



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 301 686**

51 Int. Cl.:

C09K 9/02 (2006.01)

G02B 1/04 (2006.01)

G02B 1/10 (2006.01)

G02B 5/23 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02780557 .1**

86 Fecha de presentación : **31.10.2002**

87 Número de publicación de la solicitud: **1438368**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **21.07.2004**

54 Título: **Composiciones fotocromicas polimerizables.**

30 Prioridad: **01.11.2001 US 335871 P**
16.10.2002 US 270622

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.07.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.07.2008

73 Titular/es: **TRANSITIONS OPTICAL, Inc.**
9251 Belcher Road
Pinellas Park, Florida 33782, US

72 Inventor/es: **Welch, Cletus N.;**
King, Eric M.;
Anderson, Lawrence G.;
Daughenbaugh, Randy y
Stewart, Kevin J.

74 Agente: **Carpintero López, Francisco**

ES 2 301 686 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composiciones fotocromáticas polimerizables.

5 Antecedentes de la invención

La presente invención se refiere a una composición fotocromática de como mínimo un material polimerizable y una cantidad fotocromática de como mínimo un compuesto fotocromático. Opcionalmente, la composición polimerizable contiene otros monómeros copolimerizables. Los compuestos fotocromáticos se pueden añadir a la composición antes de la polimerización o después de haber formado el polimerizado. La presente invención se refiere también a polimerizados fotocromáticos y artículos fotocromáticos.

El fotocromatismo es un fenómeno que implica un cambio de color reversible de un compuesto fotocromático después de exposición a una radiación de luz que contiene rayos ultravioleta, y una reversión al color original cuando cesa la influencia de la radiación ultravioleta. Entre las fuentes de radiación de luz que contienen rayos ultravioleta están incluidas, por ejemplo, la luz solar y la luz de una lámpara de mercurio. El cese de la radiación ultravioleta se puede lograr, por ejemplo, manteniendo el compuesto o artículo fotocromático en la oscuridad o eliminando la fuente de radiación ultravioleta (por ejemplo, con filtros).

Se ha descrito y categorizado el mecanismo general responsable del cambio de color reversible, esto es, un cambio del espectro de absorción en el intervalo visible de luz (400-700 nm) que presentan diferentes tipos de compuestos fotocromáticos. Véase, por ejemplo, John C. Crano, *Chromogenic Materials (Photochromic)*, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4ª edición, 1993, págs. 321-332. El mecanismo general para la mayoría de clases de compuestos fotocromáticos, por ejemplo, espiropiranos e indolinoespirooxazinas, implica un mecanismo electrocíclico. Cuando se exponen a una radiación activante, estos compuestos se transforman desde un compuesto incoloro de anillo cerrado en una especie de compuesto coloreado de anillo abierto. A diferencia, la forma coloreada de compuestos fotocromáticos fúlgidos se produce por un mecanismo electrocíclico que implica la transformación de una forma incolora de anillo abierto en una forma coloreada de anillo cerrado.

En los mecanismos electrocíclicos antes mencionados, los compuestos fotocromáticos requieren un medio en el que se puedan transformar reversiblemente. En matrices polímeras sólidas, se cree que las velocidades a las que se producen los procesos fotocromáticos de activación, esto es, la formación de color o el oscurecimiento, o debilitamiento del color, esto es, la vuelta al estado incoloro inicial, dependen del volumen libre en la matriz polímera. El volumen libre de la matriz polímera depende de la flexibilidad de los segmentos de la cadena del medio polímero que rodea el compuesto fotocromático, esto es, la movilidad local o la viscosidad local de los segmentos de la cadena que comprenden la matriz. Véase Claus D. Eisenbach, *New Aspects of Photochromism in Bulk Polymers*, Photographic Science and Engineering, 1979, págs. 183-190. Uno de los obstáculos principales mencionados para la aplicación comercial a gran escala de los sistemas fotocromáticos es también la baja velocidad de activación y el desvanecimiento en una matriz polímera sólida.

Recientemente, los materiales plásticos fotocromáticos han sido objeto de una atención considerable debido, en parte, a la ventaja que pueden ofrecer en cuanto a peso frente a las lentes oftálmicas hechas de vidrio. Además, los materiales transparentes fotocromáticos para vehículos y aviones han sido objeto de interés a causa de sus potenciales características de seguridad que ofrecen.

Además de la baja velocidad de activación y desvanecimiento de los compuestos fotocromáticos en matrices polímeras, otro inconveniente para un extendido uso con materiales plásticos es la pérdida de su capacidad de experimentar un cambio de color reversible como resultado de una exposición prolongada repetida a la luz ultravioleta (UV). Se cree que este fenómeno es resultado de una descomposición irreversible del compuesto fotocromático orgánico y que recibe el nombre de fatiga.

Si bien se han hecho algunos avances hacia el aumento de la resistencia a la fatiga y la mejora del comportamiento de los materiales fotocromáticos, se requieren más mejoras, incluso pequeñas mejoras experimentales, en cuanto a la resistencia a la fatiga y/o la mejora del comportamiento de materiales fotocromáticos polímeros. Por ello han continuado los esfuerzos para conseguir tales mejoras.

Aunque es conocido el uso de compuestos fotocromáticos en combinación con composiciones polimerizables, por ejemplo, (met)acrilatos, no se ha descrito el uso de la composición polimerizable de la presente invención en combinación con compuestos fotocromáticos.

60 Descripción detallada de la invención

En una realización no limitativa de la presente invención, se proporciona una composición polimerizable que comprende una cantidad fotocromática de como mínimo un compuesto fotocromático y el producto de reacción de un poliol que tiene como mínimo un grupo carbonato, y un isocianato que comprende un grupo isocianato reactivo y como mínimo un grupo insaturado. Opcionalmente, esta composición puede contener otros monómeros copolimerizables.

ES 2 301 686 T3

Preferiblemente, la composición polimerizable de la presente invención, al menos cuando está parcialmente curada, conduce a una reducción de la fatiga fotópica porcentual del compuesto fotocromático en el ensayo de Fatiga Fototópica Fotocromática Porcentual por Envejecimiento Acelerado (ensayo AWPPPF). El ensayo AWPPPF se describe en este documento en el Ejemplo 15. En el ensayo, la composición polimerizable de la presente invención y otras composiciones polimerizables se ensayan en cuanto a su comportamiento fotocromático y la fatiga como componentes de una composición metacrílica de revestimiento.

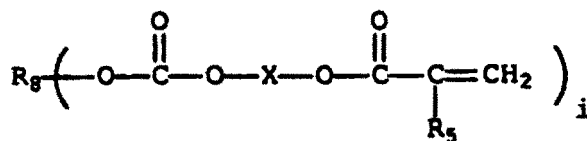
De acuerdo con la presente invención, se proporciona una composición polimerizable que comprende como componente (a) un producto de reacción de un poliol que comprende como mínimo un grupo carbonato y un isocianato que comprende un grupo isocianato reactivo y como mínimo un doble enlace polimerizable; y, opcionalmente un componente (b), como mínimo otro monómero copolimerizable con el componente (a), y un componente (c) una cantidad fotocromática de como mínimo un compuesto fotocromático.

Se ha encontrado inesperadamente que, cuando la composición polimerizable de la presente invención se usa en una composición fotocromática polimerizable, por ejemplo, una composición metacrílica de revestimiento, hay una reducción del porcentaje de la fatiga del compuesto según el ensayo AWPPPF descrito en esta memoria en el Ejemplo 15. También se ha encontrado que la composición polimerizable de la presente invención demostró en el mencionado ensayo AWPPPF, una menor cuantía porcentual de la fatiga del compuesto fotocromático comparativamente con un monómero dimetacrilato basado en policarbonato sin un grupo uretano.

En las varias realizaciones de la presente invención, la naturaleza exacta del opcional componente (b) no es crítica, salvo que ha de ser copolimerizable con la composición polimerizable de la presente invención. Se puede usar cualquier monómero copolimerizable, puesto que la presente invención se refiere a la composición fotocromática polimerizable descrita y reivindicada en esta solicitud.

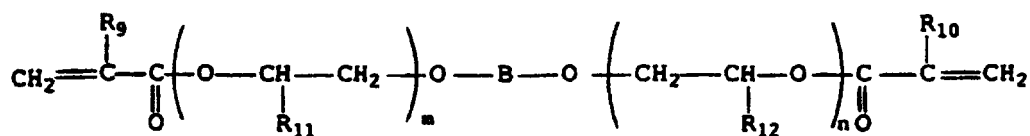
En una realización no limitativa, los monómeros copolimerizables del componente (b) se pueden seleccionar entre:

(a) un monómero polimerizable por radicales representado por la siguiente fórmula:

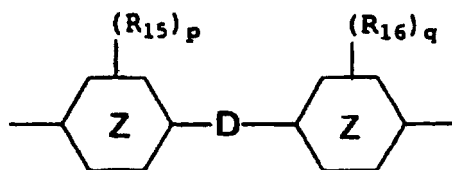


en la que R_8 es un resto polivalente de un poliol, R_5 es hidrógeno o metilo, i se selecciona entre un número entero de 2 a 6 y x es un grupo conector divalente escogido entre alquileno de cadena lineal o ramificada, polioxialquileno de cadena lineal o ramificada, alquileno cíclico, fenileno, un resto de un poliol o fenileno sustituido con alquilo C_{1-4} ;

(b) un monómero polimerizable por radicales representado por la siguiente fórmula:



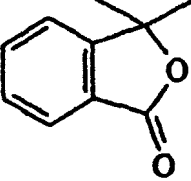

en la que m y n se seleccionan, cada uno independientemente, entre un número entero de 0 a 6, siendo la suma de m y n de 0 a 6; R_9 y R_{10} se seleccionan, cada uno independientemente, entre hidrógeno o metilo, R_{11} y R_{12} se seleccionan, cada uno independientemente, cada vez que aparecen, entre hidrógeno o alquilo C_{1-4} , y B es un grupo conector divalente seleccionado entre alquileno de cadena lineal o ramificada, fenileno, fenileno sustituido con alquilo C_{1-9} , o un grupo representado por la fórmula siguiente:




en la que R_{15} y R_{16} se seleccionan, cada uno independientemente, cada vez que aparecen, entre alquilo C_{1-4} , cloro o bromo, p y q se seleccionan, cada uno independientemente, entre un número entero de 0 a 4,

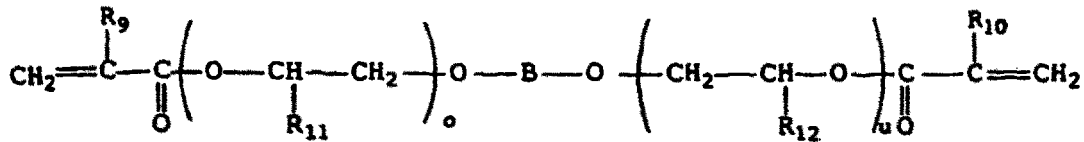


representa un grupo divalente benceno o un grupo ciclohexano divalente y D es es -O-, -S-, -S(O₂)-, -C

(O)-, -CH₂-, -CH=CH-, -C(CH₃)₂-, -C(CH₃) (C₆H₅)- o  cuando  es el grupo benceno

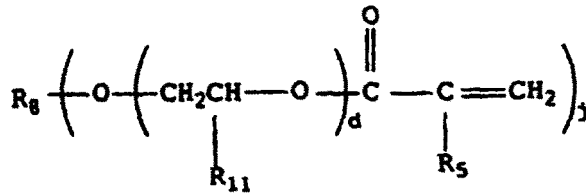
divalente, y D es -O-, -S-, -CH₂- o -C(CH₃)₂- cuando  es el grupo ciclohexano divalente;

(c) un monómero polimerizable por radicales representado por la fórmula siguiente:



en la que o y u se seleccionan, cada uno independientemente, entre un número positivo, siendo la suma de o y u de 7 a 10; R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂ y B son lo definido antes;

(d) un monómero polimerizable por radicales representado por la fórmula siguiente:



en la que R₅, R₈ y R₁₁ son lo definido antes, d se selecciona entre un número de 0 a 20 y j es selecciona entre un número de 3 a 6;

(e) el producto de reacción de un policloroformiato policarbonatopoliol y un hidroximetacrilato;

(f) un producto de reacción de un policarbonatopoliol y cloruro de (met)acrilato;

(g) un monómero polimerizable por radicales que es monoetilénicamente insaturado;

(h) un monómero polimerizable por radicales que es un monómero alílicofuncional que tiene como mínimo dos grupos alilo, siempre que el mencionado monómero alílicofuncional se use a un nivel que no exceda de 5% en peso, en relación al peso total de los monómeros; o

(i) una mezcla de ellos.

En varias realizaciones no limitativas, la composición polimerizable de la presente invención se puede usar para producir polimerizados fotocromicos cuyos compuestos fotocromicos se añaden antes de la polimerización a un polimerizado al menos parcialmente curado, o por combinación de tales procedimientos.

Se señala que, tal como se usan en esta memoria y en las reivindicaciones anexas, las formas singulares “un”, “una” y “el”, “la” incluyen los correspondientes plurales, a no ser que explícita y unívocamente se refieran a un singular.

A los fines de esta memoria, a no ser que se indique lo contrario, todos los números que expresan cantidades, condiciones de reacción, etc., usados en la memoria y las reivindicaciones anexas se ha de entender que, en todos los casos, están modificados por el término “aproximadamente”. Consecuentemente, a no ser que se indique lo contrario, los parámetros numéricos indicados en la siguiente memoria y las reivindicaciones anexas son aproximaciones que

pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas a obtener de la presente invención. Muy como mínimo, y no como intento para limitar la aplicación de la doctrina de los equivalentes al ámbito de las reivindicaciones, cada parámetro numérico debe interpretarse al menos a la luz del número de dígitos representativos dados y por aplicación de las técnicas de redondeo ordinarias.

A pesar de que los intervalos y parámetros numéricos que señalan el ámbito amplio de la invención son aproximaciones, los valores numéricos indicados en los ejemplos específicos se dan tan precisamente como es posible. Sin embargo, cualquier valor numérico contiene inherentemente ciertos errores resultantes necesariamente de la desviación estándar encontrada en las respectivas mediciones de los ensayos.

La frase “polimerizado curado como mínimo parcialmente” se refiere a una composición polimerizable cuyos componentes curables o reticulables están como mínimo parcialmente curados, reticulados y/o reaccionados. En ciertas realizaciones no limitativas de la presente invención, el grado de los componentes que han reaccionado puede variar ampliamente, por ejemplo, de 5% a 100% de todos los posibles componentes curables, reticulables o reactivos.

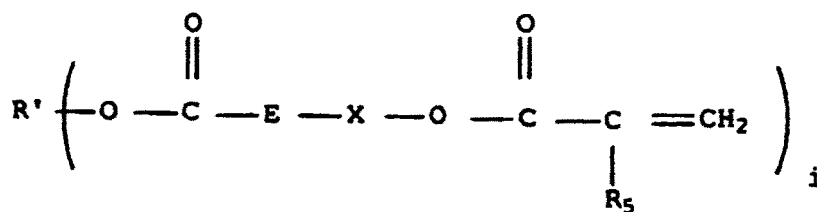
La descripción de las solicitudes, patentes y artículos afines detallados en esta memoria por número de columna y líneas, o por cita específica, que describen procedimientos para preparar monómeros, polimerizados y compuestos fotocromáticos se incorporan a este documento, en su totalidad, por referencia.

El término “poliol” se describe en este contexto como un alcohol polihidroxfílico que tiene 2 o más grupos hidroxilo, pero que sustancialmente está exento de grupos carbonato a no ser que se indique lo contrario. Después de eliminar el (los) grupo(s) hidroxilo del poliol, lo que queda es un resto de un poliol o un radical derivado de un poliol. El término “alquileo”, cuando está precedido de cadena lineal, esto es, recta, o ramificada, se define en esta memoria como un grupo hidrocarburo que tiene de 2 a 20 átomos de carbono. El término “oxialquileo” se define en esta memoria como un grupo hidrocarburo que tiene de 2 a 4 átomos de carbono y 1 átomo de oxígeno. El término “grupos oxialquileo” se define en esta memoria como el número de oxialquileos incluidos en las fórmulas y descritos, por ejemplo, como que es un número entero o un número entre 0 y 6, estando incluidos en el intervalo especificado números parciales tales como 1,1 o 5,9. El término “alquileo cíclico” se define en esta memoria como un grupo hidrocarburo cíclico que tiene de 3 a 7 átomos de carbono. El término “(met)acrilóilo” se define en esta memoria como grupos acrilóilo y metacrilóilo. El término “(met)acrilato” se describe en esta memoria como acrilatos, metacrilatos o combinaciones de ambos. El término “(met)acrílico” se define en esta memoria como grupos acrílicos, metacrílicos o combinaciones de grupos acrílicos y metacrílicos.

