



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1006040A3

NUMERO DE DEPOT : 09300206

Classif. Internat. : C08G G02B

Date de délivrance le : 26 Avril 1994

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 03 Mars 1993 à 15H55 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE :

ARTICLE 1.- Il est délivré à : ENICHEM SYNTHESIS S.p.A.
Via Ruggero Settimo 55, PALERMO(ITALIE)

représenté(e)(s) par : PLUCKER Guy, OFFICE KIRKPATRICK S.A., Avenue Wolfers 32 - B
1310 LA HULPE.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : COMPOSITIONS LIQUIDES RETICULABLES.

PRIORITE(S) 03.03.92 IT ITA92MI0465

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

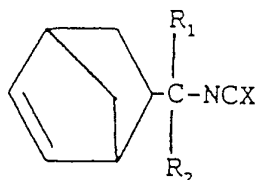
Bruxelles, le 26 Avril 1994
PAR DELEGATION SPECIALE :

WUYTS L
Directeur

Compositions liquides réticulables.

La présente invention concerne des compositions liquides réticulables pour la préparation de résines organiques et l'utilisation des ces résines pour fabriquer des lentilles ayant un indice de réfraction élevé.

5 Plus spécifiquement, la présente invention concerne des compositions liquides réticulables obtenues à partir d'un mélange de réaction qui comprend des dérivés du norbornène de la formule générale :



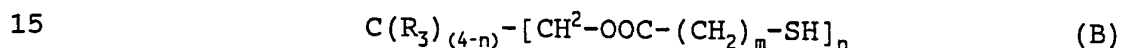
(A)

10 où

R_1 et R_2 , identiques ou différents, sont H ou un radical CH_3 ;

X est un atome O ou S,

et des polymercaptans de la formule générale :



où

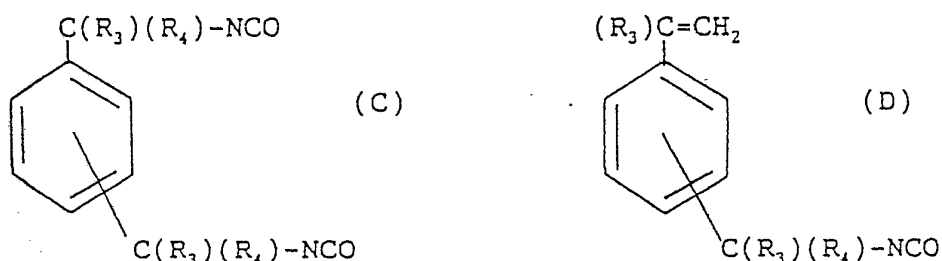
n est de 2 à 4, et

m est indépendamment 1 ou 2;

R_3 est H, $CH_2OCH_2C-[CH_2-OOC(CH_2)_m-SH]_3$ ou

20 C_1-C_3 -(halo)alcoyle.

Des composés de formule générale (C) et/ou (D) peuvent facultativement être ajoutés à ce mélange de réaction :



où

R_3 et R_4 , identiques ou différents, représentent H ou un radical CH_3 et/ou des dérivés cycloaliphatiques semblables tels que le diisocyanate de cyclohexyle (CHDI),
 5 le diisocyanate d'isophorone (IPDI) et le diisocyanate de dicyclohexylméthane (H_{12}MDI).

Les compositions liquides de la présente invention sont préparées de façon que le rapport stoechiométrique entre les radicaux SH du composé de
 10 formule (B) et les radicaux fonctionnels (NCO+NCS) et oléfiniques des composés (A) et (C) et/ou (D) et des dérivés cycloaliphatiques, lorsqu'ils sont présents, se situe entre 1,3 et 0,7; de surcroît, lorsqu'ils sont présents (C) et/ou (D) et/ou les dérivés cycloaliphatiques ne représentent pas
 15 plus de 50 moles % par rapport au composant (A).

