



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102639784 B

(45) 授权公告日 2015. 04. 08

(21) 申请号 201080050582. 4

B29D 11/00(2006. 01)

(22) 申请日 2010. 10. 14

C08J 7/06(2006. 01)

(30) 优先权数据

G02B 1/04(2006. 01)

09306083. 8 2009. 11. 10 EP

G02C 7/04(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2012. 05. 09

CN 1492898 A, 2004. 04. 28, 权利要求 1-42.

(86) PCT国际申请的申请数据

US 6225439 B1, 2001. 05. 01, 说明书第 2 栏

PCT/IB2010/054662 2010. 10. 14

第 14-63 行, 第 15 栏第 43-64 行.

(87) PCT国际申请的公布数据

审查员 魏强

W02011/058460 EN 2011. 05. 19

(73) 专利权人 埃西勒国际通用光学公司

地址 法国沙朗通勒蓬

(72) 发明人 刘宇 宋利新 Y·C·里姆 L·王

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 陈季壮

(51) Int. Cl.

D06P 1/651(2006. 01)

权利要求书3页 说明书6页

(54) 发明名称

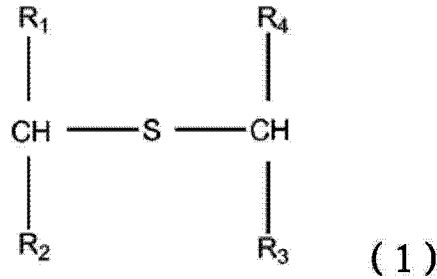
高折射率塑料基材的染色方法以及由该方法得到的基材

(57) 摘要

用于染色由包含一种含有一个环硫化物基的  
单体的可聚合组合物固化制得的基材的方法, 所  
述方法包含: - 提供溶剂中包含染料和载体的染  
料溶液, 所述载体选自由下式(1)和(2)表示的化  
合物: 式(1): 其中 R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>和 R<sub>4</sub>各自选自由具有  
1-10 个碳原子的烷基、H、-CH<sub>2</sub>SH、-CH<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SH、  
式(III)、式(IV) 组成的组; \* 式(2):  
(HSCH<sub>2</sub>)<sub>4-m</sub>C(CH<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SH)<sub>m</sub> (2), 其中 m 表示 1-3  
的整数; 和 - 将所述基材至少部分浸渍在所述染  
料溶液中一段时间足以使所述基材有效地染色。

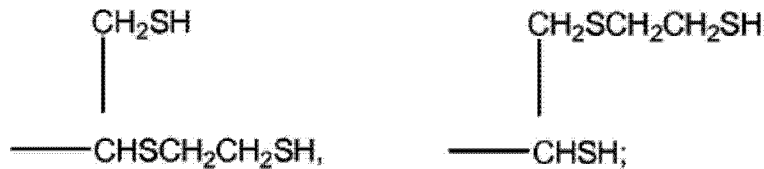
1. 基材的染色方法,该基材是由包含至少一种含有至少一个环硫化物基和任选的至少一个硫醇基的单体可聚合组合物固化制得的,所述方法包括以下连续步骤:

- 提供在至少一种溶剂中包含至少一种染料或染料前体和至少一种载体的染料溶液,所述载体选自由下式 (1) 和 (2) 表示的化合物:



\* 式 (1):

其中  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  和  $R_4$  各自选自由以下基团组成的组:具有 1-10 个碳原子的烷基、H、 $-CH_2SH$ 、 $-CH_2SCH_2CH_2SH$ ,



条件是  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  和  $R_4$  不同时为 H 或烷基,或者如果  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  和  $R_4$  中的任意三个是 H 或烷基,另一个基团由以下基团中的一个组成:



\* 式 (2):  $(HSCH_2)_{4-m}C(CH_2SCH_2CH_2SH)_m$  (2)

其中 m 表示 1-3 的整数;

