚酰胺模塑组合物,其中所述至少一种内酰胺或所述至少一种氨基酸选自:己内酰胺、十二内酰胺、氨基己酸、氨基月桂酸、氨基十一烷酸。

28. 如权利要求 1 所述的聚酰胺模塑组合物,其中所述透明聚酯酰胺为基于聚酰胺体系的聚酯酰胺,所述聚酰胺体系选自:PA6、PA66、PA610、PA612、PA6/12、PA1010、PA11、PA12、PA MACM6-18、PA PACM6-18、MACM6-18/PACM6-18、包含 6T、9T、10T 和 / 或 12T 单元的共聚酰胺、和其混合物和 / 或组合。

29. 如权利要求 1 所述的聚酰胺模塑组合物,其中所述二醇选自:脂族 C2-C36 二醇、脂环族 C6-C36 二醇、含芳环的 C8-C36 二醇、含醚基的二醇、聚己内酯二醇或其组合。

30. 如权利要求 1 所述的聚酰胺模塑组合物,其中所述二醇选自:乙二醇、丙二醇、丁二醇、己二醇、环己烷二甲醇、C36 二聚脂肪二醇、聚氧亚烷基二醇。

31. 如权利要求 1 所述的聚酰胺模塑组合物,其中所述二醇选自:乙二醇、丙二醇、丁二醇、己二醇、环己烷二甲醇、C36 二聚脂肪二醇、摩尔质量为 200-2000g/mol 的聚氧(C2-C4-亚烷基)二醇、摩尔质量为 500-3000g/mol 的聚己内酯二醇及其组合,其中如果存在聚氧(C2-C4-亚烷基)二醇,则基于整个聚酯部分或酯部分,其含量为至多 75 重量%。

32. 如权利要求 1 所述的聚酰胺模塑组合物,其中所述聚酯部分和 / 或酯部分为由 C36 二醇和 / 或己二酸和 / 或癸二酸和 / 或 C36 二聚脂肪酸和 / 或对苯二酸组成的聚酯。

33. 如权利要求 1 所述的聚酰胺模塑组合物,其中源自所述透明聚酯酰胺的酯部分或聚酯部分的玻璃化转变温度低于 20°C。

34. 如权利要求 1 所述的聚酰胺模塑组合物,其中源自所述透明聚酯酰胺的酯部分或聚酯部分和由其形成的无定形相的玻璃化转变温度低于或等于 -20°C。

35. 如权利要求 1 所述的聚酰胺模塑组合物,其中所述透明聚酯酰胺含至少一个无定形或微晶硬链段。

36. 如权利要求 1 所述的聚酰胺模塑组合物,其中所述透明聚酯酰胺含至少一个无定形或微晶硬链段,其中这些无定形或微晶聚酰胺硬链段的数均摩尔质量为 500-5000g/mol。

37. 如权利要求 1 所述的聚酰胺模塑组合物,其中所述透明聚酯酰胺含至少一个无定形或微晶硬链段,其中这些无定形或微晶聚酰胺硬链段的数均摩尔质量为 750-3000g/mol。

38. 如权利要求 35 所述的聚酰胺模塑组合物,其中所述微晶聚酰胺硬链段的玻璃化转变温度高于至少 50°C,和 / 或其熔点为至少 120°C。

39. 如权利要求 35 所述的聚酰胺模塑组合物,其中所述微晶聚酰胺硬链段的玻璃化转变温度高于 100°C,和 / 或其熔点为至少 150°C。

40. 如权利要求 35 所述的聚酰胺模塑组合物,其中所述无定形聚酰胺硬链段的玻璃化转变温度高于至少 50°C。

41. 如权利要求 35 所述的聚酰胺模塑组合物,其中所述无定形聚酰胺硬链段的玻璃化转变温度高于 100°C。

42. 如权利要求 1 所述的聚酰胺模塑组合物,其中所述其它聚合物为基于脂族和 / 或脂

环族二胺以及含 10、12、14 或 18 个碳原子的脂族和 / 或芳族二羧酸的聚酰胺, 或为这类均聚酰胺和 / 或共聚酰胺的混合物, 和 / 或选自如下体系: 含软链段的聚酯; 含软链段的 TPU 弹性体; 丙烯酸酯聚合物; 含长侧基的甲基丙烯酸酯聚合物; 聚碳酸酯共聚物; 苯乙烯共聚物, 基于丙烯腈、丁二烯、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯; 接枝聚烯烃; 乙烯共聚物, 基于丙烯、丁烯、戊烯、己烯、辛烯、癸烯、十一碳烯、丁二烯、苯乙烯、丙烯腈、异戊二烯、异丁烯、(甲基)丙烯酸的衍生物、醋酸乙烯酯、四氟乙烯、偏二氟乙烯、六氟丙烯和 2-氯丁二烯; 聚异丁烯; 聚丙烯酸丁酯以及其组合和混合物。

43. 如权利要求 1 所述的聚酰胺模塑组合物, 其中所述其它聚合物为选自 MACM12、MACM14、MACM18 的均聚酰胺, 和 / 或选自 MACM12/PACM12、MACM14/PACM14、MACM18/PACM18 的共聚酰胺, 和 / 或是基于含 8-18 个碳原子的芳族二羧酸的均聚酰胺和 / 或共聚酰胺, 或是这类均聚酰胺和 / 或共聚酰胺的混合物。

44. 如权利要求 1 所述的聚酰胺模塑组合物, 其中所述其它聚合物为基于芳族二羧酸 TPA 和 / 或 IPA 的均聚酰胺和 / 或共聚酰胺, 或是这类均聚酰胺和 / 或共聚酰胺的混合物。

45. 如权利要求 43 所述的聚酰胺模塑组合物, 其中所述透明均聚酰胺和 / 或共聚酰胺为选自 6I/6T、TMDT、6I/MACMI/MACMT、6I/6T/MACMI、MACMI/MACM36、6I、12/PACMI、12/MACMI、12/MACMT、12/MACM12、6/PACMT、6/6I、6/IPDT 的聚酰胺或其混合物。

46. 如权利要求 1 所述的聚酰胺模塑组合物, 其中透明均聚酰胺和 / 或共聚酰胺形式的所述其它聚合物的溶液粘度 η_{rel} 为 1.3-2.0, 和 / 或其玻璃化转变温度 T_g 高于 90°C , 其中所述溶液粘度 η_{rel} 根据 DIN EN ISO 307 测定。

47. 如权利要求 1 所述的聚酰胺模塑组合物, 其中透明、无定形或微晶均聚酰胺和 / 或共聚酰胺形式的所述其它聚合物的溶液粘度 η_{rel} 为 1.40-1.85, 和 / 或其玻璃化转变温度 T_g 高于 130°C , 其中所述溶液粘度 η_{rel} 根据 DIN EN ISO 307 测定。

48. 如权利要求 1 所述的聚酰胺模塑组合物, 其中所述光致变色染料为通过 UV 或短波 VIS 可逆地激发的染料。

49. 如权利要求 1 所述的聚酰胺模塑组合物, 其中所述光致变色染料为基于螺噁嗪的染料。

50. 如权利要求 1 所述的聚酰胺模塑组合物, 其中所述添加剂是稳定剂, 和 / 或是加工助剂、增塑剂或另外的聚合物, 和 / 或是功能性添加剂, 或是其组合或混合物。

51. 如权利要求 1 所述的聚酰胺模塑组合物, 其中所述添加剂是 UV 稳定剂、热稳定剂或自由基清除剂, 和 / 或是加工助剂、增塑剂或另外的聚合物, 和 / 或是用于影响折射率的功能性添加剂, 或是其组合或混合物。

52. 如权利要求 1 所述的聚酰胺模塑组合物, 其包含尼龙 -12。

53. 如权利要求 1 所述的聚酰胺模塑组合物, 其包含低粘度尼龙 -12, 所述低粘度尼龙 -12 的溶液粘度或相对粘度 η_{rel} 为 1.5-2.0, 所述溶液粘度或相对粘度 η_{rel} 根据 DIN EN ISO 307 测定。

