[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
C08F220/30
G02B 1/04 C08F 2/02
C08F 2/48

[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 99811362.X

[43]公开日 2002年2月13日

[11]公开号 CN 1335862A

[22]申请日 1999.9.16 [21]申请号 99811362.X
[30]优先权
[32]1998.9.29 [33]FR [31]98/12139
[86]国际申请 PCT/US99/21484 1999.9.16
[87]国际公布 WO00/19246 英 2000.4.6
[85]进入国家阶段日期 2001.3.26
[71]申请人 康宁股份有限公司
地址 法国阿翁
[72]发明人 D·亨利 A·瓦谢
[74]专利代理机构 上海专利商标事务所
代理人 徐 迅

权利要求书6页 说明书21页 附图页数0页

[54]发明名称 具有光学质量的有机片材尤其是有机透镜的制备

[57]摘要

本发明的主要目的是一种制备具有光学质量的光致变色或非光致变色有机片材、尤其是有机透镜的方法，该方法是使可自由基聚合的单体混合物发生自由基聚合，其特征在于该方法包括：a)通过预聚合调节所述混合物粘度至0.4－2Pa·s之间；b)将所述预聚合的混合物倒入模具内；c)使所述预聚合的混合物在所述模具内光胶凝化至其胶凝点；d)通过热处理使所述预聚合的且胶凝化的混合物在所述模具中完成聚合；为实现所述预聚合、光胶凝化和聚合，在所述单体混合物中掺入有效量的至少一种热催化剂和至少一种光敏引发剂；每100重量份所述单体混合物中掺入所述光敏引发剂的量少于或等于0.009重量份。

ISSN1008-4274

01.03.28

权 利 要 求 书

1．一种制备具有光学质量的光致变色或非光致变色有机片材、尤其是有机透镜的方法，该方法是使可自由基聚合的单体混合物发生自由基聚合，其特征在于所述方法包括：

a)通过预聚合调节所述混合物的粘度至 0.4-2Pa·s 之间；

b)将所述预聚合的混合物倒入模具内；

c)使所述预聚合的混合物在所述模具内光胶凝化，直至其胶凝点；

d)通过热处理使所述预聚合的且胶凝化的混合物在所述模具中完成聚合；

在实现所述预聚合、光胶凝化和聚合的所述单体混合物中加入有效量的至少一种热催化剂和至少一种光敏引发剂；每 100 重量份所述单体混合物中掺入所述光敏引发剂的量少于或等于 0.009 重量份。

2．根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述预聚合是热预聚合或光化学预聚合。

3．根据权利要求 1 或 2 之一所述的方法，其特征在于，所述预聚合是在单体混合物上进行的热预聚合，所述单体混合物含有有效量的热催化剂和光敏引发剂，或只含有效量的热催化剂，而有效量的光敏引发剂是在单体混合物热预聚合完成后、倒入模具之前加入所述单体混合物内的。

4．根据权利要求 1 或 2 之一所述的方法，其特征在于，所述预聚合是在单体混合物上进行的光化学预聚合，所述单体混合物含有有效量的光敏引发剂，或宜只含所述有效量的 40-60%重量，而其余的光敏引发剂是在所述单体混合物光化学预聚合完成后、倒入模具之前加入所述单体混合物中的；有效量的热催化剂是在所述单体混合物光化学预聚合之前或预聚合完成后加入单体混合物中的。

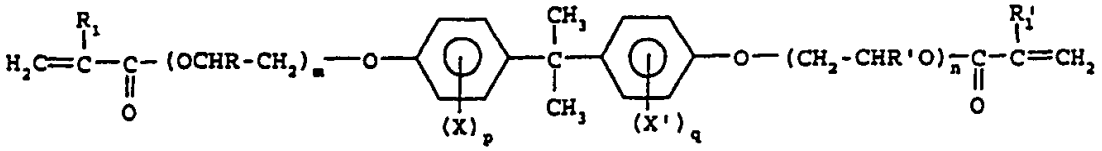
5．根据权利要求 1-4 任一项所述的方法，其特征在于，在光化学预聚合的情况下，所述光胶凝化和所述预聚合在辐照下进行，所述辐照主要在可见光内且几乎没有紫外辐射。

6．根据权利要求 1-5 任一项所述的方法，其特征在于，所述单体混合物含有丙烯酸和/或甲基丙烯酸和/或链烯基单体，尤其是乙烯基单体或烯丙基单体。

7．根据权利要求 1-6 任一项所述的方法，其特征在于，所述单体混合物含有一种或多种(a)型双官能单体以及一种或多种(b)型双官能单体：

*(a)型双官能单体是具有下式(A)或(A')的一种或其它单体：

+式(A)：



其中：

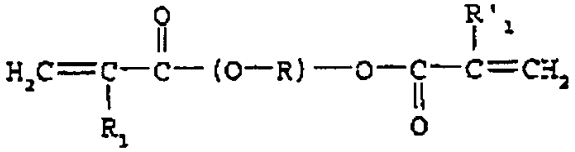
-R_1、R'_1、R 和 R'是相同或不同的，独立为氢或甲基；

-m 和 n 独立为 0-4 的整数，包括 0 和 4；较佳的独立等于 1 或 2；

-X 或 X'是相同或不同的，是卤素，较佳的代表氯和/或溴原子；

-p 和 q 独立为 0-4 的整数，包括 0 和 4；

+式(A')：



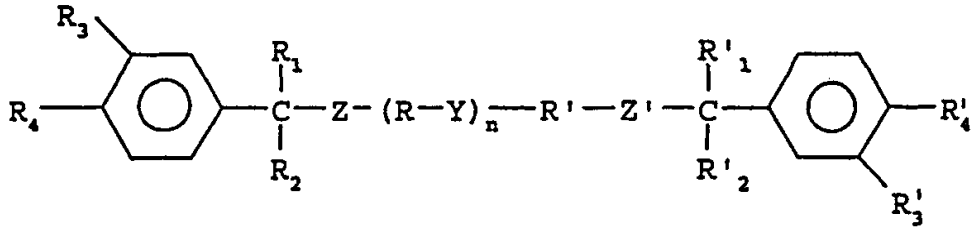
其中：

-R_1 和 R'_1 是相同或不同的，独立为氢或甲基；

-R 是有 2-8 个碳原子的直链或支链烷基、有 3-6 个碳原子的环烷基、式为(R'-O-R")的醚基，其中 R'和 R"是相同或不同的，独立为有 2-4 个碳原子的直链或支链烷基；