En la descripción de los componentes (a) y (b), números similares y términos similares tienen el mismo significado a no ser que se indique lo contrario.

La composición polimerizable de la presente invención, en una realización no limitativa, es el producto de reacción de: como mínimo un material que comprende como mínimo un grupo carbonato y como mínimo un grupo hidroxilo, tal como un alcohol o poliol que contiene un grupo carbonato, o un material monómero (met)acrílico que contiene como mínimo un grupo carbonato y como mínimo un grupo hidroxilo; como mínimo un material que contiene monoisocianato que como mínimo tiene un grupo insaturado, tal como el producto de reacción de un material (met)acrílico monómero que contiene un grupo vinil éter y ácido isocianico; y una cantidad fotocromática de como mínimo un compuesto fotocromático.

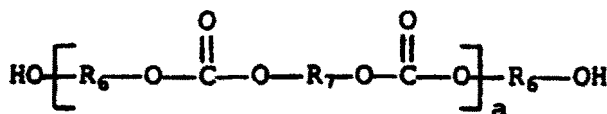
En otra realización no limitativa, el componente (a), que es el producto de reacción de un isocianato que comprende un grupo isocianato reactivo y como mínimo un doble enlace polimerizable y un poliol que comprende como mínimo un grupo carbonato, se puede representar por la siguiente fórmula:



en la que R' es un resto de un poliol que comprende como mínimo un grupo carbonato, R₅ es hidrógeno o metilo, E es -NH-; X es un conector divalente seleccionado entre alquileo lineal o ramificado, polioxialquileo de cadena lineal o ramificada, alquileo cíclico, fenileno, resto de un poliol o fenileno sustituido con alquilo C₁₋₄, e i es un número entero de 2 a 6. En otra realización no limitativa, R' es un resto de un poliol que comprende como mínimo 2 grupos carbonato.

ES 2 301 686 T3

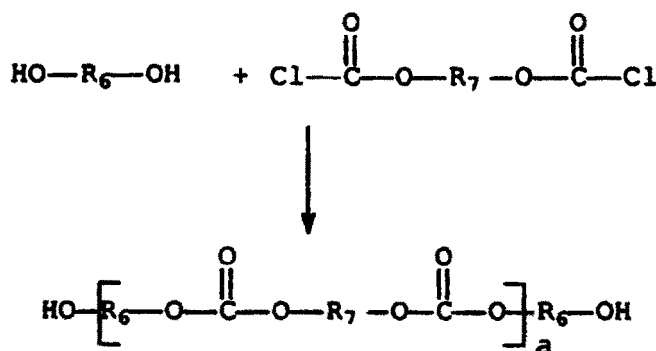
En una realización no limitativa, el carbonatopoliol del componente (a) se puede representar por la siguiente fórmula:



en la que R_6 y R_7 pueden ser iguales o diferentes y cada uno se selecciona independientemente, cada vez que se presentan, entre grupos alquileo divalentes lineales o ramificados, grupos alquileo cíclico o radicales aromáticos divalentes C_{6-15} , por ejemplo, 2,2-difenilpropano, y a es un número entero de 1 a 20.

En otra realización no limitativa, los policarbonatopoliolos de la fórmula antes mencionada se pueden formar por reacción de como mínimo un bis(cloroformiato) con como mínimo un polioliol, por ejemplo, un diol, como se describe en la patente U.S. n.º. 5.266.551. Uno de los componentes se puede usar en exceso para limitar y controlar el peso molecular del policarbonatopoliol resultante. Como se muestra en la siguiente ilustración no limitativa de un Esquema de Preparación de Policarbonatos, el diol está en exceso y se convierte en el grupo terminal.

Esquema de Preparación de Policarbonatos



Son ejemplos no limitativos de bis(cloroformiatos) que se pueden usar en el esquema de preparación indicado: bis(cloroformiato) de monoetilenglicol, bis(cloroformiato) de dietilenglicol, bis(cloroformiato) de propanodiol, bis(cloroformiato) de butanodiol, bis(cloroformiato) de hexanodiol, bis(cloroformiato) de neopentilglicol, bis(cloroformiato) de bisfenol A o mezclas de ellos.

Son ejemplos no limitativos de polioliolos que se pueden usar en el mencionado sistema de preparación: bisfenol A, trimetileolano, trimetilolpropano, ácido di(trimetilolpropano)dimetilolpropiónico, etilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 2,4-pentanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, 2-metil-1,3-pentanodiol, 2-metil-1,5-pentanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 2,5-hexanodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,7-heptanodiol, 2,4-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 2,2-dimetil-3-hidroxiopropil-2,2-dimetil-3-hidroxiopropionato, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicol, dipropilenglicol, tripro-pilenglicol, polipropilenglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,2-bis(hidroximetil) ciclohexano, 1,2-bis(hidroxietyl)ciclohexano, el producto de alcoxilación de 1 mol de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (esto es, bisfenol A) y de 2 a 10 moles de óxido de etileno, óxido de propileno o una mezcla de ellos; poli(oxitetrametilen)diol o una mezcla de ellos.

En algunas realizaciones no limitativas, los materiales anteriores se pueden combinar para formar una variedad de composiciones, longitudes de cadena y grupos terminales para un carbonatopoliol. Por ejemplo, los polioliolos pueden tener grupos alifáticos hidroxilo terminales (por ejemplo, grupos dietilenglicol), grupos fenólicos terminales (por ejemplo, grupos bisfenol A) o una mezcla de tales grupos hidroxilo terminales.

En varias realizaciones no limitativas, los policarbonatopoliolos así como los materiales que contienen como mínimo un grupo carbonato y como mínimo un grupo hidroxilo se pueden preparar por una reacción de intercambio de éster de un carbonato de dialquilo, diarilo o alquileo con un polioliol, como se describe en las patentes U.S. n.º. 4.131.731, n.º. 4.160.853, n.º. 4.891.421 y n.º. 5.143.997. Entre otros ejemplos de tales materiales que contienen grupos carbonato e hidroxilo están incluidos los productos preparados: por reacción de un polioliol y fosgeno, según se describe en la patente U.S. n.º. 4.533.729; y por reacción de un policarbonatopoliol con un anhídrido de ácido o un ácido dicarboxílico, según se describe en la patente U.S. n.º. 5.527.879. Entre los ejemplos de productos disponibles comercialmente figuran, no limitativamente: las series 102-108 de RAVECARB[®], policarbonatodiolos asequibles de EniChem Synthesis Milano y PC 1122, asequible de Stahl USA.

ES 2 301 686 T3

En una realización no limitativa, el monoisocianato usado para producir la composición polimerizable de la presente invención tiene un grupo isocianato primario, secundario o terciario, que también se denomina isocianato reactivo, y como mínimo un grupo insaturado seleccionado entre grupos alifáticos, (met)acrílicos, vinílicos, o mezclas de ellos. En otra realización no limitativa, el grupo insaturado es un grupo que tiene un doble enlace polimerizable seleccionado entre el grupo (met)acrílico.

En una serie de realizaciones no limitativas, el isocianato del componente (a) así como el material de monoisocianato que contiene como mínimo un grupo insaturado puede ser:

(1) un isocianato representado por la siguiente fórmula:



en la que R_5 y X son lo descrito anteriormente;

(2) isocianato de m-isopropenil- α , α -dimetilbencilo;

(3) un producto de la reacción de como mínimo un monómero acrílico funcional que contiene un grupo éter de vinilo y ácido isociánico; o

(4) una mezcla de ellos.

En una realización no limitativa, los isocianatos que se pueden usar como reactivos para formar el componente (a) son materiales que tienen un grupo isocianato reactivo y como mínimo un doble enlace polimerizable. Un ejemplo no limitativo de tal compuesto es metacrilato de isocianatoetilo. A modo de ilustración no limitativa, los procedimientos para la preparación de tal compuesto han sido descritos por Thomas, Mary R., en *Isocyanatoethyl Methacrylate: A Heterofunctional Monomer for Polyurethane and Vinyl Polymer Systems*, Organic Coatings and Polymer Science Proceedings, vol. 46, págs. 506-513, 1982. Se describen procedimientos no limitativos para la preparación de isocianato de m-isopropenil- α , α -dimetilbencilo en las patentes U.S. n.º. 4.377.530, n.º. 4.379.767 y n.º. 4.439.616. A modo de otra ilustración no limitativa, Hoover, F.W. y otros han descrito procedimientos para la preparación de un producto de la reacción de un monómero acrílico funcional que contiene un grupo éter de vinilo y ácido isociánico, por ejemplo, isocianato de 1-(2-metacriloxietoxi)etilo en *Chemistry of Isoxycyanic Acid. II. Reaction with, α , β -Unsaturated Ethers*, Journal of Organic Chemistry, vol. 28, págs. 2082-2085, 1963.

En otras realizaciones no limitativas, los isocianatos del componente (a), según se ha definido antes, pueden incluir isocianatos "modificados" o "no modificados" que tienen grupos isocianato "libres", "bloqueados" o parcialmente bloqueados. Los compuestos que contienen grupos isocianato se pueden escoger entre isocianatos alifáticos, aromáticos, cicloalifáticos, heterocíclicos o mezcla de ellos. El término "modificado" se define aquí como que significa que los mencionados compuestos que contienen isocianato se alteran de manera conocida para que contengan grupos biuret, urea, carbodiimida, uretano o isocianurato. Otros procedimientos para modificar los isocianatos se describen en *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5ª edición, 1989, vol A14, págs. 661 a 625, y en la patente U.S. n.º. 4.442.145, columna 2, línea 63 a columna ea 31.

Los grupos isocianato libres no son estables, esto es, los grupos isocianato reaccionarán con agua o compuestos que contiene átomos de hidrógeno reactivo. Con el fin de proporcionar isocianatos y/o compuestos que contienen isocianato estables y conservables, los grupos NCO se pueden bloquear con ciertos compuestos orgánicos seleccionados que convierten el grupo isocianato en inerte frente a compuestos de hidrógeno reactivo a temperatura ambiente. Cuando se calientan a temperaturas elevadas, por ejemplo, entre 90 y 200°C, los isocianatos bloqueados liberan el agente de bloqueo y reaccionan de la misma manera que el isocianato no bloqueado original o libre.

En una realización no limitativa, los isocianatos pueden ser totalmente bloqueados, como se describe en la patente U.S. n.º. 3.984.299, columna 1, líneas 1 a 68, columna 2 y columna 3, líneas 1 a 15, o parcialmente bloqueados y que han reaccionado con el esqueleto del polímero, como se describe en la patente U.S. n.º. 3.947.338, columna 2, línea 65 a columna 4, línea 30. Tal como se usa en esta memoria, el NCO en la relación NCO:OH representa el isocianato libre o reactivo de los compuestos que contienen isocianato libre después de la liberación del agente de bloqueo. En algunos casos, no es posible eliminar todo el agente de bloqueo. En esas situaciones, se usaría más del compuesto que contiene isocianato bloqueado para alcanzar el nivel deseado de NCO libre.

En otra realización no limitativa, el compuesto que contiene isocianato se selecciona entre el grupo modificado o no modificado de compuestos de isocianatos alifáticos, isocianatos cicloalifáticos, isocianatos aromáticos, isocianatos alifáticos parcialmente bloqueados, isocianatos cicloalifáticos parcialmente bloqueados, isocianatos aromáticos parcialmente bloqueados, o una mezcla de ellos. En otra realización no limitativa, el isocianato se selecciona entre el grupo modificado de isocianatos alifáticos, isocianatos cicloalifáticos, isocianatos aromáticos o mezclas de ellos. En otra realización no limitativa más, el componente isocianato es un isocianato alifático no modificado.

Generalmente, los compuestos usados para bloquear los isocianatos son compuestos orgánicos que tienen átomos de hidrógeno activo. En una realización no limitativa, entre los ejemplos están incluidos alcoholes volátiles, aminas,

ES 2 301 686 T3

ésteres ácidos, epsilon-caprolactama, triazoles, pirazoles y compuestos cetoxima. En otra realización no limitativa, los compuestos de bloqueo se pueden seleccionar ente el grupo constituido por metanol, t-butanol, fenol, cresol, nonilfenol, diisopropilamina, éster dietílico del ácido malónico, éster etílico del ácido acetoacético, ε-caprolactama, 3-amino-
 5 triazol, 1,2,4-triazol, pirazol, 3,5-dimetilpirazol, acetonaoxima, metil amil cetoxima, metil etil cetoxima o una mezcla de ellas. En otra realización no limitativa más, el agente de bloqueo se selecciona entre metanol, diisopropilamina, éster dietílico del ácido malónico, éster etílico del ácido acetoacético, 1,2,4-triazol, metil etil cetoxima, acetonaoxima o una mezcla de ellas. En otra realización no limitativa más, el compuesto de bloqueo es metanol, diisopropilamina, metil etil cetoxima, 1,2,4-triazol o una mezcla de ellos.

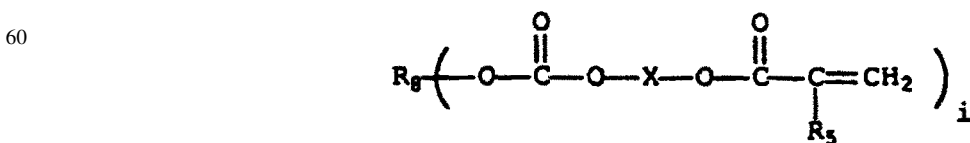
10 En una realización no limitativa, la relación NCO:OH para el material que contiene monoisocianato que tiene como mínimo un grupo insaturado al material que comprende como mínimo un grupo carbonato y como mínimo un grupo hidroxilo puede variar de 1:1 a 1:7, por ejemplo, de 1:2 a 1:6 o de 1:2 a 1:5. La relación NCO:OH puede variar entre cualquier combinación de estos valores, inclusive de los intervalos indicados, por ejemplo, de 1:1,5 a 1:6,9.

15 En otra realización no limitativa, el peso molecular del producto de reacción de como mínimo un material que comprende como mínimo un grupo carbonato y como mínimo un grupo hidroxilo y un material que contiene como mínimo un monoisocianato que tiene un grupo insaturado, por ejemplo, el componente (a), puede variar ampliamente. Puede variar desde el peso molecular del número mínimo de elementos usados para formar el producto de reacción, aproximadamente 200 gramos por mol, a una especie polímera grande que tiene un peso molecular numérico medio
 20 basado en patrones de poliestireno de 200.000. Por ejemplo, el peso molecular puede estar en un intervalo de peso molecular numérico medio, basado en patrones de polietilenglicol, de 500 a 17.500, o un peso molecular numérico medio, basado en patrones de poliestireno de 1.500 a 100.000. El peso molecular del producto de reacción puede variar entre cualquier combinación de estos valores, por ejemplo, de un peso molecular de 250 gramos por mol a un peso molecular numérico medio de 150.000. En una realización no limitativa contemplada, el peso molecular del
 25 componente (a) es un peso molecular numérico medio basado en patrones de poliestireno de más de 2.000.

En una serie de realizaciones no limitativas, el componente (a) puede estar presente en la composición en una cuantía amplia de cantidades, por ejemplo, de 5 a 100 por ciento en peso en relación al peso total de los componentes no
 30 fotocromicos polimerizables. El componente (a) puede estar presente en la composición polimerizable de la presente invención en una cantidad de como mínimo 5% en peso, por ejemplo, en una cantidad de 20% como mínimo, o como mínimo 30% en peso, siendo los porcentajes en peso en relación al peso total de los componentes polimerizables no fotocromicos. El componente (a) puede estar presente en la composición polimerizable en una cantidad de menos
 35 de 95% en peso, por ejemplo, en una cantidad de menos de 75% en peso, o de menos de 50% en peso, siendo los porcentajes en peso en relación al peso total de los componentes polimerizables no fotocromicos. La cantidad de monómero componente (a) que está presente en la composición polimerizable de la presente invención puede variar entre cualquier combinación de estos valores inferior y superior, inclusive de los valores dados, por ejemplo, de 6 a 99% en peso.