54. 如权利要求 1 所述的聚酰胺模塑组合物, 其中所述其它透明聚合物与所述聚酯酰胺的溶液粘度 η_{rel} 的比小于 1.2, 所述溶液粘度 η_{rel} 根据 DIN EN ISO 307 测定。

55. 如权利要求 1 所述的聚酰胺模塑组合物, 其中所述其它透明聚合物与所述聚酯酰胺的溶液粘度 η_{rel} 的比小于 1.1, 所述溶液粘度 η_{rel} 根据 DIN EN ISO 307 测定。

56. 一种透明制品,所述制品的至少一个区域或至少一层由如权利要求 1 所述的聚酰胺模塑组合物构成。

57. 如权利要求 56 所述的制品,用于高规格光学应用,所述制品的雾度低于 10,所述雾度根据 ASTM 1003 针对 2mm 的层厚测定,所述制品的透光率高于 80%,所述透光率通过以下方式确定:针对 500-700nm 的波长范围,所述聚酯酰胺或所述模塑组合物或所述其它聚合物为纯净形式,呈厚度为 2mm 的薄片。

58. 如权利要求 56 所述的制品,用于高规格光学应用,所述制品的雾度低于 8,所述雾度根据 ASTM 1003 针对 2mm 的层厚测定,所述制品的透光率高于 85%,所述透光率通过以下方式确定:针对 500-700nm 的波长范围,所述聚酯酰胺或所述模塑组合物或所述其它聚合物为纯净形式,呈厚度为 2mm 的薄片。

59. 如权利要求 56 所述的制品,其为薄片、型材、管、空心体、或光学变色滤光器、或光学镜片,摄影记录器、显示器、光数据存储器、或建筑物或车辆窗玻璃,或为装饰元件或结构元件,。

60. 如权利要求 56 所述的制品,其为眼科镜片、眼镜片、太阳镜片、校正镜片、滤光器、呈用于光学信号处理的开关组件的形式、滑雪镜、护目镜、防护眼镜、眼镜架、玩具、手机壳、电子装置的零件,包装、装饰物、体育设备或覆层的涂层。

61. 如权利要求 56 所述的制品,其具有颜色梯度和 / 或光致变色涂层、抗反射涂层、耐刮擦涂层、滤光涂层、偏振涂层、隔氧涂层或这些涂层的组合。

62. 如权利要求 56 所述的制品,其中由所述聚酰胺模塑组合物构成的所述区域或层的玻璃化转变温度高于 50°C,和 / 或其熔点高于 120°C。

63. 如权利要求 56 所述的制品,其中由所述聚酰胺模塑组合物构成的所述区域或层的玻璃化转变温度高于 100°C,和 / 或其熔点高于 135°C。

64. 一种生产如权利要求 56 所述的制品的方法,所述方法包括在挤出工艺、注塑工艺或模内涂覆工艺中将如权利要求 1 所述的聚酰胺模塑组合物模塑以生产所述制品,其中所述光致变色染料在下游浸涂浴工艺和 / 或热转移工艺中引入到由透明聚酯酰胺和其它聚合物组成的混合物中,其中所述光致变色制品也为通过模内涂覆、层压或粘合剂结合法施加到基材上的薄片。

65. 一种生产如权利要求 56 所述的制品的方法,所述方法包括在挤出工艺、注塑工艺或模内涂覆工艺中将如权利要求 1 所述的聚酰胺模塑组合物模塑以生产所述制品,其中所述光致变色染料在下游浸涂浴工艺和 / 或热转移工艺中引入到由透明聚酯酰胺和其它聚合物组成的混合物中,其中所述光致变色制品也为通过模内涂覆、层压或粘合剂结合法施加到光学镜片形式的基材上的薄片。

66. 一种生产如权利要求 56 所述的整体上色模制品的方法,所述方法包括将所述光致变色染料与所述聚酯酰胺和所述其它聚合物一起复配,其中所述染料以浓缩液的形式借助计量泵加入到由聚酯酰胺和其它聚合物组成的聚合物熔体中,和 / 或所述染料以固体或液体的形式在滚筒式混合机中施加到其它组分上,并且其中也使用用于辊式涂布工艺的助剂。

67. 如权利要求 64 所述的生产整体上色模制品的方法,其中将所述染料和所述聚酯酰胺和 / 或所述其它聚合物加工成具有至高 30% 的高色浓度母料,在挤出机中将所需量的所

述母料与所述聚酯酰胺和 / 或所述其它聚合物加工成粒料或在注塑机中直接转化为成品模制品。

光致变色模塑组合物及其制造的制品

技术领域

[0001] 本发明涉及光致变色模塑组合物以及由其制造的制品如透明的挤塑或注塑件, 本发明还涉及生产这些制品的方法。所述模塑组合物优选为整体上色的 (bulk-colored) 模塑组合物, 但在浸浴中上色或通过其它引入 / 计量加入光致变色染料的方法上色同样是可行的。

背景技术

[0002] 光致变色模塑组合物是用于生产光致变色制品 (如在光照下发生可逆变色的太阳镜镜片) 或类似制品的起始原料。

[0003] 光致变色指染料经由光照 (UV 或短波 VIS) 转化为激发态, 此处的未激发态和激发态具有不同的吸收光谱 (参考 **Römpp** Lexikon Chemie [**Römpp** Chemical Encyclopedia], 第 10 版, 第 3303 页, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 中光致变色的定义)。激发态通常具有强色, 而初始形式是无色的。受激发的染料分子经由热或辐射诱导的逆反应返回未激发态。

[0004] 这些染料可用来生产其变色性是光诱导的滤光器, 例如通过向塑料基体中引入染料 (整体上色) 或通过施加含有染料的涂层于玻璃或塑料上 (对于将这类染料引入聚合物基体中, 参考例如 J. F. Rabek, "Mechanisms of Photophysical Processes and Photochemical Reactions in Polymers", 第 10 章, 第 377-391 页)。

[0005] 一种重要的应用是当受日照时自发变暗的眼科镜片如太阳镜镜片。多种光致变色染料和 / 或一种或更多种惰性染料与光致变色染料一起使用, 以便赋予这些镜片所希望的色调。如果使用惰性染料, 则即便在非辐照状态下, 镜片也具有底色或颜色, 这会降低透光度。

[0006] 这类应用的一个重要方面在于可逆光致变色过程可能的重复次数已得到最大化, 且染料不会因环境效应 (如氧气) 或副反应 (如与聚合物基体或与添加剂的副反应) 而不可逆地离开该循环。另一个前提在于“转换过程” (激发) 和 / 或热逆反应在可接受的时间段内实际完成。如果情况不是这样的话, 则镜片不会一受光照就变色 (透光度不降低) 和 / 或镜片在光照后长时间保持其颜色。这两种情况都是不希望的。

[0007] 早在 1980 年就开始销售最初的光致变色塑料镜片。但必须在染料和聚合物基体中取得诸多改进方能使光致变色系统获得足够的寿命和令人满意的光谱性能。最初, 这类塑料镜片实际上完全基于浇铸系统如烯丙基二甘醇碳酸酯 CR39, 其可通过双烯丙基碳酸酯的聚合获得。后来, 发展出基于 (甲基) 丙烯酸酯和聚碳酸酯的镜片, 近来, 热塑性镜片的产量增加, 常常使用的材料为热塑性聚氨酯 (TPU)。

[0008] 下面将描述光致变色掺杂的塑料的一般关联的专利文献的一些公开内容。本文没有特意给出在通过交联生产镜片的浇铸工艺中加工的系统如 CR39 的大量描述的细节, 因为本发明不涵盖这样的系统。

[0009] JP-A-63027837 描述了一种光致变色系统, 其中已与增塑剂 (2-15 重量%) 混合的

PET(聚对苯二甲酸乙二醇酯)塑料基体掺杂有光致变色染料。选择该基体的意图在于:在持续地暴露于光和热下这类层的长期稳定性得到改善,且这类层可例如施用到尼龙膜上。

[0010] JP-A-01180536 同样描述了一种旨在耐热和耐候的光致变色材料。该光致变色材料由塑料基体和添加剂组成,其中所述塑料基体由透明塑料构成,所述添加剂是具有规定比例的含羟基单体的聚合物如PVB(聚乙烯醇缩丁醛)或聚醋酸乙烯酯。作为透明塑料,描述了诸多可行的体系,如PMMA、PC、透明尼龙等。