Divers types de compositions se prêtant à la réticulation ont déjà été décrits dans l'état connu de la technique pour produire des résines qui, à leur tour, peuvent être utilisées dans la fabrication de lentilles;
 20 une classification des types de composants formant le mélange de réaction est la suivante :

i mercaptan/isocyanate,

ii mercaptan/oléfine,

iii double liaison de type réactif :

25 (méth)crylates, éthers allyliques et esters allyliques, styrènes,

iv mercaptan/oléfine + mercaptan/isocyanate.

Les compositions de type (i) font l'objet de la demande de brevet JP 02 275 901, qui décrit un système polymercaptan/polyisocyanate qui est copolymérisé pour former une résine qui, toutefois, pendant sa transformation, a une réactivité excessive suscitant des difficultés lorsque la lentille en polymère d'uréthane est détachée du moule dans lequel le mélange est coulé.

La demande de brevet JP 02 36 216 décrit un mélange à base de diisocyanate de m-xylylène et de deux mercaptans dont l'un comprend une fonction thioéther; dans cette composition la réactivité du système de type (i) est un peu réduite pour donner une résine d'uréthane ayant un indice de réfraction n_D^{20} égal à 1,59, une bonne transparence et de bonnes propriétés mécaniques.

La demande de brevet EP 378 895, a pour objet le 1,2-bis(2-mercaptoéthylthio)-3-mercaptopropane dont la synthèse est compliquée et qui est utilisé en mélange avec le diisocyanate de xylylène pour former un verre ayant un indice de réfraction n_D^{20} égal à 1,66.

En plus du diisocyanate principal, le mercaptan est copolymérisé avec une série de dérivés possédant une fonction iso(thio)cyanate double pour préparer des résines ayant divers indices de réfraction, mais avec les inconvénients typiques qui sont propres à cette classe de systèmes et qui n'ont pas encore été résolus.

Le mélange de réaction appartenant au type (ii) est décrit dans la demande de brevet JP 02 289 622 décrivant un système divinylbenzène/benzènedithiol dont le copolymère donne un verre organique ayant un indice de réfraction n_D^{20} égal à 1,67.

La présence de résidus aromatiques permet d'obtenir des lentilles ayant un indice de réfraction élevé, mais suscite également des difficultés dans la technique de fabrication des lentilles.

Ces monomères sont en vérité des solides cristallins ou vitreux à haute viscosité, ce qui rend

nécessaire de les fluidifier au moment de l'utilisation ou de les diluer dans des solvants à faible viscosité.

Ces opérations rendent généralement la qualité du produit moins bonne pour ce qui est de l'indice de
5 réfraction et des propriétés mécaniques.

Des lentilles caractérisées par un haut indice de réfraction peuvent être fabriquées au moyen de résines obtenues par polymérisation radicalaire de doubles liaisons réactives à partir de compositions liquides à base d'esters
10 diphenyl(méth)allyliques avec copolymérisation possible en présence de di(allylcarbonate) ou diméthallylphtalate de diéthylèneglycol comme décrit dans le document EP 209 124 ou de (méth)acrylates de thioéthers comme décrit dans les documents US 4 939 218 et EP 382 477.

En ce qui concerne la fabrication de lentilles
15 produites à partir des résines précitées, les considérations énoncées ci-dessus peuvent s'appliquer, du fait que dans ce cas également, les monomères de départ, en raison de leur poids moléculaire élevé, sont des solides ou des liquides
20 visqueux dont le traitement implique une dilution avec des solvants réactifs dont la présence détériore les propriétés des résines et finalement celles du produit final.

De plus, il y a des problèmes de purification induits par la haute réactivité des monomères et par le fait
25 que la réaction de polymérisation est inhibée par la présence de l'oxygène.

Enfin, pour ce qui est des compositions liquides appartenant au type (iv) pour la copolymérisation et la réaction desquelles la Demanderesse tire avantage de la
30 présence de deux fonctions réactives différentes dans une molécule de monomère unique, il peut être fait référence à la demande de brevet JP 02 22 601 décrivant la réaction entre des polymercaptans dérivant du pentaérythritol et de polyols homologues et des dérivés homologues de
35 l'(α -méthyl)styrène-méthylène-isocyanate avec formation simultanée d'un polyuréthane et de polysulfures permettant

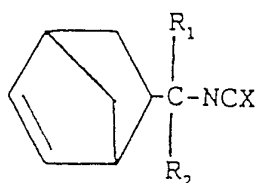
d'atteindre un degré élevé de réticulation qui se traduit dans les propriétés mécaniques des lentilles.

