(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 284 515**

(51) Int. Cl.:
C08F 20/26 (2006.01)
C08F 2/48 (2006.01)
G02B 5/23 (2006.01)
G02C 7/10 (2006.01)
G03C 1/00 (2006.01)
C08F 4/28 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Número de solicitud europea: **00951960 .4**
(86) Fecha de presentación : **11.08.2000**
(87) Número de publicación de la solicitud: **1312621**
(87) Fecha de publicación de la solicitud: **21.05.2003**

(54) Título: **Procedimiento para producir un producto curado fotocrómico.**

(73) Titular/es: **Tokuyama Corporation**
1-1 Mikage-cho
Shunan-shi, Yamaguchi 745-0053, JP

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.11.2007

(72) Inventor/es: **Komuro, Yasuko y**
Momoda, Junji

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.11.2007

(74) Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

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).

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. Pº de la Castellana, 75 – 28071 Madrid

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para producir un producto curado fotocrómico.

Antecedentes de la invención

Campo de la invención

La presente invención se refiere a un proceso para producir un producto fotocromático curado que tiene excelente fotocromismo y que se polimeriza y cura en un período corto de tiempo combinando fotopolimerización y termopolimerización.

Técnica anterior

El fotocromismo, que ha atraído mucha atención en los últimos años, es un fenómeno reversible por el que ciertos compuestos cambian de color inmediatamente después de ser expuestos a luz que incluye rayos ultravioletas, como luz solar o luz procedente de una lámpara de mercurio, y recobran su color original cuando se colocan en la oscuridad al cesar la irradiación. Un compuesto que tiene esta propiedad se denomina "compuesto fotocromático". Hasta la fecha se han sintetizado diversos compuestos fotocromáticos pero no se ha observado una estructura común en estos compuestos.

Se obtienen productos curados que exhiben fotocromismo recubriendo con un compuesto fotocromático la superficie de un polímero moldeado o disolviendo un compuesto fotocromático en un monómero polimerizable por radicales libres y polimerizando y curando la mezcla resultante (denominado en lo sucesivo "método de amasado").

Se conocen métodos para polimerizar un monómero polimerizable por radicales libres: (1) método en el que la polimerización se realiza por calor y (2) método en el que la polimerización se realiza por la luz. Cuando un monómero polimerizable por radicales libres se ha de polimerizar por la luz de acuerdo con el método de amasado antes mencionado, el monómero polimerizable por radicales libres no puede ser polimerizado convenientemente porque el compuesto fotocromático contenido absorbe rayos ultravioletas requeridos para la rotura del iniciador ultravioleta de la polimerización y él mismo desarrolla color por absorción de rayos ultravioletas evitando la transmisión de luz.

Como medio para resolver los problemas anteriores, la Solicitud de Patente Japonesa publicada y no examinada JP-A-7-292011 describe un método para realizar la polimerización reduciendo la cantidad de compuesto fotocromático. Sin embargo, la aptitud de coloración del producto fotocromático obtenido no puede ser incrementada por este método. El documento WO 96/37573 describe un método que combina un iniciador ultravioleta específico de polimerización y rayos de energía de activación que tienen un espectro específico de emisión. Sin embargo, no se puede decir que un producto fotocromático curado obtenido por este método sea satisfactorio en cuanto a duración del fotocromismo.

Los inventores de la presente invención han encontrado que la duración del fotocromismo disminuye mucho en un polímero que no se ha polimerizado completamente usando fotopolimerización. Para obtener un polímero perfecto, se debe aumentar el tiempo de exposición. Sin embargo, cuando el tiempo de exposición es largo, el producto fotocromático se deteriora por la exposición.

En consecuencia, cuando se haya que obtener un producto fotocromático curado, se usa generalmente termopolimerización para polimerizar un monómero polimerizable por radicales libres. Sin embargo, el tiempo requerido para la termopolimerización es extremadamente largo, por ejemplo, de varias decenas de horas, comparado con el de la fotopolimerización. Por lo tanto, la termopolimerización no es satisfactoria en cuando a productividad de los productos curados.

Resumen de la invención

En vista de lo anterior, un objeto de la presente invención es proporcionar un proceso para producir, en un período corto de tiempo, un producto fotocromático curado que tenga aptitud alta de coloración y dureza suficientemente alta disolviendo un compuesto fotocromático en un monómero polimerizable por radicales libres y polimerizando y curando después la mezcla resultante.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un proceso para producir un producto fotocromático curado que evite durante la polimerización el deterioro del producto fotocromático curado.

También otro objeto de la presente invención es proporcionar un proceso para producir un producto fotocromático curado que cambie de acromático a coloreado al exponerlo a luz que incluye rayos ultravioletas, como luz solar o luz procedente de una lámpara de mercurio, y recobre su estado original al cesar la exposición y que tenga excelentes propiedades fotocromáticas y duración repetida.

Otro objeto adicional de la presente invención es proporcionar un proceso para producir un producto fotocromático curado que tenga distorsión óptica pequeña y pueda ser usado ventajosamente como lentes para gafas.

Otros objetos y ventajas de la presente invención serán evidentes por la siguiente descripción.

De acuerdo con la presente invención, los objetos y ventajas antes mencionados de la presente invención se consiguen por un proceso para producir un producto fotocromático curado, proceso que comprende las etapas de:

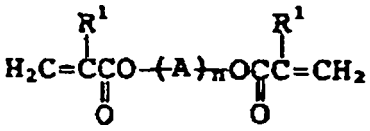
fotopolimerizar, irradiando con rayos de energía de activación que tienen una longitud de onda de por lo menos 400 nm como espectro principal de emisión, una composición polimerizable que comprende (A) un monómero polimerizable por radicales libres, (B) un iniciador ultravioleta de la polimerización que tiene la absorción principal en el intervalo ultravioleta y un coeficiente de absorción molar de por lo menos 150 l/mol.cm con luz que tiene una longitud de onda de 400 nm, (C) un iniciador de la termopolimerización y (D) un compuesto fotocromático, siendo la cantidad del citado iniciador ultravioleta de la polimerización 0,05 a 1 parte en peso por 100 partes en peso de (A), y termopolimerizar la composición calentando.

Mejor modo de realizar la invención

Como monómero polimerizable por radicales libres usado en el proceso para producir un producto fotocromático curado de la presente invención se puede usar cualquier monómero que tenga un grupo polimerizable por radicales libres. Ejemplos de grupos polimerizables por radicales libres incluyen el grupo acriloílo, el grupo metacriloílo y el grupo vinilo.