和

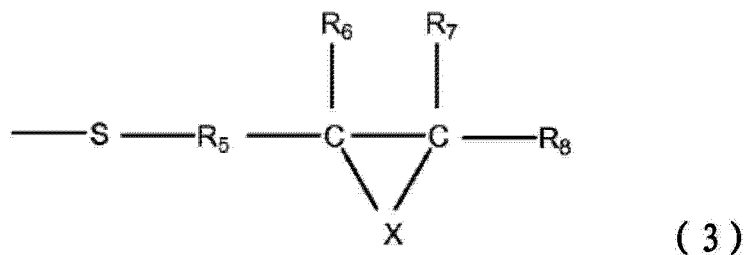
- 将所述基材至少部分浸渍在所述染料溶液中一段时间足以使所述基材有效地着色。

2. 根据权利要求 1 的方法,其中所述基材具有至少 1.67 的折射率。

3. 根据权利要求 1 的方法,其中所述基材具有 1.67-1.79 的折射率。

4. 根据权利要求 1 的方法,其中所述基材具有 1.71-1.79 的折射率。

5. 根据前述任一项权利要求的方法,其中所述环硫化物基具有式 (3) 的结构:



其中  $R_5$  表示具有 1-10 个碳原子的烃基,  $R_6$ 、 $R_7$  和  $R_8$  各自表示氢原子或具有 1-10 个碳



碱金属盐,胺类的酸式盐,乙氧化或丙氧化的烷基或芳基酚类化合物组成的组。

23. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中所述浸渍的时间在 3-100 分钟的范围内。

24. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中所述浸渍的时间在 10-90 分钟的范围内。

25. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中所述浸渍的时间在 30-96 分钟的范围内。

26. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中所述方法进一步包含在浸渍过程中,在 90-100°C 的温度下加热所述染料溶液。

27. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中所述方法进一步包含在浸渍过程中,在 90-96°C 的温度下加热所述染料溶液。

28. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中所述方法进一步包含在浸渍过程中,在 93-96°C 的温度下加热所述染料溶液。

## 高折射率塑料基材的染色方法以及由该方法得到的基材

[0001] 本发明涉及一种用于染色基材以得到着色基材或制品,例如着色的光学透镜或眼用镜片的方法。本发明特别涉及由包含至少一种含有至少一个环硫化物基和任选地至少一个巯基的单体可聚合组合物固化制得的基材获得的制品。

[0002] 所述单体的聚合产生包含至少一个硫醚基的聚合物。

[0003] 由包含至少一种含有至少一个环硫化物基的单体可聚合组合物固化制得的基材,以下称为“包含硫醚基的高折射率基材”。

[0004] 对眼用镜片着色/上色是不断增长的需求。

[0005] 然而,包含硫醚基的高折射率基材难以用传统工艺例如传统浴直接着色来染色。水浴染色是不合适的,因为即使延长时间,它的染料吸收量也是有限的。

[0006] 因此需要一种用于染色包含硫醚基的高折射率基材的工艺,克服现有工艺的限制,而不影响着色均匀性。有利地,本发明公开了一种解决上述问题的方法。

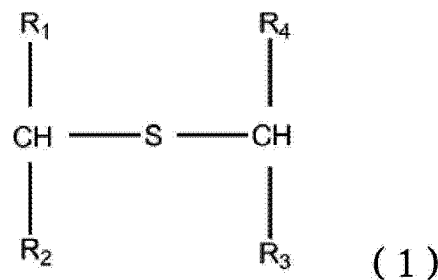
[0007] 本发明提供了用于在短时间内着色包含硫醚基的高折射率基材并达到较高染色强度和良好均匀性的解决方案。根据如下描述的本发明实现了这些优点和其它优点。

[0008] 本发明公开了一种用于染色由包含至少一种含有至少一个环硫化物基和任选地至少一个巯基的单体可聚合组合物固化制得的基材的方法,所述方法包含以下连续步骤:

[0009] - 提供在至少一种溶剂中包含至少一种染料或染料前体和至少一种载体的染料溶液,所述载体选自由下式(1)和(2)表示的化合物:

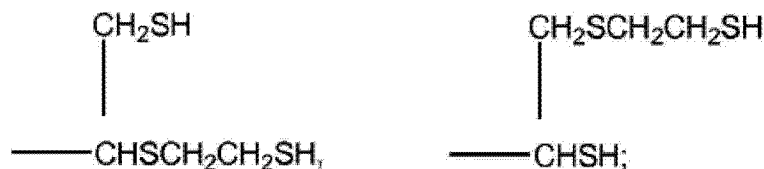
[0010] \* 式(1):

[0011]



[0012] 其中  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  和  $R_4$  各自选自由以下基团组成的组:具有 1-10 个碳原子的烷基、H、 $-CH_2SH$ 、 $-CH_2SCH_2CH_2SH$ 、

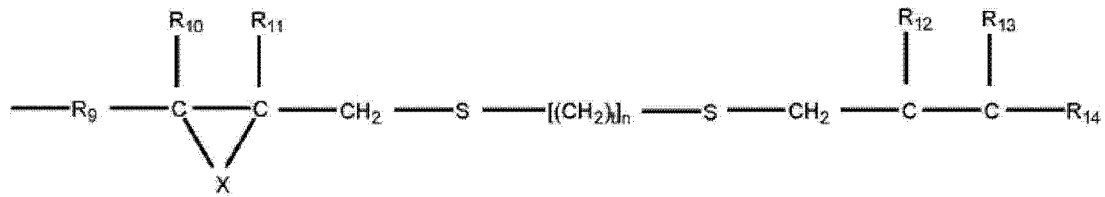
[0013]



[0014] 条件是  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  和  $R_4$  不同时为 H 或烷基,或者如果  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  和  $R_4$  中的任意三个是 H 或烷基,另一个基团由以下基团中的一个组成:



[0035]



[0036] 其中  $R_9$ 、 $R_{10}$ 、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{13}$  和  $R_{14}$  各自表示氢原子或具有 1-10 个碳原子的烃基,  $X$  表示 S 或 O, 条件是: 在分子中,  $X$  表示的 S 的平均数目是三元环中 S 和 O 总数的约 50%,  $m$  表示 0-6 的整数,  $n$  表示 0-4 的整数,

[0037] 并且更优选  $X$  是 S。

[0038] 优选地, 所述可聚合组合物进一步包含一种或多种式  $R'(SH)_n$  的聚硫醇, 其中  $n'$  是 2-6 的整数,  $R'$  是化合价等于  $n'$  的有机基团。

[0039] 在一个优选的方式中, 所述载体选自包含直链二硫醇化合物例如双(2-巯乙基)硫、1,2-[双(2-巯乙基硫代)]乙烷; 支链脂肪族多硫醇化合物例如 2-巯甲基-1,3-二巯基丙烷、2-巯甲基-1,4-二巯基丁烷、2-(2-巯乙基硫代)1,3-二巯基丙烷、1,2-双[(2-巯乙基硫代)]-3-巯基丙烷、1,1,1-三(巯甲基)丙烷和四巯甲基甲烷; 4-巯甲基-3,6-二硫杂-1,8-辛二硫醇和 2-巯乙基硫的组, 优选所述载体是巯甲基-3,6-二硫杂-1,8-辛二硫醇或 2-巯乙基硫, 更优选所述载体是 4-巯甲基-3,6-二硫杂-1,8-辛二硫醇。

[0040] 优选地, 所述溶剂是水或有机溶剂, 更优选地所述溶剂是水。

[0041] 根据本发明, 所述染料溶液可以含有选自自由偶氮型染料、喹啉酮型(quinophthalone)染料和蒽醌型染料组成的组的染料。

[0042] 然而用于染色的各种已知的染料混合物或染料溶液可以被使用, 如本领域技术人员已知的。

[0043] 合适的染料溶液是将根据本发明与至少一种载体相结合的市售分散染料溶液。例如, Brain Power International 以 **BPI**® Molecular Catalytic Tints 销售的染料大于 180 种颜色是可用的。