*(b)型双官能单体—长链烯双官能低聚物，它是具有下式(B)、(B')和(B")的一种或其它单体：

+式(B)：



其中：

-R_1、R'_1、R_2 和 R'_2 是相同或不同的，独立为氢或直链或支链烷基，较佳的为有 1-4 个碳原子的直链烷基；特别佳的对应于甲基；

-R_3 和 R_4 是不同的，一个独立为氢，另一个是有 2-6 个碳原子的链烯基，较佳的有 2-4 个碳原子，特别佳的是异丙烯基；

-R'_3 和 R'_4 是不同的，一个独立为氢，另一个是有 2-6 个碳原子的链烯基，较佳的有 2-4 个碳原子，特别佳的是异丙烯基；

-Z 代表氨基甲酸官能团-NH-CO-O-、硫代氨基甲酸官能团-NH-CO-S-或脲官能团-NH-CO-NH-；

-Z'独立于 Z，较佳的分别对应于 Z，代表氨基甲酸官能团-O-CO-NH-、硫代氨基甲酸官能团-S-CO-NH-或脲官能团-NH-CO-NH-；

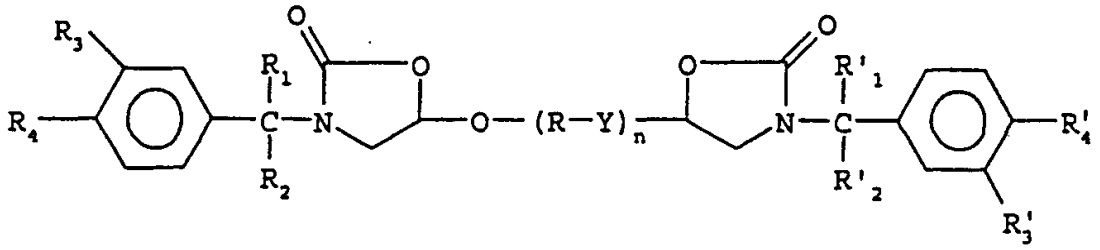
-R'代表有 2-4 个碳原子的直链或支链烷基；

-R 是相同或不同的，当 n≥2 时，是有 2-4 个碳原子的直链或支链烷基；

-Y 是相同或不同的，当 n≥2 时，是氧或硫；

-n 是定义为 Z 和 Z'两个部分之间长链所含碳原子总数的整数，它至少等于 18，较佳的在 18-112 之间，包括 18 和 112；

+式(B')：

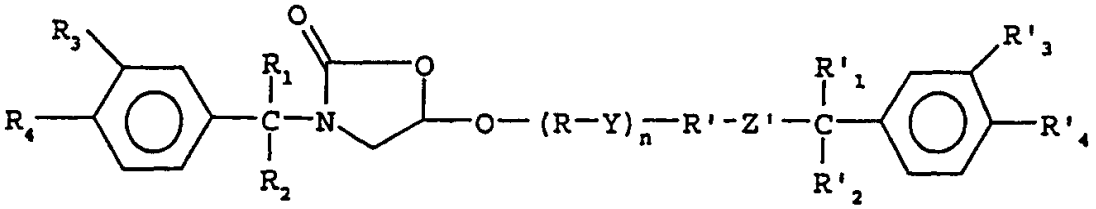


其中：

-R_1,R_2,R_3,R_4,R'_1,R'_2,R'_3,R'_4,R 和 Y 如式(B)所定义；

-n 是定义为 (R-Y)n 部分长链中含有的碳原子总数的整数，它至少等于 22，较佳的在 22-104 之间，包括 22 和 104；

+式(B")：



其中

-R_1,R_2,R_3,R_4,R'_1,R'_2,R'_3,R'_4,R,R'和 Y 如式(B)所定义；

-Z'是氨基甲酸酯官能团-O-CO-NH-，或 Z'是硫代氨基甲酸酯-S-CO-NH-官能团；较佳的，Z'是氨基甲酸酯官能团；

-n 是定义为 (R-Y)n-R'部分长链中含有的碳原子总数的整数，它至少等于 22，较佳的在 22-104 之间，包括 22 和 104。

8．根据权利要求 7 所述的方法，其特征在于，所述单体混合物含有至少一种式（B）的（b）型单体，乙烯基双官能单体：

-Z 和 Z'是脲官能团-NH-CO-NH-；

-R_1,R'_1,R_2 和 R'_2 是相同的，代表甲基；

-R_3 和 R'_3 是相同的，代表异丙烯基；

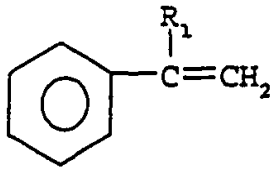
-R_4 和 R'_4 是相同的，代表氢；

-R'代表亚乙基或亚丙基；

-n 是 13 或 19，当(R-Y)n 是多氧乙烯链时，它确定了 Z 和 Z'之间的碳原子总数为 28 或 40；或 n 是 10 或 14，当(R-Y)n 是聚氧丙烯链时，它确定了 Z 和 Z'之间的碳原子总数为 33 或 45；或当(R-Y)n 是聚氧乙烯/聚氧丙烯混合链时，n 是下限值和上限值之间的整数，下限值在 10-13 之间并包括 10 和 13，上限值在 14-19 之间并包括 14 和 19。

9．根据权利要求 1-8 任一项所述的方法，其特征在于，所述单体混合物进一步包含：

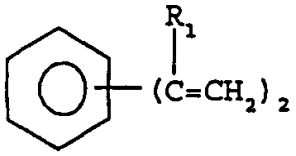
(c)至少一种式(C)的芳族单乙烯基单体：



其中 R_1=H 或 CH_3；所述单乙烯基单体宜由苯乙烯组成；

和/或

(d)至少一种式(D)的芳族二乙烯基单体：



其中 R_1=H 或 CH_3；所述二乙烯基单体宜由二乙烯基苯组成；

和/或

(e)至少一种式(E)的(甲基)丙烯酸单体：

$$CH_2=C(R)-COOR'$$

其中 R=H 或 CH_3，R'是有 4-16 个碳原子的直链或支链烷基，被任选取代的苄基或苯氧基乙基，或是式-$(CH_2-CH_2-O)_nR''$的聚乙氧基，其中 n 是 1-10 的整数，R"=CH_3 或 C_2H_5；所述(甲基)丙烯酸单体宜由甲基丙烯酸 2-乙基己酯组成；

和/或

(f)邻苯二甲酸二烯丙酯。

10．根据权利要求 1-9 任一项所述的方法，其特征在于，所述单体混合物含有至少一种具有至少三个反应官能团的丙烯酸单体，较佳的单体选自：

-三丙烯酸季戊四醇酯，

-四丙烯酸季戊四醇酯，

-丙氧基化的甘油三丙烯酸酯，

-三羟甲基丙烷三丙烯酸酯，

-聚氨酯三丙烯酸酯，

-六丙烯酸二季戊四醇酯，

较佳的由三丙烯酸季戊四醇酯组成。

11．根据权利要求 1-10 任一项所述的方法，其特征在于，所述单体混合物含有有效量的至少一种待赋予制得的片材光致变色性能的光致变色着色剂；所述着色剂宜选自螺噁嗪、色烯及其混合物。

12．根据权利要求 1-11 任一项所述的方法，其特征在于，所述热催化剂选自重氮化合物，较佳的由 2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)ADVN 组成。

13．根据权利要求 1-12 任一项所述的方法，其特征在于所述光敏引发剂选自氧化酰和二酰基氧化膦，较佳的由二酰基氧化膦组成。

14．根据权利要求 1-13 任一项所述的方法，其特征在于它用来制备厚度在 0.2-20 毫米之间的片材。

15．具有光学质量的有机片材尤其是有机透镜，它可用权利要求 10-14 任一项所述的方法制得。

16．可自由基聚合的单体的混合物，它含有或不含有效量的至少一种光致变色着色剂，其特征在于，每 100 份重量所述单体混合物中含有高达 0.009 份重量，较佳的为 0.002-0.009 份重量的至少一种光敏引发剂。

17．可自由基聚合的单体的混合物，它含有或不含有效量的至少一种光致变色着色剂，其特征在于，它们包含：

-至少一种如权利要求 7 定义的式(A)或（A'）的(a)型双官能单体；

-至少一种如权利要求 7 定义的式(B)、（B'）或（B"）的(b)型双官能单体；

和

-至少一种具有至少三个反应官能团的丙烯酸单体，较佳的单体选自：

+三丙烯酸季戊四醇酯，

+四丙烯酸季戊四醇酯，

+丙氧基化的甘油三丙烯酸酯，

+三羟甲基丙烷三丙烯酸酯，

+聚氨酯三丙烯酸酯，

+六丙烯酸二季戊四醇酯。

18．根据权利要求 17 所述的可自由基聚合的单体的混合物，其特征在于，它们

包含：

-至少一种如权利要求 7 定义的式(A)的(a)型双官能单体；

-至少一种如权利要求 7 定义的式(B)的(b)型双官能单体；

-至少一种具有至少三个反应官能团的丙烯酸单体，较佳的单体选自：

+三丙烯酸季戊四醇酯，

+四丙烯酸季戊四醇酯，

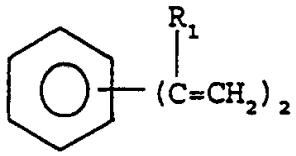
+丙氧基化的甘油三丙烯酸酯，

+三羟甲基丙烷三丙烯酸酯，

+聚氨酯三丙烯酸酯，

+六丙烯酸二季戊四醇酯。

-至少一种式(D)的芳族二乙烯基单体：



其中 R_1=H 或 CH_3；所述二乙烯基单体宜由二乙烯基苯组成；

和

-至少一种式(E)的(甲基)丙烯酸单体：

$$CH_2=C(R)-COOR'$$

其中 R=H 或 CH_3，R'是有 4-16 个碳原子的直链或支链烷基，被任选取代的苄基或苯氧基乙基，或是下式-$(CH_2-CH_2-O)_nR$"的聚乙氧基，其中 n 是 1-10 的整数，R"=CH_3 或 C_2H_5；所述(甲基)丙烯酸单体宜由甲基丙烯酸 2-乙基己酯组成。

说　明　书

具有光学质量的有机片材尤其是有机透镜的制备

本发明涉及具有光学质量的有机片材的制备，尤其涉及有机透镜的制备。更具体地说，本发明的主要目的是通过可自由基聚合的单体混合物自由基聚合制备这种光致变色或非光致变色有机片材的初始方法。

本发明的目的还有：

•可用所述方法的变化方案制得的此类新的有机片材；该变化方案利用了特定的单体；

•新的可自由基聚合的组合物，它是可自由基聚合单体的混合物，可用来根据本发明的方法制备此类有机片材。

下面具体参照有机透镜(视力矫正眼镜、防护眼镜)的制备内容描述了本发明。本发明绝对没有局限于所述的这些内容，本领域技术人员很容易理解，本发明所要求的方法适合获得任何类型的模制的没有光学缺陷的有机片材，例如是有机透镜、以及窗口、光学片材等。

申请人已经描述了含有或不含有效量的至少一种光致变色着色剂的单体混合物(主要是丙烯酸和/或(甲基)丙烯酸和/或链烯基单体，尤其是乙烯基单体)自由基聚合的单纯的热方法，并且已实施该方法来制备光致变色或非光致变色的有机透镜(主要是光学或眼用镜头)。所述方法在镜头模具中在一混合物上进行，该混合物含有有效量的至少一种合适的热催化剂或自由基聚合引发剂。当掺入至少一种光致变色着色剂时，所述催化剂通常选自重氮化合物(称为“软”催化剂，它对存在的光致变色着色剂呈“惰性”)。这些方法并不完全令人满意，因为它们的进行过程很长，而且在所述进行过程中氧气会不可避免地扩散入正在聚合的混合物中，该氧气来自周围的空气，其通过模具密封接头进入模具。这使制得的镜头在外观和约束方面产生缺陷(光学缺陷)。