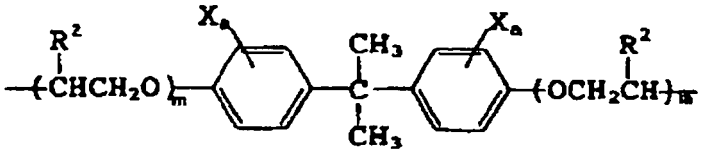
Monómeros típicos polimerizables por radicales libres que pueden ser usados ventajosamente en la presente invención son los compuestos siguientes:

(a) compuestos diacrilatos y compuestos dimetacrilatos, representados por la siguiente fórmula (1):



(1)

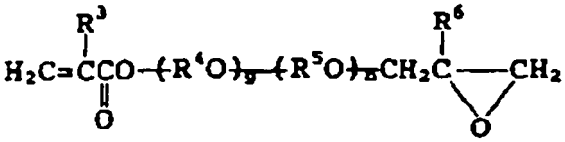
en la que cada R^1 es independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, A es un grupo alquileno que puede estar sustituido, un grupo oxialquileno que puede estar sustituido o un grupo representado por la siguiente fórmula (1)-1:



(1)-1

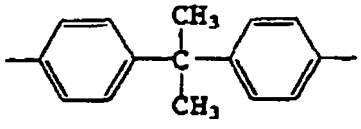
en la que R^2 es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, X es un átomo halógeno, m es un número entero de 0 a 5, a es un número entero de 0 a 4 que indica el número de átomos halógenos sustituidos y n es un número entero de 1 a 10, con la condición de que cuando n es 2 a 20, una pluralidad de grupos A pueden ser iguales o diferentes;

(b) compuestos acrilatos y compuestos metacrilatos que contienen un grupo epoxi, representados por la siguiente fórmula (2):



(2)

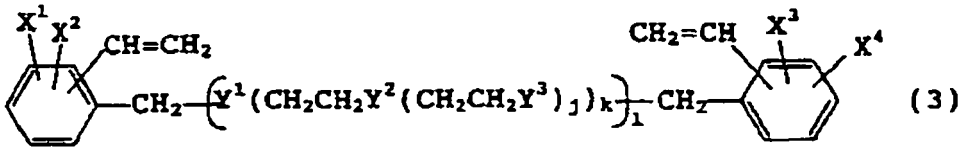
en la que R^3 y R^6 son independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo y R^4 y R^5 son independientemente un grupo alquileno que puede estar sustituido o un grupo representado por la siguiente fórmula (2)-1:



(2)-1

y g y h son independientemente un número entero de 0 a 20;

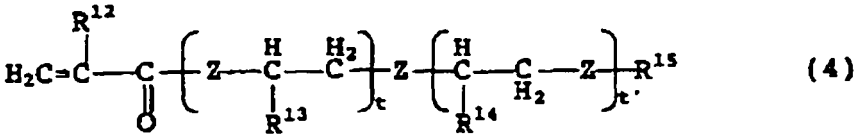
(c) compuestos de vinilbencilo representados por la siguiente fórmula (3):



(3)

en la que X^1, X^2, X^3 y X^4 son independientemente átomos halógenos iguales o diferentes, Y^1, Y^2 e Y^3 son independientemente un átomo de oxígeno o un átomo de azufre y j, k y l son independientemente cero o 1, con la condición de que cuando k es cero, j es cero; cuando l es cero, k y j son cero; y cuando j, k y l son 1, Y^1, Y^2 e Y^3 no pueden ser un átomo de azufre al mismo tiempo; y

(d) compuestos oxialquilenos de cadena larga representados por la siguiente fórmula (4):



(4)

en la que R^{12}, R^{13} y R^{14} son independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene 1 a 2 átomos de carbono, R^{15} es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo (preferiblemente un grupo alquilo que tiene 1 a 25 átomos de carbono), un grupo alcoxialquilo, un grupo arilo, un grupo acilo, un grupo alquilo que tiene un grupo epoxi en un extremo, un grupo metacriloílo, un grupo acriloílo, un grupo haloalquilo o un grupo oleílo, Z es un átomo de oxígeno o un átomo de azufre, t es un número entero de 1 a 70 y t' es un número entero de 0 a 70, con la condición de que cuando R^{12} es un átomo de hidrógeno y R^{15} es un átomo de hidrógeno o un grupo distinto de metacriloílo o acriloílo, t es un número entero de 4 a 70, y cuando R^{12} es un grupo alquilo y R^{15} es un grupo metacriloílo, t es un número entero de 7 a 70.

Además de los compuestos antes citados, en la presente invención, como monómero polimerizable por radicales libres se pueden usar compuestos ácidos carboxílicos insaturados, compuestos ésteres del ácido acrílico y del ácido metacrílico, compuestos ésteres del ácido fumárico y compuestos vinílicos aromáticos.

A continuación se dan ejemplos ilustrativos de monómeros polimerizables por radicales libres que se pueden usar ventajosamente.

Los compuestos diacrilatos y compuestos dimetacrilatos representados por la fórmula (1) incluyen dimetacrilato de dietilenglicol, dimetacrilato de trietilenglicol, dimetacrilato de tetraetilenglicol, dimetacrilato de butanodiol, dimetacrilato de hexametilendiol, diacrilato de dietilenglicol, diacrilato de trietilenglicol, diacrilato de tetraetilenglicol, diacrilato de butanodiol, diacrilato de hexametilendiol, dimetacrilato de bisfenol A, 2,2-bis(4-metacriloiloxietoxi-3,5-dibromofenil)propano, 2,2-bis(4-metacriloiloxietoxifenil)propano, 2,2-bis(4-metacriloiloxidietoxifenil)propano, 2,2-bis(4-metacriloiloxitrietoxifenil)propano y 2,2-bis(4-metacriloiloxipentaetoxifenil)-propano.

Los compuestos acrilatos y compuestos metacrilatos que contienen un grupo epoxi representados por la fórmula (2) incluyen acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, acrilato de β-metilglicidilo, metacrilato de β-metilglicidilo, metacrilato de bisfenol A-monoglicidil-éter y metacrilato de glicidilpolietilenglicol que tiene un peso molecular medio de 538.

Los compuestos de vinilbencilo representados por la fórmula (3) incluyen bis(4-vinilbencil)-éter, sulfuro de bis(4-vinilbencilo), 1,2-(p-vinilbenciloxi)etano, 1,2-(p-vinilbenciltio)etano y sulfuro de bis(p-vinilbenciloxietilo).

Los compuestos oxialquilenos de cadena larga representados por la fórmula (4) incluyen metacrilato de polietilenglicol que tiene un peso molecular medio de 526, metacrilato de polietilenglicol-metil-éter que tiene un peso molecular medio de 496, metacrilato de polietilenglicol-metil-éter que tiene un peso molecular medio de 1.000, metacrilato de polipropilenglicol que tiene un peso molecular medio de 622 y metacrilato de polipropilenglicol-metil éter que tiene un peso molecular medio de 620.

Los compuestos ácidos carboxílicos insaturados incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, anhídrido maleico y ácido fumárico. Los compuestos ésteres del ácido acrílico y del ácido metacrílico incluyen acrilato de metilo, metacrilato de metilo, metacrilato de bencilo, metacrilato de fenilo, metacrilato de tribromofenilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de trifluorometilo y acrilato de uretano. Los compuestos ésteres del ácido fumárico incluyen fumarato de monometilo, fumarato de dietilo y fumarato de difenilo. Los compuestos vinílicos aromáticos incluyen estireno, cloroestireno, α-metilestireno, vinilnaftaleno, isopropenilnaftaleno, bromoestireno y divinilbenceno.

Estos monómeros polimerizables por radicales libres se pueden usar solos o como mezclas de dos o más de ellos.