[0011] JP-A-01024740 与上述两个说明书的着色汽车挡风玻璃部分类似,其中描述了由两个玻璃层与包含光致变色材料的中间层组成的多层结构。作为所述中间层的透明材料,提及了多种可能,特别是乙烯树脂、丙烯酸树脂、聚酯树脂和聚酰胺树脂。其中螺噁嗪提及作为染料,并强调了有利的染料特定分布。

[0012] WO 01/49478 描述了一种由PC基材和光致变色掺杂的涂层构成的光致变色镜片,其中所述涂层由热塑性聚氨酯(TPU)构成。所述涂层在模内涂覆工艺中施加到PC预制坯上。

[0013] WO 2005/030856 描述了由塑料、光致变色染料和UV吸收剂组成的光致变色系统。在该文献中描述的系统的优势在于转换时间短、寿命长。提出作为可能的基体(即上面意义上的塑料)的材料为聚酰胺和其中具有聚醚链段的聚酰胺嵌段共聚物。

[0014] US 2007/0045596 描述了一种改性的光致变色光学制品如镜片。这里的光致变色染料嵌入到聚丙烯酸酯中,具体地嵌入到丙烯酸酯改性树枝形聚合物基体中。给出了大量系统作为丙烯酸酯改性树枝形聚合物基体,但实施例中仅用了树枝形聚酯丙烯酸酯。

[0015] US 6,667,099 描述了由聚合物材料构成的介观尺寸和纳米尺寸的管,其中列举了大量可用作管的可能材料。实施例中列出的材料包括聚(对二甲苯)、聚酰亚胺、铝和硅,并顺便提到所述管的空腔可填充有热致变色或光致变色材料的事实。

[0016] EP 1712581 公开了一系列染浴和在这些含水浸浴中用功能性添加剂为模制品染色或掺杂的方法。所述模制品(如眼科镜片、太阳镜镜片、放大镜镜片等)基本上包含透明或半透明的(共)聚酰胺,其中特别是MACM12,或者仅是(共)聚酰胺的共混物。颜色可设计为均匀颜色或有梯度的颜色。使用为合适的二醇组合的浸浴添加剂以及特定的浸染工艺,以在模制品或构成所述模制品的复合材料中获得均匀的颜色分布,在此获得在透光率为10-93%的色浓度下<1%的低雾度值。

[0017] EP 0922731 公开了由来自用于食品包装的透明薄片领域的聚酰胺和聚酯酰胺组成的混合物。

发明内容

[0018] 因此,本发明尤其是基于提供较现有技术材料有所改进的光致变色材料的目的。

[0019] 具体而言,该目的通过提供一种光致变色聚酰胺模塑组合物实现,所述光致变色聚酰胺模塑组合物包含重量比为70-99.99重量%的至少一种透明聚酯酰胺(也称PEA或PESTA)和重量比为0.01-2重量%的至少一种光致变色染料。所述光致变色聚酰胺模塑组合物可任选地包含至少一种其它聚合物,特别地重量比为0-30重量%。在此该材料还可任选包含其它染料和/或添加剂。优选所述聚酰胺模塑组合物仅由一种聚酯酰胺和光致变色染料形成或者仅由一种聚酯酰胺、一种其它聚合物(优选聚酰胺)和所述染料形成。不必

将光致变色染料与这里所述的材料预先混合,也可将由聚酯酰胺和其它聚合物组成的混合物用作初始进料并在例如浸浴中在制品生产(如在注塑工艺中生产镜片)之后或过程中向制品中引入染料。

[0020] 所述其它聚合物优选为透明聚合物。

[0021] 所述聚酯酰胺优选具有至少一个源自酯部分或聚酯部分的无定形相,该相的玻璃化转变温度为至高 20°C。所述透明聚酯酰胺的该无定形相的玻璃化转变温度优选低于 0°C,更优选低于或至高 -20°C。这样可获得理想的光致变色动力学。

[0022] 硬链段(也即是通常的聚酯酰胺的直链聚酰胺部分)优选具有最高熔点(T_m)。该熔点应优选为至高 240°C,更优选至高 220°C,特别是至高 200°C。就玻璃化转变温度而言,硬链段也不应超过最大值。所述最大 T_g 值应为至高 180°C,优选至高 150°C,特别是至高 140°C。

[0023] 本说明书中用到的术语“透明聚酯酰胺”或“透明的其它聚合物”或“透明模塑组合物”是指,当聚酯酰胺或其它聚合物或由其形成的模塑组合物(纯净形式,即不含本发明的模塑组合物的前述其它组分)呈厚度为 2mm 的薄片时其透光率为至少 80% 的聚酯酰胺或其它聚合物或模塑组合物。在此透光率用来自 Perkin Elmer 的 UV/VIS 分光计在 200~800nm 范围内在 70×2mm 的测量盘上测定。对于 500-700nm 的波长范围或 600nm 的波长,给出透光率值。就此目的而言,所述 70×2mm 的盘可例如在 Arburg 注塑机上于抛光模中生产,机筒温度为 200-340°C,模温为 20-140°C。

[0024] 因此,优选聚酯酰胺和/或模塑组合物的透光率为至少 80%,优选至少 85%,特别优选高于 88%。对于具有较低光学规格的部件或其中光致变色过程仅与反射相关(例如装饰品)的部件来说,较低的透明度以及实际上微小的雾度也是可行的。在一个优选的实施方案中,所述其它聚合物的透光率也为至少 85%。

[0025] 此外,优选聚酯酰胺和/或模塑组合物的雾度为至多 10%,优选至多 8%,特别优选至多 5% (ASTM 1003,层厚 2mm)。

[0026] 虽然在数年前已成功地生产了具有光学应用所需纯度的无定形聚酰胺,例如在 DE-A-196 42 885 中记载并可以商标 Grilamid TR 90 从瑞士 EMS CHEMIE 获得的 MACM12 型聚酰胺,但简单地添加光致变色染料不能在由这种类型的纯净系统生产的镜片中取得令人满意的光致变色效果。

[0027] 此处的 MACM 表示 ISO 名称双(4-氨基-3-甲基环己基)甲烷,其可以以商标 Laromin C260 级 3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二环己基甲烷(CAS 号 6864-37-5)在商业上获得。数字 12 代表脂族线型 C12 二羧酸(DDA,十二烷二酸),二胺 MACM 与其聚合。

[0028] 出人意料地,已经发现,与先前的经验,即向透明聚酰胺中加入光致变色染料不能达到令人满意的光致变色行为的结果相反,当将本发明的材料加工成光致变色制品时,其表现出意想不到的长期可逆光致变色行为,即能重复许多次的光致变色行为。此外,优选的染料是最稳定的光致变色体系之一。此外,转换程序(激发)快速进行,并且热可逆反应同样在数秒到至多几分钟的有用时间内几乎完全进行。

[0029] 通常只有玻璃化转变温度低于 100°C 的直链聚酰胺材料(即不是呈聚酯酰胺形式的那些聚酰胺)表现出显著的光致变色行为(例如 MACM36 或 PACM36,其中 PACM 代表 ISO 名称双(4-氨基环己基)甲烷,其可以以 Dicykan 级 4,4'-二氨基二环己基甲烷(CAS 号

1761-71-3) 在商业上获得)。但是,这些材料在机械性能或热性能上的缺陷使其不适合于例如眼科镜片应用。可与染料一起向透明(共)聚酰胺中加入其它聚合物。但对这些聚合物或所得的混合物(共混物)提出高要求,特别是对于眼科镜片应用更是如此,混合通常使共混物变混浊。但混合物(共混物)的光学性质(透光率、雾度、阿贝数)应基本上不比直链聚酰胺的光学性质差。光致变色过程应具有良好的动力学(在数秒到几分钟的时间内、优选 20-60 秒内变暗和褪色)并具有长寿命。本发明提出的材料以及由其制造的制品正是这样。如上面所提到的,当制品由不含染料的共混物制造且染料在制品模塑后于例如浸浴中引入时,整体上色制品的这些良好性质也出现。任选的其它聚合物与透明聚酯酰胺一道存在可为光致变色染料形成允许构型变化和/或构象变化的可逆作用的环境,所述构型变化和/或构象变化大多在染料激发过程中发生并且通常是颜色改变所需的,但这也可在单独的聚酯酰胺中获得。