美国专利 US-A-5 621 017 中描述了制备这些有机透镜的其它方法。该方法根据的是含有有效量(每 100 重量份单体 0.01-1 重量份)的至少一种合适的光敏引发剂的单体混合物在紫外辐照下光聚合。该方法也不令人完全满意，尤其是因为：

-根据所存在单体的特征、至少一种光致变色着色剂(显示它是光敏引发剂的吸收竞争者)的存在以及针对镜头成品建立的规格，可能显示很难或甚至不可能寻找到令

人满意的操作条件(光敏引发剂/辐照频带的特征)。

-其应用领域有限。实际上，它可能适合制备厚度较小的镜头(镜头成品的厚度为2毫米(见US-A-5 621 017的实施例))，但是它不适合制备较厚的镜头(例如厚度大于10毫米的镜头半成品)。实际上，然后会遇到紫外辐射穿透待聚合材料的问题。为了克服这一困难，预计可以使用在吸收可见光的光敏引发剂。然而，为了确保获得合适的结果，即在整个厚度内均匀地完全聚合，仍然需要采用高浓度的光敏引发剂并用大量能量。在这些条件(严格的聚合条件)下，通常获得了高度发黄的镜头。无论如何，在使用低浓度光敏引发剂(它不易产生发黄)时，很难在整个材料中获得完全聚合。

在这种情况下，申请人已经开发出一种制备有机片材的新方法，该方法能获得没有光学缺陷、有相对合理的厚度的所述片材，且该片材可从各种单体混合物获得(甚至是从已知较难聚合的混合物获得)。所述新方法可看作是混合的方法，因为它包括热聚合和光化学聚合。

下面将说明制备有机片材尤其是有机透镜的所述初始方法。其特征在于，该方法包括光胶凝化作用，并采用了少量光敏引发剂。本发明的方法实际上包括通过可自由基聚合的单体混合物的聚合来制备光致变色或非光致变色的有机片材，所述混合物含有实际上通常用于制备片材或镜头的组分：单体类型的基质的主要和次要组成，更常用的常规添加剂，尤其例如是热催化剂、光致变色的着色剂等)，该方法的步骤依次如下：

a)通过预聚合调节所述混合物的粘度至0.4-2Pa·s之间；

b)将所述预聚合的混合物倒入模具(尤其是用于制备镜头的镜头模具)内；

c)使所述预聚合的混合物在所述模具内光胶凝化，直至其胶凝点；

d)通过热处理使所述预聚合的且胶凝化的混合物在所述模具中完成聚合；

称为预聚合(a)、光胶凝化(c)和聚合(d)的步骤是由本发明实现的，在所述单体混合物中加入有效量的至少一种热催化剂和至少一种光敏引发剂；每100重量份所述单体混合物中掺入所述光敏引发剂的量少于或等于0.009重量份。

根据本发明的方法，使含有待制备片材组成成分的混合物首先预聚合，然后将其倒入模具中。在模具外进行这样的预聚合是非常有利的，因为：

-它能中和所述混合物中的抑制剂(这种聚合抑制剂不可避免地存在于市售产品中)；

-它能提高和调节随后待倒入模具中的混合物的粘度。在所述模具中，在预聚合的因此有粘性的混合物上实现的聚合是在最佳环境下进行的，因为在这种粘稠的混合物内，氧气的扩散更慢，因此掺入的光敏引发剂的性能得到改善，收缩减少，并更快

地获得胶凝点；

-它能在完全密封的容器中(即没有氧气存在)进行，因此其时间没有限制。

为了使混合物的粘度值达到 0.4-2Pa·s 之间，强烈建议进行所述的预聚合。低于 0.4，所述预聚合的有益效果很难体现出来(尤其是在氧气扩散方面)；高于 2，预聚合混合物的操作会遇到问题，且胶凝点太靠近。

本发明的预聚合通常是热或光化学预聚合，其进行分别需要待预聚合的混合物中存在有效量的至少一种热催化剂和至少一种光敏引发剂。

因此，为了进行热预聚合，在方法一开始就必须在单体混合物中掺入至少一种热催化剂(通常是一种热催化剂)。通常是加入有效量 q，以使所述热预聚合(步骤 a)以及随后最终热聚合的步骤(步骤 d)得以进行。然而，本发明的内容并不排除分两批加入(第一批用量为 q_1，该用量是进行热预聚合的有效量，在所述预聚合前加入；第二批用量为 q_2($q_1+q_2=q$)，该用量是进行最终热聚合的有效量，在所述热预聚合之后加入，较佳的是在紧接热预聚合后、在预聚合混合物倒入模具内之前加入)。假设在进行该热预聚合时，待预聚合的混合物中也可有利地掺入进一步进行光胶凝化所需量的光敏引发剂。然而，所述用量也可在热预聚合完成后、预聚合的混合物倒入模具中之前加入。

因此，较佳的是，预聚合是在单体混合物上进行的热预聚合，该混合物含有有效量的热催化剂和光敏引发剂，或只含有有效量的热催化剂，而有效量的光敏引发剂是在所述单体混合物热预聚合完成后、倒入模具内之前加入单体混合物中的。

为了进行光化学预聚合，在方法一开始就必须在单体混合物中掺入至少一种光敏引发剂(通常是一种光敏引发剂)。所述光敏引发剂可在一开始就加入有效的量 Q，以确保所述光化学预聚合(步骤 a)和随后的光胶凝化步骤(步骤 c)能够进行。较佳的，光敏引发剂可分两批加入，第一批用量(Q_1)是在所述预聚合前加入的进行光化学预聚合的有效量，第二批用量(Q_2, $Q_1+Q_2=Q$)是进行光胶凝化的有效量，它可在所述光化学预聚合后加入，较佳的是在紧接光化学预聚合之后、在预聚合混合物倒入模具内之前加入。假设在进行该光化学预聚合时，以后用于最终热聚合(步骤 d)的热催化剂可在所述光化学预聚合之前或其完成后(在预聚合的混合物倒入模具内之前)加入。

因此，根据实现本发明方法步骤 a 的另一方案，预聚合是在单体混合物上进行的光化学预聚合，所述单体混合物含有有效量的光敏引发剂，或较佳的只含所述有效量的 40-60%(用重量表示)，而其余的光敏引发剂是在所述单体混合物光化学预聚合完成后、倒入模具之前加入所述单体混合物中的；有效量的热催化剂是在所述单体混合物光化学预聚合之前或预聚合完成后加入单体混合物中的。

下面参照本发明方法的预聚合步骤(步骤 a)作进一步的详细说明。可以看出该步

骤大体上是热或光化学预聚合。并不完全排除在热和合适辐射的组合作用下进行预聚合，即进行热预聚合以及光化学预聚合，这样，催化剂和光敏引发剂一同在单体混合物内起作用。

然后将步骤 a 的预聚合的混合物倒入模具内。

混合物的聚合在所述模具中结束，其特征在于这是一个两个连续的步骤：

-光胶凝化直至其胶凝点，和

-最终的或补充的热聚合。

加入用来实现本发明混合方法的光敏引发剂将三个步骤中的光化学聚合(步骤 c 和任选的步骤 a)和热聚合(步骤 d 和任选的步骤 a)结合起来，在任一情况下，其加入量是有限的—等于或小于 0.009 重量份/100 重量份单体，因此它不可能是有害的，尤其是在发黄的问题上。

另外，如果是光化学预聚合的情况，通过在主要在可见光中的辐射(即几乎没有紫外辐射)下进行光胶凝化和预聚合，可优化所述光敏引发剂的掺入。实际上，常规的 UV 灯是不适合的。强烈建议用这些 UV 灯时使用 UV 滤光器。然而，如果是光化学预聚合的场合，建议用荧光管作为主要为可见光的辐射源(其最大功率在 400 纳米以外，例如为 410 纳米或 460 纳米)进行本发明方法的光胶凝化步骤和预聚合步骤。此类辐射穿透受辐照材料的厚度，并且很难干扰任选存在的光致变色着色剂。

现在本领域技术人员已经了解了本发明混合方法的所有方面(包括热和光化学聚合)，该混合方法包括三个主要步骤(预聚合/光致变色胶凝化/热聚合)，该方法能获得外观和约束上没有缺陷的薄的和厚的片材(尤其是镜头)，这是因为聚合是在模具(尤其是镜头模具)中迅速进行的，而氧气的扩散被减少到最低程度。

本发明的感兴趣之处还在于它适合不同类型单体((甲基)丙烯酸单体、乙烯基单体等)混合物、尤其是混合的类型((甲基)丙烯酸单体和乙烯基单体)的聚合。根据本发明聚合的单体混合物实际上可含有丙烯酸和/或(甲基)丙烯酸和/或链烯基单体，尤其是乙烯或烯丙基单体。