Les inconvénients qui peuvent être observés dans ce type de mélange concernant principalement la compatibilité limitée entre le composant styrène et le composant mercaptan qui se traduit par la lente homogénéisation des monomères avec dès lors une mise en oeuvre lente de la résine si des monomères particulièrement réactifs sont mis à réagir.

L'indice de réfraction de la résine qui est produite atteint une valeur n_D^{20} de 1,57.

Au contraire de cette série de compositions liquides présentant les inconvénients indiqués ci-dessus en fonction de la nature des composants monomères, la Demanderesse a découvert à présent une nouvelle composition liquide qui a une viscosité très faible et une excellente compatibilité des monomères entre eux, lesquels peuvent être acquis sur le marché et sont capables de réticulation tant par activation thermique que par addition d'un initiateur, et dont la polymérisation et la réticulation donnent des résines qui peuvent à leur tour être coulées pour former des verres organiques et des lentilles qui n'ont pas les inconvénients de l'état connu de la technique et qui ont un indice de réfraction n_D^{20} situé entre 1,56 et 1,63, ainsi que d'excellentes propriétés mécaniques.

La présente invention a donc pour objet des compositions liquides obtenues à partir d'un mélange de réaction qui comprend des composés de formule générale (A) :

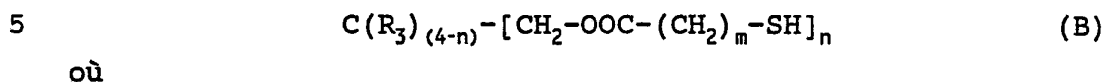


(A)

R_1 et R_2 , identiques ou différents, sont H ou un radical CH_3 ;

X est un atome O ou S;

et des composés de formule générale :

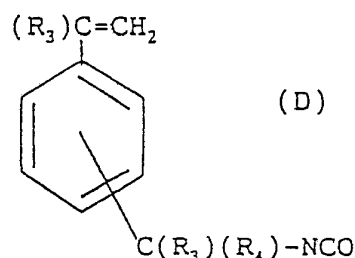
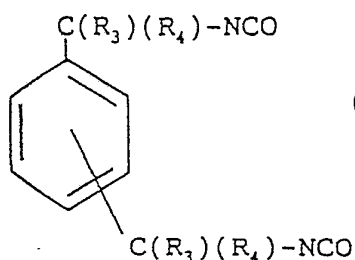


n est de 2 à 4 et

m est indépendamment 1 ou 2,

10 R_3 est H, $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C} - [\text{CH}_2 - \text{OOC} - (\text{CH}_2)_m - \text{SH}]_3$ ou $\text{C}_1 - \text{C}_3 - (\text{halo})\text{alcoyle}$.

Des composés qui peuvent facultativement être ajoutés à ce mélange de réaction sont ceux de formule générale (C) et/ou (D) :



où

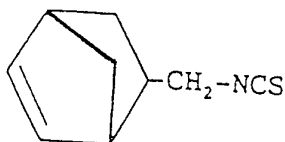
15 R_3 et R_4 , identiques ou différents, représentent H ou un radical CH_3 ; et/ou des dérivés cycloaliphatiques semblables tels que le diisocyanate de cyclohexyle (CHDI), le diisocyanate d'isophorone (IPDI) et le diisocyanate de dicyclohexylméthane (H_{12}MDI).

20 Les compositions liquides de la présente invention sont préparées de façon à présenter un rapport stoechiométrique entre les radicaux SH du composé de formule (B) et les radicaux fonctionnels (NCO+NCS) et oléfiniques des composés (A) et (C) et/ou (D) et des dérivés
25 cycloaliphatiques semblables, lorsqu'ils sont présents, entre 1,3 et 0,7; et de surcroît, lorsqu'ils sont présents, (C) et/ou (D) et les dérivés cycloaliphatiques ne

représentent pas plus de 50 moles % par rapport au composant (A).