En otra serie de realizaciones no limitativas, el monómero copolimerizable del componente opcional (b) puede
 40 estar presente en la composición de la presente invención en una amplia gama de cantidades. El (los) copolímero(s) copolimerizable(s) puede(n) estar presente(s) en la composición polimerizable en una cantidad de como mínimo 5% en peso, por ejemplo, en una cantidad de como mínimo 25% en peso, o de como mínimo 50% en peso, siendo los porcentajes en peso en relación a peso total de los componentes polimerizables no fotocromicos. El (los) componente(s) copolimerizable(s) puede(n) estar presente(s) en la composición polimerizable en una cantidad de menos de 95% en
 45 peso, por ejemplo, en una cantidad de menos de 80% en peso, o menos de 70% en peso, siendo los porcentajes en peso en relación al peso total de los componentes polimerizables no fotocromicos. La cantidad de monómero copolimerizable que está presente en la composición polimerizable puede variar entre cualquier combinación de estos valores superior e inferior, inclusive de los valores dados, por ejemplo, de 10 a 90% en peso. El porcentaje en peso del componente (a) y el componente (b), en relación al peso total de los componentes polimerizables no fotocromicos,
 50 comprende 100% en peso.

En una realización no limitativa, el primer monómero copolimerizable de la composición orgánica polimerizable de la presente invención se puede describir como carbonatos con terminal (met)acrilóilo de polioles alifáticos de
 55 cadena lineal o ramificada, polioles cicloalifáticos, polioles aromáticos o polioles que comprenden grupos éster, por ejemplo, monómeros de glicol alifático bis(carbonato de (met)acrilóilo), monómeros de alquilidénbisfenol bis(carbonato de (met)acrilóilo) o monómeros de poliéster bis(carbonato de (met)acrilóilo). En la patente U.S. n.º. 5.965.680 se describen procedimientos no limitativos para la preparación del primer monómero.



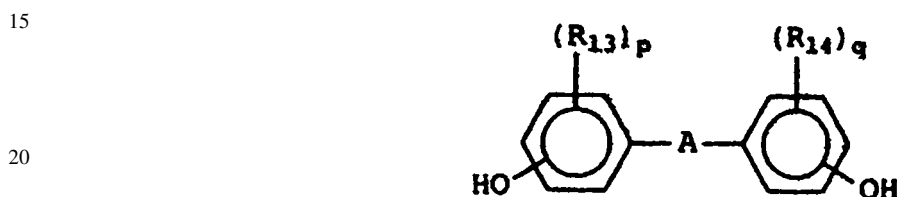
En la fórmula anterior, R₈ es un resto polivalente de un poliol, que puede ser un poliol alifático, un poliol cicloalifático, un poliol aromático o un poliol que comprende grupos éster que contiene como mínimo 2 grupos hidroxilo, por ejemplo, 3, 4, 5 o 6 grupos hidroxilo. Entre los polioles que tienen más de 2 grupos hidroxilo están incluidos, por ejemplo,

ES 2 301 686 T3

glicerol, trimetilopropano, trimetiloletano, di-trimetilopropano, di-trimetiloletano, pentaeritritol y di-pentaeritritol. X es un grupo conector divalente que se ha definido antes, R_5 es hidrógeno o metilo: En una realización no limitativa, R_5 es metilo, la letra i es un número entero de 2 a 6. En otra realización no limitativa, i es 2.

5 En una serie de realizaciones no limitativas, el poliol del que R_8 es un resto, contiene 2 grupos hidroxilo, esto es, un diol tal como glicol o bisfenol. El poliol alifático puede ser lineal o ramificado y contener de 2 a 20 átomos de carbono. En una realización no limitativa, el poliol alifático es un alquilenglicol que tiene de 2 a 4 átomos de carbono, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol, trimetilenglicol, tetrametilenglicol y/o un polialquilen C_{2-4} glicol, por ejemplo, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, dibutilenglicol, tributilenglicol, etc.

10 En otra realización no limitativa, el poliol del que R_8 es un resto, se puede seleccionar también entre 1,3-bencenodiol, 1,4-bencenodiol, hidroquinona bis(2-hidroxietil) éter o un bisfenol representado por la fórmula siguiente:



25 en la que R_{13} y R_{14} , se seleccionan, cada uno independientemente cada vez que se presentan, entre alquilo C_{1-4} , cloro o bromo; p y q se seleccionan, cada uno independientemente, entre un número entero de 0 a 4; y -A- es un grupo conector divalente seleccionado entre -O-, -S-, -S(O₂)-, -C(O)-, -CH₂-, -CH=CH-, -C(CH₃)₂-, -C(CH₃)(C₆H₅)- o



40 En otra realización no limitativa más, el grupo de polioles cicloalifáticos entre los que se puede seleccionar R_8 incluye 1,2-, 1,3-, o 1,4-dimetanolciclohexano, o versiones hidrogenadas de bisfenoles, por ejemplo, bisciclohexanoles según se describe más adelante. Un ejemplo no limitativo de un bisciclohexanol del que se puede seleccionar R_8 es 4,4'-isopropilidenciclohexanol.

45 En otra realización no limitativa de la presente invención, el poliol del que R_8 es un resto se selecciona entre alquilenglicol, polialquilen C_{2-4} glicol, glicerol, 1,3-bencenodiol, 1,4-bencenodiol, hidroxiquinona bis(2-hidroxil) éterdiones, o una mezcla de ellos. En otra realización no limitativa más, el poliol del que R_8 es un resto se selecciona entre alquilenglicol, por ejemplo, etilenglicol, o polialquilen C_{2-4} glicol, por ejemplo, dietilenglicol.

50 Los ejemplos de monómeros ((met)acriloilcarbonato)poliol de los que se puede seleccionar el primer polímero copolimerizable (a) incluyen, pero no limitativamente: bis((metacriloiloxi)etilencarbonato) de etilenglicol, bis((acriloiloxi)etilencarbonato) de etilenglicol, bis((metacriloiloxi)etilencarbonato) de dietilenglicol, bis((acriloiloxi)etilencarbonato) de dietilenglicol, bis((metacriloiloxi)etilencarbonato) de trietilenglicol, bis((acriloiloxi)etilencarbonato) de trietilenglicol, bis((metacriloiloxi)etilencarbonato) de propilenglicol, bis((acriloiloxi)etilencarbonato) de propilenglicol, bis((metacriloiloxi)etilencarbonato) de 1,3-propanodiol, bis((acriloiloxi)etilencarbonato) de 1,3-propanodiol, bis((metacriloiloxi)etilencarbonato) de 1,3-butanodiol, bis((acriloiloxi)etilencarbonato) de 1,3-butanodiol, bis((metacriloiloxi)etilencarbonato) de 1,2- y 1,3-glicerol, bis((acriloiloxi)etilencarbonato) de 1,2, y 1,3-glicerol, bis((metacriloiloxi)etilencarbonato) de 1,4-butanodiol, bis((acriloiloxi)etilencarbonato) de 1,4-butanodiol, bis((metacriloiloxi)etilencarbonato) de dipropilenglicol, bis((acriloiloxi)etilencarbonato) de dipropilenglicol, bis((metacriloiloxi)etilencarbonato) de trimetilenglicol, bis((acriloiloxi)etilencarbonato) de trimetilenglicol, bis((metacriloiloxi)etilencarbonato) de pentametilenglicol, bis((acriloiloxi)etilencarbonato) de pentametilenglicol, bis((metacriloiloxi)etilencarbonato) de 1,3- y 1,4-bencenodiol, bis((acriloiloxi)etilencarbonato) de 1,3- y 1,4-bencenodiol, bis(2-hidroxietil)éter bis((metacriloiloxi)etilencarbonato) de hidroxiquinona, bis(2-hidroxietil)éter bis((acriloiloxi)etilencarbonato) de hidroxiquinona, bis((metacriloiloxi)etilencarbonato) de isopropilidenciclohexanol, bis((acriloiloxi)etilencarbonato) de isopropilidenciclohexanol, bis((metacriloiloxi)etilencarbonato) de dietilenglicol, bis((metacriloiloxi)etilencarbonato) de dietilenglicol, bis((metacriloiloxi)etilencarbonato) de dietilenglicol, bis((metacriloiloxi)etilencarbonato) de dietilenglicol, bis((metacriloiloxi)etilencarbonato) de dietilenglicol, o una mezcla de ellos.

65

ES 2 301 686 T3

En otra realización no limitativa, el poliol del que R_8 es un resto es un poliol que comprende grupos éster. Tales polioles son conocidos en general y pueden tener un peso molecular numérico medio en el intervalo de 200 a 10.000. Se pueden preparar por técnicas convencionales utilizando dioles de bajo peso molecular, esto es, dioles que tienen un peso molecular de 500 gramos por mol o menos, trioles y alcoholes polihidroxílicos conocidos en la técnica (opcionalmente en combinación con alcoholes monohidroxílicos) con ácidos policarboxílicos. Entre los ejemplos no limitativos de ácidos policarboxílicos están incluidos: ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido trimelítico, ácido tetrahidroftálico, ácido adípico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido fumárico o mezclas de ellos. También se pueden emplear anhídridos de los ácidos anteriores, cuando existen, y quedan englobados en el término "ácido policarboxílico".

En otra realización no limitativa más, también son útiles ciertos materiales que reaccionan de manera similar a los ácidos para formar poliesterpolioles. Entre tales materiales están las lactonas, por ejemplo, caprolactona, propiolactona y butirolactona, e hidroxácidos tales como ácido hidroxicaproico y ácido dimetilolpropiónico. Si se usa un triol o un ácido polihidroxílico, en la preparación de los poliesterpolioles se puede usar un ácido monocarboxílico tal como ácido acético y/o ácido benzoico y, para ciertos fines, puede ser deseable tal poliesterpoliol. Además, se entiende en esta memoria que el término poliesterpolioles incluye poliesterpolioles modificados con ácidos grasos o aceites de triglicéridos de ácidos grasos (esto es, polioles alquídicos convencionales que contienen tal modificación). Otros ejemplos no limitativos de poliesterpolioles que se pueden utilizar son los preparados haciendo reaccionar un óxido de alquileo, por ejemplo, óxido de etileno, óxido de propileno, etc. y los ésteres de glicidilo del ácido versático con ácido metacrílico para formar el éster correspondiente.

En una realización no limitativa, cuando R_8 es el resto de un poliol que comprende grupos éster, el poliol del que es un resto se puede representar por la fórmula siguiente:



en la que: Y es -O- o -NR- y R es hidrógeno o alquilo C_{1-12} ; R_1 es un radical orgánico derivado de un iniciador. Los iniciadores son compuestos que tienen como mínimo un hidrógeno reactivo capaz, con ayuda o sin ayuda de un catalizador, de abrir el anillo de la lactona y añadirla como cadena abierta sin formar agua de condensación. Entre los ejemplos no limitativos de iniciadores están incluidos iniciadores monofuncionales tales como alcoholes o aminas, e iniciadores polifuncionales tales como polioles, poliaminas, aminoalcoholes y polímeros vinílicos, así como amidas, sulfonamidas, hidrozonas, semicarbazonas, oximas, ácidos policarboxílicos, ácidos hidroxicarboxílicos y ácidos aminocarboxílicos. Cada uno de R_2 , R_3 y R_4 se escoge, independientemente entre sí cada vez que aparecen, entre hidrógeno, alquilo C_{1-12} , cicloalquilo C_{5-6} , alcoxi C_{1-6} , bencilio o fenilo, con la condición de que como mínimo $h + 2$ del número total de R_2 , R_3 y R_4 sean hidrógeno. Por ejemplo, cuando el material de partida es butirolactona ($C_4H_6O_2$), h es 2 y como mínimo 4, realmente 5 del número total de R_2 , R_3 y R_4 son hidrógeno. La letra h se selecciona entre un número entero de 1 a 6; t se selecciona entre un número entero de 1 a 100; e y y se selecciona ente un número entero igual a 2-6.

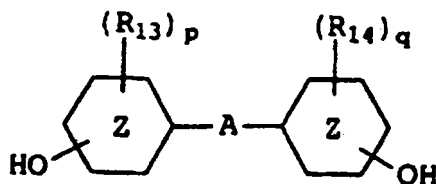
En otra realización no limitativa, el poliol que comprende grupos éster es el producto de reacción de un iniciador diol y una lactona, esto es, es un polilactonadiol. El diol del polilactonadiol se puede seleccionar entre dioles alifáticos de cadena lineal o ramificada que tienen de 2 a 20 átomos de carbono, polialquilen C_{1-4} glicoles, dioles alifáticos que tienen de 5 a 8 átomos de carbono en el anillo cíclico, dioles monocíclicos aromáticos, bisfenoles, bisfenoles hidrogenados o una mezcla de ellos.

Entre los ejemplos de dioles alifáticos lineales o ramificados que tienen de 2 a 20 átomos de carbono que se pueden usar para preparar el polilactonadiol están incluidos, no limitativamente, los dioles de los que R_8 es un resto. Son ejemplos no limitativos de tales dioles: etilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,2- y 2,3-butanodiol, pentanodiol, hexanodiol, heptanodiol, octanodiol, nonadodiol, decanodiol, undecanodiol, dodecanodiol, tridecanodiol, tetradecanodiol, pentadecanodiol, hexadecanodiol, heptadecanodiol, octadecanodiol, nonadecanodiol e icosanodiol. Entre los ejemplos de polialquilen C_{2-4} glicoles están incluidos, no siendo los únicos, di-, tri-, tetra-, penta-etilenglicoles y etilenglicoles superiores, di-, tri-, tetra-propilenglicoles y propilenglicoles superiores, y di-, tri-, tetra-butilenglicoles y butilenglicoles superiores.

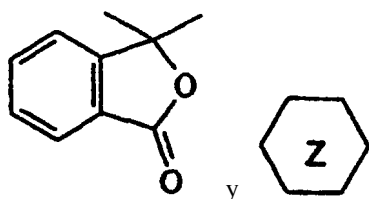
El grupo de dioles cicloalifáticos que tienen de 5 a 8 átomos de carbono que se pueden usar para preparar el polilactonadiol incluye, no limitativamente, los dioles cicloalifáticos descritos antes en esta memoria, ciclopentanodiol, ciclohexanodiol, ciclohexanodimetanol, cicloheptanodiol y ciclooctanodiol. En el grupo de dioles monocíclicos aromáticos que se pueden usar para preparar el polilactonadiol están incluidos, no limitativamente, bencenodiol, por ejemplo, 1,2-dihidroxibenceno y 1,3-dihidroxibenceno; bencenodiol sustituido con alquilo C_{1-4} , por ejemplo, 4-t-butilbenceno-1,2-diol, 4-metil-benceno-1,2-diol, 3-t-butil-5-metilbenceno-1,2-diol y 3,4,5,6-tetrametilbenceno-1,2-diol; bencenodiol sustituido con halo, por ejemplo, 3,5-diclorobenceno-1,2-diol, 3,4,5,6-tetrabromobenceno-1,2-diol y 3,4,5-triclorobenceno-1,2-diol; y bencenodiol sustituido con alquilo C_{1-4} y halo, por ejemplo, 3-bromo-5-t-butilbenceno-1,2-diol, 3,6-dicloro-4-metil-benceno-1,2-diol, 3, -bromo-4,5-dimetilbenceno-1,2-diol o 3-cloro-4,6-di-t-butilbenceno-1,2-diol.