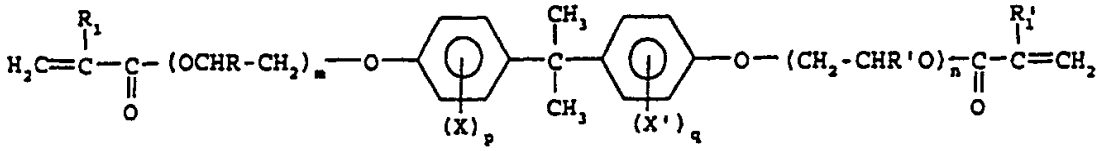
较佳的，所述混合物主要含有下述的(a)型双官能单体和(b)型双官能单体。申请人在 1997 年 5 月 2 日提交的、FR 97 05 458 专利申请(公布号为 FR-A-2.,762,,845)中描述了基于这两类不同单体的组合物。已经表明，它们通过本发明方法来制备具有光学用途的有机片材、尤其是有机透镜的用途是特别有利的。申请人在研究塑料材料(尤其可用于眼用，可通过(热的)单体自由基共聚获得)的光学性能(甚至是光致变色性能)与机械性能之间的折衷方案时，开发出该组合物。所述组合物的特征在于，它包括至少一种短链(甲基)丙烯酸双官能单体和至少一种长链烯双官能单体。因此，它们聚合

产生的树脂具有纳米相结构，该结构提供了所需的性能。所述短链(甲基)丙烯酸双官能单体((a)型，式(A),(A')：见下文)实际上产生刚性，该刚性通过所述长链烯双官能单体((b)型，式(B),(B'),(B")：见下文)的存在来调节，令人惊奇的是，该烯双官能单体也能为所述组合物提供优良的光致变色性能。因此，所述(a)型和(b)型单体的官能度差别有利地减慢了所得可聚合组合物的胶凝化。这一特征使得从所述组合物获得的树脂具有优良的光学性能(尤其是在其中掺入了光致变色着色剂的场合)，且能迅速地最好地表现出光致变色性能。

因此，特别佳的是，本发明方法是用含有至少一种(a)型双官能单体和至少一种(b)型双官能单体的单体混合物来实现的：

*(a)型双官能单体—(甲基)丙烯酸，它是具有下式(A)或(A')的一种或其它单体：

+式(A)：



其中：

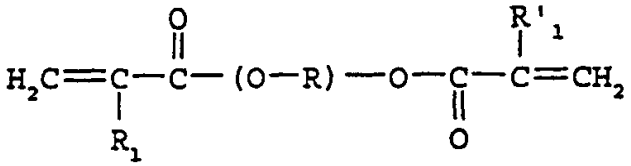
-R_1、R'_1、R 和 R'是相同或不同的，独立为氢或甲基；

-m 和 n 独立为 0-4 的整数(包括 0 和 4)；较佳的独立等于 1 或 2；

-X 或 X'是相同或不同的，是卤素，较佳的代表氯和/或溴原子；

-p 和 q 独立为 0-4 的整数(包括 0 和 4)；

+式(A')：



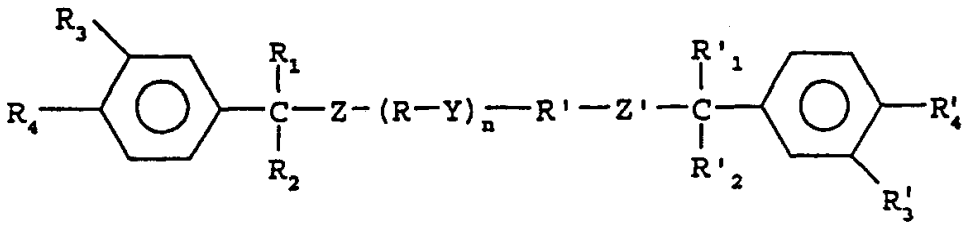
其中：

-R_1 和 R'_1 是相同或不同的，独立为氢或甲基；

-R 是有 2-8 个碳原子的直链或支链烷基、有 3-6 个碳原子的环烷基、式为(R'-O-R")的醚基，其中 R'和 R"是相同或不同的，独立为有 2-4 个碳原子的直链或支链烷基；

*(b)型双官能单体—长链烯双官能低聚物，它是具有下式(B)、(B')和(B")的一种或其它单体：

+式(B)：



其中：

-R_1、R'_1、R_2 和 R'_2 是相同或不同的，独立为氢或直链或支链烷基，较佳的为有 1-4 个碳原子的直链；特别佳的为甲基；

-R_3 和 R_4 是不同的，一个独立为氢，另一个是有 2-6 个碳原子的链烯基，较佳的有 2-4 个碳原子，特别佳的是异丙烯基；

-R'_3 和 R'_4 是不同的，一个独立为氢，另一个是有 2-6 个碳原子的链烯基，较佳的有 2-4 个碳原子，特别佳的是异丙烯基；

(较佳的，分子的两个末端是相同的；即 R_3=R'_3，R_4=R'_4)；

-Z 代表氨基甲酸官能团(-NH-CO-O-)、硫代氨基甲酸官能团(-NH-CO-S-)或脲官能团(-NH-CO-NH-)；

-Z'独立于 Z，较佳的分别对应于 Z，代表氨基甲酸官能团(-O-CO-NH-)、硫代氨基甲酸官能团(-S-CO-NH-)或脲官能团(-NH-CO-NH-)；

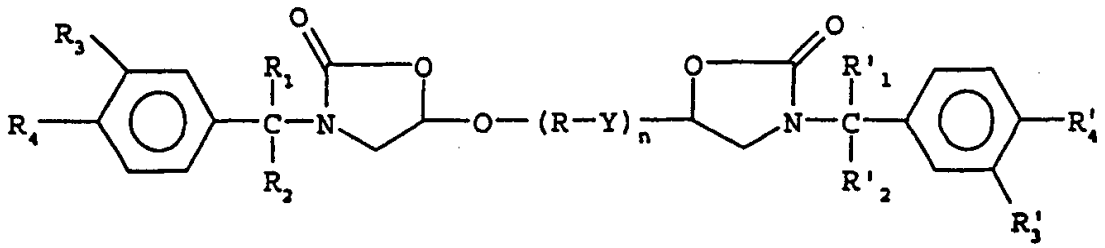
-R'代表有 2-4 个碳原子的直链或支链烷基；

-R 是相同或不同的，当 n≥2 时，是有 2-4 个碳原子的直链或支链烷基；

-Y 是相同或不同的，当 n≥2 时，是氧或硫；

-n 是定义为两个部分 Z 和 Z'之间长链所含碳原子总数的整数，它至少等于 18，较佳的在 18-112 之间(包括 18 和 112)；

+式(B')：

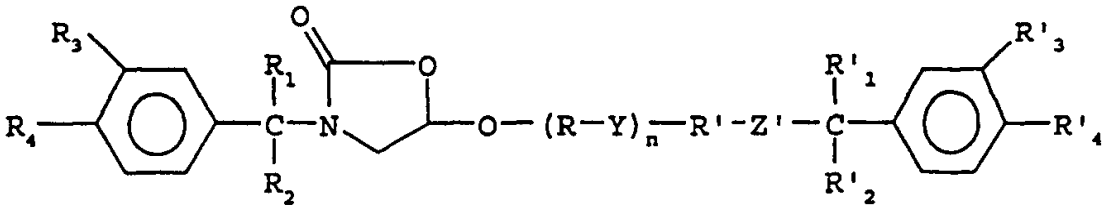


其中：

-R_1,R_2,R_3,R_4,R'_1,R'_2,R'_3,R'_4,R 和 Y 如式(B)所定义；

-n 是定义为部分(R-Y)n 长链中含有的碳原子总数的整数，它至少等于 22，较佳的在 22-104 之间(包括 22 和 104)；

+式(B")：



其中：

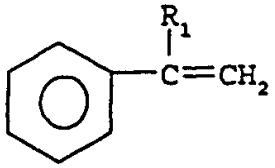
-R_1,R_2,R_3,R_4,R'_1,R'_2,R'_3,R'_4,R,R'和 Y 如式(B)所定义；

-Z'是氨基甲酸酯官能团(-O-CO-NH-)，或 Z'是硫代氨基甲酸酯(-S-CO-NH-)官能团；较佳的，Z'是氨基甲酸酯官能团；

-n 是定义为部分(R-Y)n-R'长链中含有的碳原子总数的整数，它至少等于 22，较佳的在 22-104 之间(包括 22 和 104)。

另外，所述(a)和(b)型单体的混合物可进一步含有：

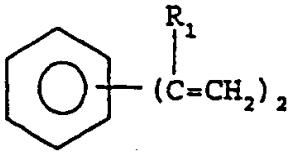
(c)至少一种式(C)的芳族单乙烯基单体：



其中 R_1=H 或 CH_3；所述单乙烯基单体宜由苯乙烯组成；

和/或

(d)至少一种式(D)的芳族二乙烯基单体：



其中 R_1=H 或 CH_3；所述二乙烯基单体宜由二乙烯基苯组成；

和/或

(e)至少一种式(E)的(甲基)丙烯酸单体：

$$CH_2=C(R)-COOR'$$

其中 R=H 或 CH_3，R'是有 4-16 个碳原子的直链或支链烷基，被任选取代的苄基或苯氧基乙基(通常被 C_1-C_6 烷基取代)，或是式-$(CH_2-CH_2-O)_nR''$的聚乙氧基，其中 n 是 1-10 的整数，R''=CH_3 或 C_2H_5；所述(甲基)丙烯酸单体宜由甲基丙烯酸 2-乙基己酯组成；