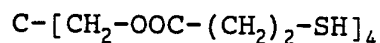
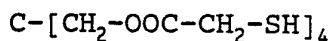
Les dérivés du norbornène de formule générale (A) peuvent être obtenus aisément dans l'intervalle de
 5 température de 50 à 200°C par la réaction de Diels-Alder entre le cyclopentadiène et l'iso(thio)cyanate d'allyle, puis par purification du produit par distillation sous pression réduite.

Le monomère de norbornène préféré est :



10 Les monomères des polymercaptans de formule générale (B) sont obtenus par estérification directe de glycols, de triols ou de polyols avec l'acide mercapto-acétique et/ou l'acide mercaptopropionique, la réaction étant catalysée par des acides forts tels que l'acide
 15 p-toluènesulfonique.

Les dérivés préférés de formule générale (B) sont le tétramercaptoacétate de pentaérytritol et le tétramercaptopropionate de pentaérytritol :

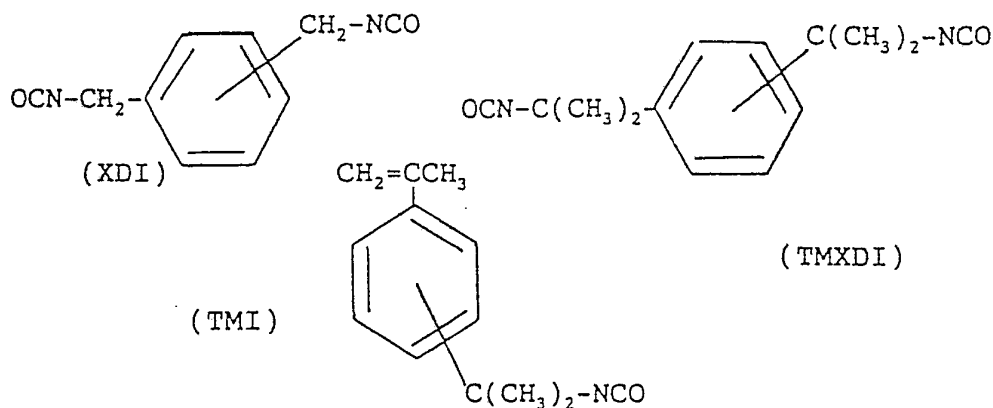


20 Considérant la présence des seuls monomères (A) et (B) dans le mélange liquide, le rapport stoechiométrique entre les radicaux SH du composé (B) et les radicaux NCS fonctionnel et oléfinique du composé (A) est $1 \pm 0,3$ et de préférence $1 \pm 0,1$.

25 Les composés auxiliaires de formule générale (C) et (D) sont disponibles sur le marché sous les noms commerciaux de XDI, TMXDI et TMI, respectivement.

Pour exécuter la présente invention, les composés ci-après sont utilisés de préférence : le diisocyanate de

cyclohexyle (CHDI), le diisocyanate d'isophorone (IPDI), le diisocyanate de dicyclohexylméthane (H_{12} MDI) et :



En outre, lorsque les composés (C) et/ou (D) et les dérivés cycloaliphatiques semblables sont présents dans la composition liquide, le rapport stoechiométrique entre les radicaux SH des composés de formule (B) et les radicaux fonctionnels ($NCO+NCS$) et oléfiniques des composés (A), (C) et/ou (D) et des composés cycloaliphatiques semblables est $1 \pm 0,3$ et de préférence $1 \pm 0,1$ et de surcroît, la quantité, exprimée en moles, de (C)+(D) et des composés cycloaliphatiques semblables est située entre 0,01 et 0,3 par mole de (A).

La composition liquide ainsi obtenue peut être réticulée à l'étuve à une température de 50 à 150°C, de préférence de 60 à 120°C, en une durée de 2 à 48 heures et de préférence de 10 à 24 heures.