[0030] 可用的其它聚合物的实例为如 DE-A-102 24 947、DE-A-101 22 188、CH-A-688 624 或 EP-A-0 725 100 中所述的聚酰胺和/或共聚酰胺或其混合物。与作为其它聚合物的透明聚酰胺相关,将所述文献及其中提及的聚酰胺系统和共聚酰胺系统的公开内容特意并入本说明书中。特别优选其化学组成与所用聚酯酰胺中的聚酰胺部分的组成接近或与其相同或与其相容的那些无定形或微晶聚酰胺。例如,如果使用具有基于 MACM12 的硬链段的聚酯酰胺,则优选的其它聚合物同样基本上基于聚酰胺 MACM12。

[0031] 与至今仍用于生产眼科镜片的材料如 CR39 或丙烯酸酯(这些材料要求具有伴随的聚合(交联)的传统浇铸法)相比,用聚酯酰胺作为基础材料的优点之一在于:透明聚酯酰胺或其共混物可在简单的注塑工艺中以较短的循环时间加工,即可以以低成本大量生产。因此,本发明的聚酰胺模塑组合物还优选不可交联。

[0032] 与具有高含量均聚酰胺/共聚酰胺的聚酰胺模塑组合物相比,本发明的模塑组合物在一个优势在于相对低的加工温度,所述温度在本发明的聚酰胺模塑组合物情况下可为 180-260°C,而在均聚酰胺/共聚酰胺含量为至少 50% 的聚酰胺模塑组合物情况下,该温度在 240°C -320°C 的较高范围内。此外,高比例的柔性聚酯酰胺使由本发明提出的聚酰胺模塑组合物构成的模制品明显地更具柔性,也更耐冲击。因此,这些模制品例如特别适用于使用这类含有光致变色染料的聚酯酰胺薄片涂覆镜片。也就是,已经发现,本发明提出的材料在室温下通过 ISO 179 的耐冲击和耐缺口冲击实验而无裂痕。

[0033] 按第一个优选的实施方案,所述聚酰胺模塑组合物为其中至少一种聚酯酰胺或所存在的唯一聚酯酰胺由占 40-95 重量%的聚酰胺部分和占 5-60 重量%的聚酯部分组成的组合物。这里,聚酯酰胺中作为重复单元的聚酰胺单元和聚酯单元的排列可为无规、交替或嵌段。本发明的聚酯酰胺可例如按 DE 19820661C1 中所描述的工艺并用其中所描述的起始原料生产。这里优选是基于脂族聚酰胺 PA6、PA66、PA69、PA610、PA1010、PA11、PA12、PA612、PA6/12、PA614、PA618 和 PA636 的聚酰胺组分以及,相应地,聚酰胺的硬链段,及其共聚物。

[0034] 但特别优选含无定形或微晶硬链段的聚酯酰胺。本发明的聚酯酰胺中聚酰胺的无定形或微晶硬链段的数均摩尔质量为 500-5000g/mol, 优选 700-4000g/mol, 特别优选 750-3000g/mol。

[0035] 如果使用微晶聚酰胺硬链段或,相应地,共聚酰胺的硬链段,则优选该微晶聚酰胺硬链段和/或共聚酰胺的硬链段的熔化焓为 4-40J/g, 尤其是 4-25J/g(通过差示扫描量热

法 DSC 测定)。优选聚酰胺 / 共聚酰胺的微晶硬链段构造是当以高分子量形式加工且不加其它组分时产生透明模制品的聚酰胺系统。这意味着晶体尺寸小于可见光的波长。如上所述,硬链段的选择优选使熔点和 / 或玻璃化转变温度不超过优选的最大值。此外,微晶聚酰胺硬链段的玻璃化转变温度优选高于至少 50°C,更优选高于 80°C,特别优选高于 100°C,其熔点为至少 120°C,优选至少 135°C,特别是至少 150°C。

[0036] 在一个优选的实施方案中,聚酰胺硬链段为基于脂环族二胺和 / 或含芳环的二胺(如 MXDA 或 PXDA)的微晶聚酰胺和 / 或共聚酰胺。这里优选所述聚酰胺硬链段基于脂环族二胺和含 6-18 个碳原子的脂族二羧酸,其中所述脂环族二胺优选为带有或不带有另外的取代基的 MACM 和 / 或 PACM 和 / 或 IPD(异佛尔酮二胺),特别优选 MACM 和 PACM 均使用含 6-18 个碳原子的脂族二羧酸的 MACM/PACM 型共聚酰胺(如 MACM12/PACM12),优选 PACM 的含量高于 55 摩尔%,特别是高于 70 摩尔%。这里的 MACM 代表 ISO 名称双(4-氨基-3-甲基环己基)甲烷,其可以以商标 Laromin C260 级 3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二环己基甲烷(CAS 号 6864-37-5)在商业上获得。表达式 MACM 后的数字在每种情况下均代表脂族链型二羧酸(例如 C12 为十二烷二酸),二胺 MACM 与其聚合。PACM 代表 ISO 名称双(4-氨基环己基)甲烷,其可以以 Dicykan 级 4,4'-二氨基二环己基甲烷(CAS 号 1761-71-3)在商业上获得。

[0037] 作为替代方案或附加方案,如上所述,所述聚酰胺硬链段可为无定形聚酰胺和 / 或共聚酰胺,其熔化焓优选低于 4J/g(通过差示扫描量热法 DSC 测定)。无定形聚酰胺硬链段的玻璃化转变温度优选高于至少 50°C,更优选高于 80°C,特别优选高于 100°C。

[0038] 在另一优选的实施方案中,所述无定形聚酰胺硬链段和 / 或无定形共聚酰胺硬链段是基于脂族和 / 或脂环族二胺的硬链段,优选 MACMI/12 型无定形聚酰胺,在该情形下十二内酰胺的含量优选小于 50 摩尔%,特别是小于 35 摩尔%。这里各情形下 I 代表间苯二酸。

[0039] 在另一实施方案中,所述聚酰胺硬链段基于含 8-18 个碳原子的芳族二羧酸或含 6-36 个碳原子的脂族二羧酸或是这些均聚酰胺和 / 或共聚酰胺的混合物,优选基于内酰胺和 / 或氨基羧酸,其中所述芳族二羧酸例如为 TPA(对苯二酸)和 / 或 IPA(间苯二酸)。均聚酰胺和 / 或共聚酰胺的硬链段可有利地为选自 6I/6T、TMDT、6I/MACMI/MACMT、6I/6T/MACMI、MACMI/MACM36、6I 的聚酰胺和含内酰胺的聚酰胺如 12/PACMI、12/MACMI、12/MACMT、6/PACMT、6/6I、6/IPDT 或其混合物。其它可能的体系为 MACM6-18 或 PACM6-18、MACM6-18/PACM6-18、6I/PACMI/PACMT 或由其形成的混合物。聚酰胺使用了 ISO 1874-1 名称。这里,在各情形下,I 代表间苯二酸,T 代表对苯二酸,TMD 代表三甲基六亚甲基二胺,IPD 代表异佛尔酮二胺。

[0040] 此外,均聚酰胺和 / 或共聚酰胺的硬链段为基于至少一种二羧酸和至少一种含芳环的二胺(优选基于 MXD(间苯二甲胺))的聚酰胺也是有利和可能的,其中所述二羧酸可以是芳族和 / 或脂族的,且其中该材料的优选实例为 6I/MXDI。

[0041] 在另一优选的实施方案中,所述至少一种透明聚酯酰胺的重量比为 80-99.9 重量%,优选 90-99.9 重量%,特别优选 95-99.9 重量%,且特别优选仅有一种这样的透明聚酯酰胺存在。特别优选所述聚酰胺模塑组合物不包含其它聚合物。

[0042] 在另一优选的实施方案中,聚酯酰胺的 0.5 重量%的间甲酚溶液在 20°C 下的溶

液粘度 (η_{rel}) 为 1.3-2.5, 特别优选 1.4-2.3, 和 / 或其弹性模量低于 2000MPa, 优选低于 1200MPa, 特别优选低于 500MPa。