和/或

(f)邻苯二甲酸二烯丙酯。

上述(c)至(f)的混合物宜掺入(a)型和(b)型双官能单体。较佳的，它们可掺入任何根据本发明方法聚合的单体混合物中。

下面将说明掺入或可能掺入可根据本发明方法聚合的混合物中的每种组分的特征和用量。

(a)型单体可能具有或不具有全部相同的式(A)或(A')。因此，根据本发明聚合的混合物宜包含：

-具有相同式(A)的单体(至少一种)；

-或具有相同式(A')的单体(至少一种)；

-或不同式(A)单体的混合物(不混合)；

-或不同式(A')单体的混合物(不混合)；

-或式(A)和式(A')单体的混合物(混合)。

本发明的一个较佳方案采用一种或多种对称的(a)型单体。所述具有式(A)或(A')的(a)型单体(其中 R_1 和 R'_1 相同，R 和 R'相同，式(A)化合物的 X 和 X'取代基相同)被认为是对称的。

所述式(A)的(a)型对称单体是已知的，本领域技术人员可市售购得或容易获得。可能注意到，芳族环上没有卤素的所述单体实际上对应于 WO-A-92/05209 文献中式(I)的第一个单体。本领域技术人员利用在所述芳族环上合适取代的衍生物很容易获得芳族环上有卤素的式(A)的(a)型单体。在本发明中，较佳的式(A)单体是，其中相同的 R 和 R'是氢或甲基，R_1 和 R'_1 是甲基，m 和 n 独立为 1 或 2，p=q=0。特别佳的变化方案对应于上述类型的式(A)单体，其中 R=R'=H，m=n=2。所述单体特别由 Akzo Nobel (NL) 以 DIACRYL 121 的商品名出售。式(A)的不对称单体的合成对于本领域技术人员来说不成问题。

式(A')的单体(a)也是众所周知的，它可通过脂族二醇或短链烷撑二醇(所述链中最多有 8 个碳原子)与至少一种(甲基)丙烯酸衍生物的常规反应获得，这取决于是希望获得末端对称还是不对称的式(A')单体。

这些(a)型单体掺入待聚合混合物中的比例通常为每 100 重量份(a)型和(b)型单体混合物中 40-99 重量份。如果其掺入量较少，则可聚合的组合物在其聚合期间有收缩的趋势，诱导过早切断(premature turn-out)，进而导致树脂成品的光学性能变差。

式(B),(B')和(B")的单体(b)是长链双官能烯单体。所述单体具有或不具有或多或少的显著的对称性(R_1/R'_1，R_2/R'_2，R_3/R'_3，R_4/R'_4，Z/Z')。

这些单体(b)型可能具有或不具有全部相同的式(B)、(B')或(B")。因此，根据本发明聚合的混合物宜包含：

-相同式(B)的单体(至少一种)；

-或相同式(B')的单体(至少一种)；

-或相同式(B")的单体(至少一种)；

-或不同式(B)的单体的混合物(不混合)；

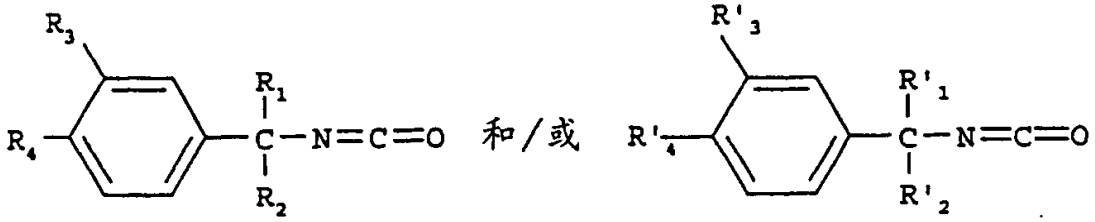
-或不同式(B')的单体的混合物(不混合)；

-或不同式(B")的单体的混合物(不混合)；

-或选自式(B)单体、式(B')单体和式(B")单体的单体混合物(混合的，二元或三元)。

(b)型单体是长链烯双官能低聚物，所述链是聚氧化烯或聚巯基亚烷基链甚至是混合链，它通过下列物质之间的反应根据常规有机合成条件来获得：

-一种或几种式 I 和/或 II 的具有链烯基异氰酸酯型官能团的衍生物：



式 I　　式 II

其中 R_1,R_2,R_3,R_4,R'_1,R'_2,R'_3 和 R'_4 如上定义。根据本发明的一个较佳方案，所用的(b)型单体其末端是对称的。为了实现这个目的，采用一种类型的链烯基异氰酸酯衍生物(因此式 I 和式 II 是相同的)。在一个特别佳的方案中，使用了乙烯基异氰酸酯衍生物，其中 $R_1=R_2=CH_3$(或 $R'_1=R'_2=CH_3$)，R_3(或 R'_3)是异丙烯基，R_4(或 R'_4)是氢，因此它对应于 3-异丙烯基-α,α-二甲基苄基-异氰酸酯(通用名为 m-TMI®)。由所述衍生物获得的低聚物(b)是较佳的；

-以及内在具有长链的化合物，所述化合物是：

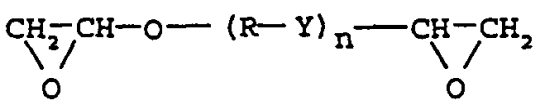
*末端官能团对称的化合物，它对应于：

+式 HO-(R-Y)n-R'-OH 的二硫醇；

+或式 HS-(R-Y)n-R'-SH 的二醇；

+或式 H_2N-(R-Y)n-R'-NH_2 的二胺；它能获得所述内部对称的式(B)低聚物(内部对称指式(B)的单体中 Z 和 Z'基团是具有相同特征的官能团)；

+或下式的二环氧化合物，



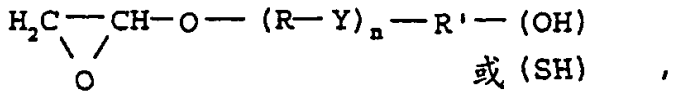
该反应导致合适所述式(B')低聚物；

*或末端官能团不对称的化合物：

+所述官能团可以是醇、硫醇或胺官能团；其所有的组合均是可能的：这些化合物能获得其它内在不对称的双官能的式(B)低聚物(内在不对称指式(B)单体中 Z 和 Z'

基团是具有不同特征的官能团)；

+所述官能团分别是环氧官能团和醇官能团，或环氧官能团和硫醇官能团，然后该化合物具有下式

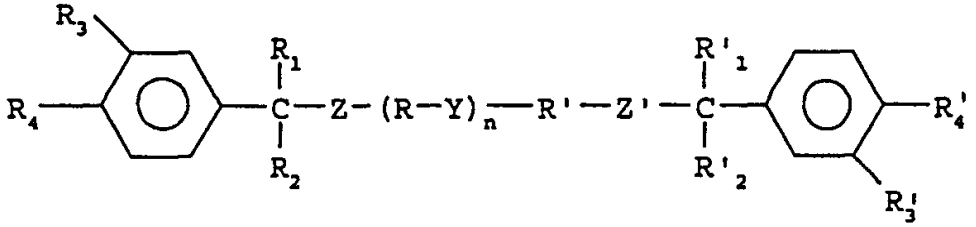


该反应导致合成所述式(B")低聚物。

在各种情况下，R,R',Y 和 n 如上定义；较佳的，Y 是氧(则长链是聚氧化烯链)。

对应于上述所述式(B,B',B")的(R-Y)n-R'或(R-Y)n 基团的聚氧化烯和/或聚巯基亚烷基长链的分子量通常至少等于 500 克/摩尔且低于 2000 克/摩尔，较佳的，所述分子量在 600-900 克/摩尔之间。

在一个特别佳的方案中，掺入一种或几种内部对称的式(B)的(b)型单体(如上定义)：



其中 R,R',R_1,R_2,R_3,R_4,R'_1,R'_2,R'_3 和 R'_4 如上定义(较佳的是分子的两个端基是相同的；即 $R_1=R'_1$，$R_2=R'_2$，$R_3=R'_3$，$R_4=R'_4$，更佳的是 $R_1=R'_1=R_2=R'_2=CH_3$，且 $R_3=R'_3$，$R_4=R'_4$，R_3 和 R_4 中的一个是氢，其它是异丙烯基)，Y 如上定义，较佳的由氧(X=O)组成，且；