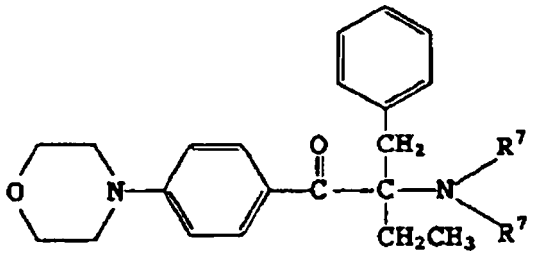
De los monómeros antes mencionados polimerizables por radicales libres, se prefieren una mezcla de monómeros polimerizables por radicales libres que incluye un compuesto diacrilato o dimetacrilato representado por la fórmula (1), un compuesto acrilato o metacrilato que contiene un grupo epoxi representado por la fórmula (2) y un compuesto oxialquileno de cadena larga representado por la fórmula (4) y una mezcla de monómeros polimerizables por radicales libres que incluye un compuesto diacrilato o dimetacrilato representado por la fórmula (1) y un compuesto acrilato o metacrilato que contiene un grupo epoxi representado por la fórmula (2), en vista de propiedades físicas tales como duración del fotocromismo y desarrollo del color-decoloración del color de los productos curados obtenidos polimerizando una mezcla de un compuesto fotocromático descrito más adelante y un monómero polimerizable por radicales libres.

En la presente invención es esencial usar un iniciador ultravioleta de la polimerización que tenga la absorción principal en el intervalo ultravioleta y un coeficiente de absorción molar de 150 l/mol.cm o más con luz que tiene una longitud de onda de 400 nm. Cuando se usa un iniciador ultravioleta de la polimerización que tenga la absorción principal en el intervalo visible de 400 nm o más, el producto fotocromático curado se colorea desventajosamente antes de que el compuesto fotocromático exhiba fotocromismo desarrollando color porque el propio iniciador ultravioleta de la polimerización se colorea. Además, cuando el iniciador ultravioleta de la polimerización tiene un coeficiente de absorción molar menor que 150 l/mol.cm con luz que tiene una longitud de onda de 400 nm, aunque tenga la absorción principal en el intervalo ultravioleta, es difícil obtener un producto curado en un período corto de tiempo porque su rotura apenas ocurre al exponerlo a rayos de energía de activación que tienen una longitud de onda de 400 nm o más como espectro principal de emisión. En otras palabras, cuando el compuesto fotocromático absorbe generalmente rayos ultravioletas que tienen una longitud de onda de 380 a 400 nm para desarrollar el color, absorbe rayos de energía de activación requeridos para la rotura del iniciador ultravioleta de la polimerización con el resultado de que apenas se produce la rotura del iniciador ultravioleta de la polimerización y no se puede completar la polimerización en un período corto de tiempo. Cuando los rayos de la energía de activación se irradian durante un tiempo largo para completar la polimerización, se produce desventajosamente deterioro del producto fotocromático.

Los iniciadores ultravioletas de la polimerización se pueden dividir en dos clases: iniciadores del tipo de autorrotura e iniciadores del tipo de extracción de hidrógeno. Generalmente un iniciador de la polimerización del segundo tipo se usa junto con un fotosensibilizador. Como fotosensibilizador se usa generalmente una amina. Cuando se usa una amina, se acentúa la coloración inicial del polímero. Por lo tanto, preferiblemente se usa un iniciador ultravioleta de la polimerización del tipo de autorrotura. De los iniciadores ultravioletas de la polimerización del tipo de autorrotura, se prefieren iniciadores ultravioletas de la polimerización basados en α-aminoalquilfenonas, iniciadores ultravioletas de la polimerización basados en óxidos de acilfosfinas e iniciadores ultravioletas de la polimerización basados en óxidos de bisacilfosfinas porque los productos curados obtenidos son acromáticos y transparentes.

El iniciador ultravioleta preferido de la polimerización no está limitado de modo particular pero ejemplos típicos de iniciadores ultravioletas de la polimerización son:

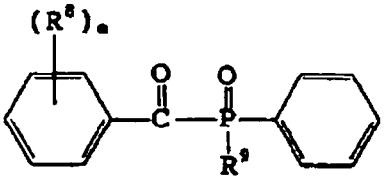
(a) compuestos representados por la siguiente fórmula (5):



(5)

en la que cada R^7 representa independientemente un grupo metilo o un grupo etilo,

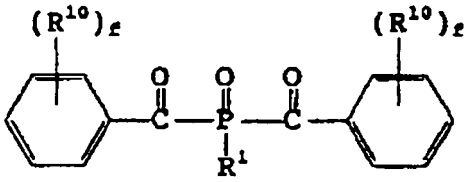
(b) compuestos representados por la siguiente fórmula (6):



(6)

en la que cada uno de la pluralidad de R^8 es un átomo de cloro, un grupo metilo o un grupo metoxi, e es 2 ó 3 y R^9 es un grupo fenilo o un grupo metoxi, y

(c) compuestos representados por la siguiente fórmula (7):



(7)

en la que cada uno de la pluralidad de R^{10} es independientemente un átomo de cloro, un grupo metilo o un grupo metoxi, f es 2 ó 3 y R^{11} es un grupo 2,4,4-trimetilpentilo o un grupo fenilo.

A continuación se dan ejemplos ilustrativos de iniciadores ultravioletas de la polimerización que se pueden usar ventajosamente en la presente invención como iniciadores ultravioletas de la polimerización que tienen la absorción principal en el intervalo ultravioleta y un coeficiente de absorción molar de 150 l/mol.cm o más con luz que tiene una longitud de onda de 400 nm.

(a) Iniciadores ultravioletas de la polimerización basados en α-aminoalquilfenonas:

(1) 2-bencil-2-dimetilamino-1-(4-morfolinofenil)butanona

(b) Iniciadores ultravioletas de la polimerización basados en óxidos de acilfosfinas:

(1) óxido de 2,6-dimetilbenzoildifenilfosfina,

(2) óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina,

(3) óxido de 2,6-diclorobenzoildifenilfosfina y

(4) óxido de 2,6-dimetoxibenzoildifenilfosfina,

(c) Iniciadores ultravioletas de la polimerización basados en óxidos de bisacilfosfinas:

(1) óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfina,

(2) óxido de bis(2,6-dimetilbenzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfina,

(3) óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfina,

(4) óxido de bis(2,6-diclorobenzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfina y

(5) óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfina.

Estos iniciadores ultravioletas de la polimerización se pueden usar solos o como combinaciones de dos o más de ellos.

La cantidad de iniciador ultravioleta de la polimerización difiere de acuerdo con las condiciones de polimerización, tipo de iniciador y composición del monómero polimerizable por radicales libres y preferiblemente es 0,05 a 1 parte en peso por 100 partes en peso de monómero polimerizable por radicales libres. Dentro del intervalo anterior, se obtiene un producto curado que tiene una dureza suficientemente alta. El producto curado obtenido es excelente en uniformidad interna y color.

El iniciador de la termopolimerización usado en la presente invención no está limitado de modo particular y se puede usar cualquier iniciador conocido de termopolimerización. Ventajosamente es un iniciador de termopolimerización que tiene una temperatura a la que la vida media (tiempo transcurrido hasta que la cantidad de oxígeno activo se reduzca a la mitad por descomposición del iniciador a una cierta temperatura) del iniciador es 10 horas preferiblemente mayor que 40ºC, más preferiblemente mayor que 50ºC. Cuando la temperatura a la que la vida media es 10 horas es mayor que 40ºC, el iniciador de la termopolimerización apenas se descompone por el calor de polimerización generado durante la fotopolimerización por lo que la fotopolimerización y termopolimerización no se producen al mismo tiempo con lo que es posible obtener un producto curado que tenga duración alta del fotocromismo y distorsión óptica pequeña. El límite superior de la temperatura a la que la vida media del iniciador de la termopolimerización es 10 horas no está limitado de modo particular pero los iniciadores de la termopolimerización disponibles comercialmente tienen generalmente una temperatura de 100ºC o menos.