Certains additifs peuvent être ajoutés à la composition liquide pour accélérer la réaction ou pour permettre à la réaction d'avoir lieu dans des conditions plus modérées à une température de l'intervalle de 50 à 100°C.

Ces substances sont notamment des initiateurs de polymérisation radicalaire, comme des composés azoïques, des composés peroxydiques ou hydroperoxydiques et des peresters.

Les composés azoïques sont préférés, par exemple

l'azo-bis-isobutyronitrile et l'azo-bis-isovaléronitrile, qui sont utilisés en quantité de 0,001 à 5% en poids par rapport à la composition réticulable, de préférence en quantité de 0,005 à 1% en poids.

5 Il existe également des additifs qui favorisent la réaction de formation des uréthannes, comme les composés organométalliques issus de l'étain ou d'autres métaux lourds, par exemple le dilaurate de di-n-butylétain, qui sont ajoutés à la composition en quantités de 0,001 à 2% en
10 poids, de préférence de 0,01 à 0,5% en poids.

Les quantités et la présence de ces additifs sont sans effet sur les caractéristiques et la qualité de la résine obtenue dont la réticulation n'est pas affectée par la présence de l'oxygène et qui a de bonnes caractéristiques
15 mécaniques (aptitude à la mise en oeuvre, dureté et résistance au choc) un indice de retrait en phase de réticulation de moins de 10%, un facteur de transmission lumineuse de plus de 90% et une masse volumique de 1,3 à 1,38 g par cm³.

20 Pour une meilleure compréhension de la présente invention et permettre sa mise en pratique, quelques exemples illustratifs et non limitatifs sont donnés ci-après.

EXEMPLE 1.-

25 On introduit 16,1 g d'isothiocyanate de 5-norbornène-2-méthyle (0,0975 mole, 0,195 éq_(oléfine+NCS)), 21,1 g de tétramercaptoacétate de pentaérythritol [0,049 mole, 0,196 éq_(SH)], 180 mg de dilaurate de di-n-butylétain et 3,5 mg d'azo-bis-isobutyronitrile dans
30 0,2 ml de méthyléthylcétone dans un ballon à deux cols muni d'un agitateur mécanique, d'un réfrigérant, d'une admission d'azote et d'une ampoule compte-gouttes, puis on les homogénéise soigneusement et intimement pour obtenir une solution homogène et incolore à la température ambiante.

35 Après dégazage soigneux, on exécute la réticulation en maintenant la résine à 65°C pendant

10 heures, puis à 85°C pendant 24 heures.

Les résultats concernant les propriétés du verre obtenu sont donnés au tableau I.

EXEMPLE 2.-

5 On introduit 6,19 g d'isothiocyanate de
5-norbornène-2-méthyle (0,0375 mole, 0,075 $\text{éq}_{(\text{oléfine}+\text{NCS})}$),
9,15 g de tétramercaptopropionate de pentaérythritol
(0,0187 mole, 0,075 $\text{éq}_{(\text{SH})}$), 500 ppm de dilaurate de
di n-butylétain et 3,5 mg d'azo-bis-isobutyronitrile dans
10 0,2 ml de méthyléthylcétone dans un ballon à deux cols muni
d'un agitateur mécanique, d'un réfrigérant, d'une admission
d'azote et d'une ampoule compte-gouttes, puis on les
homogénéise soigneusement et intimement pour obtenir une
solution homogène et incolore à la température ambiante.

15 Après dégazage soigneux, on exécute la
réticulation en maintenant la résine à 85°C pendant
20 heures, puis à 105°C pendant 4 heures et finalement à
120°C pendant 6 heures.

Les résultats concernant les propriétés du verre
20 obtenu sont donnés au tableau I.