[0043] 所述其它聚合物的溶液粘度或相对粘度 η_{rel} 优选为 1.3-2.0, 特别是 1.40-1.85。此外, 所述其它聚合物的玻璃化转变温度 T_g 通常高于 90°C, 优选高于 110°C, 特别优选高于 130°C。

[0044] 所述其它聚合物的玻璃化转变温度尤其可高于 90°C, 其透光率尤其可高于 80% 或高于 85%。

[0045] 关于聚酯酰胺, 优选如下结构的起始原料: 基于至少一种聚酰胺和至少一种聚酯部分和 / 或酯部分的透明聚酯酰胺, 其中所述聚酰胺由二羧酸和二胺和 / 或由内酰胺和 / 或氨基羧酸形成, 所述聚酯部分和 / 或酯部分由二醇和二羧酸形成。

[0046] 二羧酸 (同时对于聚酰胺部分和聚酯部分):

[0047] 所述至少一种二羧酸可选自: 脂族 C4-C44 二酸、脂环族 C8-C36 二酸、芳族二酸 (优选 TPA、IPA、NDA) 或其混合物或组合。所述至少一种二羧酸优选选自: 己二酸、癸二酸、十二烷二酸、对苯二酸、间苯二酸、环己烷二羧酸和其混合物。

[0048] 二胺:

[0049] 二胺选自: 支化或非支化的脂族 C4-C18 二胺、脂环族 C8-C20 二胺、含芳环的二胺 (优选 MXDA、PXDA)、聚氧亚烷基二胺 (C2-C4-亚烷基) 以及其混合物或组合。所述至少一种二胺优选选自: 甲基戊二胺、己二胺、甲基辛二胺、壬二胺、癸二胺、十二烷二胺、间苯二甲胺、MACM、PACM。

[0050] 内酰胺或氨基羧酸:

[0051] 内酰胺或氨基羧酸选自: 己内酰胺、十二内酰胺、氨基己酸、氨基月桂酸、氨基十一烷酸。

[0052] 二醇:

[0053] 二醇选自: 脂族 C2-C36 二醇、脂环族 C6-C36 二醇、含芳环的 C8-C36 二醇、含醚基的二醇、聚己内酯二醇或其组合。所述二醇优选选自: 乙二醇、丙二醇、丁二醇、己二醇、环己烷二甲醇、C36 二聚脂肪二醇、聚氧亚烷基二醇 (C2-C4-亚烷基) (特别是摩尔质量为 200-2000g/mol)、摩尔质量为 500-3000g/mol (特别优选 750-2000g/mol) 的聚己内酯二醇及其组合。

[0054] 如果使用聚氧亚烷基二醇和 / 或聚氧亚烷基二胺, 则基于整个聚酯部分或酯部分 (称为软链段), 其含量优选为至多 75 重量%, 特别是至多 50 重量%。

[0055] 优选的聚酰胺部分:

[0056] 透明 PESTA 优选为基于聚酰胺体系的聚酯酰胺, 所述聚酰胺体系选自 PA6、PA66、PA610、PA612、PA6/12、PA1010、PA11、PA12、PA MACM6-18、PA PACM6-18、MACM6-18/PACM6-18、包含 6T、9T、10T 和 / 或 12T 单元的共聚酰胺、及其混合物和 / 或组合。

[0057] 优选的聚酯部分和 / 或酯部分:

[0058] 透明 PESTA 优选为基于聚酯部分和 / 或酯部分的聚酯酰胺, 其使用由 C36 二醇和 / 或己二酸和 / 或癸二酸和 / 或 C36 二聚脂肪酸和 / 或对苯二酸构成的聚酯。

[0059] 所述其它聚合物可为基于脂族和 / 或脂环族二胺以及含 6-40、优选 6-36、特别优选 10、12、14 或 18 个碳原子的脂族和 / 或芳族二羧酸的聚酰胺, 或为这种类型的均聚酰胺

和 / 或共聚酰胺的混合物, 和 / 或为具有软链段的聚酰胺嵌段共聚物, 和 / 或选自如下的体系: 含软链段的聚酯; 含软链段的 TPU 弹性体; 丙烯酸酯聚合物; 甲基丙烯酸酯聚合物 (特别优选含长侧基); 聚碳酸酯共聚物; 苯乙烯共聚物 (优选基于丙烯腈、丁二烯、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯); 聚烯烃 (特别是接枝聚烯烃); 乙烯共聚物 (特别是基于丙烯、丁烯、戊烯、己烯、辛烯、癸烯、十一碳烯、丁二烯、苯乙烯、丙烯腈、异戊二烯、异丁烯、(甲基) 丙烯酸的衍生物、醋酸乙烯酯、四氟乙烯、偏二氟乙烯、六氟丙烯和 2- 氯丁二烯); 聚异丁烯; 聚丙烯酸丁酯以及其组合和混合物。

[0060] 原则上, 如上面的定义中所述的, 所述其它聚合物可为微晶聚酰胺或无定形聚酰胺或两种 (或更多种) 这类聚酰胺 (或相应的共聚酰胺) 的混合物。如果使用微晶聚酰胺或相应的共聚酰胺, 优选所述微晶聚酰胺和 / 或共聚酰胺的熔化焓为 4-40J/g, 特别是 4-25J/g (通过差示扫描量热法 DSC 测定)。所述微晶聚酰胺 / 共聚酰胺优选为当不加任何其它组分而加工时会产生透明制品的聚酰胺。

[0061] 在一个优选的实施方案中, 所述其它聚合物为基于脂环族二胺和 / 或含芳环的二胺 (如 MXDA 或 PXDA) 的微晶聚酰胺和 / 或共聚酰胺。

[0062] 这里优选其由脂环族二胺和含 6-18 个碳原子的脂族二羧酸构成, 其中所述脂环族二胺优选为带有或不带有另外的取代基的 MACM 和 / 或 PACM 和 / 或 IPD (异佛尔酮二胺), 特别优选整体为 MACM/PACM 型的共聚酰胺, 在每种情况下均使用含 6-18 个碳原子的脂族二羧酸如 MACM12/PACM12, 优选 PACM 的含量高于 55 摩尔%, 特别是高于 70 摩尔%。

[0063] 作为替代方案或附加方案, 如上所述, 所述其它聚合物可为无定形聚酰胺和 / 或共聚酰胺, 其熔化焓优选低于 4J/g (通过差示扫描量热法 DSC 测定)。用作组分 B 的无定形聚酰胺的玻璃化转变温度优选高于 90°C, 更优选高于 110°C, 特别优选高于 130°C。

[0064] 在另一优选的实施方案中, 所述其它聚合物为基于脂族和 / 或脂环族二胺的无定形聚酰胺和 / 或共聚酰胺, 优选 MACMI/12 型无定形聚酰胺, 其中十二内酰胺的含量在这种情况下优选为小于 50 摩尔%, 特别是小于 35 摩尔%。在这里在每种情况下 I 均代表间苯二酸。

[0065] 因此, 所述其它聚合物可为基于含 8-18 个碳原子的芳族二羧酸或含 6-36 个碳原子的脂族二羧酸的聚酰胺, 或可为这类均聚酰胺和 / 或共聚酰胺的混合物, 优选基于内酰胺和 / 或氨基酸, 其中所述芳族二羧酸为例如 TPA (对苯二酸) 和 / 或 IPA (间苯二酸)。所述 (透明) 均聚酰胺和 / 或共聚酰胺可有利地为选自 6I/6T、TMDT、6I/MACMI/MACMT、6I/6T/MACMI、MACMI/MACM36、6I 的聚酰胺和含内酰胺的聚酰胺如 12/PACMI、12/MACMI、12/MACMT、6I/PACMT、6/6I、6/IPDT 或其混合物。其它可能的体系为 MACM6-18 或 PACM6-18、MACM6-18/PACM6-18、6I/PACMI/PACMT 或由其形成的混合物。