A continuación se dan ejemplos ilustrativos de iniciadores de la termopolimerización que se pueden usar ventajosamente en la presente invención.

(a) Peróxidos de diacilo:

(1) peróxido de benzoílo,

(2) peróxido de octanoílo,

(3) peróxido de lauroílo y

(4) peróxido de acetilo.

(b) Peroxiésteres:

(1) peroxibutirato de t-butilo,

(2) peroxibenzoato de t-butilo y

(3) 2-etilperoxihexanoato de 1,1,3,3-tetrametilo.

(c) Otros:

(1) azobisisobutironitrilo y

(2) 2,2-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo).

Estos iniciadores de la termopolimerización se pueden usar solos o como combinaciones de dos o más de ellos.

La cantidad de iniciador de la termopolimerización difiere de acuerdo con las condiciones de polimerización, tipo de iniciador y tipo y composición del monómero polimerizable por radicales libres y no puede estar limitado incondicionalmente pero es preferiblemente 0,001 a 10 partes en peso, más preferiblemente 0,01 a 5 partes en peso, por 100 partes en peso de monómero polimerizable por radicales libres.

En la presente invención se puede usar cualquier compuesto fotocromático si absorbe luz visible cuando desarrolla color. Describiendo específicamente la absorción de luz visible, un compuesto fotocromático que tenga un espectro de absorción a una longitud de onda de aproximadamente 400 a 480 nm desarrolla un color amarillo a naranja, un compuesto fotocromático que tenga un espectro de absorción a una longitud de onda de aproximadamente 480 a 550 nm desarrolla un color rojo a púrpura y un compuesto fotocromático que tenga un espectro de absorción a una longitud de onda de aproximadamente 550 a 600 nm desarrolla un color púrpura a azul. Estos compuestos fotocromáticos se pueden usar solos aunque se usan como combinación de dos o más de ellos, por lo que se pueden obtener tintes neutros, como gris, marrón y ámbar.

Ejemplos de compuestos fotocromáticos que se usan ventajosamente en la presente invención son compuestos cromenos, compuestos fulgidas o fulgimidas y compuestos espirooxazinas.

Como compuesto cromeno se puede usar cualquier compuesto conocido que tenga el esqueleto del cromeno y fotocromismo. A continuación se dan ejemplos ilustrativos de compuestos cromenos.

(1) 5- isopropil-2,2-difenil-2H-benzo(h)cromeno,

(2) 5- t-butil-2,2-difenil-2H-benzo(h)cromeno,

(3) espiro[norbornano-2,2'-(2H)-benzo(h)cromeno],

(4) espiro{biciclo[3.3.1]nonano-9,2'-(2H)-benzo(h)cromeno},

(5) 7'-metoxiespiro{biciclo[3.3.1]nonano-9,2'-(2H)-benzo(h)cromeno},

(6) 3,3-bis(3-fluoro-4-metoxifenil)-6-morfolino-3H-benzo(f)cromeno y

(7) 2,2-dimetil-7-octoxi-(2H)-benzo(f)cromeno.

Como compuesto fulgida se puede usar cualquier compuesto conocido que tenga el esqueleto de la fulgida y fotocromismo. A continuación se dan ejemplos ilustrativos de compuestos fulgidas.

(1) N-metil-6,7-dihidro-4-metilespiro(5,6-benzo[b]tiofenodicarboxiimida-7,2-triciclo[3.3.1.$1^{3,7}$]decano,

(2) N-cianometil-6,7-dihidro-4-metil-2-fenilespiro(5,6-benzo[b]-tiofenodicarboxiimida-7,2,triciclo[3.3.1.1^{3,7}] decano,

(3) N-cianometil-6,7-dihidro-2-(p-metoxifenil)-4-metilespiro(5,6-benzo[b]-tiofenodicarboxiimida-7,2-triciclo [3.3.1.1^{3,7}]decano,

(4) N-cianometil-6,7-dihidro-4-metilespiro(5,6-benzo[b]tiofenodicarboxiimida-7,2-triciclo[3.3.1.1^{3,7}]decano,

(5) N-cianometil-4-ciclopropil-6,7-dihidroespiro(5,6-benzo[b]-tiofenodicarboxiimida-7,2-triciclo[3.3.1.1^{3,7}] decano,

(6) N-ciano-4-ciclopropil-6,7-dihidroespiro(5,6-benzo[b]tiofenodicarboxiimida-7,2-triciclo[3.3.1.1^{3,7}]decano y

(7) N-cianometil-4-ciclopropil-6,7-dihidro-2-(p-metoxifenil)espiro(5,6-benzo[b]-tiofenodicarboxiimida-7,2, triciclo[3.3.1.1^{3,7}]decano,

Como compuesto espirooxazina se puede usar cualquier compuesto que tenga el esqueleto de la espirooxazina y fotocromismo. A continuación se dan ejemplos ilustrativos de compuestos espirooxazinas:

(1) 1',5'-dimetil-4'-fluoro-6"-morfolinodiespiro[ciclohexano-1,3'-(3H)indol-2'-(2H),3"-(3H)nafto(3,2a)(1,4) oxazina],

(2) 6'-fluoro-1'-metil-5"-nitrilodiespiro[ciclohexano-1,3'-(3H)indol-2'-(2'H),3"-(3H)nafto(3,2a)(1,4)oxazina],

(3) 6'-fluoro-1'-isobutil-5"-nitrilodiespiro[ciclohexano-1,3'-(3H)indol-2'-(2'H),3"-(3H)-nafto(3,2a)(1,4)oxazina],

(4) 4',5'-dimetil-1'-isobutildiespiro[ciclohexano-1,3'-(3H)indol-2'-(2'H),3"-(3H)nafto-(3,2a)-(1,4)oxazina],

(5) 1'-isobutil-5"-acetonitrilodiespiro[ciclohexano-1,3'-(3H)indol-2'-(2'H)3"-(3H)nafto(3,2a)(1,4)oxazina],

(6) 6'-fluoro-1'-metoxicarboniletil-8"-metoxi-6"-piperidinodiespiro[ciclohexano-1,3'-(3H)indol-2'-(2'H),3"-(3H)nafto(3,2a)(1,4)oxazina] y

(7) 4'-fluoro-1'-isobutil-5'-metil-6"-morfolinodiespiro[ciclohexano-1,3'-(3H)indol-2'-(2H),3"-(3H)nafto (3,2a)(1,4)oxazina],

La cantidad de compuesto fotocromático se selecciona convenientemente de acuerdo con la intensidad del color desarrollado. Por ejemplo, es 0,001 a 1 parte, preferiblemente 0,01 a 0,5 partes en peso, por 100 partes en peso de monómero polimerizable por radicales libres. Dentro de este intervalo, la polimerización se puede completar en un período corto de tiempo y el producto curado obtenido tiene intensidad suficiente del color del compuesto fotocromático y duración alta del fotocromismo.