(α)-Z 和 Z'分别是式(-NH-CO-O-)和(-O-CO-NH-)的氨基甲酸酯官能团；

-n 是定义两个基元 Z 和 Z'之间的长链中碳原子总数的整数，它在 18 和 112 之间；较佳的，就聚氧化烯链而言，它在 24 和 112 之间；特别佳的是，当聚氧化烯分子量在 600-900 克/摩尔内时，它在 26-50 之间；

或(β)-Z 和 Z'分别是式(-NH-CO-S-)和(-S-CO-NH-)的硫代氨基甲酸酯官能团；

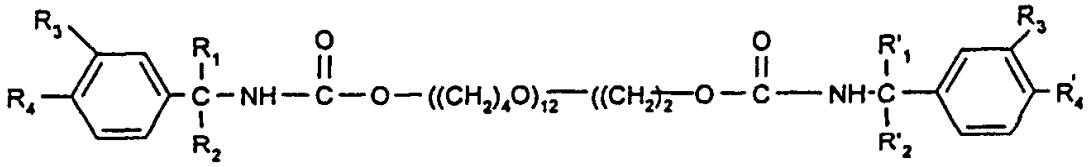
-n 是定义两个基元 Z 和 Z'之间的长链中碳原子总数的整数，它在 18 和 108 之间；较佳的，就聚氧化烯链而言，它在 24 和 108 之间；特别佳的是，当聚氧化烯分子量在 600-900 克/摩尔内时，它在 28-46 之间；

或(γ)-Z 和 Z'是脲官能团(-NH-CO-NH-)；

-n 是定义两个基元 Z 和 Z'之间的长链中碳原子总数的整数，它在 18 和 112 之间；较佳的，就聚氧化烯链而言，它在 24 和 112 之间；特别佳的是，当聚氧化烯分子量在 600-900 克/摩尔内时，它在 28-50 之间。

本领域技术人员将会理解，其长链中所含碳原子数等于 50 的上述情况(α)下，式

(B)例如可写成如下：



同样，本领域技术人员将会理解，定义基元(R-Y)n-R'或(R-Y)n 长链中碳原子数的最小值对应于具有聚巯基亚烷基链(Y=S)的化合物。

在一个特别佳的方案中，所述(b)型单体具有上述定义的通式(B)，其中：

-R_1,R_2,R'_1 和 R'_2 是相同的，是甲基；R_3 和 R'_3 是异丙烯基；R_4 和 R'_4 是氢，且

+Z 和 Z'是脲官能团(-NH-CO-NH-)和

-R'代表亚乙基或亚丙基；

-n 是 13 或 19 的整数，当(R-Y)n 是聚氧乙烯链时，它确定了 Z 和 Z'之间的碳原子总数为 28 或 40；或 n 是 10 或 14 的整数，当(R-Y)n 是聚氧丙烯链时，它确定了 Z 和 Z'之间的碳原子总数为 33 或 45；或当(R-Y)n 是聚氧乙烯/聚氧丙烯混合链时，n 是如上定义的下限值(10-13)和上限值(14-19)之间的整数；因此，当 n 具有下限值之一(n 在 10 和 13 之间，包括 10 和 13)时以及 n 具有上限值之一(n 在 14-19 之间，包括 14 和 19)时，它确定了通用名为 RUDI JEF 600 和 RUDI JEF 900(见 FR 97 05458 中的实施例)的(b)型单体；

+或 Z 和 Z'分别是式(-NH-CO-O-)和(-O-CO-NH)的氨基甲酸酯，且

-R'代表亚乙基；

(R-Y)n 代表聚氧乙烯长链；

-n 是 13 或 19，它确定了两个基元 Z 和 Z'之间的长链所含碳原子总数等于 28 或 40；因此当 n 分别为 13 和 19 时，它确定了通用名为 RUDI 600 和 RUDI 900(见 FR 97 05458 的实施例)的(b)型单体。

特别佳的是，用上述(b)型单体(上述通式(B)，其中 Z 和 Z'是脲官能团)与上述(a)型单体在混合物中进行本发明的初始方法。

(b)型单体掺入待聚合混合物中的比例通常为每 100 重量份(a)型和(b)型单体混合物中 1-60 重量份。

如上所述，本发明待聚合的混合物还可含有其它单体与上述(a)型和(b)单体组合或不组合。对于 100 重量份(a)型和(b)型单体的混合物，所述混合物可含有 1-60 重量份(较佳的为 10-50 重量份)至少一种单体，该单体选自烯单体(如式(C)和(D)的那些单体以及邻苯二甲酸二烯丙酯(f))，较佳的是乙烯基单体和烯丙基单体、(甲基)丙烯酸单体(如式(E)的那些单体)及其混合物。根据所需寻找的效果，当加入这些类型的单体后，

本领域技术人员会知道怎样确定和优化所述每种单体的掺入量(其任何情况下，所述单体掺入待聚合组合物的总量在(a)型和(b)型单体混合物的 1-60 重量份之间)。

式(C)的乙烯基单体(苯乙烯和/或甲基苯乙烯)与(a)型单体组合插入，以便松开网状结构。在此阶段掺入苯乙烯可能是特别有利的，因为该聚合的化合物具有相当高的折射率(n=1.595)。所述苯乙烯提供了此类单体的特别佳的化合物。

式(D)化合物由二乙烯基苯(DVB)或二(甲基乙烯基)苯组成。二乙烯基苯是特别佳的式(D)化合物。至少一种式(D)化合物的掺入可能表现出是有利的，因为所述化合物明显以通常的方式缓和了式(C)化合物的效果。式(D)化合物的有益作用明显表现在光致变色性能上。关于二乙烯基苯，由于此聚合的化合物具有相当高的折射率(n=1.61)，因此它的掺入也是有利的，因为它使本发明聚合物的折射率增加。

较佳的，根据本发明方法聚合的混合物还含有至少一种式(E)化合物。它是如上所述的(甲基)丙烯酸单体。它也可以是(甲基)丙烯酸丁酯、戊酯、己酯、庚酯、辛酯或 2-乙基己酯，或甚至是乙基三乙二醇(甲基)丙烯酸酯。甲基丙烯酸 2-乙基己酯(EHMA)是较佳的式(E)化合物。此类化合物的存在对于聚合材料的生产以及随后最终处理的进行是有利的。

最后，可聚合的组合物可含有邻苯二甲酸二烯丙酯，它能显著调节折射率和/或其它光学和机械性能。

如上所述，式(C)和/或式(D)和/或式(E)和/或邻苯二甲酸二烯丙酯的掺入不是必要的。然而，它的确显示出优点。

类似的，在根据本发明初始方法聚合的单体混合物中掺入至少一种丙烯酸单体是非常有利的，所述丙烯酸单体至少是三官能的(即具有至少三种反应官能团：三个双键，较佳的是具有 3-6 个反应官能团)。所述单体作为最终基质的组成单体掺入，但是最重要的是作为预聚合(步骤 a)和光胶凝化(步骤 c)的加速剂。

它宜选自：

-三丙烯酸季戊四醇酯，

-四丙烯酸季戊四醇酯，

-丙氧基化的甘油三丙烯酸酯，

-三羟甲基丙烷三丙烯酸酯，

-聚氨酯三丙烯酸酯，

-六丙烯酸二季戊四醇酯，

较佳的由三丙烯酸季戊四醇酯组成。

它的掺入(替换至少部分双官能丙烯酸单体或是除丙烯酸和/或甲基丙烯酸和/或

链烯基单体混合物外另行加入)改善了聚合动力学，且没有在最终产品中引入任何缺陷。

通常，聚合加速剂(所述至少三官能的丙烯酸单体)掺入的比例为待根据本发明聚合的单体混合物总重量的 2-10%重量(较佳的为 4-6%重量)。

在说明了构成本发明方法制得片材的组成元件的单体特征后，我们下面说明待掺入单体混合物的添加剂，掺入添加剂一方面是使单体混合物能根据本发明聚合，另一方面是为了为制得的片材提供光致变色性能(如果这需要的话)。

因此，待根据本发明初始方法聚合的单体混合物可含有有效量的至少一种光致变色着色剂，以便为制得的片材提供光致变色性能。

所述着色剂宜选自赋予光致变色性能的螺噁嗪(spiroxazine)和色烯(或其组合)。大量此类光致变色着色剂在文献中有所描述并且是市售的。

可用于本发明的螺噁嗪着色剂在下列文献中有所描述：专利 US-A-3,563,172, 4,634,767, 4,637,968, 4,720,547, 4,756,973, 4,785,097, 4,792,224, 4,816,584, 4,831,142, 4,909,963, 4,931,219, 4,936,995, 4,986,934, 5,114,621, 5,139,707, 5,233,038, 4,215,010, 4,342,668, 4,699,473, 4,851,530, 4,913,544, 5,171,636, 5,180,524, 5,166,345、专利申请 EP-A- 0 508 219, 0 232 295 和 0 171 909 以及申请 FR-A-2 738 248(本申请人的申请)。