[0066] 此外, 所述其它聚合物为基于至少一种二羧酸和至少一种含芳环的二胺 (优选基于 MXD (间苯二甲胺)) 的均聚酰胺和 / 或共聚酰胺也是有利和可能的, 其中所述二羧酸可为芳族和 / 或脂族的, 且其中该材料例如优选为 6I/MXDI。

[0067] 所述其它聚合物可为选自 MACM12 (如 Grilamid TR 90)、MACM14、MACM18 的均聚酰胺, 和 / 或选自 MACM12/PACM12、MACM14/PACM14、MACM18/PACM18 的共聚酰胺, 和 / 或基于含 8-18 个碳原子的芳族二羧酸的均聚酰胺和 / 或共聚酰胺或这类均聚酰胺和 / 或共聚酰胺的混合物, 优选基于内酰胺和 / 或氨基酸, 其中所述芳族二羧酸优选为 TPA (对苯二

酸)和/或IPA(间苯二酸)。这类体系的折射率优选大于或等于1.50,阿贝数大于或等于40,密度低于或等于 $1.1\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0068] 用作其它聚合物的透明均聚酰胺和/或共聚酰胺优选为选自:6I/6T、TMDT、6I/MACMI/MACMT、6I/6T/MACMI、MACMI/MACM36、6I、12/PACMI、12/MACMI、12/MACMT、12/MACM12、6/PACMT、6/6I、6/IPDT或其混合物的聚酰胺。

[0069] 通常,有利的是所述其它聚合物(特别是透明均聚酰胺和/或共聚酰胺形式的其它聚合物)的溶液粘度(η_{rel})为1.3-2.0,特别优选1.40-1.85,和/或其玻璃化转变温度 T_g 高于 90°C ,优选高于 110°C ,特别优选高于 130°C 。

[0070] 雾度和光致变色效果可通过加入尼龙-12、特别是低粘度PA12(根据DIN EN ISO 307,在 20°C 下浓度为0.5重量%的间甲酚溶液的溶液粘度或相对粘度 η_{rel} 为1.5-2.0,优选1.6-1.9)得到改善。

[0071] 此外,加入尼龙-12和/或聚酰胺低聚物可使光致变色聚酰胺模塑组合物的加工不那么激烈或使光致变色染料向热塑性模塑组合物中的引入不那么激烈,从而在挤出和/或注塑工艺中可基本防止敏感的光致变色染料降解。合适的聚酰胺低聚物的一个实例为尼龙-12低聚物,优选其平均摩尔质量为 $1500\text{-}2500\text{g}/\text{mol}$,特别优选含有主要为不可缩合的烷基端基。

[0072] 如果所述其它聚合物与所述聚酯酰胺的溶液粘度的比小于1.2,特别是小于1.1(就本公开的目的而言, η_{rel} 总按DIN EN ISO 1628-1或DIN EN ISO 307测定),则可避免可能的浇口痕。对于聚合物组分的相同化学组成,雾度也随两种聚合物组分的溶液粘度比的降低而降低。由于较低的熔体粘度和较高的流径长,尼龙-12低聚物的加入使整个加工变得更容易。

[0073] 光致变色染料通常为可通过UV或短波VIS可逆地激发的染料,优选基于螺噁嗪的染料。可激发是指当染料嵌入在由聚合物组成的基体内(即嵌入在本发明的透明聚酯酰胺和在透明聚酯酰胺与其它聚合物的共混物中)时,激发可将所述染料转换到某种状态,其中染料的吸收光谱改变以致可见光被吸收。在可见光谱范围内可获得的滤光效果可通过选择光致变色染料和调节浓度加以广泛调节。例如,将初始透光率(通常80-90%)降到40%或甚至10%可完全可逆地获得(各情形下均在具有水平平行的侧面且厚度为1、2或3mm的薄片上测定)。本文所用的光致变色染料的浓度为0.01-2%,优选0.05-0.15%,特别是0.1-1%。

[0074] 可作为光致变色系统引入的其它可能的染料例如在Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology 第6卷,“Chromogenic Materials, Photochromic”, 第587-605页, John Wiley and Sons, Inc. 或Heinz Dürr, Henri Bouas-Laurent(Eds.), Photochromism: Molecules and Systems, Elsevier 2003中描述。为了将这些染料引入到本发明的共混物中,特意将其并入本公开,本文优选记载于那些参考文献中的螺噁嗪。其它可能的系统特别是记载于DE-A-36 22 871或WO 2005/030856或EP-A-0 313941中的那些。这些染料也通过引用特意并入本文。

[0075] 涉及变暗(组分因受染料的激发波长照射而变色)和变亮(染料进行热逆反应以产生在可见波长区不吸收的形式)的转换时间非常快,仅为数秒(对于室温下的规定周期,为5-20秒。参见下文)。

[0076] 所提到的添加剂可为稳定剂如 UV 稳定剂、热稳定剂或自由基清除剂,和 / 或可为加工助剂、增塑剂或另外的聚合物,和 / 或可为功能性添加剂 (优选用于影响光学性质,如特别是折射率),或可为其组合或混合物。此外,模塑组合物还可含纳米级填料和 / 或纳米级功能材料,实例为可增大眼科镜片折射率的层状矿物或金属氧化物。

[0077] 滤光在眼镜片中有两种功能。第一,降低影响眼睛的光强,第二,防止危险的 UV 射线进入眼睛。由于大多数光致变色染料在 UV-A 和 UV-B 区具有强吸收带,所以即便低浓度的其它 UV 吸收剂 (UV 隔离剂) 如 Tinuvin 326 也足以使眼镜片在 UV 区获得足够高的吸收。

[0078] 本发明还提供一种透明、优选不混浊的制品,其至少一个区域或至少一层由上面所描述的聚酰胺模塑组合物组成。

[0079] 特别地,本发明提供用于高规格光学应用的这类制品,所述制品尤其为在当由所述聚酰胺模塑组合物组成的层的层厚为 2mm 时其雾度低于 10、优选低于 8;在 500-700nm 波长范围内其透光率高于 80%、优选高于 85%的制品。

[0080] 这种类型的制品可为薄片、型材、管、空心体、或光学变色滤光器 (optically variable filter)、或光学镜片。例如,其因此可为眼科镜片或用于这类镜片的涂层形式的薄片,并可特别优选为具有滤光器作用的元件,如呈眼镜片、太阳镜片、校正镜片或滤光器的形式,或呈用于光学信号处理的开关组件、滑雪镜、护目镜、防护镜、摄影记录器、显示器、光数据存储器和建筑物或车辆车窗玻璃的形式,或呈用于涂覆任何这些部件的薄片的形式,或可为装饰元件或结构元件,如呈眼镜架、玩具或盖的形式,特别是呈手机壳、电子装置的零件、涂层 (特别是包装、装饰物、体育设备或覆层的涂层,优选在机动车领域中) 的形式。

[0081] 本文所述制品可具有颜色梯度和 / 或光致变色涂层、抗反射涂层、耐刮擦涂层、滤光涂层、偏振涂层、隔氧涂层或这些涂层的组合。

[0082] 由所述聚酰胺模塑组合物构成的区域或层的玻璃化转变温度通常高于 50°C,优选高于 80°C,特别优选高于 100°C,和 / 或其熔点高于 120°C,优选高于 135°C,特别优选高于 150°C。

[0083] 光致变色聚酯酰胺模塑组合物可通过注塑直接转化为整体上色的部件。但也可想到,由光致变色模塑组合物组成的薄片或嵌件用透明聚酰胺或用其它聚合物模内涂覆。此外,部件也可通过合适的色调转移工艺或热转移工艺用光致变色染料掺杂。本发明的模塑组合物不仅可通过注塑也可通过挤出进行加工,例如以提供纤维、薄片、管、型材或空心体。

[0084] 因此,本发明提供一种生产上述制品 (即基于前面较早阶段所描述的聚酯酰胺模塑组合物的制品) 的方法。所述方法特别优选包括在挤出工艺、注塑工艺或模内涂覆工艺中模塑该聚酰胺模塑组合物以产生所述制品,其中如果合适的话所述光致变色染料可在下游浸浴工艺和 / 或热转移工艺中引入到由透明聚酯酰胺和其它聚合物组成的混合物中,其中所述光致变色制品也可为可通过层压或粘合剂结合法施加到基材 (优选光学镜片) 上的薄片。