En la presente invención se pueden usar convenientemente, según se requiera, estabilizadores y aditivos conocidos, como absorbentes de luz ultravioleta, estabilizadores frente a la luz ultravioleta, antioxidantes, agentes protectores del color, agentes antiestáticos, colorantes fluorescentes, colorantes, pigmentos y perfumes.

Los rayos de energía de activación irradiados en la presente invención deben tener una longitud de onda de 400 nm o más como espectro principal de emisión. Cuando el espectro principal de emisión de los rayos de energía de activación está por debajo de 400 nm, el compuesto fotocromático que ha desarrollado color absorbe rayos de energía de activación necesarios para la rotura del iniciador ultravioleta de la polimerización y apenas ocurre la rotura del iniciador ultravioleta de polimerización con lo que es imposible completar la polimerización en un período corto de tiempo porque generalmente el compuesto fotocromático absorbe rayos ultravioletas que tienen una longitud de onda de 380 a 400 nm para desarrollar color. Cuando los rayos de energía de activación se irradian durante un tiempo largo para completar la polimerización, se deteriora desventajosamente el compuesto fotocromático.

En la presente invención, como manantial de luz para la irradiación de los rayos de energía de activación se puede usar un manantial de luz que emita rayos de energía de activación que tengan una longitud de onda de 400 nm o más como espectro principal de emisión, es decir, un manantial de luz que tenga el espectro principal de emisión en el intervalo visible. Cuando se usa un manantial de luz que emita rayos de energía de activación que tengan una longitud de onda menor que 400 nm como espectro principal de emisión, se usa un filtro de corte ultravioleta para cortar o reducir los rayos de energía de activación que tengan una longitud de onda menor que 400 nm con lo que es posible suprimir el desarrollo de color del compuesto fotocromático y usar incluso un manantial de luz que emita luz que incluya rayos de energía de activación que tengan una longitud de onda menor que 400 nm. Sin embargo, no es necesario cortar completamente un espectro menor que 400 nm de un manantial de luz en la operación real de curado y los rayos de energía de activación pueden incluir rayos de energía de activación que tengan un intervalo ultravioleta

menor que 400 nm siempre que su espectro principal de emisión sea una longitud de onda de 400 nm o más. Aunque el compuesto fotocromático desarrolle un color débil con rayos de energía de activación que tengan un intervalo ultravioleta y en este caso absorba parte de los rayos de energía de activación, puede transmitir sustancialmente rayos de energía de activación que tengan una longitud de onda de 400 nm o más y puedan romper el iniciador ultravioleta de la polimerización con lo que se realiza la polimerización y curado.

Ejemplos ilustrativos de manantiales de luz que se pueden ventajosamente en la presente invención incluyen una lámpara de haluro metálico, lámpara de mercurio de presión intermedia, lámpara de mercurio de presión alta, lámpara de mercurio de presión muy alta, lámpara bactericida, lámpara de xenón y lámpara de tungsteno. Cuando se use una lámpara que emita simultáneamente rayos ultravioletas y rayos visibles, como una lámpara de haluro metálico o una lámpara de mercurio de presión alta, se debe usar un filtro de corte para cortar o reducir rayos de energía de activación que tengan un intervalo ultravioleta.

Como el tiempo de exposición difiere de acuerdo con la longitud de onda e intensidad de la luz procedente del manantial de luz y con la forma y componentes constituyentes del producto curado, preferiblemente se predetermina realizando experimentos preliminares. En general, el tiempo requerido para la polimerización se puede hacer mucho más corto que cuando sólo se realiza una termopolimerización realizando la exposición durante un tiempo de 0,5 a 100 minutos.

Cuando se realiza la exposición a los rayos de energía de activación, generalmente se aumenta la temperatura del producto curado debido al calor de polimerización. En este caso, cuando se aumenta demasiado la temperatura de polimerización, se produce la rotura del iniciador de la termopolimerización por el calor de polimerización con lo que se producen al mismo tiempo la fotopolimerización y termopolimerización. Cuando la fotopolimerización y termopolimerización se producen al mismo tiempo, disminuye la duración del fotocromismo del producto fotocromático curado obtenido por polimerización y se incrementa desventajosamente la distorsión óptica del producto. Por lo tanto, cuando durante la fotopolimerización la temperatura del producto curado de la composición polimerizable es menor que la temperatura de la vida media del iniciador de la termopolimerización para evitar que se produzca termopolimerización durante la fotopolimerización, se puede obtener un producto curado que tiene distorsión óptica pequeña y características ópticas excelentes. En consecuencia, se prefiere fijar convenientemente las condiciones de la fotopolimerización para asegurar que la temperatura del producto curado no exceda de 50ºC durante la fotopolimerización. A este fin, se prefiere seleccionar la intensidad de los rayos de energía de activación en el intervalo de 1 a 2 kW y la distancia entre el producto curado y los rayos de energía de activación en el intervalo de 10 a 100 cm o enfriar el producto curado según se requiera.

Cuando se haya que realizar la exposición a los rayos de energía de activación, por lo menos la cara del molde que se ha de exponer debe ser transparente y, en esta parte, se usa preferiblemente vidrio. Particularmente, se prefiere un material que transmita fácilmente rayos ultravioletas, como cristal de cuarzo, aunque se puede usar cualquier material que sea transparente. La polimerización se puede realizar mientras se aplica presión desde el exterior durante el moldeo.

Después de realizar la fotopolimerización por exposición a los rayos de energía de activación, se realiza la termopolimerización calentando. En el proceso de producción de la presente invención, se realiza una prepolimerización por fotopolimerización por medio de irradiación de rayos de energía de activación y después se completa la polimerización por termopolimerización calentando. Se realiza una prepolimerización de corta duración por fotopolimerización con lo que se puede reducir el tiempo total de polimerización. Cuando se invierta el orden, esto es, cuando la prepolimerización se realice por termopolimerización, no se puede obtener un producto curado satisfactorio en un período corto de tiempo y se necesita mucho tiempo.

De las condiciones del calentamiento que se realiza después de la irradiación de los rayos de energía de activación, la temperatura tiene influencia sobre las propiedades de la resina fotocromática obtenida. Como esta condición de la temperatura está influida por el tipo y cantidad de iniciador de la termopolimerización y por el tipo de los monómeros polimerizables por radicales libres y no puede ser limitada incondicionalmente, se prefiere calentar a una temperatura mayor que la temperatura generada térmicamente al final de la irradiación de los rayos de energía de activación y terminar la termopolimerización a una temperatura más alta. Como el tiempo de polimerización también difiere de acuerdo con diversos factores, lo mismo que la temperatura, el tiempo óptimo se determina convenientemente de acuerdo con estas condiciones.

En general, preferiblemente se emplea un método en el que la temperatura se sube desde la temperatura justo al final de la fotopolimerización hasta una temperatura de 90 a 120ºC en un tiempo de 1 a 180 minutos y se mantiene a esa temperatura durante un tiempo de 10 a 300 minutos para completar la polimerización.

El proceso de producción de la presente invención puede ser el conocido proceso de polimerización por colada. Como ejemplo típico del proceso, la composición polimerizable se inyecta en el espacio comprendido entre moldes y mantenido por una junta o espaciador elastómero y se expone a los rayos de energía de activación antes mencionados para ser curada y se cura más por termopolimerización calentando y después se separa el producto curado.