EXEMPLE 3.-

 On introduit 12,88 g d'isothiocyanate de
5-norbornène-2-méthyle (0,078 mole, 0,156 $\text{éq}_{(\text{oléfine}+\text{NCS})}$),
21,06 g de tétramercaptoacétate de pentaéthrytol
25 (0,0487 mole, 0,195 $\text{éq}_{(\text{SH})}$), 4,07 g de TMI (0,0202 mole,
0,040 $\text{éq}_{(\text{oléfine}+\text{NCS})}$), 0,02 g de dilaurate de di-n-butylétain et
3,5 mg d'azo-bis-isobutyronitrile dans 0,2 ml de
méthyléthylcétone dans un ballon à deux cols muni d'un
agitateur mécanique, d'un réfrigérant, d'une admission
30 d'azote et d'une ampoule compte-gouttes, puis on les
homogénéise soigneusement et intimement pour obtenir une
solution homogène et incolore à la température ambiante.

 Après dégazage soigneux, on exécute la
réticulation en maintenant la résine à 65°C pendant
35 10 heures, puis à 85°C pendant 8 heures et finalement 105°C
pendant 6 heures.

Les résultats concernant les propriétés du verre obtenu sont donnés au tableau I.

EXEMPLE 4.-

On introduit 17 g d'isothiocyanate de
5 5-norbornène-2-méthyle (0,103 mole, 0,206 $\text{eq}_{(\text{oléfine}+\text{NCS})}$),
25,48 g de tétramercaptoacétate de pentaérythritol
(0,059 mole, 0,24 $\text{eq}_{(\text{SH})}$), 3,15 g de TMI (0,016 mole,
0,031 $\text{eq}_{(\text{oléfine}+\text{NCS})}$), 0,05 g de dilaurate de di-n-butylétain et
9,3 mg d'azo-bis-isobutyronitrile dans 0,2 ml de
10 méthyléthylcétone dans un ballon à deux cols muni d'un
agitateur mécanique, d'un réfrigérant, d'une admission
d'azote et d'une ampoule compte-gouttes, puis on les
homogénéise soigneusement et intimement pour obtenir une
solution homogène et incolore à la température ambiante.

15 Après dégazage soigneux, on exécute la
réticulation en maintenant la résine à 68°C pendant
70 heures, puis à 85°C pendant 4 heures et finalement à
100°C pendant 2 heures.

Les résultats concernant les propriétés du verre
20 obtenu sont donnés au tableau I.

EXEMPLE 5.-

Suivant le même mode opératoire que dans
l'exemple 4, on prépare la composition réticulable en
faisant réagir 12 g d'isothiocyanate de 5-norbornène-2-
25 méthyle (0,073 mole, 0,145 $\text{eq}_{(\text{oléfine}+\text{NCS})}$), 28,56 g de tétra-
mercaptoacétate de pentaérythritol (0,066 mole, 0,264 $\text{eq}_{(\text{SH})}$)
et 12 g de TMI (0,06 mole, 0,119 $\text{eq}_{(\text{oléfine}+\text{NCS})}$).

Les résultats concernant les propriétés du verre
obtenu sont donnés au tableau I.

30 EXEMPLE 6.-

Suivant le même mode opératoire que dans
l'exemple 4, on prépare la composition réticulable en
faisant réagir 3,5 g d'isothiocyanate de 5-norbornène-2-
méthyle (0,0212 mole, 0,424 $\text{eq}_{(\text{oléfine}+\text{NCS})}$), 12,52 g de
35 tétramercaptopropionate de pentaérythritol (0,026 mole,
0,103 $\text{eq}_{(\text{SH})}$), et 5 g de CHDI (0,03 mole, 0,06 $\text{eq}_{(\text{NCO})}$).

Après dégazage soigneux, on exécute la réticulation on maintenant la résine à 67°C pendant 10 heures, puis à 85°C pendant 4 heures et finalement à 110°C pendant 10 heures.

5 Les résultats concernant les propriétés du verre obtenu sont donnés au tableau I.

EXEMPLE 7.-

Suivant le même mode opératoire que dans l'exemple 4, on prépare la composition réticulable en
10 faisant réagir 5,6 g d'isothiocyanate de 5-norbornène-2-méthyle (0,034 mole, 0,068 $\text{eq}_{(\text{oléfine}+\text{NCS})}$), 17,06 g de tétramercaptopropionate de pentaérythritol (0,035 mole, 0,14 $\text{eq}_{(\text{SH})}$) et 8 g d'IPDI (0,036 mole, 0,072 $\text{eq}_{(\text{NCO})}$).