ES 2 301 686 T3

En una realización no limitativa, los bisfenoles y bisfenoles hidrogenados que se pueden usar para preparar el polilactonadiol se pueden representar por la siguiente fórmula:

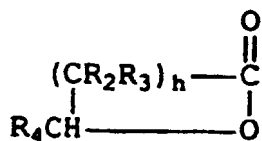


en la que R_{13} y R_{14} , se seleccionan independientemente entre sí cada vez que aparecen, entre alquilo C_{1-4} , cloro o bromo; p y q se seleccionan independientemente entre un número entero de 0 a 4, y -A- es un grupo conector divalente seleccionado entre -O-, -S-, -S(O₂)-, -C(O)-, -CH₂-, -CH=CH-, -C(CH₃)₂-, -C(CH₃)(C₆H₅)- o



representa un anillo de benceno o un anillo de ciclohexano. Un ejemplo no limitativo de un bisfenol que se puede usar para preparar el polilactonadiol es 4,4'-isopropilideno-bisfenol. Un ejemplo no limitativo de un bisfenol hidrogenado que se puede usar para preparar el polilactonadiol es 4,4'-isopropilideno-bis(ciclohexanol).

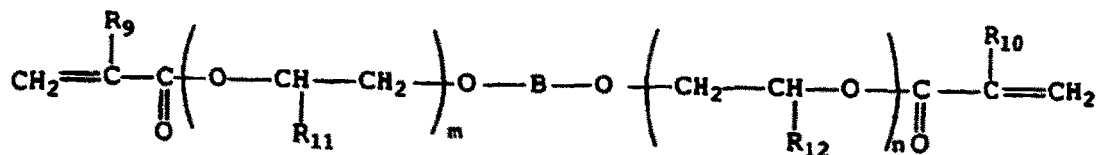
En una realización no limitativa, la lactona usada para preparar el polilactonadiol tiene de 3 a 8 átomos de carbono en el anillo cíclico de lactona y se puede representar por la fórmula siguiente



en la que h se selecciona entre un número entero de 1 a 6, por ejemplo 1, 2, 3, 4, 5 o 6; R_2 , R_3 y R_4 se seleccionan, cada uno independientemente cada vez que se presentan, entre hidrógeno, alquilo C_{1-12} , cicloalquilo C_{5-6} , alcoxi C_{1-6} , bencilo o fenilo, con la condición de que como mínimo $h + 2$ del número total de grupos R_2 , R_3 y R_4 sean hidrógeno. En otra realización no limitativa, cada uno de R_2 , R_3 y R_4 es hidrógeno.

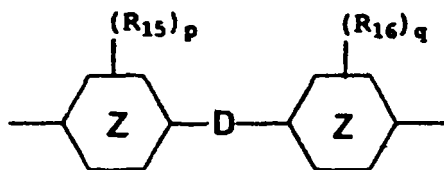
Entre los ejemplos de lactonas que se pueden usar para preparar el polilactonadiol están incluidos, no limitativamente, β -propiolactona, γ -butirolactona; β -butirolactona; δ -valerolactona; α -metil- γ -butirolactona; β -metil- γ -butirolactona; γ -valerolactona; ε -caprolactona; monometil-, monoetil-, monopropil-monoisopropil-, etc. a monododecil- ε -caprolactonas; metoxi y etoxi ε -caprolactonas; ciclohexil ε -caprolactonas; fenil ε -caprolactonas; bencil ε -caprolactonas; ξ -enolactona y η -caprilactona. En una realización no limitativa de la presente invención, R_2 , R_3 y R_4 son, cada uno de ellos, hidrógeno, h es 4 y la lactona es ε -caprolactona.

En una realización no limitativa, el segundo monómero polimerizable se puede representar por la fórmula siguiente:



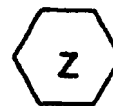
en la que m y n se seleccionan independientemente entre sí entre un número entero de 0 a 6, siendo la suma de m y n de 0 a 6, R_9 y R_{10} se seleccionan, independientemente entre sí, entre hidrógeno o metilo, R_{11} y R_{12} se seleccionan, independientemente entre sí cada vez que aparecen, entre hidrógeno o alquilo C_{1-2} , y B es un grupo conector divalente seleccionado entre alquileno de cadena lineal o ramificada, fenileno, fenileno sustituido con alquilo C_{1-4} o un grupo representado por la fórmula siguiente:

5



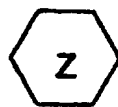
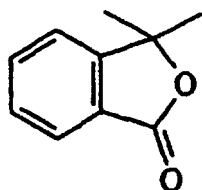
en la que R_{15} y R_{16} se seleccionan independientemente entre sí cada vez que aparecen, entre alquilo C_{1-4} , cloro

10



o bromo, p y q se seleccionan independientemente entre sí entre un número entero de 0 a 4, Z representa un grupo benceno divalente o un grupo ciclohexano divalente y D es $-O-$, $-S-$, $-S(O_2)-$, $-C(O)-$, $-CH_2-$, $-CH=CH-$,

15



$-C(CH_3)_2-$, $-C(CH_3)(C_6H_5)-$ o cuando Z es el grupo benceno divalente, y D es $-O-$,

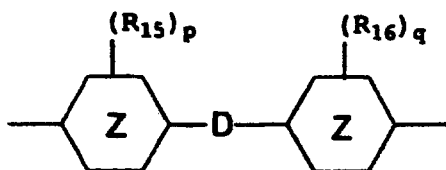
20

$-S-$, $-CH_2-$ o $-C(CH_3)_2-$ cuando Z es el grupo ciclohexano divalente.

25

En un ejemplo no limitativo, B es un grupo conector divalente representado por la fórmula siguiente.

30



en la que Z representa un grupo benceno.

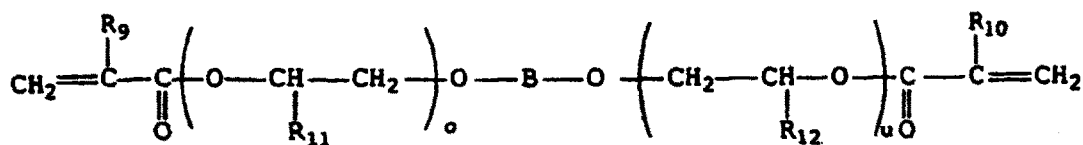
35

En otra realización no limitativa, cada uno de R_9 y R_{10} es metilo, cada uno de R_{11} y R_{12} es hidrógeno, cada uno de p, q, r y s es 0, D es $-C(CH_3)_2-$ y la suma de m y n es escoge de 0 a 4.

40

En otra realización no limitativa, el tercer monómero copolimerizable se puede representar por la fórmula siguiente:

45



50

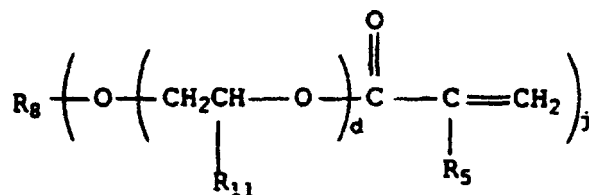
en la que o y u se seleccionan independientemente entre sí entre un número positivo, seleccionándose la suma de o y u de 7 a 70, R_9 , R_{10} , R_{11} , R_{12} y B son lo mismo definido antes en este documento.

En otra realización no limitativa, la suma de o y u es de 10 a 30.

55

En una realización no limitativa, el cuarto monómero copolimerizable se puede representar por la siguiente fórmula:

60



65

en la que R_5 , R_8 y R_{11} son lo definido antes, d se selecciona entre un número de 0 a 20 y j se selecciona entre un número de 3 a 6.

ES 2 301 686 T3

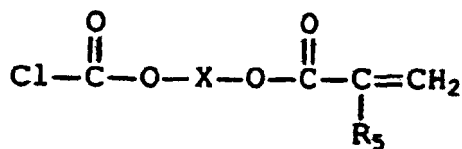
En otra realización no limitativa, d es de 3 a 15 y el poliol del que deriva R_8 es trimetilolpropano, pentaeritritol o dipentaeritritol. En otra realización no limitativa más, d es de 5 a 10.

En una realización no limitativa, el quinto monómero copolimerizable puede ser el producto de reacción de un policloroformiato de policarbonatopoliol y un hidroximetacrilato. Puede prepararse por un procedimiento que comprende:

- (a) preparar un intermedio cloroformiato del poliol que comprende grupo(s) carbonato y
- (b) hacer reaccionar los grupos cloroformiato del intermedio cloroformiato con un hidroximetacrilato.

La preparación de los intermedios cloroformiato y la posterior reacción con el metacrilato hidroxifuncional se puede realizar de acuerdo con procedimientos conocidos en la técnica. Como lo conocen los expertos, la reacción de los grupos cloroformiato con un metacrilato hidroxifuncional típicamente se realiza en presencia de un secuestrador de ácidos, por ejemplo, un hidróxido de un metal alcalino, a lo que sigue lavado y aislamiento de la mezcla resultante de monómeros de ((met)acrilato)poliil. Si bien la relación de equivalentes molares de metacrilato hidroxifuncional a grupos cloroformiato de la mezcla de intermedios cloroformiato de la etapa (b) puede ser menor que 1:1, en una realización no limitativa es como mínimo 1:1 (esto es, todos los grupos cloroformiato han reaccionado con hidroximetacrilato). En la etapa (b) del procedimiento, la relación de equivalentes molares de hidroximetacrilato a cloroformiato puede ser de 1:1 a 1,5:1,0, por ejemplo, 1,1:1,0.

En otra realización no limitativa, el quinto monómero copolimerizable también se puede preparar por un procedimiento que comprende hacer reaccionar los grupos hidroximetacrilato del poliol que comprende grupos carbonato con un metacrilato con funcionalidad de cloroformiato representado por la fórmula siguiente:



en la que X y R_5 son lo descrito anteriormente.

El metacrilato con funcionalidad cloroformiato representado por la fórmula antes mencionada se puede preparar por procedimientos bien conocidos por los expertos en la técnica. En una realización no limitativa, un metacrilato hidroxifuncional se hace reaccionar con fosgeno en una relación en equivalentes molares tal que se forma el metacrilato cloroformiatofuncional representado por la fórmula anterior.

En una realización no limitativa, la reacción de los grupos hidroximetacrilato del poliol con los grupos cloroformiato del metacrilato con funcionalidad cloroformiato se realiza en presencia de un secuestrador de ácidos, por ejemplo, un hidróxido de un metal alcalino, a lo que sigue el lavado y aislamiento de la mezcla resultante de monómeros del ((met)acrilato)poliil (como se conocido por los expertos en la técnica). Si bien la relación de equivalentes molares de grupos hidroximetacrilato de la mezcla de polioles a grupos cloroformiato del metacrilato cloroformiatofuncional puede variar ampliamente, en una realización no limitativa, se selecciona de manera que la totalidad de los grupos hidroximetacrilato de la mezcla de polioles reaccione con el metacrilato con funcionalidad cloroformiato, esto es, una relación de equivalentes molares igual a o menor que 1:1, por ejemplo, de 0,5:1 a 1:1.

En otra realización no limitativa, el quinto monómero copolimerizable se puede preparar haciendo reaccionar un poliol (en exceso) con cloruro de metacrilato, a lo que sigue el lavado y aislamiento del metacrilato monofuncional. Este material se hace reaccionar con fosgeno para formar un intermedio cloroformiato que posteriormente se hace reaccionar con un poliol que comprende como mínimo un grupo carbonato.

En una realización no limitativa, el sexto monómero copolimerizable se puede preparar haciendo reaccionar un policarbonatopoliol con cloruro de metacrilato (en exceso), a lo que sigue el lavado y aislamiento del metacrilato de policarbonatopoliol.

En una realización no limitativa, el séptimo monómero copolimerizable es un monómero monoetilénicamente insaturado que es polimerizable por iniciación con radicales libres. El monómero monoetilénicamente insaturado se puede escoger entre un éster alquílico de ácido metacrílico, monómero de vinilo aromático, haluro de vinilo, haluro de vinilideno, éster de vinilo, metacriloxipropiltrialcoxi C_{1-4} silano, ácido metacrílico, o una mezcla de ellos.

En otra realización no limitativa, el monómero monoetilénicamente insaturado se puede seleccionar entre metacrilato de estearilo, metacrilato de metilo, metacrilato de isobornilo, metacrilato de fenoxietilo, metacrilato de ciclohexilo, estireno, viniltolueno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, cloruro de vinilo, fluoruro de vinilideno, acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, larerato de vinilo, vinilpirrolidinol, benzoato de vinilo, metacriloxipropiltrimetoxisilano o una mezcla de ellos.

ES 2 301 686 T3

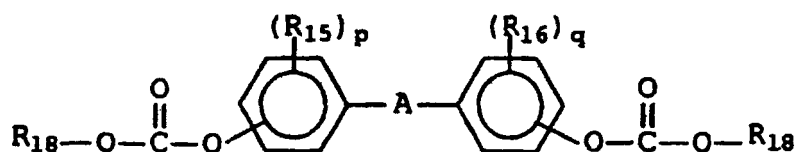
En una realización no limitativa, el octavo monómero copolimerizable es un monómero alilofuncional que tiene como mínimo dos grupos alilo. El monómero alilofuncional se puede usar en la composición polimerizable a un nivel que no exceda de 5% en peso, en relación al peso total de los monómeros. En otra realización no limitativa, el monómero alilofuncional se selecciona entre:

(i) un monómero alilofuncional representado por la fórmula

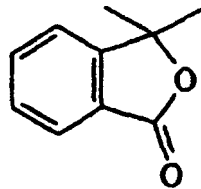


en la que R_{17} es un resto divalente de un diol seleccionado entre 1,2-etanodiol dietilenglicol o 1-2-propanodiol, y R_{18} es un grupo alilo,

(ii) un monómero alilofuncional representado por la fórmula:

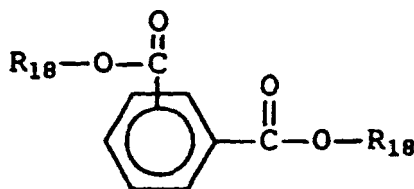


en la que R_{15} y R_{16} , cada uno independientemente, se seleccionan cada vez que se presentan, entre alquilo C_{1-4} , cloro o bromo, p y q se seleccionan independientemente entre sí entre un número entero de 0 a 4, y -A- es un grupo conector divalente escogido entre -O-, -S-, -S(O₂)-, -C(O)-, -CH₂-, -CH=CH-, -C(CH₃)₂-, -C(CH₃)₂-, -C(CH₃)(C₆H₅)-



y R_{18} es un grupo alilo,

(iii) un monómero alilofuncional representado por la fórmula siguiente:



en la que R_{18} es un grupo alilo, o

(iv) una mezcla de como mínimo dos de (i), (ii) y (iii).

En otra realización no limitativa más, el monómero alilofuncional se escoge entre:

(i) polieterdiol bis(carbonato de alilo),

(ii) polilactonadiol bis(carbonato de alilo), o

(iii) una mezcla de ellos.

En una realización no limitativa, la polimerización de la composición polimerizable de la presente invención puede realizarse por mecanismos descritos en la definición de “polimerización” en *Hawley's Condensed Chemical Dictionary*, 13ª edición, 1997, John Wiley & Sons, págs. 901-902. Entre esos mecanismos están incluidos el de “adición”, en el que los radicales son los agentes iniciadores que reaccionan con el doble enlace del monómero añadiéndose a él en un lado produciendo al mismo tiempo un nuevo electrón libre en el otro lado; el de “condensación”, que implica la escisión de las moléculas de agua por los dos monómeros que reaccionan y el denominado “acoplamiento oxidante”.

En otra realización no limitativa, la polimerización de la composición orgánica polimerizable de la presente invención se puede realizar añadiendo a la composición una cantidad iniciadora de un material capaz de generar radicales libres, tal como compuestos orgánicos peroxi o compuestos azobis(organonitrilo), esto es, un iniciador. Los procedimientos para polimerizar composiciones de monómeros de (carbonato de (met)acrilato)poliol son bien conocidos por los expertos cualificados y para polimerizar las antes mencionadas composiciones orgánicas polimerizables se puede usar cualquiera de esas técnicas bien conocidas. Entre tales procedimientos de polimerización están incluidas la polimerización térmica, la fotopolimerización y una combinación de ellas.