El producto fotocromático obtenido por el proceso de la presente invención puede ser sometido también a otros tratamientos, de acuerdo con su aplicación. Esto es, se puede realizar un proceso o tratamiento secundario, como tin-

tado usando un colorante disperso, un tratamiento antirreflectante o tratamiento antiestático depositando una película fina de un agente duro de recubrimiento compuesto esencialmente de un agente de acoplamiento del tipo de silanos y un componente del tipo de sol, como silicio, zirconio, antimonio, aluminio, estaño o tungsteno, o un óxido metálico, como SiO_2, TiO_2 o ZrO_2, o formación de un película fina de un polímero orgánico por recubrimiento.

Empleando el proceso de producción de la presente invención que combina fotopolimerización y termopolimerización, se puede obtener en un período corto de tiempo un producto fotocromático curado que no se deteriora durante la polimerización y que tiene intensidad alta del color y una dureza suficientemente alta. El producto curado obtenido cambia de cromático a coloreado tras su exposición a luz que incluye rayos ultravioletas, como luz solar o luz procedente de una lámpara de mercurio, y recobra su estado original al cesar la exposición y tiene aptitud excelente de control de la luz y duración repetida. Por lo tanto, el producto curado obtenido es útil como vidrio orgánico que tiene fotocromismo y puede ser usado ventajosamente en lentes fotocromáticas.

Ejemplos

Los siguientes Ejemplos y Ejemplos Comparativos se proporcionan con el fin de ilustrar más la presente invención pero no se deben considerar en modo alguno limitativos. "Partes" en los Ejemplos significa "partes en peso".

1. *Monómeros polimerizables por radicales libres*

En los Ejemplos se usaron los siguientes monómeros polimerizables por radicales libres:

M1: 2,2-bis(4-metacriloiloxietoxifenil)propano

M2: 2,2-bis(4-metacriloiloxipentaetoxifenil)propano

M3: dimetacrilato de trietilenglicol

M4: dimetacrilato de tetraetilenglicol

M5: metacrilato de glicidilo

M6: acrilato de isobornilo

M7: α-metilestireno

M8: dímero de α-metilestireno

2. *Compuestos fotocromáticos*

Se usaron los siguientes compuestos fotocromáticos:

2.1. *Compuestos cromenos*

C1: espiro{biciclo[3.3.1]nonano-9,2'-(2H)-benzo(h)cromeno}

C2: 3,3-bis(3-fluoro-4-metoxifenil)-6-morfolino-3H-benzo(f)cromeno

C3: 5-isopropil-2,2-difenil-2H-benzo(h)cromeno

2.2. *Compuestos fulgidas*

F1: N-cianometil-6,7-dihidro-2-(p-metoxifenil)-4-metilespiro(5,6-benzo[b]-tiofenodicarboxiimida-7,2-triciclo $[3.3.1.1^{3,7}]$decano

F2: N-cianometil-4-ciclopropil-6,7-dihidro-2-(p-metoxifenil)espiro(5,6[b]-tiofenodicarboxiimida-7,2-triciclo $[3.3.1.1^{3,7}]$decano

2.3. *Compuestos espirooxazinas*

S1: 1',5'-dimetil-4'-fluoro-6"-morfolinodiespiro[ciclohexano-1,3'-(3H)indol-2'-(2H),3"-(3H)nafto(3,2a)(1,4) oxazina]

S2: 6'-fluoro-1'-metil-5"-nitrilodiespiro[ciclohexano-1,3'-(3H)indol-2'-(2'H),3"-(3H)nafto(3,2a)(1,4)oxazina

3. *Iniciadores ultravioletas de la polimerización*

Se usaron los siguientes iniciadores ultravioletas de la polimerización. Los números entre paréntesis después del nombre de los compuestos indican el coeficiente de absorción molar (l/mol.cm) con luz que tiene una longitud de onda de 400 nm.

P1: CGI 1700®(marca comercial registrada de Nippon Ciba Geigy Co. Ltd.): mezcla 1:3 de óxido de bis (2,6-dimetoxibenzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfina (550) y 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropanona (10 o menos)

P2: óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina (250)

P3: 2-bencil-2-dimetilamino-1-(4-morfolinofenil)butanona (200)

P4: formiato de metilbenzoílo (10 o menos)

P5: Irgacure 819® (marca comercial registrada de Nippon Ciba Geigy Co. Ltd.): óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfina (604)

4. *Iniciadores de la termopolimerización*

Se usaron los siguientes iniciadores de la termopolimerización. Los números entre paréntesis después del nombre de los compuestos indican la temperatura (ºC) a la que la vida media es 10 horas.

T1: peroxineodecanoato de t-butilo (46)

T2: peroxiisobutirato de t-butilo (77)

T3: 2-etilperoxihexanoato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo (65)

T4: peroxidicarbonato de diisopropilo (41)

T5: peróxido de benzoílo

T6: peróxido de octanoílo

T7: 2,2-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) (51)

Ejemplo 1

Se añadieron y mezclaron completamente 38 partes de M1, 38 partes de M2, 5 partes de M5, 15 partes de M6, 3 partes de M7 y 1 parte de M8 como monómeros polimerizables por radicales libres, 0,05 partes de F1 como compuesto fotocromático, 0,5 partes de T2 como iniciador de la termopolimerización y 0,5 partes de P1 como iniciador ultravioleta de la polimerización. Esta solución mezclada se inyectó en un molde que consistía en una placa de vidrio y una junta hecha de un copolímero de etileno/acetato de vinilo. Entre una lámpara de haluro metálico y el molde se colocó, como filtro de corte ultravioleta, un filtro capaz de cortar 99% de una longitud de onda de 380 nm, 98% de una longitud de onda de 390 nm, 50% de una longitud de onda de 400 nm y 15% de una longitud de onda de 410 nm de rayos de energía de activación para irradiar rayos de energía de activación que tenían una longitud de onda de 400 nm o más y, usando la lámpara de haluro metálico que tenía una potencia de 120 W/cm, se irradiaron durante 2 minutos rayos de energía de activación que tenían una longitud de onda de 400 nm o más como espectro principal de emisión. Durante la irradiación se mantuvo la temperatura a 50ºC. Después, la temperatura se aumentó gradualmente de 60 a 110ºC en 30 minutos con un horno de aire y se mantuvo a 110ºC durante 2 horas para realizar la polimerización. Después del final de la polimerización, se retiró del molde de vidrio el producto curado. Las condiciones de la polimerización se indican en la Tabla 1.

Dureza

La dureza Rockwell (HL) del producto curado obtenido (espesor de 2 mm) se midió con un medidor de dureza Rockwell de Akashi Co. Ltd.

Distorsión óptica

La distorsión óptica del producto curado obtenido se observó con prismas de Nicol cruzados. El producto curado se evaluó “O” cuando no se observó distorsión óptica y “X” cuando se observó distorsión óptica.