特别建议在本发明中使用 1,3-二氢-3,3-二甲基-1-新戊基-6'-(4"-N,N-二乙基-氨基)-螺-[2H]-吲哚-2,3'-3H-萘并[2,1-b][1,4]噁嗪以及申请 FR-A-2 738 248 中描述的螺噁嗪。

可用于本发明的色烯着色剂在下列文献中有所描述：美国专利 US-A-3,567,605, 4,889,413, 4,913,221, 5,200,116, 5,066,818, 5,224,602, 5,238,981, 5,106,998, 4,980,089, 5,130,058，以及申请 EP-A-0 562 915。所述色烯可由萘并吡喃组成。

特别建议在本发明中使用 2,2-双-(4'-甲氧基苯基)-5,6-二甲基-[2H]-萘并[1,2-b]吡喃。

螺吡喃也可用于本发明，其在下列文献中有所描述：

· PHOTOCHROMISM G. Brown 编，Techniques of Chemistry, Wiley Interscience, III 卷，1971，第 III 章，45-294 页，R.C. Bertelson。

· PHOTOCHROMISM-Molecules & Systems，H.Durr 编，H. Bouas-Laurent-Elsevier 1990，第 8 章：螺吡喃，314-455 页，R. Gugliemetti。

所有这些文献的内容均纳入本文作为参考。

本发明也不排除掺入其它光致变色着色剂(如俘精酸酐)。

在本发明中掺入螺噁嗪和/或色烯在大都是较佳的。

已经表明，根据本发明聚合的打算制备光致变色片材(尤其是镜头)的混合物含有有效量的至少一种光致变色着色剂。在本发明中，实际上通常掺入了光致变色着色剂的组合物，其目的是在增黑状态下获得特定的颜色。在本发明的特别佳的实施方案中，掺入的光致变色填充剂含有色烯的组合。特别佳的组合是以下的色烯：2-(对-二甲氨基苯基)-2-(对甲氧基苯基)-5-甲基-7,9-二甲氧基-[2H]-萘并-[1,2-b]吡喃和 3-(对甲氧基苯基)-3-苯基-6-吗啉代-[3H]-萘并[2,1-b]吡喃。该组合能获得有趣的灰色。

通过参考而没有限制，本文已经表明所述光致变色着色剂掺入本发明待聚合混合物(以及已经聚合的那些混合物)的比例为单体总重量的 0.01-1%(重量)，较佳的比例为 0.05-0.5%(重量)。

所述着色剂本身化学式中也可含有可聚合的和/或可交联的反应基团。然后它们作为共聚单体掺入待聚合的混合物中；并且它们被化学结合，即接枝到所述结合组合物的基体上。通常，本发明的片材所含的光致变色着色剂与其基体结合或游离在基体外。

根据本发明聚合的单体混合物在进行步骤 a 和/或仅仅步骤 c 之前(见上文)，还含有有效量的热催化剂和光敏引发剂。

通常可掺入热催化剂型的单独添加剂或光敏引发剂型的单独添加剂。

热催化剂通常所用的比例为单体重量的 0.01-1%(重量)，较佳的为 0.05-0.5%(重量)。热催化剂必须对任选存在的光致变色着色剂是明显“惰性的”。热催化剂任选地选自重氮化合物。这些化合物对于本领域技术人员来说是熟知的，可市售购得。这些重氮化合物的例子是偶氮二异丁腈(AIBN)、2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)(AMBN)和 2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈(valeonitrile))(ADVN)。更特别建议在后一重氮化合物 ADVN 存在下进行本发明的方法。

在没有此热催化剂存在或其存在量太少时，必须在较高温度下进行热预聚合和最终热聚合，这使得反应难以控制。存在过多催化剂时，可能会产生过量的自由基，该过量的自由基诱导破坏任选存在的光致变色着色剂，加速最终材料的老化。在后一假设中，预聚合和聚合也有可能加速并难以控制。

本领域技术人员根据上述说明，尤其是是存在单体的特征，能够理解在每种情况下掺入的有效量。聚合改性剂宜以本身已知的方式与所述热催化剂组合掺入。

聚合改性剂掺入的最大比例通常为待共聚单体重量的 5%重量，较佳的为 0.1-2%重量。本文注意到，如果制得的片材的厚度较小(e<2.0 毫米)，则该聚合改性剂可以不存在。在该假设的情况下，不会遇到热量排出的问题。为了制备厚度大于 2.0 毫米的本发明的树脂，存在上述量的聚合改性剂通常是适宜的。强烈建议不超过 5%的最大

含量，因为制得的材料的玻璃转化温度太低。对于厚度在 1.5-20 毫米之间的片材的制备，强烈建议聚合改性剂的含量约为 1.2%。已经注意到根据本发明制得的光致变色片材(尤其是镜头)的着色性和变黑动力学随掺入的聚合改性剂的量而增加。同样，当该用量增加时，机械抗性和光学质量也增加。

显然所述聚合改性剂不应破坏在聚合期间任选存在的光致变色着色剂，和/或不应诱导材料本身变色。所述聚合改性剂宜为链转移剂。所述链转移剂可以是非卤代的链转移剂，如直链链烷硫醇或双-巯基乙醚。十二烷硫醇可作为直链烷硫醇的一个例子，它没有限制性。也不排除使用其它类型的链转移剂，如被至少一个芳基或烷基取代的链烷硫醇或硫代苯酚。所有这些化合物均是本领域技术人员熟知的，且可市售购得。

从上面已经看出，无论本发明方法变化方案如何进行，光敏引发剂均特征性地掺入有限量：每 100 份重量待聚合单体混合物小于或等于 0.009 重量份。它或它们掺入的量宜为 0.002-0.009 重量份。在该用量之下，光致变色聚合(在步骤 c 甚至步骤 a 中进行)会难以进行。高于该用量，会遇到现有技术中光化学聚合技术的问题。

通常掺入单独一种光敏引发剂。它尤其可以选自氧化酰和二酰基氧化膦。它宜由二酰基氧化膦组成。

顺便注意到，任选地进行光化学预聚合的辐照时间以及光胶凝化的辐照时间明显取决于辐照波长和强度，并取决于待聚合混合物的形状和厚度以及光敏引发剂的含量，所述辐照时间通常在实验测试后来选择。进行所述辐照，使光胶凝化通过模具至少一个侧壁的表面进行。

本发明也不排除掺入用于进行光化学聚合(步骤 c 以及任选的步骤 a)的足量的其它添加剂。

上面根据可以实施的方法和材料方面描述的本发明方法更特别适用于制备具有光学质量的有机片材，尤其是厚度在 0.2-20 毫米之间的镜头。如上文引言部分所述，本发明方法的应用领域在镜头方面不局限于薄的镜头(厚度例如局限在 2 毫米)。因此，本发明方法是特别令人感兴趣的。

从上文看出，根据本发明方法待聚合的单体混合物宜包含至少一种至少是三官能的丙烯酸单体。

用此类单体来制备具有光学质量的有机片材(尤其是有机透镜)是完全创新的。因此，通过含有至少一种至少三官能的此单体的单体混合物自由基聚合获得的有机片材是新的，它构成了本发明的另一个目的。所述有机片材本身是新的，它宜通过构成本发明第一目的的上述方法来制得。不排除用现有技术中单纯热的或单纯光化学的聚合

方法来获得这些片材。

本发明的最后一个目的涉及原创的可聚合的组合物，该组合物能构成起始产品，较佳的是采用本发明的方法，以获得具有光学质量的有机片材尤其是有机透镜。如上所述，所述组合物是可自由基聚合的单体的混合物。所述混合物任选地含有至少一种光致变色着色剂。它们可以是 US-A-5 621 017 的组合物类型，但是它们的特征在于每 100 重量份单体含有至多 0.009 重量份(较佳的为 0.002-0.009 重量份)的至少一种光敏引发剂。它们的特征还在于，在热预聚合和最终热聚合的场合下(假设用这些方法实现本发明的方法)，它们还含有至少一种用于随后进行预聚合步骤的热催化剂。

它们宜为 FR-A-2,762,845 中的组合物类型，特征是它们含有至少一种具有至少三个反应官能团(较佳的是 3-6 个反应官能团)的丙烯酸单体。本文本身要求的该组合物(可自由基聚合的单体的混合物)包含：