ES 2 301 686 T3

Entre los ejemplos no limitativos de compuestos peroxi orgánicos que se pueden usar como iniciadores de polimerización térmica están incluidos: ésteres peroximonocarbonato tales como t-butilperoxicarbonato de isopropilo; ésteres peroxidicarbonato tales como diperoxidicarbonato de di(2-etilhexilo), diperoxi-dicarbonato de di(s-butilo) y diperoxidicarbonato de diisopropilo; diaciperóxidos tales como peróxido de 2,4-diclorobenzoílo, peróxido de isobutirilo, peróxido de decanoílo, peróxido de lauroílo, peróxido de propionilo, peróxido de acetilo, peróxido de benzoílo y peróxido de p-clorobenzoílo; peroxiésteres tales como peroxipivalato de t-butilo, peroxioctilato de t-butilo y peroxiisobutirato de t-butilo; peróxido de metiletil cetona y peróxido de acetilciclohexanosulfonilo. En una realización no limitativa, los iniciadores térmicos usados son los que no decoloran el polimerizado resultante.

Entre los ejemplo no limitativos de compuestos azobis(organonitrilo) que se pueden usar como iniciadores de polimerización térmica están incluidos: azobis(isobutironitrilo), azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) o una mezcla de ellos.

La cantidad de iniciador de polimerización térmica usada para polimerizar las composiciones orgánicas polimerizables de la presente invención puede variar y dependerá del iniciador particular usado y el artículo fotocromico previsto, por ejemplo, lentes coladas, lentes revestidas o sobremoldeadas. Sólo se requiere la cantidad requerida para iniciar y mantener la reacción de polimerización, esto es, una cantidad iniciadora. En cuanto al compuesto peroxidico, el peroxidicarbonato de diisopropilo, usado en una realización no limitativa, típicamente, la cantidad es de entre 0,01 y 3,0 partes de ese iniciador por 100 partes de la composición orgánica polimerizable (phm). En otra realización no limitativa, para iniciar la polimerización se usan entre 0,05 y 1,0 phm. El ciclo de curado térmico implica el calentamiento de la composición orgánica polimerizable, en presencia del iniciador, de 85°C a 125°C durante un período de 2 horas a 30 horas.

En una realización no limitativa, la fotopolimerización de la composición orgánica polimerizable de acuerdo con la presente invención se puede realizar en presencia de un iniciador de polimerización usando luz ultravioleta, luz visible o una combinación de ambas. Entre los ejemplos no limitativos de iniciadores de fotopolimerización están incluidos benzoína, benzoín metil éter, benzoín isobutil éter benzofenol, acetofenona, 4,4'-diclorobenzofenona, dietoxiacetofenona, 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona, 1-hidroxiciclohexil fenil cetona, 2-isopropil-tixantona y óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina. La cantidad de iniciador de fotopolimerización usada para iniciar y polimerizar las composiciones orgánicas polimerizables de la presente invención puede variar y dependerá del iniciador particular usado y el artículo fotocromico que se desea producir. Sólo se requiere la cantidad requerida para iniciar y sostener la reacción de polimerización, esto es, una cantidad iniciadora. En una realización no limitativa, el iniciador de polimerización se usa en una cantidad de 0,01% a 5% en peso, en relación al peso de los componentes monómeros.

En una realización no limitativa, la fuente de luz usada para la fotopolimerización se selecciona entre las que emiten luz ultravioleta. La fuente de luz puede ser una lámpara de mercurio, una lámpara germicida o una lámpara de xenón. El tiempo de exposición puede diferir dependiendo, por ejemplo, de la longitud de onda y la intensidad de la fuente de luz y el artículo fotocromico particular, y típicamente se determina empíricamente.

En otra realización no limitativa, con la composición orgánica polimerizable de la presente invención se pueden incorporar varios aditivos convencionales. Tales aditivos pueden incluir estabilizadores frente a la luz, estabilizadores frente al calor, antioxidantes, absorbentes de la luz ultravioleta, agentes de desmoldeo, colorantes estáticos (no fotocromicos), pigmentos, disolventes e inhibidores de polimerización para promover la estabilidad durante el almacenamiento, y absorbentes de la luz ultravioleta (que no son los compuestos fotocromicos). A las composiciones orgánicas polimerizables de la presente invención se pueden añadir también aditivos antiamarilleo, por ejemplo, 3-metil-2-butenol, organopirocarbonatos y trifenilfosfito [CAS 101-02-0] para intensificar la resistencia al amarilleo.

En otra realización no limitativa más, también se contempla que se puedan añadir a la composición orgánica polimerizable de la presente invención un moderador de la polimerización, o mezclas de moderadores de la polimerización, con el fin de minimizar la formación de distorsiones, tales como estrías, en los polimerizados obtenidos con ella. Entre los ejemplos no limitativos de moderadores de la polimerización están incluidos: tiodipropionato de dilaurilo, terpinoleno, 1-isopropil-4-metil-1,4-ciclohexadieno, 1-isopropil-4-metil-1,3-ciclohexadieno, 1,3-diisopropenilbenceno, α -metilestireno, 2,4-difenil-4-metil-1-penteno, 1,1-difeniletileno, cis-1,2-difeniletileno, 2,6-dimetil-2,4,6-octatrieno, 4-t-butilpirocatecol, 3-metil-2-butenol o una mezcla de ellos.

En una realización no limitativa, el moderador de la polimerización se puede añadir a la composición orgánica de la presente invención en una cantidad de 0,01% a 20% en peso, por ejemplo, de 0,1% a 10% en peso o de 0,3% a 5% en peso, en relación al peso total de la composición orgánica polimerizable. La cantidad del moderador de polimerización puede ser de entre cualquier combinación de estos valores, inclusive de los intervalos dados, por ejemplo, de 0,015 a 19,999% en peso.

En una realización no limitativa, los polimerizados obtenidos de la polimerización de las composiciones orgánicas polimerizables de la presente invención son sólidos y transparentes u ópticamente claros, por lo que se pueden usar como elementos ópticos, por ejemplo, lentes ópticas tales como lentes planas y oftálmicas y lentes de contacto, lentes solares, ventanas, elementos transparentes para automoción, por ejemplo, parabrisas, techos transparentes, luces laterales y luces traseras, y elementos transparentes para aviones, etc. En otra realización no limitativa, el polimerizado puede tener un espesor de 0,5 mm o más.

ES 2 301 686 T3

En otra realización no limitativa, un molde de dos piezas para lentes de vidrio se llena con la composición polimerizable que adicionalmente puede contener una cantidad catalítica de azobisbutironitrilo. Se cierra el molde del vidrio y se pone en un horno. Se inicia un ciclo de polimerización térmica de una duración que puede variar de 10 a 20 horas a aproximadamente 40 a 110°C. Después se abre el molde y se saca la lente resultante, esto es, polimerizada. La lente así producida se somete a un revenido a una temperatura y durante un tiempo suficientes para eliminar las tensiones residuales. La temperatura generalmente está entre 100°C y 110°C y el revenido se realiza durante 1 a 5 horas. Si el material fotocromico no estaba incluido en la composición copolimerizable, se puede incorporar al polimerizado haciendo que sea embebido, o por penetración u otros métodos de transferencia conocidos por los expertos en la técnica.

En otra realización no limitativa, se pueden preparar por un procedimiento de sobremoldeo lentes de visión individual semiacabadas (SFSV) que tienen un elemento colado adherente de la composición fotocromica polimerizable de la presente invención. Típicamente, se suministra un volumen predeterminado de la composición fotocromica polimerizable a un volumen delimitado por un molde esférico cóncavo o menos que aproximadamente casa con la curva superficial frontal y el diámetro exterior de una lente SFSV. El molde del vidrio se provee de una junta circular de poli (cloruro de vinilo) que se extiende aproximadamente 0,2 mm por encima del molde y que tiene un diámetro interior de aproximadamente 4 mm menos que el diámetro exterior del molde del vidrio. Después de haber suministrado el monómero, la lente SFVS se pone cuidadosamente sobre la composición polimerizable que se esparce para llenar el volumen delimitado. Sobre la superficie trasera de la lente se pone una placa circular de vidrio cuyo diámetro exterior es igual o mayor que el de la lente. Se coloca una pinza de muelle de manera que un lado de la pinza esté sobre la superficie frontal del negativo del molde y el otro lado de la pinza esté sobre la superficie trasera de la placa de vidrio. El conjunto resultante se cierra envolviendo con cinta adhesiva de poliuretano la circunferencia de placa-lente-junta-molde. El montaje se precalienta en un horno de aire entre 30 y 95°C durante un intervalo de 60 minutos y luego se eleva la temperatura de 95°C a 125°C y se disminuye luego a 82°C en un intervalo de 3 horas. El montaje se separa insertando una cuña debajo de la junta entre la lente y el molde. La lente tiene ahora una parte colada adherente de 150 a 180 micrómetros.

Cuando los polimerizados de la presente invención se usan como matriz para compuestos fotocromicos, por ejemplo, como artículos fotocromicos tales como lentes fotocromicas, en una realización no limitativa, el polimerizado debe ser transparente para la porción del espectro electromagnético que activa la(s) sustancia(s) fotocromica(s) en la matriz, por ejemplo, la longitud de onda de la luz ultravioleta (UV) que produce la forma coloreada o abierta de la sustancia fotocromica y la porción del espectro visible que incluye la longitud de onda de absorción máxima de la sustancia fotocromica en su forma de UV activada, por ejemplo, la forma abierta.

En varias realizaciones no limitativas se puede preparar un artículo fotocromico inyectando la composición polimerizable de la presente invención en un molde y polimerizándola mediante lo que comúnmente se denomina en la técnica procedimiento de colada *in situ*. Los polimerizados, por ejemplo, lentes, preparados por polimerización con colada de composiciones polimerizables de la presente invención (en ausencia de una cantidad fotocromica de una sustancia orgánica fotocromica) se pueden usar para preparar artículos fotocromicos aplicando o incorporando compuestos fotocromicos en el polimerizado por procedimientos reconocidos en la técnica. Entre tales procedimientos no limitativos reconocidos en la técnica están incluidos: (a) disolución o dispersión de la sustancia fotocromica en el polimerizado por inmersión del polimerizado en una solución caliente de la sustancia fotocromica o por transferencia térmica; (b) aportación de la sustancia fotocromica como una capa separada entre capas adyacentes del polimerizado, por ejemplo, como parte de una película de polímero, y (c) aplicación de la sustancia fotocromica como parte de un revestimiento colocado sobre la superficie del polimerizado. El término “empapamiento” o “embeber” significa e incluye la penetración de la sustancia fotocromica sola en el polimerizado, la absorción por transferencia asistida por el disolvente de la sustancia fotocromica en el polimerizado, la transferencia en fase vapor y otros mecanismos de transferencia.

Son ejemplos no limitativos de compuestos fotocromicos que se pueden utilizar con las composiciones polimerizables de la presente invención, compuestos orgánicos fotocromicos que se colorean a una tonalidad deseada. Típicamente tienen como mínimo un máximo de absorción activado dentro del intervalo de aproximadamente 400 a 700 nanómetros. Se pueden usar individualmente o se pueden usar en combinación con compuestos fotocromicos que complementan su color activado.

En una realización no limitativa, entre los materiales orgánicos fotocromicos están incluidos cromenos, por ejemplo, naftopiranos, benzopiranos, indenonanaftopiranos y fenantropiranos; espiropiranos, por ejemplo, espiro(benzoindolin)naftopiranos, espiro(indolin)benzopiranos, espiro(indolin)naftopiranos, espiro(indolin)quinopiranos y espiro(indolin)piranos; oxazinas, por ejemplo, espiro(indolin)naftoxazinas, espiro(indolin)piridobenzoxazinas, espiro(benzoindolin)naftoxazinas y espiro(indolin)benzoxazinas; ditizonatos de mercurio, fúlgidos, fulgimidas y mezclas de tales compuestos fotocromicos. Tales compuestos fotocromicos se describen en las patentes U.S. n.º. 5.645.767, n.º. 6.153.126 y n.º. 6.296.785B1, en columna 30, línea 44 a columna 31, línea 5.

En otra realización no limitativa, los compuestos fotocromicos descritos en esta memoria se usan en cantidades fotocromicas y en una relación (cuando se usan mezclas) tales que una composición de revestimiento a la que se aplica(n) o se incorpora(n) el (los) compuesto(s) presente un color resultante deseado, por ejemplo, un color sustancialmente neutro tal como tonos grisáceos o marrones cuando se activan con luz solar no filtrada, esto es, tan próximo a un color neutro como sea posible dados los colores de los compuestos fotocromicos activados. Se prefieren los colo-

ES 2 301 686 T3

res gris neutro o marrón neutro; pero se pueden usar otros colores de moda. Se puede encontrar más discusión sobre colores neutros y vías para describir colores en la patente U.S. n.º. 5.645.767, columna 12, línea 66 a columna 13, línea 19.

5 Tal como se usa en esta memoria y las reivindicaciones, por “cantidad fotocromática” se entiende la cantidad de compuesto o sustancia fotocromática que es como mínimo suficiente para producir un efecto fotocromático discernible a simple vista después de activación. Expresado de otra forma, para sustancias embebidas, una cantidad fotocromática es una “cantidad fotocromáticamente eficaz” de un material fotocromático embebido al menos parcialmente. La cantidad particular usada depende frecuentemente de la intensidad de color deseada después de su irradiación. En una reali-
10 zación no limitativa, cuanto más sustancia fotocromática está presente en la composición polimerizable de la presente invención o se incorpora en un polimerizado de la presente invención, mayor es la intensidad de color del artículo fotocromático resultante.

15 La cantidad de material fotocromático incorporado en la composición polimerizable, en una realización no limitativa, varía de 0,01 a 40% en peso en relación al peso de la composición polimerizable. Por ejemplo, la concentración de material fotocromático puede variar de 0,05 a 30% en peso, o de 0,1 a 20% en peso, o de 0,2 a 15% en peso, por ejemplo, de 7 a 14% en peso, en relación al peso de la composición fotopolimerizable. La concentración de material fotocromático puede variar entre cualquier combinación de estos valores, inclusive de los intervalos dados, por ejemplo, de 0,05 a 39,95% en peso.

20 Cuando se incorpora, por ejemplo, por empapamiento, en un polimerizado ópticamente transparente de la presente invención, la cantidad de sustancia fotocromática aplicada a la superficie del polimerizado ópticamente transparente puede variar, en una realización no limitativa, de 0,01 a 2,00, por ejemplo, de 0,1 a 1,0 miligramos por centímetro cuadrado de la superficie del polimerizado. La concentración de material fotocromático puede variar entre cualquiera de
25 estos valores, inclusive de los intervalos dados, por ejemplo, de 0,015 a 1,999 miligramos por centímetro cuadrado de la superficie del polimerizado.

30 En una realización no limitativa, se pueden añadir tintas compatibles (química y en cuanto al color), esto es, colorantes, a la composición polimerizable o aplicar al polimerizado para lograr un resultado más estético, por razones médicas o por razones de moda. El colorante particular a seleccionar dependerá de la necesidad antes mencionada y el resultado a lograr. En una realización no limitativa, el colorante se puede seleccionar para complementar el color resultante de las sustancias fotocromáticas activadas, por ejemplo, para conseguir un color más neutro o absorber una longitud de onda particular de la luz incidente. En otra realización no limitativa, el colorante se puede seleccionar para que proporcione una tonalidad deseada al polimerizado cuando las sustancias fotocromáticas están en estado inactivado.

35 En varias realizaciones no limitativas, también se pueden incorporar materiales coadyuvantes en la composición polimerizable con el material fotocromático usado, antes de, después de o simultáneamente a la aplicación o incorporación del material fotocromático en la composición polimerizable o el polimerizado curado. Por ejemplo, se pueden mezclar absorbentes de la luz ultravioleta con sustancias fotocromáticas antes de su adición a la composición, o tales absorbentes se pueden superponer, por ejemplo, sobreimponer, como capa entre el polimerizado fotocromático y la luz incidente. Además, se pueden mezclar estabilizadores con las sustancias fotocromáticas antes de su adición a la composición para mejorar la resistencia a la fatiga por la luz de las sustancias fotocromáticas. Se contemplan estabili-
40 zadores tales como estabilizadores frente a la luz de aminas con impedimento (HALS), compuestos diariloxalamida asimétricos (oxanilida) y los extintores individuales de oxígeno, por ejemplo, complejo del ion níquel con un ligando orgánico, antioxidantes polifenólicos o mezclas de tales estabilizadores. Se pueden usar solos o en combinación. Tales estabilizadores se describen en las patentes U.S. n.º. 4.720.356, n.º. 5.391.327 y n.º. 5.770.115.