Aptitud de coloración y deterioro durante la polimerización

La aptitud de coloración del producto curado obtenido se evaluó por la absorbancia a la longitud máxima de absorción [λ_{max} (nm)] basada en el color desarrollado por el compuesto fotocromático al irradiar el producto curado con luz procedente de una lámpara de xenón SHL-100 L-2480 (300 W), de Hamamatsu Photonics Co. Ltd., a través de un filtro de aeromasa (de Corning Co. Ltd.) a 25±1ºC y con una potencia del haz de 365 nm sobre la superficie del producto curado de 17 mW/cm^2 durante 15 segundos. El deterioro del compuesto fotocromático durante la polimerización se evaluó por la existencia de la coloración inicial del producto curado [absorbancia a la longitud máxima de absorción ($\lambda_{max,}$ nm) antes del desarrollo del color].

Duración repetida

Es la retención (%) de la absorbancia por el método anterior de medición, después de que el producto curado se deteriorara durante 20 horas por un medidor de intemperie de xenón X25, de Suga Shikenki Co. Ltd.

Retención (%) = [(Absorbancia en el momento del desarrollo del color a la longitud de onda máxima de absorción después del deterioro)/(absorbancia en el momento del desarrollo del color a la longitud de onda máxima de absorción antes del deterioro)] x 100.

Los resultados se indican en la Tabla 3.

Ejemplos 2 a 8 y Ejemplo Comparativo 1

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1 excepto que la polimerización se realizó usando el compuesto fotocromático, iniciador ultravioleta de la polimerización e iniciador de la termopolimerización indicados en la Tabla 1 y bajo las condiciones indicadas en la Tabla 1. Los resultados se indican en la Tabla 3.

Ejemplo Comparativo 2

Sólo se realizó sólo fotopolimerización. Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1 excepto que sólo se realizó fotopolimerización usando el iniciador ultravioleta de la polimerización indicado en la Tabla 1 y bajo las condiciones indicadas en la Tabla 1. Los resultados se indican en la Tabla 3.

Ejemplo Comparativo 3

Se realizó la polimerización usando un iniciador ultravioleta de la polimerización que tenía un coeficiente de absorción molar menor que 150 l/mol.cm con luz que tenía una longitud de onda de 400 nm. Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1 excepto que la fotopolimerización se realizó usando el iniciador ultravioleta de la polimerización indicado en la Tabla 1 y bajo las condiciones indicadas en la Tabla 1. Los resultados se indican en la Tabla 3.

Ejemplo Comparativo 4

Sólo se realizó termopolimerización. Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1 excepto que sólo se realizó termopolimerización bajo las condiciones indicadas en la Tabla 1. Los resultados se indican en la Tabla 3.

Ejemplos 9 a 11

Como compuesto fotocromático se usó una mezcla de compuestos fotocromáticos. Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1 excepto que la polimerización se realizó usando el compuesto fotocromático, iniciador ultravioleta de la polimerización e iniciador de la termopolimerización indicados en la Tabla 1 y bajo las condiciones indicadas en la Tabla 1. Los resultados se indican en la Tabla 3.

Ejemplos Comparativos 5 a 7

Sólo se realizó fotopolimerización. Se repitió el procedimiento de los Ejemplos 9 a 11 excepto que sólo se realizó fotopolimerización bajo las condiciones indicadas en la Tabla 1. Los resultados se indican en la Tabla 3.

Ejemplos 12 a 18

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1 excepto que la polimerización se realizó usando 70 partes de M3, 20 partes de M4 y 10 partes de M5 como monómeros polimerizables por radicales libres y el compuesto fotocromático, iniciador ultravioleta de la polimerización e iniciador de la termopolimerización indicados en la Tabla 2 y bajo las condiciones indicadas en la Tabla 1. Los resultados se indican en la Tabla 3.

Ejemplos Comparativos 8 a 12

Sólo se realizó fotopolimerización. Se repitió el procedimiento del Ejemplo 12 excepto que la polimerización se realizó usando el iniciador ultravioleta de la polimerización indicado en la Tabla 2 e irradiando luz durante sólo 20 minutos. Los resultados se indican en la Tabla 3.

En la Tabla 1, comparando los Ejemplos 1 a 3 y el Ejemplo Comparativo 4 (sólo termopolimerización) en los que se usaron el mismo monómero polimerizable por radicales libres y el mismo compuesto fotocromático, en los Ejemplos 1 a 3 se redujo mucho el tiempo total de polimerización requerido para la producción de un producto curado. En la Tabla 3, comparando los Ejemplos 1 a 3, el Ejemplo Comparativo 2 (sólo fotopolimerización) y el Ejemplo Comparativo 3 (el coeficiente de absorción molar del iniciador ultravioleta de la polimerización fue menor que 150 l/mol.cm), los productos curados obtenidos en los Ejemplos 1 a 3 tenían una dureza alta, no se colorearon inicialmente y tenían aptitud alta de coloración. Además, los productos curados obtenidos fueron excelentes en duración repetida.

(Tabla pasa a página siguiente)

Tabla 1

	Compuesto fotocromático (partes en peso)	Fotopolimerización		
		Iniciador de la fotopolimerización (partes en peso)	Tiempo de exposición a los rayos de energía de activación (min)	Temperatura durante la exposición (°C)
Ej. 1	F1 (0,05)	P1 (0,5)	2	50
Ej. 2	F1 (0,05)	P1 (0,5)	1	40
Ej. 3	F1 (0,05)	P1 (0,5)	3	50
Ej. 4	C1 (0,5)	P2 (1)	2	50
Ej. 5	C1 (0,05)	P3 (0,3)	1	40
Ej. 6	S1 (0,01)	P1 (0,5)	1	50
Ej. 7	S1 (0,05)	P1 (1)	2	50
Ej. 8	C1 (0,05)	P5 (0,1)	3	50
Ej. comp. 1	C1 (0,05)	P5 (0,01)	20	40
Ej. 9	C2 / C3 / S1 / F2 (0,025) / (0,015) / (0,05) / (0,04)	P2 (0,1)	2	50
Ej. 10	C1 / F1 / S1 (0,05) / (0,07) / (0,055)	P1 (0,5)	2	50
Ej. 11	C2 / C3 / S1 / S2 (0,01) / (0,1) / (0,03) / (0,03)	P5 (0,1)	2	50
Ej. Comp. 2	F1 (0,05)	P2 (1)	20	50
Ej. Comp. 3	F1 (0,05)	P4 (1)	20	50
Ej. Comp. 4	F1 (0,05)	-	-	-
Ej. Comp. 5	C2 / C3 / S1 / F2 (0,025) / (0,015) / (0,05) / (0,04)	P2 (1)	20	50
Ej. Comp. 6	C1 / F1 / S1 (0,05) / (0,07) / (0,055)	P1 (1)	20	50
Ej. Comp. 7	C2 / C3 / S1 / S2 (0,01) / (0,1) / (0,03) / (0,03)	P5 (0,1)	20	50

Tabla 1 (continuación)