[0085] 光致变色染料可与聚酯酰胺和其它聚合物复配,这里的染料可以以浓缩液的形式借助计量泵加入到由聚酯酰胺和其它聚合物组成的聚合物熔体中,和 / 或染料可以以固体或液体 (如在溶液中) 的形式在滚筒式混合机中施加到其它组分上,并且如果合适的话也可使用用于辊式涂布工艺的助剂。

[0086] 本发明还提供一种生产整体上色模制品的方法,其中染料和聚酯酰胺和/或其它聚合物被加工成具有高色浓度(优选至多30%)的母料,所需量的所述母料与聚酯酰胺和/或其它聚合物在挤出机中被加工成粒料或在注塑机中直接转化为成品模制品。

[0087] 其它实施方案在从属权利要求中描述并包括在本发明的描述中。

具体实施方式

[0088] 下面将用实施例来说明本发明。实施例意在说明聚酰胺模塑组合物可如何制备以及例如如何加工得到模制品,其不应理解为限制附随的权利要求中所限定的要求保护的主体。

[0089] 发明实施例 1-5 和对比例 (CE) 1 和 3:

[0090] 首先在聚合工艺中制备起始原料 IE1-IE5(所有级别的 PESTA) 和 CE1(聚醚酰胺) 及 CE3(无软链段的 MACM12)。表 1 比较了相应的组成和在聚合材料上测量的性质:

[0091]

发明实施例/对比例		IE1	IE2	IE3	IE4	IE5	CE1	CE3
组成								
DDA	重量%	37.0	39.9	37.7	0.0	0.0	45.2	49.1
MACM	重量%	24.5	30.8	21.3	0.0	0.0	34.8	50.9
十二内酰胺	重量%	0.0	0.0	0.0	41.2	44.8	0.0	0
对苯二甲酸	重量%	0.0	0.0	0.0	11.7	12.7	0.0	0
Pripol 2033	重量%	29.2	22.2	40.9	35.8	42.4	0.0	0
Priplast 3197	重量%	9.2	7.0	0.0	11.2	0.0	0.0	0
Tyzor NPZ	重量%	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0
Elastamine RP-409	重量%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	20.0	0
性质								
PA链段的数均摩尔质量(理论值)	g/mol	1000	1500	75000	750	750	1500	22500
相对粘度		1.43	1.49	1.37	1.58	1.63	1.40	1.74
COOH	mmol/kg	5	34	10	30	20	103	35
NH ₂	mmol/kg	11	11	5	3	12	14	54
T _g (PA的硬链段)	°C	75	85	83	11	11	90	154
T _g (软链段)	°C	-25	-25	-27	-23	-20	-33	nss
T _m	°C	194	202	195	131	138	205	n.m.
H _m	J/g	6	13	9	21	24	15	n.m.
抗拉弹性模量	MPa	230	240	100	60	80	1350	1520
极限抗拉强度	MPa	23	25	24	20	24	34	45
极限抗拉应变	%	280	280	400	380	360	3	120
耐冲击性, 23°C	kJ/m ²	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	17	n.f.
耐冲击性, -30°C	kJ/m ²	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	27	n.f.
耐缺口冲击性, 23°C	kJ/m ²	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	4	12
耐缺口冲击性, -30°C	kJ/m ²	40	39	90	75	80	1.6	12

[0092] 表 1:发明实施例 IE1-IE5 与对比例 CE1 和 CE3 的组成和性质,其中 nss 代表:无

软链段存在;n. f. 代表:无断裂;n. m. 代表:不可测定。

[0093] 这里使用了如下材料:

[0094] DDA:十二烷二酸

[0095] MACM:双(4-氨基-3-甲基环己基)甲烷

[0096] Pripol 2033:是C36 二醇(CAS号147853-32-5),可得自UniqemaPriplast 3197;是二聚二醇二聚酯(CAS号177591-08-1),由二聚二醇如Pripol 2033和可得自Uniqema的C36 二聚脂肪酸制备。

[0097] Tyzor NPZ:四(正丙基)锆酸酯,可得自Dupont。

[0098] Elastamine RP-409 是聚醚二胺,其摩尔质量为约440g/mol,可得自Huntsman。

[0099] 通过将上述物质送入搅拌罐中按如下程序制备起始原料:

[0100] 第一阶段中首先进行聚酰胺硬链段的缩聚。为此,首先向反应器中加入形成聚酰胺的单体(MACM、十二烷二酸等)和消泡剂并充氮使其惰性化。然后将反应器加热至270℃,反应混合物在氮封(压力脱气)和260℃的产品温度下搅拌4小时。

[0101] 在发明实施例中,在第二阶段中,使羧基封端的聚酰胺硬链段与二醇和/或羟基封端的聚酯反应。为此,将由二醇、聚酯和酯化催化剂组成的混合物加到聚酰胺硬链段的熔体中(产品温度:230-260℃)。

[0102] 在对比例中,在第二阶段中,使羧基封端的聚酰胺硬链段与聚醚二胺反应。为此,将预热至150℃的聚醚二胺、如果合适的话与稳定剂和缩合促进剂一起加到聚酰胺硬链段的熔体中,熔体的产品温度为230-260℃。

[0103] 然后在60分钟内将反应器压力降至200毫巴。当反应混合物已在所述压力下搅拌30分钟时,在60分钟内将压力降至低于20毫巴的最终压力。一获得所需扭矩,就破坏真空并向聚合物熔体施加5巴的氮气,所述熔体经口模进入水浴中。将挤出物造粒,粒料于80℃下干燥24h。

[0104] 在滚筒式混合机中借助Tween 20(0.05重量%)向透明聚酯酰胺(IE1-IE5)或聚醚酰胺(CE1)的粒料施加螺噁嗪染料(OP 14 BLUE)。这些混合物然后在Arburg Allrounder 350-90-220D注塑机中加工得到尺寸为30×30×1mm(标准模)和70×2mm(盘;抛光模)的薄片,机筒温度为180-260℃,模温为20-60℃。螺杆转速为150-400rpm。

[0105] 表2比较了各实施例中所用光致变色聚酰胺模塑组合物的组成。

[0106]

实施例/对比例		IE6	IE7	IE8	IE9	IE10	IE11	CE2	CE4
组成									
IE1	重量%	99.8							
IE2	重量%		99.8						
IE3	重量%			99.8					
IE4	重量%				99.8				
IE5	重量%					99.8	80.0		
CE1	重量%							99.8	
CE3	重量%						19.8		99.8
OP14	重量%	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
光学性质, 基于2mm薄片									
光致变色行为		+	+	++	++	++	++	-	--
在未激发态在 600nm处的透光率	%	85	88	85	92	92	92	73	78
在激发态在 600nm处的透光率	%	30	32	25	20	22	24	51	70
在未激发态的雾度	%	3.4	2.4	2.6	7.9	7.4	3.8	18	1.6

[0107] 表 2:光致变色改性模塑组合物 IE6-IE11 和 CE2 及 CE4 的组成和光学性质

[0108] 表中用符号 --、-、o、+ 和 ++ 对光致变色行为所做的评价基于定性的目视评定,该评定基于上色和褪色的速度(动力学)以及照射后可获得的色深度。

[0109] 实施例 IE1-IE3 和对比例 CE1 下的聚酰胺硬链段为高分子量形式(PA MACM12)的高度透明材料(在 600nm 处的透光率 > 92%),其具有理想的加工性能,且雾度 < 1%(对于 2mm 层厚来说)。尽管所述透明硬链段的分数相当高,但 CE1 的聚酰胺具有明显较差的透明度和雾度值。

[0110] IE11 是由 IE5(透明聚酯酰胺)和 CE3(不含软链段的 MACM12)与所加光致变色染料组成的共混物,以表明其它透明聚合物也可以以至多 30 重量%、优选至多 20 重量%的重量比存在。

[0111] 对比例 CE4 为在背景技术中所讨论的 EP 1 712 581 中所描述的光致变色改性 MACM12,其证实(也参见下表 4)在该文献中所描述的系统完全不具有相同的高规格(光学)性质,特别是其不能获得快速的颜色改变。