[0044] 在一种变化中, 所述染料溶液含有 0.05 重量% 至 5 重量%, 优选 0.05 重量% 至 1 重量%, 更优选 0.08 重量% 至 0.5 重量% 的载体。

[0045] 染料的用量不是关键的, 但是在染料溶液中染料浓度通常是 0.5-30g/L。

[0046] 所述染料溶液可以包含本领域技术人员已知的任何其它添加剂。根据本发明, 所述染料溶液可以含有乳化剂, 优选选自自由羧酸、氨基磺酸或磷酸的铵盐或碱金属盐, 胺类的酸式盐, 乙氧化或丙氧化的烷基或芳基酚类化合物组成的组。

[0047] 可选的乳化剂(表面活性剂)可以以 0-15pbw 的用量使用, 优选 0.5-5pbw, 更优选 3-4pbw。

[0048] 可以使用的乳化剂包括离子型的、非离子型的或其混合物。典型的离子型乳化剂是阴离子型的, 包括羧酸、氨基磺酸或磷酸的铵盐或碱金属盐, 例如十二烷基硫酸钠、十二烷基硫酸铵, 木质素磺酸盐, 乙二胺四乙酸(EDTA), 胺类(例如月桂胺)的钠盐和酸式盐, 盐酸盐或聚(氧-1,2-乙二基),  $\alpha$ -磺基- $\omega$ -羟基醚与苯酚 1-(甲苯基)乙基衍生铵盐; 或者两性型的, 即具有阴离子基团和阳离子基团的化合物, 例如月桂基磺酸甜菜碱; 二羟基乙基

烷基甜菜碱；基于椰子酸的酰胺甜菜碱；N-月桂基氨基丙酸二钠；或二羧酸椰子衍生物的钠盐。典型的非离子型乳化剂包括乙氧化或丙氧化的烷基或芳基酚类化合物，例如辛基苯氧基聚乙烯氧基乙醇或聚(氧-1,2-乙二基)、 $\alpha$ -苯基- $\omega$ -羟基、苯乙烯化的。优选的乳化剂是  $C_{14}$ - $C_{18}$  和  $C_{16}$ - $C_{18}$  乙氧化的不饱和脂肪酸和聚(氧-1,2-乙二基)、 $\alpha$ -磺基- $\omega$ -羟基醚与苯酚 1-(甲苯基)乙基衍生铵盐和聚(氧-1,2-乙二基)、 $\alpha$ -苯基- $\omega$ -羟基、苯乙烯化的混合物。

[0049] 本发明的方法在短时间内提供了着色的基材并达到了较高的着色强度和良好的均匀性。

[0050] 本发明的方法能够提供主要取决于不同着色时间和不同染料浓度的染料溶液的不同光透射比的着色基材。

[0051] 优选地，所述浸渍时间长在 3-100 分钟的范围内，优选 10-90 分钟，更优选 30-96 分钟。

[0052] 根据本发明，所述方法可以进一步包含在浸渍过程中，在 90-100 °C，优选 90-96 °C，更优选 93-96 °C 的温度下加热所述染料溶液。

[0053] 本发明也涉及一种制品，优选是眼用镜片，包含由上述方法得到的染色基材。

[0054] 根据本发明，所述制品优选是光透射比低于 20% 的制品，优选低于 15%，更优选低于 10%。

[0055] 所述制品有利地用常用于眼用镜片领域的涂料涂布，例如抗磨损涂料、防刮涂料或防反射涂料。

[0056] 因此本发明也涉及进一步包含至少部分涂层的所述制品。

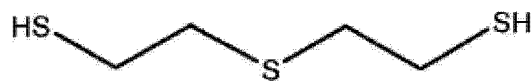
[0057] 本发明将通过下面仅作为示例性目的给出的非限定性实施例进一步说明。

## 实施例

[0058] 在所有实施例中，基材是由 Mitsubishi Gas Chemical 公司提供的市售化合物并且以具有 1.74 的折射率  $n_D$  销售。