	Termopolimerización			Tiempo total de polimerización (horas)
	Iniciador de la termopolimerización (partes en peso)	Temperatura de calentamiento (°C)	Tiempo de calentamiento (horas)	
Ej. 1	T2 (0,5)	60 ~ 110	2	2,03
Ej. 2	T1 (0,5)	40 ~ 90	2	2,01
Ej. 3	T3 (0,5)	60 ~ 100	2	2,05
Ej. 4	T5 (0,01)	60 ~ 110	2	2,03
Ej. 5	T4 (5)	40 ~ 90	3	3,01
Ej. 6	T2 (2)	60 ~ 110	2	2,01
Ej. 7	T3 (1)	60 ~ 100	2	2,03
Ej. 8	T7 (0,3)	50 ~ 100	2	2,05
Ej. Comp. 1	T7 (0,3)	40 ~ 100	5	5,3
Ej. 9	T2 (1)	60 ~ 110	2	2,03
Ej. 10	T2 (1)	60 ~ 110	2	2,03
Ej. 11	T7 (0,3)	50 ~ 100	2	2,03
Ej. Comp. 2	-	-	-	0,3
Ej. Comp. 3	T2 (0,5)	50 ~ 110	2	2,3
Ej. Comp. 4	T2 (1)	30 ~ 110	23	23
Ej. Comp. 5	-	-	-	0,3
Ej. Comp. 6	-	-	-	0,3
Ej. Comp. 7				0,3

Tabla 2

	Compuesto fotocromático (partes en peso)	Fotopolimerización		
		Iniciador de la fotopolimerización (partes en peso)	Tiempo de exposición a los rayos de energía de activación (min)	Temperatura durante la exposición (°C)
Ej. 12	F1 (0,05)	P2 (0,1)	2	50
Ej. 13	C2 (0,1)	P1 (0,5)	5	50
Ej. 14	C2 (0,3)	P3 (0,05)	1	40
Ej. 15	S2 (0,05)	P2 (0,1)	2	50
Ej. 16	C3 (0,05)	P3 (0,05)	3	50
Ej. 17	C3 (0,5)	P2 (0,05)	1	40
Ej. 18	C2 / C3 / S1 / S2 (0,01) / (0,1) / (0,03) / (0,03)	P2 (0,1)	2	50
Ej. comp. 8	F1 (0,05)	P1 (1)	20	50
Ej. comp. 9	S2 (0,05)	P2 (0,1)	20	50
Ej. comp. 10	C3 (0,05)	P3 (0,05)	20	50
Ej. comp. 11	C2 / C3 / S1 / S2 (0,01) / (0,1) / (0,03) / (0,03)	P2 (1)	20	50

Tabla 2 (continuación)

	Termopolimerización			Tiempo total de polimerización (horas)
	Iniciador de la termopolimerización (partes en peso)	Temperatura de calentamiento (ºC)	Tiempo de calentamiento (horas)	
Ej. 12	T2 (0,5)	60 ~ 110	2	2,03
Ej. 13	T3 (1)	60 ~ 100	1	1,08
Ej. 14	T6 (1)	40 ~ 100	5	5,02
Ej. 15	T3 (1)	60 ~ 100	2	2,03
Ej. 16	T5 (0,5)	60 ~ 100	3	3,05
Ej. 17	T1 (0,5)	40 ~ 90	3	3,01
Ej. 18	T2 (1)	60 ~ 110	2	2,03
Ej. Comp.. 8	-	-	-	0,3
Ej. Comp... 9	-	-	-	0,3
Ej. Comp. 10	-	-	-	0,3
Ej. Comp. 12	-	-	-	0,3

Tabla 3

	Dureza HL	Color inicial	λ_{max} (nm)	Absorbancia	Color desarrollado	Duración (%)	Distorsión óptica
Ej. 1	96	Acromático	580	0,8	Azul	60	O
Ej. 2	95	Acromático	580	0,45	Azul	45	O
Ej. 3	95	Acromático	580	0,6	Azul	55	O
Ej. 4	92	Acromático	450	1,7	Amarillo	100	O
Ej. 5	95	Acromático	450	1,2	Amarillo	88	O
Ej. 6	95	Acromático	590	0,7	Azul	100	O
Ej. 7	93	Acromático	590	0,9	Azul	100	O
Ej. 8	95	Acromático	450	1,2	Amarillo	95	O
Ej. Comp. 1	97	Amarillo claro	450	0,8	Amarillo	92	O
Ej. 9	95	Acromático	450 590	0,5 0,9	Marrón	84 85	O
Ej. 10	95	Acromático	450 590	0,5 0,8	Gris	81 85	O
Ej. 11	95	Acromático	450 590	0,9 0,8	Marrón	95 96	O
Ej. Comp. 2	56	Amarillo	580	0,2	Azul	0	X
Ej. Comp. 3	49	Amarillo claro	580	0,1	Azul	0	X
Ej. Comp. 4	95	Acromático	580	0,9	Azul	78	O
Ej. Comp. 5	75	Amarillo claro	450 590	0,5 0,4	Marrón amarillento	73 15	X
Ej. Comp. 6	65	Amarillo claro	450 590	0,5 0,4	Gris amarillento	62 10	X
Ej. Comp. 7	75	Amarillo claro	450 590	0,8 0,7	Marrón amarillento	85 82	X

Tabla 3 (continuación)

	Dureza HL	Color inicial	λ_{max} (nm)	Absorbancia	Color desarrollado	Duración (%)	Distorsión óptica
Ej. 12	90	Acromático	574	0,6	Azul	40	O
Ej. 13	90	Amarillo claro	440	1,2	Amarillo	95	O
Ej. 14	95	Amarillo claro	440	1,5	Amarillo	100	O
Ej. 15	93	Acromático	640	1,2	Azul	98	O
Ej. 16	95	Acromático	470	0,7	Naranja	95	O
Ej. 17	95	Acromático	470	1,1	Naranja	90	O
Ej. 18	94	Acromático	450 630	0,9 0,8	Marrón	98 97	O
Ej. Comp. 8	60	Amarillo claro	574	0,4	Azul	6	X
Ej. Comp. 9	80	Acromático	640	1,0	Azul	86	X
Ej. Comp. 10	65	Acromático	470	0,5	Naranja	80	X
Ej. Comp. 11	60	Amarillo claro	450 630	0,8 0,7	Marrón	83 80	X

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para producir un producto fotocromático curado, proceso que comprende las etapas de:

fotopolimerizar, irradiando con rayos de energía de activación que tienen una longitud de onda de por lo menos 400 nm como espectro principal de emisión, una composición polimerizable que comprende (A) un monómero polimerizable por radicales libres, (B) un iniciador ultravioleta de la polimerización que tiene la absorción principal en el intervalo ultravioleta y un coeficiente de absorción molar de por lo menos 150 l/mol.cm con luz que tiene una longitud de onda de 400 nm, (C) un iniciador de la termopolimerización y (D) un compuesto fotocromático, siendo la cantidad del citado iniciador ultravioleta de la polimerización 0,05 a 1 parte en peso por 100 partes en peso de (A), y termopolimerizar la composición calentando.

2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el iniciador de la termopolimerización tiene una temperatura a la que su vida media es 10 horas mayor que 40ºC.

3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en el que la fotopolimerización de la composición polimerizable se realiza a una temperatura igual o menor que la temperatura a la que la vida media del iniciador de la termopolimerización es 10 horas.

4. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la fotopolimerización de la composición polimerizable se realiza a una temperatura de 50ºC o menos.

5. El proceso de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que la fotopolimerización de la composición polimerizable se realiza durante un tiempo de 0,5 a 100 minutos.

6. El proceso de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que la termopolimerización se inicia a una temperatura mayor que la temperatura del producto polimerizado al final de la fotopolimerización y se termina subiendo más la temperatura.

7. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la temperatura del producto polimerizado después del final de la fotopolimerización se sube a 90-120ºC y la termopolimerización se termina manteniendo la temperatura durante un tiempo de 10 a 300 minutos.