45 La composición polimerizable de la presente invención puede comprender además ingredientes convencionales adicionales que imparten características deseadas a la composición, o que se requieren para el procedimiento usado para aplicar y curar la composición, o que intensifican los polimerizados curados hechos con la composición. Tales ingredientes se pueden usar en una cantidad de hasta 20% en peso en relación al peso de los monómeros. Por ejemplo, se pueden usar plastificantes para ajustar la microdureza Fischer y/o las propiedades de comportamiento fotocromático de la composición fotocromática polimerizable. Entre otros ingredientes adicionales de este tipo están comprendidos agentes de control de la reología, agentes igualadores, por ejemplo, tensioactivos, iniciadores, agentes que inhiben el
50 curado, secuestradores de radicales libres, agentes de reticulación y agentes promotores de la adherencia.

55 Se pueden usar ejemplos no limitativos de promotores de la adherencia tales como trialcóxidos organofuncionales que tienen un sustituyente alcoxi de 1 a 4 átomos de carbono y los siloxanos organofuncionales polimerizables aplicados usando el procedimiento descrito en la patente U.S. n.º. 6.150.430 en la columna 2, línea 39 a columna 8 línea 38. Entre estos materiales están incluidos, entre otros: γ -glicidoxipropiltrimetoxisilano, γ -aminopropiltrimetoxisilano, metacriloxipropiltrimetoxisilano, viniltriacetoxisilano, 3,4-epoxiciclohexil-etil-trimetoxisilano, amino-etiltrimetoxisilano o una mezcla de ellos. Los agentes promotores de la adherencia se pueden usar en una cantidad que mejore la adherencia de un revestimiento aplicado posteriormente al polimerizado de la presente invención o de un sobremoldeo de la composición polimerizable a un blanco de una lente. Una cantidad que mejora la adherencia de un agente promotor de la adherencia es una cantidad que demuestra una calificación mejorada de la adherencia medida según el
60 procedimiento de ensayo de la norma ASTM D-3359 para medir la adherencia por el procedimiento B de ensayo con cinta adhesiva cuando se compara con un polimerizado sin el promotor de adherencia.

ES 2 301 686 T3

En la patente U. S. n.º. 6.150.430 se ha descrito el uso de revestimientos protectores, algunos de los cuales pueden contener organosiloxanos que forman polímeros, como imprimaciones para promover la adherencia de revestimientos aplicados posteriormente. En una realización no limitativa se usan revestimientos que no se pueden teñir. Entre los ejemplos no limitativos de productos comerciales de revestimiento están incluidos los revestimientos SILVUE® 124 y HI-GARD®, asequibles de SDC Coatings, Inc. y PPG Industries, respectivamente. Además, dependiendo del uso previsto del artículo, en una realización no limitativa, puede ser necesario aplicar un(os) revestimiento(s) protector(es) adecuados(s), esto es, un revestimiento resistente a la abrasión y/o revestimientos que actúan como barreras para el oxígeno, sobre la superficie expuesta del polimerizado para evitar rayados por los efectos de la fricción y abrasión y por interacciones del oxígeno con los compuestos fotocromáticos, respectivamente. En algunos casos, son intercambiables la imprimación y los revestimientos protectores, esto es, se puede usar el mismo revestimiento como imprimación y el (los) revestimiento(s) protector(es). Entre los ejemplos no limitativos de revestimientos duros están incluidos los basados en materiales inorgánicos tales como sílice, óxido de titanio y/o zirconia, así como revestimientos orgánicos duros del tipo de los curables por luz ultravioleta.

En realizaciones no limitativas adicionales, también se pueden aplicar a los artículos de la presente invención, esto es, polimerizados fotocromáticos, otros revestimientos o tratamientos de superficie, por ejemplo, un revestimiento que se puede teñir, una superficie antirreflejo, etc. Mediante evaporación en vacío, depósito por vaporización catódica o algún otro procedimiento se puede depositar un revestimiento antirreflejo, por ejemplo, una monocapa o multicapa de óxidos metálicos, fluoruros metálicos u otros materiales sobre los artículos fotocromáticos, por ejemplo lentes, de la presente invención.

Una realización no limitativa contemplada es el uso de la composición fotocromática polimerizable de la presente invención para producir polimerizados ópticamente transparentes, esto es, materiales adecuados para aplicaciones ópticas, tales como elementos ópticos, por ejemplo, lentes oftálmicas planas correctoras de la visión y lentes de contacto, ventanas, películas polímeras transparentes, artículos transparentes para automoción, por ejemplo, parabrisas, elementos transparentes para aviones, láminas de plástico, etc. Tales polimerizados ópticamente transparentes pueden tener un índice de refracción que puede variar de 1,48 a 2,00, por ejemplo, de 1,495 a 1,75, en particular de 1,50 a 1,66.

Otra realización no limitativa contemplada es el uso de una combinación del polimerizado fotocromático con revestimiento(s) protector(es) adecuado(s) tales como un organosiloxano, si es necesario, para producir artículos ópticos fotocromáticos.

La presente invención se describe más particularmente en los ejemplos siguientes, cuya finalidad es sólo ilustrativa puesto que los expertos en la técnica apreciarán numerosas modificaciones y variaciones de ellos.

Se usaron los componentes 1, 2 y 3 junto con el componente fotocromático y varios monómeros para producir los Ejemplos 1 a 14. El Ejemplo 15 describe la preparación y ensayo de las lentes fotocromáticas de los ejemplos y los resultados de ese ensayo hecho de conformidad con el ensayo de fatiga fotópica fotocromática porcentual por exposición acelerada a la intemperie.

Componente 1

Se preparó con los ingredientes indicados en la Tabla 1 el producto de reacción de un isocianato y un policarbonatodiol.

TABLA 1

Carga 1	
Ingredientes	Peso, gramos
PC-1122 (a)	936,10
THF (b)	500,00
MEHQ (c)	0,20
Carga 2	
Ingredientes	Peso, gramos
ICEMA (d)	155,16
THF	500,00

- (a) Un policarbonatodiol alifático que se indica que es dicarbonato de polihexametileno, adquirible de Stahl USA.
- (b) Tetrahidrofurano
- (c) Hidroquinona monometil éter
- (d) Metacrilato de isocianatoetilo

ES 2 301 686 T3

La Carga 1 se añadió a un reactor totalmente de vidrio. Los ingredientes se mezclaron con purga de aire. Se aplicó calor a la carga del reactor hasta que la carga alcanzó la temperatura de 60°C. Se añadió la Carga 2 en un período de aproximadamente 1 hora. Terminada la adición de la carga 2, la mezcla se mezcló durante 6 horas. La solución resultante seapuró en vacío a 40°C y 10 mm de mercurio durante 1 hora. La solución de polímero resultante tenía un contenido total medido de sólidos de aproximadamente 91,71% en relación al peso total de la solución. El polímero tenía un peso molecular ponderal medio de aproximadamente 6473 medido por cromatografía de penetración en gel usando poliestireno como patrón, y un peso molecular numérico medio de 2480.

Componente 2

Etapa 1

Se preparó un intermedio bis(cloroformiato) de polilactonadiol con los ingredientes recogidos en la Tabla 2. El intermedio bis(cloroformiato) de policaprolactonadiol es útil en la preparación de los monómeros de bis((met)acriloil-carbonato) de policaprolactonadiol.

TABLA 2

Ingredientes	Peso, gramos
Carga 1	
Fosgeno	67
Carga 2	
Polilactonadiol (e)	3993
Carga 3	
Fosgeno	1713

(e) TONE 0201, poli(ϵ -caprolactona)diol obtenido de Union Carbide

La Carga 1 se añadió en un período de 15 minutos a un matraz encamisado de fondo redondo de 5 litros, de 4 bocas, enfriando concurrentemente a 5°C. El matraz se equipó con una paleta de agitación de TEFLON accionada con un motor, un tubo de entrada de fosgeno, un termopar, embudo de adición equilibrador de la presión y un condensador frío conectado a una torre de lavado con hidróxido sódico. Completada la adición de la Carga 1, se añadió cada una de las Cargas 2 y 3 simultáneamente en un período de 8,5 horas y 7,5 horas, respectivamente. Durante la adición de las Cargas 2 y 3 se observó que la temperatura del contenido del matraz aumentaba a no más de 38°C. Al final de la adición de la Carga 2, se puso sobre el matraz una camisa de calentamiento y el contenido del matraz se mantuvo a una temperatura de 32°C durante el resto de la adición de la Carga 3. Terminada la adición de la Carga 3, el matraz se purgó con nitrógeno gas a una temperatura de 32°C durante aproximadamente 24 horas. Se paso el contenido del matraz a un recipiente adecuado. El análisis de la mezcla de reacción reveló que era de 99% en relación a la titulación de la mezcla del producto y piridina.

Etapa 2

El intermedio bis(cloroformiato) de polilactonadiol de la Etapa 1 se usó con los ingredientes de la Tabla 3 para preparar como sigue el monómero bis((met)acriloil)carbonato) polilactonadiol.

TABLA 3

Ingredientes	Peso, gramos
Carga 1	
Intermedio bis(cloroformiato) policaprolactona	328
Metacrilato de hidroxietilo	134
Cloruro de metileno	200
Carga 2	
Hidróxido sódico al 50% (f)	102

(f) Una solución acuosa que contiene hidróxido sódico en una cantidad de 50% en peso, en relación al peso total de la solución.

ES 2 301 686 T3

La Carga 1 se añadió a un matraz de vidrio encamisado, de fondo redondo, de 1 litro, que estaba equipado con una paleta de TEFLÓN accionada con motor, condensador de agua enfriada, una unidad de enfriamiento por circulación (para la camisa del matraz) y un termómetro conectado a través de un dispositivo de control de la realimentación. El contenido del matraz se enfrió a 0°C y se añadió la Carga 2 lentamente en un período de 35 minutos. Se observó que a lo largo de la adición de la Carga 2, la temperatura del contenido del matraz no superaba los 20°C. Completada la adición de la Carga 2, se añadieron 50 g de agua y el contenido del matraz se agitó durante 2 horas más a una temperatura de aproximadamente 20°C. El contenido del matraz se separó en las fases orgánica y acuosa añadiendo al matraz 800 ml de agua desionizada y 0,05 g de hidroxitolueno butilado. Se recogió la fase orgánica y se lavó con 300 g de una solución acuosa al 10% de hidróxido sódico. Se añadieron 400 g de agua desionizada y, al cabo de 1 hora, se recogió la fase orgánica. La fase orgánica se lavó con 500 g de agua desionizada que contenía 0,035 g de hidroxitolueno butilado. Se recogió la fase orgánica al cabo de 1 hora y se lavó con 600 g de agua desionizada. Después de 48 horas se recogió la fase orgánica y se purgó con aire durante 2 horas. La fase orgánica seapuró a la temperatura de 35°C en vacío de 12 mm de mercurio durante 30 minutos y a 48°C a un vacío de 10 mm de mercurio durante 40 minutos. El producto resultante se filtró a través de un filtro de 0,45 micrómetros. Se obtuvo el producto oligómero resultante del Componte 2 con un rendimiento de 85% y se encontró que tenía un índice de hidroxilo de 5,62 mg de KOH/gramo de muestra y un peso molecular ponderal medio de 500 a 1400 medido por cromatografía de penetración en gel usando poliestireno como patrón.

Componente 3

Se preparó a partir de los ingredientes dados en la Tabla 4 el producto de reacción de un policarbonatopoliol y cloruro de (met)acrilóilo.

TABLA 4

Ingredientes	Peso, gramos
Carga 1	
PC-1122 (a)	234,40
THF (b)	301,30
MEHQ (c)	0,24
Acetato sódico	37,40
Carga 2	
Cloruro de (met)acrilóilo	26,2
THF	100,80

(a) Un policarbonatodiol alifático, que se indica que es bicarbonato de polihexametileno, obtenible de Stahl USA.

(b) Tetrahidrofurano

(c) Hidroquinona monometil éter.

Se añadió la Carga 1 a un reactor totalmente de vidrio que se había purgado con nitrógeno. El reactor se puso en un baño de hielo y se cargó la Carga 2 en un intervalo de 1 hora mientras que la temperatura de la mezcla de reacción se mantenía por debajo de 25°C. Terminada la adición de la Carga 2, la mezcla de reacción se calentó a la temperatura ambiente en un período de 95 minutos. Se aplicó calor a la carga del reactor hasta que alcanzó una temperatura de 35°C. Se apagaron con metanol partes alícuotas de la mezcla de reacción y se analizó el metacrilato de metilo por cromatografía de gases para determinar la conversión de la reacción. Terminada la reacción, se diluyó 1:1 la mezcla de reacción con acetato de etilo y se lavó 2 veces con solución saturada de bicarbonato sódico y 2 veces con salmuera. La solución orgánica resultante se secó sobre sulfato magnésico, se filtró y se concentró a aproximadamente 82% de sólidos. El material resultante se usó sin purificarlo más.

La presencia de metacrilato de metilo se determinó por coinyección con un patrón (metacrilato de metilo de Aldrich Chemical Company, 99%, M5, 590-9) en un cromatógrafo de gases Hewlett Packard 5890 serie II que contenía una columna capilar Supelco SPB-8. Se determinó un tiempo de retención de 4,29 minutos con los ajustes siguientes: temperatura del puerto de inyección 200°C, temperatura del puerto del detector 250°C, programa de temperatura de la columna mantenimiento 2 min a 40°C, rampa de 40°C-200°C a 15%/min, mantenimiento durante 22 min a 220°C.

ES 2 301 686 T3

Los datos de la cromatografía de penetración en gel (GPC) revelaron lo siguiente en cuanto al producto final: el Mn es 2400 y el Mw es 5600. El sistema de GPC se calibró con patrones de polietilenglicol.

Componente fotocrómico

El componente fotocrómico se preparó añadiendo cada uno de los materiales listados en la Tabla 5 a un recipiente adecuado provisto de agitador y medios para calentar. La mezcla resultante se agitó y se calentó suavemente hasta que resultó una solución transparente.

TABLA 5

Material	Peso, %
NMP (g)	15,000
Fotocrómico nº. 2 (h)	2,625
Fotocrómico nº. 3 (i)	0,675
Fotocrómico nº. 4 (j)	0,900
Fotocrómico nº. 5 (k)	3,300
Irganox 245 (l)	3,000
Tinuvin 622 (m)	2,000

* Los porcentajes en peso dados en la Tabla 5 son en relación al peso total de los monómeros.

(g) N-metilpirrolidona

(h) Un 2H-naftol[1,2-b]pirano que tiene un color gris azulado cuando se irradia con luz UV

(i) Un 2H-naftol[1,2-b]pirano que tiene un color gris verdoso cuando se irradia con luz UV

(j) Un 2H-naftol[1,2-b]pirano que tiene un color amarillo naranja cuando se irradia con UV

(k) Un 2H-naftol[1,2-b]pirano que tiene un color amarillo naranja cuando se irradia con UV

(l) Un antioxidante/estabilizador adquirible de Ciba Specialty Chemicals Corp.

(m) Un estabilizador frente a la luz UV de amina con impedimento, adquirible de Ciba Specialty Chemicals Corp.

Ejemplos 1-14

La Tabla 6 presenta listas de los monómeros en porcentajes en peso para cada uno de los Ejemplos 1-14. Los Ejemplos se prepararon añadiendo la composición del monómero de la Tabla 6 a un recipiente adecuado equipado con agitador y mezclando durante una hora después de las adiciones siguientes: se añadió el tensioactivo de fluorocarburo FC-431, asequible de 3M, en una cantidad apropiada para obtener 0,15% en peso y se añadió el componente fotocrómico de la Tabla 5 en una cantidad apropiada para obtener 28,0% en peso, siendo ambos porcentajes en peso en relación al peso total de monómeros.