-至少一种具有上述式(A)和(A')任一的双官能(a)型单体；

-至少一种具有上述式(B),(B')和(B")任一的双官能(b)型单体；

和

-至少一种具有至少三个反应官能团的丙烯酸单体，较佳的单体选自：

+三丙烯酸季戊四醇酯，

+四丙烯酸季戊四醇酯，

+丙氧基化的甘油三丙烯酸酯，

+三羟甲基丙烷三丙烯酸酯，

+聚氨酯三丙烯酸酯，

+六丙烯酸二季戊四醇酯。

这些组合物能进一步含有至少一种选自下列的单体：

-具有式(C)(见上文)的(c)型单体；

-具有式(D)(见上文)的(d)型单体；

-具有式(E)(见上文)的(e)型单体；

-邻苯二甲酸二烯丙酯(见上文)。

它们宜含有：

-至少一种上述定义的式(A)的(a)型双官能单体；

-至少一种上述定义的式(B)的(b)型双官能单体；

-至少一种具有至少三个反应官能团的丙烯酸单体，较佳的单体选自：

+三丙烯酸季戊四醇酯，

+四丙烯酸季戊四醇酯，

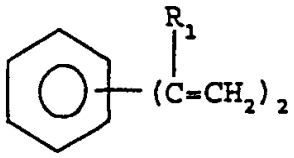
+丙氧基化的甘油三丙烯酸酯，

+三羟甲基丙烷三丙烯酸酯，

+聚氨酯三丙烯酸酯，

+六丙烯酸二季戊四醇酯。

-至少一种式(D)的芳族二乙烯基单体：



其中 R_1=H 或 CH_3；所述二乙烯基单体宜由二乙烯基苯组成；

和

-至少一种式(E)的(甲基)丙烯酸单体：

$$CH_2=C(R)-COOR'$$

其中 R=H 或 CH_3，R'是有 4-16 个碳原子的直链或支链烷基，被任选取代的苄基或苯氧基乙基，或是下式-$(CH_2-CH_2-O)_nR$"的聚乙氧基，其中 n 是 1-10 的整数，R"=CH_3 或 C_2H_5；所述(甲基)丙烯酸单体宜由甲基丙烯酸 2-乙基己酯组成。

下面参照实施例 1、1-2、1-3 或 4 描述本发明的不同方面。其特征回复到考虑所述实施例以及对比例 1 和 2。

根据本发明(热聚合+光化学聚合)聚合单体混合物(本身是新的，因为它们含有少量光敏引发剂)，以获得有机透镜(当起始混合物中掺入至少一种至少三官能的丙烯酸单体时，该有机透镜本身是新的)。

•脲端基(b)型双官能低聚物的制备

在装有温度计、搅拌器、氮气喷口和滴液漏斗的恒温玻璃反应器中，搅拌加入下列物质：

300 克 Huntsman Corp.的 JEFFAMINE®ED 2003(聚氧乙烯二胺，平均分子量 2000)

和

0.075 克甲氧基苯酚。

当 JEFFAMINE 熔化(形成均匀混合物)后，加入 700 克的 de Hunstamn Corp.的 JEFFAMINE® ED600(聚氧乙烯二胺，平均分子量为 613)。

使混合物温度变为 30℃，然后加入 764 克甲基丙烯酸苄酯。冷却混合物至 20℃，然后缓慢加入 528 克 3-异丙烯基-α,α-二甲基苄基异氰酸酯(m-TMI®，购自 Cytec)，并剧烈搅拌。然后获得脲端基(b)型双官能低聚物，它可用其它单体或添加剂稀释，这些单体或添加剂能掺入本发明待聚合的可聚合组合物中。

在甲基丙烯酸苄酯溶液中获得的产品用缩写 JEFF/BzMA 表示。

•化合物的缩写

Diacryl 121：四乙氧基化的双酚 A 二甲基丙烯酸酯：(a)型双官能单体

BzMA：甲基丙烯酸苄酯

DVB：二乙烯基苯

EHMA：甲基丙烯酸乙基己酯

PETA：三丙烯酸季戊四醇酯

NDM：正-十二烷基硫醇(正-十二烷基硫醇)

JEFF/BzMA：如上所述合成：(b)型双官能低聚物

CIBA 的 IRGACURE 819：双(2,4,6-三甲基苯甲酰)-苯基氧化膦

ADVN：2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)

CR49：2-(对-二甲氨基苯基)-2-(对甲氧基苯基)-5-甲基-7,9-二甲氧基-[2H]萘并[1,2-b]吡喃

CR59：3-(对甲氧基苯基)-3-苯基-6-吗啉代-3H-萘并[2,1-b]吡喃

Ruby Red：3-苯基-3-(4'-哌啶子基苯基)-6-吗啉代-3H-萘并[2,1b]吡喃

实施例 1

α)待聚合混合物的制备

在装有搅拌器、温度计和氮气喷口的 1 升恒温玻璃反应器中加入 92 克 DVB，其中加入 0.456 克 CR49、0.0536 克 CR59 作为光致变色化合物，2.08 克 ADVN 作为自由基聚合的热引发剂，0.072 克 IRGACURE 819 作为自由基聚合的光敏引发剂。

对获得的混合物维持搅拌，直至各化合物在 25℃下全部溶解。

然后加入 345.6 克参照 JEFF/BzMA 的单体、338.4 克 Diacryl 121、23.2 克 EHMA、40 克 PETA 和 4 克 NDM。

维持对混合物搅拌，并在室温下充氮下维持大约 30 分钟。

β)热预聚合

然后保温于 46℃，直至获得粘度为 0.4Pa·s 的部分聚合的浆状混合物(大约 35 分钟)。

在此阶段，将反应混合物冷却至 20℃，吹入干燥空气 15 分钟，停止反应。

然后将如此获得的混合物(树脂)在真空中泵出，并维持搅拌大约 2 小时。

γ)光胶凝化

然后将该树脂倒入镜头模具中，该模具由模具和玻璃副模具组成，弯曲边缘约为

87 毫米，PVC 接头的厚度为 11 毫米。

然后将如此制得的装配件暴露于荧光管(Mazda 的 Brillant 840，E=0.30mW/cm^2，至 460 纳米)灯光下，直至树脂胶凝化(即大约 15-30 分钟)。

δ)热聚合

然后将装配件置于烘箱内，使其经历如下循环：

-在 5 小时内从 25℃升高至 50℃，然后在 3 小时内从 50℃升高至 95℃，最后在 95℃稳定 2 小时。

充分冷却后，从模具中取出样品，用肉眼观察。

根据本发明该方法制得的样品没有可见的光学缺陷(如擦痕、条纹、裂缝等)。

实施例 1-2 和 1-3

α)待聚合混合物的制备

在装有搅拌器、温度计和氮气喷口的 1 升恒温玻璃反应器中加入下列物质

实施例 1-2	实施例 1-3
338.4 克 JEFF/BzMA	338.4 克 JEFF/BzMA
331.2 克 Diacryl 121	331.2 克 Diacryl 121
90.4 克 DVB	90.4 克 DVB
39.2 克 PETA	39.2 克 PETA
0.456 克 CR49	0.352 克 CR49
0.0536 克 CR59	0.12 克 CR59
	0.0832 克 Ruby Red
4 克 NDM	4 克 NDM
0.072 克 Irgacure 819	0.072 克 Irgacure 819
2.08 克 ADVN	2.08 克 ADVN

对获得的混合维持搅拌，直至各化合物在 25℃下全部溶解。

维持对所述混合物的搅拌，并在室温下充氮下维持大约 30 分钟。

β)热预聚合

γ)光胶凝化

δ)热聚合

这些连续的操作与上文实施例 1 所述相同。

根据本发明该方法制得的样品(实施例 1-2 为灰色样品，实施例 1-3 为棕色样品)

没有可见的光学缺陷。

实施例 2

操作与上文实施例 1 所述相同，只是在本实施例中用部分光聚合步骤(β')代替在46℃下部分热聚合(预聚合)的步骤β。

为了进行该步骤，使玻璃反应器接受来自前一实施例所述的相同荧光管的光通量[$E=0.30mW/cm^2$]。

在室温下曝光约 50 分钟后，获得粘度为 0.4Pa·s 的部分聚合的浆状混合物。

然后的操作与实施例 1 相同。

取出后获得的镜头没有缺陷。

实施例 3

用与实施例2所述相同的方式进行，只是如下分两批加入光敏引发剂IRGACURE 819：在反应器中只加入 0.032 克 IRGACURE 819，以使混合物如实施例 2 所述那样部分光聚合。

将其余的即 0.040 克 IRGACURE 819 加入部分聚合的浆状混合物中(在步骤β'完成后)。

根据该方法获得的镜头没有光学缺陷。

实施例 4

操作与实施例 3 描述的相同，只是在混合物部分光聚合后在与加入其余 IRGACURE 819 的同时加入热聚合引发剂 ADVN。

和前面一样，镜头具有非常好的光学质量。

对比例 1

对比例 1 如实施例 1 那样进行，只是省略了在荧光管下胶凝化的步骤(步骤γ)(逻辑上说是在步骤α中不掺入 IRGACURE 819)。然后将部分热聚合的粘度为 0.4Pa·s 的混合物直接倒入模具中，然后如实施例 1 所述在烘箱内经受固化循环。

镜头有许多擦痕和条纹，使得它们不适合用作(例如)眼用镜头。

对比例 2

对比例 2 如实施例 1 那样进行，只是省略了混合物的部分聚合步骤(热预聚合步

骤β)。

因此，将组合物直接倒入模具中，并曝光于来自荧光管(该荧光管与前面实施例所用的相同)的光通量下，以确保混合物胶凝化。

凝胶时间约为 1 小时 30 分钟，获得的镜头具有许多缺陷(擦痕，条纹)。