[0112] 光学测量在 Datacolor SF 600Plus 测色仪上进行。用在约 415nm(半值宽度约 50nm)处具有最大发射值的 LED 面板(10×8 二极管)来激发染料,施加的电压为 27V,电流为 0.05 安培。由于通过此照射获得的效果(就光致变色效果而言)与在申请人所在地来自无云天空的自然日照所发生的情况相同,所以选择该方法。光谱研究在 20°C 的温度下进行,并且已知变暗和褪色的动力学是温度依赖性的。

[0113] 然后将薄片(未经照射的)置于闪光灯(透光率测定模式)的射束路径中,测量 400-700nm 的吸收光谱。然后通过 LED 面板照射薄片 30 秒,并在移去照射源后立即记录吸收光谱。如此测到的吸收光谱提供了就该考虑的目的而言最大可获得的变暗(色饱和度)。但由于产生染料无色形式的染料逆反应有时非常快,所以伴随有薄片褪色,由此测得的最

大变暗明显低于照射下获得的真实饱和度,因为在进行实际的光谱测定前可能已过去长达 2 秒钟。很明显,逆反应在最大变暗的状态下发生得最快,此时存在的受激发染料分子的浓度最高。

[0114] 为测定褪色速率,记录移去照射源后不同时间的吸收光谱。在表 3 和 4 中比较了实施例 IE6-IE11 以及对比例 CE2 和 CE4 在 600nm 波长下于不同时刻测得的透光率值。

[0115] 用 LED 面板照射明显更长时间给出比表 3 的值中所示更显著的变暗(饱和)。

[0116]

时间 (秒)	由发明实施例 IE6 的模塑组合 物构成的薄片	由发明实施例 IE7 的模塑组合 物构成的薄片	由发明实施例 IE8 的模塑组合 物构成的薄片	由实施例 CE2 的模塑组合物 构成的薄片
0	30	32	25	51
10	69	67	69	63
20	75	74	74	67
30	77	77	78	69
60	78	79	80	72
120	80	81	82	74
240	81	83	84	75
600	83	85	85	76
1200	84	86	86	78
1800	85	87	86	79
变暗恢复至 20% 所需的时间	18 秒	27 秒	20 秒	100 秒

[0117] 表 3:在 600nm 下在 30×30×1mm 的薄片上测得的透光率(%) 随时间的变化(褪色);预先用 LED 面板照射薄片 30 秒;“0 秒”因此代表照射结束后的第一次测量。

[0118]

时间 (秒)	由发明实施例 IE9 的模塑组合 物构成的薄片	由发明实施例 IE10 的模塑组 合物构成的 薄片	由发明实施例 IE11 的模塑组 合物构成的 薄片	由实施例 CE4 的模塑组合物 构成的薄片
0	20	22	24	70

10	70	69	67	71
20	77	77	74	71
30	80	80	77	72
60	83	83	79	72
120	85	84	81	73
240	86	86	83	73
600	87	87	86	74
1200	89	88	88	75
1800	90	90	90	76
变暗恢复至 20% 所需的时间	18 秒	19 秒	30 秒	2000 秒

[0119] 表 4 :在 600nm 下在 30×30×1mm 的薄片上测得的透光率 (%) 随时间的变化 (褪色);薄片先用 LED 面板照射 30 秒;“0 秒”因此代表照射结束后的第一次测定。

[0120] 为了表明背景技术中所讨论的 EP 922 731 中所描述的材料 (PA6 或 PA66 与 PESTA (BAK 1095) 的共混物) 没有足够的透光率且雾度过高,而不能用于可使用本发明的材料的预期的高规格光学应用,本申请人重复了 EP 922 731 中公开的实施例。

[0121] 为此使用如下材料:

[0122] 由 60 重量%的己内酰胺、15.25 重量%的丁二醇和 24.75 重量%的己二酸组成的聚酯酰胺 (PESTA),其相对粘度为 1.75 (0.5%,间甲酚中)。

[0123] PA6 聚酰胺 :Grilon F34,按 ISO 1628-1,粘数为 200 (EMS-CHEMIEAG)。

[0124] 结晶促进剂 :IT Extra microtalk。

[0125]

	单位	CE5	CE6	CE7
与 EP922731 相对应		对比样品 1	样品 2	样品 4
PA6 聚酰胺	重量%	99.96	94.96	79.96
PESTA	重量%	0	5.00	20.0
结晶促进剂	重量%	0.04	0.04	0.04
透光率 50 μ m/2mm	%	93/76	93/77	93/79

雾度 50 μ m/2mm	%	13/99	11/97	8/92
------------------	---	-------	-------	------

[0126] 表 5 :在 EP 922 731 中所给样品上的对比测定,其中建立与在表 2 中用于测量透光率和雾度完全相同的测量透光率和雾度的条件。

[0127] 观察表 5 中所给的厚度为 2mm 时的透光率值(此处相关对比为表 2 中未激发态在 600nm 下的透光率),显然,EP 922 731 中的所有材料的透光率均低于 80%。也很明显,EP 922 731 中的材料的雾度对于厚度为 2mm 的材料来说高得不可接受。

[0128] 对于薄片应用,例如对于包装来说,使用厚度至多 50 μ m 的薄片时,表 5 中的 EP 922 731 材料所测得的透光率和雾度值是足够的。但当层厚 2mm 时,这类材料给出过高的雾度值、过低的透光率值,以致不能满足光学应用,更不能满足高规格光学应用。

[0129] 关键点:

[0130] Tween 20 为失水山梨醇脂肪酸酯的聚环氧乙烷衍生物,也称 Polysorbitat 20,常用作各种染料的辊式涂覆助剂。

[0131] 将来自 New Prismatic Enterprise Co.,Ltd.,Taiwan 的 **NCC**[®]染料 OP 14 BLUE 用作光致变色染料。

[0132] 根据 DIN EN ISO 307,在 0.5 重量%的间甲酚溶液中在 20℃ 的温度下测量相对粘度 (η_{rel})。

[0133] 玻璃化转变温度 (T_g)、熔点 (T_m) 和熔化焓 (H_m) 按 ISO 11357-1/2 测定。

[0134] 以 20K/ 分钟的加热速率进行差示扫描量热 (DSC)。

[0135] 雾度和透光率在 23℃ 下用来自 Byk Gardener 的 Haze-Gard Plus 按 ASTM D 1003(C 光源) 在 70×2mm 盘上测定。

[0136] 抗拉弹性模量、极限抗拉强度和极限抗拉应变按 ISO 527 用 1mm/ 分钟的拉伸试验速度在 ISO 拉伸试样(标准:ISO/CD 3167,A1 型,170×20/10×4mm) 上在 23℃ 的温度下测定。

[0137] 耐冲击性和耐缺口冲击性(Charpy) 按 ISO 179/ * eU 在 ISO 试样(标准:ISO/CD 3167,B1 型,80×10×4mm) 上在 23℃ 的温度下测定。

[0138] 氨基和羧基端基的浓度通过电位滴定测定。对于此处的氨基端基的测定,将 0.2-1.0g 聚酰胺或聚酰胺低聚物溶解在由 50ml 间甲酚和 25ml 异丙醇组成的 50-90℃ 的混合物中,并在加入氨基己酸后用 0.05 摩尔的高氯酸溶液滴定。对于 COOH 端基的测定,将 0.2-1.0g 待测样品根据溶解度溶解在 100℃ 的苯甲醇或由邻甲酚和苯甲醇组成的混合物中,并在加入苯甲酸后用 0.1 摩尔的四正丁基氢氧化铵溶液滴定。

[0139] 聚酰胺链段的数均摩尔质量基于下式确定:

$$[0140] \quad m_R = \frac{(m - m_{H_2O}) * M_R}{M_n - M_R}$$

$$[0141] \quad M_n = \frac{(m - m_{H_2O}) * M_R}{m_R} + M_R$$

[0142] m_R = 调节剂的量, g

- [0143] m = 形成聚酰胺的单体的量, g
- [0144] $m_{\text{H}_2\text{O}}$ = 所产生的水的量, g
- [0145] M_r = 调节剂的摩尔质量, g/mol
- [0146] M_n = 理论嵌段长度, g/mol