Tabla 5

Ejemplo n°.	1	2	3	4	5	6	7	8	9*	10	11	12*	13*	14*
BPA2EO DMA (n)	45	40	30	45	45	45	70	70	70	70	70	70	70	70
Componente 1	35	40	30	8,75	17,5	26,65	30	15	0	15	10	0	0	0
Componente 2	0	0	00	26,25	17,5	8,75	0	15	30	0	10	0	0	0
Componente 3	0	0	00	0	0	0	0	0	0	15	10	0	0	0
TMP TMA (o)	20	20	20	20	20	20	0	0	0	0	0	0	0	0
BPA 10EO DMA (p)	0	0	20	0	0	0	0	0	0	0	0	30	0	0
BPA 20EO DMA (q)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	30	0
BPA 30EO DMA (r)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	30

* Ejemplo Comparativo (n) dimetacrilato de bisfenol A etoxilado (1 EO/fenilo), asequible de Sartomer, Inc.
(o) trimetacrilato de trimetilolpropano, asequible de Sartomer, Inc. (p) dimetacrilato de bisfenol A etoxilado (5 EO/fenilo), asequible de Sartomer, Inc
(q) dimetacrilato de bisfenol A etoxilado (10 EO/fenilo), asequible de Sartomer, Inc (r) dimetacrilato de bisfenol A etoxilado (15 EO/fenilo), asequible de Sartomer, Inc (r)

ES 2 301 686 T3

Ejemplo 15

El ensayo acelerado de fatiga fotópica fotocromica porcentual a la intemperie (ensayo AWPPPF) comprende preparar las lentes en las Partes A-C, revestir las lentes con una composición polimerizable en la parte D, medir en la Parte E la microdureza Fischer de las lentes revestidas y determinar en la Parte F el comportamiento fotocromico y la fatiga antes y después de someter a la intemperie en la Parte G.

La composición polimerizable de la presente invención se incorporó en las composiciones de revestimiento de los Ejemplos 1-8, 10 y 11. También se ensayaron otras composiciones polimerizables que no contenían la composición polimerizable de la presente invención, tales como las composiciones de los Ejemplos 9, 12, 13 y 14. Se compararon el comportamiento fotocromico y los resultados de fatiga para los revestimientos que tenían niveles comparables de la microdureza Fischer para determinar si había un aumento o una disminución de estos parámetros. Comparando lentes revestidas que tenían niveles comparables de la microdureza Fischer, se tuvo en consideración la naturaleza física del revestimiento, dado que se conoce generalmente que el comportamiento fotocromico de los compuestos fotocromicos puede ser más rápido en matrices polimerizadas más blandas.

Parte A

Se usó una serie de blancos de lentes planas, preparados a partir del monómero CR-39®, asequible de PPG Industries, Inc. El diámetro de los blancos de lentes era de 70 mm. Todos los blancos de lentes se lavaron con detergentes para lavado de vajillas (Lemon Scented Joly) y agua, se sumergieron en solución acuosa de hidróxido sódico al 12,5% en peso (en relación al peso total de la solución) a 60°C durante 10 segundos, se enjuagaron con agua desionizada, se rociaron con alcohol isopropílico y se secaron.

Parte B

Las lentes preparadas en la Parte A se revistieron con una composición promotora de adherencia del tipo descrito en la patente U.S. n°. 6.150.430. La composición promotora de adherencia se aplicó a la superficie de las lentes rotando las lentes a 1500 revoluciones por minuto (rpm) mientras que se suministraba la composición durante 9 segundos.

Parte C

Todas las lentes revestidas preparadas en la Parte B se curaron por exposición a radiación ultravioleta. Las lentes se sometieron a 10 segundos de exposición 15 cm debajo de un sistema 5000EC de curado de zona a una potencia de 158 watts por cm. 400 watts. Después de haber curado la composición aplicada, cada lente se enjuagó con alcohol isopropílico durante 9 segundos mientras que se hacía rotar a 1500 rpm, secándose luego antes de procesarla.

Parte D

Las lentes preparadas en la Parte C se revistieron con las composiciones fotocromicas de la Tabla 6 rotándolas a 1500 rpm y aportando la composición de revestimiento durante los tiempos indicados en la Tabla 7 para producir un revestimiento de un espesor de aproximadamente 30 micrómetros después de curado.

TABLA 7

Ejemplo n°.	Tiempo de rotación, segundos
1	18,0
2	25,0
3	17,0
4	18,0
5	12,0
6	10,0
7	35,0
8	20,0
9	11,0
10	33,0
11	22,0
12 y 13	9,0
14	9,5

ES 2 301 686 T3

Las lentes revestidas se curaron por exposición a la radiación ultravioleta haciéndolas pasar una vez a la velocidad de 70,1 cm/min sobre una cinta transportadora debajo de dos lámpara de ultravioleta del tipo "V" de 25,4 cm de longitud. La primera lámpara se mantuvo a una altura de 6,4 cm por encima de la cinta transportadora y la segunda a una altura de 16,5 cm por encima de la cinta transportadora. El sistema de curado se obtuvo del sistema Eye Ultraviolet y se había descontaminado con nitrógeno a menos de 100 partes por millón de oxígeno.

Parte E

Las lentes fotocromicas revestidas preparadas en la Parte D se sometieron al ensayo de microdureza utilizando un microdurímetro Fischerscope HCV, modelo H-100, adquirible de Fischer Technology, Inc. La microdureza, medida en newtons por mm², de las lentes revestidas de los Ejemplos se determinó en las condiciones de carga de 100 milinewtons, 30 etapas de carga y pausas de 0,5 segundos entre las etapas de carga. Los resultados dados en la Tabla 8 se midieron a una profundidad del penetrador de 2 μm.

TABLA 8

Ejemplo n°.	Microdureza newtons por mm ²
1	100
2	86
3	84
4	117
5	112
6	105
7	127
8	127
9	144
10	108
11	108
12	189
13	137
14	99

Los resultados de la Tabla 8 revelan que los Ejemplos 1-8, 10 y 11, que contienen el componente 1 tenían una dureza que variaba de 84 a 108 newtons/mm². Los otros ejemplos tenían una dureza que variaba de 99 a 189 newtons/mm².

Parte F

Las lentes fotocromicas revestidas preparadas en la Parte D se ensayaron en cuanto a su respuesta fotocromica en un banco óptico hecho por Essilor, de Francia, que en lo que sigue se designa "BMP". Antes del ensayo en el BMP, las lentes fotocromicas revestidas se expusieron a luz ultravioleta de 365 nm durante aproximadamente 10 minutos a una distancia de aproximadamente 14 cm de las lámparas para activar el compuesto fotocromico. La irradiación de UVA en la muestra se midió con un espectrorradiómetro Licor modelo Li-1800 y se encontró que era de 22,4 watts por m². Las muestras se pusieron luego bajo una lámpara de halógenos durante aproximadamente 10 minutos a una distancia de aproximadamente 36 cm desde la lámpara para blanquear, o inactivar, los compuestos fotocromicos de las muestras. Se midió la iluminancia de la muestra con el espectrorradiómetro Licor y se encontró que era de 21,9 Klux. Las lentes de ensayo se mantuvieron en un medio oscuro durante al menos 1 hora antes de ensayarlas en el BMP.

El BMP comprende una superficie metálica plana a la que se adaptaron dos lámparas de arco de xenón de 150 watts separadas entre sí en 90° (una lámpara para proporcionar la cantidad de luz UV/VIS y la otra para proporcionar la contribución adicional de luz visible). Los haces de luz de salida algo colimados de las lámparas de xenón se combinaron y se dirigieron hacia la celda de la muestra y hacia los detectores de irradiación a través de un separador 50:50 del haz. Cada lámpara se filtró y obturó individualmente y también se obturó después de mezclar, antes de introducir la celda de la muestra. Cada lámpara también se filtró con un filtro Schott de paso de banda KG-2 de 3 nm. La lámpara de luz visible suplementaria se filtró adicionalmente con un filtro de corte a 400 nm.

ES 2 301 686 T3

Para controlar tiempos, irradiación, celda de aire y temperatura de la muestra, la obturación, selección del filtro y medida de la respuesta se usó el software suministrado con el equipo, esto es, BMPSOft versión 2.1e. El programa de software proporcionó los ajustes dentro de los límites fijados a una unidad de fotorrealimentación que, a su vez, hacía ligeros ajustes de la potencia de la lámpara y posterior energía de salida de la lámpara. Si no se podía conseguir una irradiación seleccionada dentro de los límites de la unidad de fotorrealimentación, el programa indicaba la necesidad de un cambio en la selección de filtros de densidad neutra para cada paso de luz.

La implantación del software BMP requería factores de correlación entre las mediciones espectrorradiométricas en la muestra y con un optómetro de canal dual Graseby modelo 5380 provisto de un detector de UVA modelo n°. 268UVA, y un detector de luz visible modelo n°. 268P. Los detectores optométricos se montaron en un vehículo de rail óptico y recibían una mitad de la ranura y los haces de luz combinados de las lámparas de xenón. La celda de la muestra de la lente se equipó con una ventana de cuarzo y una sujeción de la muestra de autocentrado. La temperatura de la celda de la muestra se controló a 23°C mediante el software con un simulador del ambiente Facis modelo FX-10 modificado. La irradiación de la muestra se fijó en 6,7 watts por m² de UVA y una iluminancia de 50 Klux. Para las medidas de la respuesta y el color se usó un espectrofotómetro Zeiss, modelo MCS 501, con cables de fibra óptica para el suministro de luz de una lámpara de wolframio de halógenos y a través de la muestra. El haz de luz de control colimado del cable de fibra óptica se mantuvo perpendicular a la muestra a ensayar mientras que pasaba a través de la muestra y se dirigía a un montaje receptor de cable de fibra óptica unido al espectrofotómetro. El punto exacto para colocar la muestra en la celda de la muestra estaba donde se cruzaban el haz de activación de la lámpara de arco de xenón y el haz de luz de control para formar dos círculos de luz concéntricos. El ángulo de incidencia del haz de arco de xenón en el punto de colocación de la muestra era de aproximadamente 20° con la perpendicular.

Las mediciones de la respuesta, en términos de cambio de la densidad óptica (ΔOD) del estado inactivado o blanqueado al estado activado u oscurecido, se determinaron estableciendo la transmitancia inactivada inicial, abriendo el obturador de la(s) lámpara(s) de xenón y midiendo la transmitancia por activación a intervalos de tiempo seleccionados. El cambio de la densidad óptica se determina de acuerdo con la fórmula $\Delta OD = \log (\% Tb/\% Ta)$, siendo % Tb la transmitancia porcentual en el estado blanqueado, % Ta la transmitancia porcentual en estado activado y el log de base 10.

La velocidad de blanqueo ($T_{1/2}$) es el intervalo de tiempo en segundos para que la ΔOD de la forma activada del compuesto fotocromático del ensayo llegue a ser la mitad de la ΔOD máxima después de retirar la luz de activación. La velocidad de activación ($A_{1/2}$) es el intervalo de tiempo en segundos de irradiación que tarda en alcanzar un cambio del 50% de la densidad óptica (ΔOD) obtenida después de 15 minutos de irradiación. En la Tabla 9 se presentan los resultados obtenidos para las lentes fotocromáticas revestidas.

TABLA 9

Ejemplo n°.	ΔOD a los 15 min	$A_{1/2}$, segundos	$T_{1/2}$, segundos
1	0,62	18	64
2	0,63	16	59
3	0,61	17	63
4	0,61	21	86
5	0,62	20	76
6	0,59	29	70
7	0,59	22	87
8	0,63	25	108
9	0,66	28	117
10	0,58	17	61
11	0,59	20	75
12	0,61	79	513
13	0,66	33	151
14	0,66	23	91

Los resultados de la Tabla 9 revelan que los Ejemplos 1-8, 10 y 11 que contienen el Componente 1 individualmente o en combinación con el Componente 2, el Componente 3, trimetacrilato de trimetilolpropano y/o dimetacrilato de bisfenol A (10 unidades etoxi) en una formulación de dimetacrilato de bisfenol A (2 unidades etoxi) presentaban

ES 2 301 686 T3

velocidades de activación ($A_{1/2}$) y/o velocidades de blanqueo ($T_{1/2}$) más rápidas que todos los otros ejemplos ensayados excepto el Ejemplo 14. El cambio de la densidad óptica (ΔOD) de los Ejemplos 1-8, 10 y 11 era comparable al de los otros ejemplos ensayados o algo más bajo.

5 El examen de las Tablas 8 y 9 revela que la microdureza Fischer de los revestimientos de los Ejemplos 1, 4-8, 10 y 11 era igual a la del Ejemplo 14 o más alta, lo que indica que la mejora del comportamiento fotocromico, por ejemplo, las velocidades de activación ($A_{1/2}$) y blanqueo ($T_{1/2}$), demostrada por los Ejemplos 1, 4-8, 10 y 11, no era debida a la naturaleza física del revestimiento, por ejemplo, por ser más blando o por tener una microdureza Fischer menor.

10 Parte G

Para realizar un ensayo de exposición acelerada al ambiente por la radiación solar se usó una cámara ATLAS Ci4000 WEATHEROMETER. Los resultados de las muestras, dados en la Tabla 10, se obtuvieron después de 65 horas de exposición a la lámpara de xenón con filtro a una potencia de 0,25 watts por m^2 a 340 nanómetros en la cámara ATLAS Ci4000 WEATHEROMETER. La temperatura se mantuvo en la cámara a 45°C y la humedad relativa se controló a 75%. La temperatura de las lentes en el receptáculo de panel negro típicamente no excedía de 55°C. Después de que las lentes hubieran experimentado un proceso de fatiga ambiental, se prepararon y midieron en el banco óptico en las mismas condiciones que antes de la exposición.

20 La fatiga porcentual (% Fat) se determinó midiendo la diferencia entre el cambio de la densidad óptica (ΔOD) de la muestra a ensayar antes y después del envejecimiento ambiental acelerado y calculando la reducción porcentual de la diferencia óptica que representa la diferencia. El cambio de la densidad óptica (ΔOD) se determinó insertando una lente de ensayo en estado blanqueado en la sujeción de la muestra, midiendo la transmitancia (T_B), abriendo el obturador de la lámpara de xenón para obtener radiación solar simulada para que la lente de ensayo cambiara del estado blanqueado al estado activado (oscurecido), midiendo la transmitancia en estado activado (T_A) y calculando el cambio de la densidad óptica de acuerdo con la fórmula $\Delta OD = \log(T_B/T_A)$ (logaritmo decimal). Los resultados pueden variar en ± 2 .

30 La fatiga fotópica porcentual se midió para la longitud de onda pasada por el filtro fotópico, que corresponde estrechamente a las respuestas a la luz visible detectadas por el ojo humano. Los resultados se dan en la Tabla 10.

TABLA 10

Ejemplo nº.	Fatiga fotópica %
7	18
8	22
9	26
10	30
11	27
12	28
13	26
14	24

55 Los resultados de la Tabla 10 demuestran que la fatiga fotópica porcentual del Ejemplo 7, que contiene 30% en peso del Componente 1, era menor que la de todas las otras muestras ensayadas. El Ejemplo 8, que contiene 15% en peso de cada uno de los Componentes 1 y 2, demostró una fatiga fotópica porcentual que era una media de los resultados de los Ejemplos 7 y 9, cada uno de los cuales contiene respectivamente 30% del Componente 1 y 30% del Componente 2. El Ejemplo 10, que contiene 15 en peso del Componente 1 y 15% en peso del Componente 3, un policarbonatopoliol diferente al Componente 1, un producto de reacción de dimetacrilato basado en policarbonatopoliol, demostró una fatiga fotópica porcentual que era más alta que la de todas las otras muestras ensayadas. El Ejemplo 11, que contenía 10% en peso de cada uno de los Componentes 1, 2 y 3, tenía unos resultados de la fatiga fotópica porcentual que encajaban entre los de los Ejemplos 9 y 10.

65 Los Ejemplos 12, 13 y 14 demostraron una fatiga fotópica porcentual decreciente al aumentar las unidades etoxi de 10 a 20 a 30 unidades, respectivamente.

ES 2 301 686 T3

El examen de ambas Tablas 9 y 10 demuestra que las lentes fotocromicas que tienen un comportamiento mejorado, por ejemplo, unas velocidades de activación y blanqueo más rápidas, y/o una fatiga reducida, por ejemplo, una vida en servicio más larga, se produjeron inesperadamente utilizando el Componente 1 solo o en combinación con el Componente 2 y/o en una formulación de (met)acrilato en vez de dimetacrilato de bisfenol A que tiene 10, 20 o 30 unidades etoxi.