[0059] 该基材具有 1.45 的密度  $d$ ，由 2-巯乙基硫

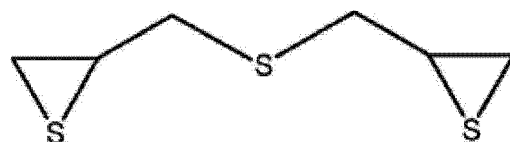
[0060]



[0061] (金属硫  $S_0$  为 20 重量%)

[0062] 和

[0063]



[0064] 2,3-环硫亚丙基硫化学固化得到。

[0065] 实施例 1

[0066] 两种化合物，4-巯甲基-3,6-二硫杂-1,8-辛二硫醇和 2-巯乙基硫，被用作载体用于在两种不同的水浴溶液中，根据下表中设定的条件染色两种基材。如上公开的基材被

浸渍在各自的浴中。在各浴液中,所述载体的浓度是 0.1 体积 %。

[0067] 每种水浴溶液都包含载体和在水中稀释的染料溶液(以 BPI 染料溶液 #46300 销售的市售分散染料制剂)。

[0068] 这样得到的两种着色基材是两个根据本发明的镜片。

[0069] 对所述眼用镜片的测量结果在下表中给出,其中  $T_v$  是光透射比,  $H_z$  是雾度。

[0070]

	$T_v$	$H_z$	条件	染色均匀性 (视觉的)
4-巯甲基-3,6-二硫杂-1,8-辛二硫醇	32.5	0.45	大气压 94°C 45 min	通过
2-巯乙基硫	3.78	0.93	大气压 94°C 1 hr	通过

[0071] 得到了良好品质的染色,使用这两种不同载体的眼用镜片的雾度水平是可接受的。4-巯甲基-3,6-二硫杂-1,8-辛二硫醇在雾度水平方面的效果更佳。

[0072] 最终眼用镜片的雾度值根据 ASTM D 1003-00 (其以引用的方式整体并入本文)的方法采用 BYK-Gardner 的 Haze-Guard Plus 雾度计(色差计)光传输测得。本申请中所有“雾度”值的引用均来自该标准。首先,根据制造商的说明书校准设备。接着,样品被放在预校准的仪器的传输光束上,在三个不同的试样位置记录雾度值并取平均。光透射比(也被称为“可见光谱的相对光传输因子”)  $T_v$  (或  $\zeta_v$ ) 在标准 ISO 13666:1998 中被定义,使用相同的设备根据标准 ISO 8980-3 (从 380nm 到 780nm) 测得。

[0073] 实施例 2

[0074] 四片如上公开的基材分别在四种不同溶液中被着色 15、30、45、60 分钟形成镜片。每种水浴溶液包含体积浓度为 0.1% 的载体 4-巯甲基-3,6-二硫杂-1,8-辛二硫醇和在水中稀释的染料溶液(以 BPI 染料溶液 #46300 销售的市售分散染料制剂)。

[0075] 浸渍过程中的温度等于 94°C。

[0076] 染色前后分别在这样得到的四个镜片上分别测量光透射比( $T$ )和雾度( $H_z$ )的结果在下表中给出。

[0077]

透射、雾度 vs 染色时间				
	前		后	
时间 (min)	$T_v$	$H_z$	$T_v$	$H_z$
0			87	
15	87.0	0.37	72.5	0.38
30	87.0	0.38	48.7	0.42
45	87.1	0.32	32.5	0.47
60	87.1	0.39	12.3	0.51

[0078] 这样得到的镜片的透射在 94°C 的浴中浸渍 60 分钟中可以达到 3 级。染色前后雾度水平没有表现出明显的变化。

[0079] 得到了良好品质的染色, 并且镜片的雾度水平是可接受的。该实施例显示了通过调整染色时间改变镜片光透射比的可能性。