La presente invención se ha descrito haciendo referencia a detalles específicos de algunas de sus realizaciones particulares. Tales detalles no deben considerarse que limitan el ámbito de la invención, excepto si están incluidos, y en la medida en que estén incluidos, en las reivindicaciones anexas.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

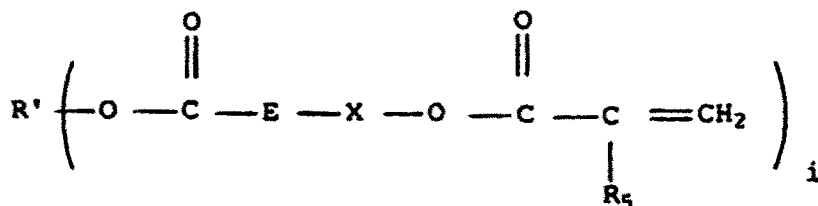
REIVINDICACIONES

1. Una composición polimerizable que comprende:

(c) un producto de reacción de un poliol que comprende como mínimo un grupo carbonato y un isocianato que comprende un grupo isocianato reactivo y como mínimo un doble enlace polimerizable, y

(d) una cantidad fotocromica de como mínimo un compuesto fotocromico.

2. La composición polimerizable de la reivindicación 1, en la que el producto de reacción (a) se representa por la fórmula siguiente:



en la que R' es un resto de un poliol que comprende como mínimo un grupo carbonato, R₅ es hidrógeno o metilo, E es -NH-; X es un conector divalente seleccionado entre alquileno de cadena lineal o ramificada, polioxialquileno de cadena lineal o ramificada, alquileno cíclico, fenileno, resto de un poliol y fenileno sustituido con alquilo C₁₋₄, e i se selecciona entre un número de 2 a 6.

3. La composición polimerizable de la reivindicación 1, en la que el isocianato de (a) es selecciona entre

(a) un isocianato representado por la fórmula siguiente



en la que R₅ es hidrógeno o metilo, y X es un conector divalente seleccionado entre alquileno de cadena lineal o ramificada, polioxialquileno de cadena lineal o ramificada, alquileno cíclico, fenileno, resto de un poliol y fenileno sustituido con alquilo C₁₋₄,

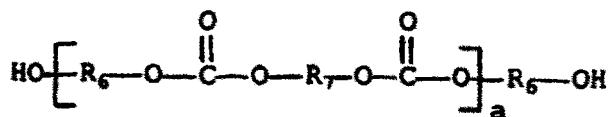
(b) isocianato de m-isopropenil- α,α -dimetilbencilo,

(c) un producto de la reacción de como mínimo un monómero acrílicofuncional que contiene un grupo vinil éter y ácido isocianico, y

(d) una mezcla de ellos.

4. La composición polimerizable de la reivindicación 3, en la que el isocianato se selecciona entre metacrilato de isocianatoetilo, isocianato de m-isopropenil- α,α -dimetilbencilo, isocianato de 1-(2-metacriloxioetoxi)etilo, y una mezcla de ellos.

5. La composición polimerizable de la reivindicación 1, en la que el poliol que comprende como mínimo un grupo polimerizable es un carbonato poliol representado por la fórmula siguiente:



en la que cada R₆ y R₇ se selecciona independientemente, cada vez que se presentan, entre grupos alquileno divalentes lineales o ramificados, grupos alquileno cíclico y radicales aromáticos divalentes C₆₋₁₅, y a es un número entero seleccionado de 1 a 20.

6. La composición polimerizable de la reivindicación 5, en la que el policarbonatopoliol es un producto de reacción de como mínimo un bis(cloroformiato) y como mínimo un poliol.

7. La composición polimerizable de la reivindicación 6, en la que el bis(cloroformiato) es bis(cloroformiato) de monoetilenglicol, bis(cloroformiato) de dietilenglicol, bis(cloroformiato) de propanodiol, bis(cloroformiato) de buta-

ES 2 301 686 T3

nodiol, bis(cloroformiato) de hexanodiol, bis(cloroformiato) de neopentilglicol, bis(cloroformiato) de bisfenol A, o una mezcla de ellos.

8. La composición polimerizable de la reivindicación 6, en la que el polioli es: bisfenol A, trimetileetano, trimetilpropano, ácido di(trimetilolpropano)-dimetilolpropiónico, etilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 2,4-pentanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, 2-metil-1,3-pentanodiol, 2-metil-1,5-pentanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 2,5-hexanodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,7-heptanodiol, 2,4-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 2,2-dimetil-3-hidroxipropil-2,2-dimetil-3-hidroxipropionato, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicol, dipropilenglicol, tripro-pilenglicol, polipropilenglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,2-bis(hidroxiometil) ciclohexano, 1,2-bis(hidroxietyl)ciclohexano, el producto de alcoxilación de 1 mol de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano y de 2 a 10 moles de óxido de etileno, óxido de propileno o una mezcla de ellos; poli(oxitetrametilen) diol o una de sus mezclas.

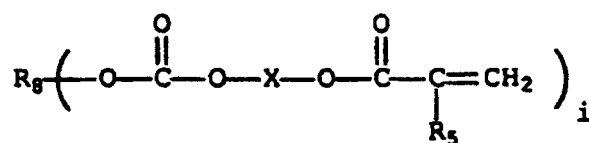
9. La composición polimerizable de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el producto de reacción (a) es un monómero que tiene un peso molecular numérico medio mayor que 2.000.

10. La composición polimerizable de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que además comprende (c) como mínimo otro polímero copolimerizable con (a).

11. La composición polimerizable de la reivindicación 10, en la que (a) está presente en como mínimo de 5% en peso a menos de 95% en peso en relación al peso total de monómeros no fotocromáticos de la composición.

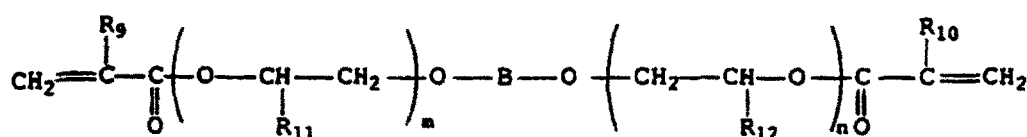
12. La composición polimerizable de la reivindicación 10, en la que se selecciona como mínimo otro monómero copolimerizable entre:

(a) un monómero polimerizable por radicales representado por la siguiente fórmula:

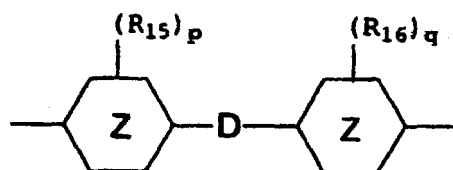


en la que R_8 es un resto polivalente de un polioli, R_5 es hidrógeno o metilo, i se selecciona entre un número entero de 2 a 6 y X es un grupo conector divalente escogido entre alquileno de cadena lineal o ramificada, polioxialquileno de cadena lineal o ramificada, alquileno cíclico, fenileno, un resto de un polioli y fenileno sustituido con alquilo C_{1-4} ;


(b) un monómero polimerizable por radicales representado por la siguiente fórmula:



en la que m y n se seleccionan, cada uno independientemente, entre un número entero de 0 a 6, siendo la suma de m y n de 0 a 6; R_9 y R_{10} se seleccionan, cada uno independientemente, entre hidrógeno y metilo, R_{11} y R_{12} se seleccionan, cada uno independientemente, cada vez que aparecen, entre hidrógeno y alquilo C_{1-4} , y B es un grupo conector divalente seleccionado entre alquileno de cadena lineal o ramificada, fenileno, fenileno sustituido con alquilo C_{1-9} , y un grupo representado por la fórmula siguiente:



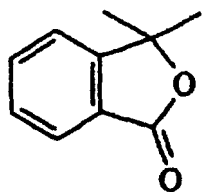
en la que R_{15} y R_{16} se seleccionan, cada uno independientemente, cada vez que aparecen, entre alquilo C_{1-4} , cloro

y bromo, p y q se seleccionan, cada uno independientemente, entre un número entero de 0 a 4,  representa

ES 2 301 686 T3

un grupo divalente benceno o un grupo ciclohexano divalente y D es es -O-, -S-, -S(O₂)-, -C(O)-, -CH₂-, -CH=CH-,

5



-C(CH₃)₂-, -C(CH₃) (C₆H₅)- o

cuando

es el grupo benceno divalente, y D es -O-,

10



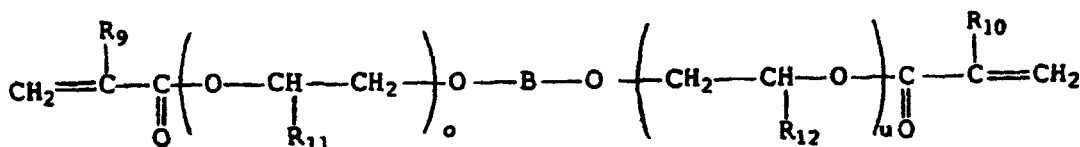
-S-, -CH₂- o -C(CH₃)₂- cuando

es el grupo ciclohexano divalente;

15

(c) un monómero polimerizado por radicales representado por la fórmula siguiente:

20

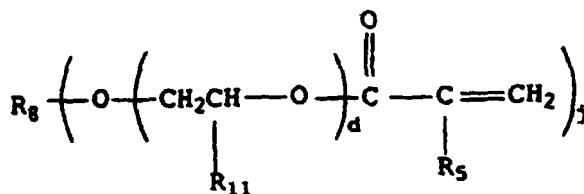


25

en la que o y u se seleccionan, cada uno independientemente, entre un número positivo, siendo la suma de o y u de 7 a 70, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂ y B son lo definido antes;

(d) un monómero polimerizable por radicales representado por la fórmula siguiente:

30



35

en la que R₅, R₈ y R₁₁ son lo mismo definido antes, d se selecciona entre un número de 0 a 20 y j es selecciona entre un número de 3 a 6;

40

(e) el producto de reacción de un policloroformiato policarbonatopoliol y un hidroximetacrilato;

(f) un producto de reacción de un policarbonatopoliol y cloruro de (met)acrilóilo;

45

(g) un monómero polimerizable por radicales que es monoetilénicamente insaturado:

(h) un monómero polimerizable por radicales que es un monómero alilofuncional que tiene como mínimo dos grupos alilo, con la condición de que el mencionado monómero alilofuncional se use a un nivel que no exceda de 5% en peso, en relación al peso total de los monómeros; y

50

(i) una mezcla de ellos.

13. La composición polimerizable de la reivindicación 12, en la que:

55

(a) R₈ es un resto polivalente de un polioliol seleccionado entre un polioliol alifático, un polioliol cicloalifático, un polioliol aromático y un polioliol que comprende grupos éster que contienen como mínimo 2 grupos hidroxilo, i es 2, X es alquileo de cadena lineal o ramificada;

60

(b) cada uno de R₉ y R₁₀ es metilo, cada R₁₁ y R₁₂ es hidrógeno, cada uno de p, q, r y s 0, D es -CH(CH₃)₃- y la suma de m y n es de 0 a 4;

(c) la suma de o y u es de 10 a 30;

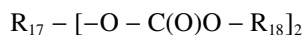
(d) R₈ es un resto de trimetilolpropano, pentaeritritol o dipentaeritritol y d es de 3 a 15;

65

(e) el producto de reacción de un policloroformiato de policarbonatopoliol y un hidroximetacrilato;

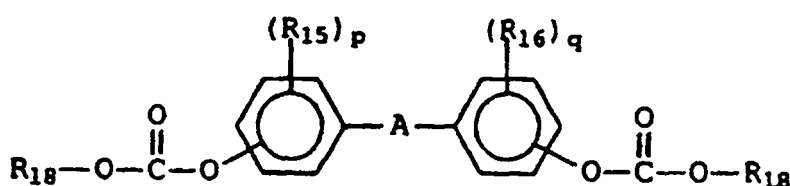
ES 2 301 686 T3

- (f) el producto de reacción de un policarbonatopoliol y cloruro de metacriloflo;
- (g) el monómero monoetilénicamnete insaturado es un éster de alquilo de ácido (met)acrílico, monómero de vinilo aromático, haluro de vinilo, haluro de vinilideno, éster de vinilo, (met)acriloxipropiltrialcoxi C₁₋₆ silano, ácido (met)acrílico, o una mezcla de ellos
- (h) el monómero alilofuncional es;
- (i) un monómero alilofuncional representado por la fórmula siguiente

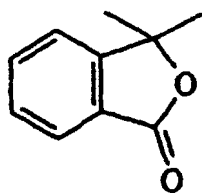


en la que R₁₇ es un resto divalente de un diol seleccionado entre 1,2-etanodiol dietilenglicol y 1-2-propanodiol, y R₁₈ es un grupo alilo,

- (ii) un monómero alilofuncional representado por la fórmula siguiente:

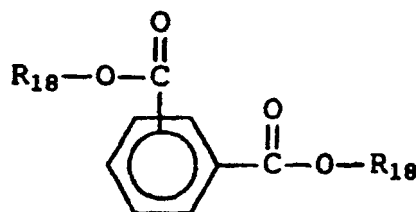


en la que R₁₅ y R₁₆, cada uno independientemente, se seleccionan cada vez que se presentan, entre alquilo C₁₋₄, cloro y bromo, p y q se seleccionan independientemente entre sí entre un número entero de 0 a 4, y -A- es un grupo conector divalente escogido entre -O-, -S-, -S(O₂)-, -C(O)-, -CH₂-, -CH=CH-, -C(CH₃)₂-, -C(CH₃)(C₆H₅)- o



y R₁₈ es un grupo alilo,

- (iii) un monómero alilofuncional representado por la fórmula siguiente:



en la que R₁₈ es un grupo alilo, o

- (iv) una mezcla de como mínimo dos de (i), (ii) y (iii).

14. La composición polimerizable de la reivindicación 12, la que R₈ de (a) es el resto de un polioliol representado por la fórmula siguiente:



en la que: Y es -O- o -NR- y R es hidrógeno o alquilo C₁₋₁₂; R₁ es un radical orgánico derivado de un iniciador, R₂, R₃ y R₄ se seleccionan, cada uno independientemente cada vez que se presentan, entre hidrógeno, alquilo C₁₋₄, cicloalquilo C₅₋₆, alcoxi C₁₋₆, bencilo y fenilo, a condición de que al menos h + 2 del número total de R₂, R₃ y R₄ sean hidrógeno; la letra h se selecciona entre un número entero de 1 a 6; t se selecciona entre un número entero de 1 a 100 e y se selecciona entre un número entero igual a 2-6.

15. La composición polimerizable de la reivindicación 12, en la que R₈ de (a) es el resto de un producto de reacción de como mínimo un diol y como mínimo una lactona, siendo el mencionado diol un diol alifático lineal o ramificado

ES 2 301 686 T3

que tiene de 2 a 20 átomos de carbono, polialquilen C₂₋₆ glicol, diol cicloalifático que tiene de 5 a 8 átomos de carbono en el anillo cíclico, diol aromático monocíclico, bisfenol, bisfenol hidrogenado, o una mezcla de ellos; siendo la mencionada lactona: β -propiolactona, γ -butirolactona; β -butirolactona; δ -valerolactona; α -metil- γ -butirolactona; β -metil- γ -butirolactona; γ -valerolactona; ϵ -caprolactona; monometil- ϵ -caprolactona, monoetil- ϵ -caprolactona, monopropil- ϵ -caprolactona, monododecil- ϵ -caprolactona; metoxi ϵ -caprolactona, etoxi ϵ -caprolactona; ciclohexil ϵ -caprolactona; fenil ϵ -caprolactona, bencil ϵ -caprolactona, zeta-enolactona y eta-caprilactona o una mezcla de ellas.

16. La composición polimerizable de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que como mínimo un compuesto fotocromático se selecciona entre cromenos, espiranos, oxazinas, ditizomatos de mercurio, fúlgidos, fulgimidas y una mezcla de ellos.

17. Un polimerizado fotocromático curado al menos parcialmente de una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes.

18. El polimerizado fotocromático curado al menos parcialmente de la reivindicación 17, en el que el polimerizado es un elemento óptico.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65