La technique de réticulation est semblable à
15 celle de l'exemple 6.

Les résultats concernant les propriétés du verre obtenu sont donnés au tableau I.

EXEMPLE 8.-

Suivant le même mode opératoire que dans
20 l'exemple 6, on prépare la composition réticulable en faisant réagir 3,5 g d'isothiocyanate de 5-norbornène-2-méthyle (0,0212 mole, 0,0424 $\text{eq}_{(\text{oléfine}+\text{NCS})}$), 11 g de tétramercaptopropionate de pentaérythritol (0,026 mole, 0,102 $\text{eq}_{(\text{SH})}$) et 5 g de CHDI (0,03 mole, 0,06 $\text{eq}_{(\text{NCO})}$).

25 Après dégazage soigneux, on exécute la réticulation on maintenant la résine à 67°C pendant 10 heures, puis à 110°C pendant 4 heures et finalement à 110°C pendant 10 heures.

Les résultats concernant les propriétés du verre
30 obtenu sont donnés au tableau I.

EXEMPLE 9.-

Suivant le même mode opératoire que dans l'exemple 4, on prépare la composition réticulable en
35 faisant réagir 5,6 g d'isothiocyanate de 5-norbornène-2-méthyle (0,034 mole, 0,068 $\text{eq}_{(\text{oléfine}+\text{NCS})}$), 15,2 g de tétramercaptoacétate de pentaérythritol (0,035 mole, 0,140 $\text{eq}_{(\text{SH})}$)

et 8 g d'IPDI (0,036 mole, 0,072 $\text{eq}_{(\text{oléfine}+\text{NCS})}$).

Après dégazage soigneux, on exécute la réticulation en maintenant la résine à 65°C pendant 10 heures, puis à 85°C pendant 4 heures et finalement à
5 110°C pendant 10 heures.

Les résultats concernant les propriétés du verre obtenu sont donnés au tableau I.

EXEMPLE 10.-

Suivant le même mode opératoire que dans
10 l'exemple 4, on prépare la composition réticulable en faisant réagir 3,5 g d'isothiocyanate de 5-norbornène-2-méthyle (0,021 mole, 0,042 $\text{eq}_{(\text{oléfine}+\text{NCS})}$), 9,8 g de tétramercaptoacétate de pentaérythritol (0,023 mole, 0,09 $\text{eq}_{(\text{SH})}$) et 4,83 g de H_{12}MDI (0,018 mole, 0,037 $\text{eq}_{(\text{NCO})}$).

Après dégazage soigneux, on exécute la réticulation en maintenant la résine à 67°C pendant 12 heures, puis à 85°C pendant 2 heures et finalement à
15 120°C pendant 4 heures.

Les résultats concernant les propriétés du verre
20 obtenu sont donnés au tableau I.

On trouvera ci-après la liste des significations des abréviations utilisées au tableau I.

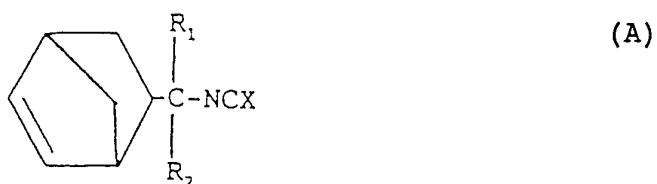
N	= isothiocyanate de 5-norbornène-2-méthyle,
TMA	= tétramercaptoacétate de pentaérythritol,
25 TMP	= tétramercaptopropionate de pentaérythritol,
CHDI	= diisocyanate de cyclohexyle,
IPDI	= diisocyanate d'isophorone,
H_{12}MDI	= diisocyanate de dicyclohexylméthane.

TABLEAU I

Exemple	Réactifs	Tg (°C)	Dureté Shore D	n _p	Z	Résistance au choc kJ/m ²
1	N+TMA	58,6	84	1,614	34,5	-
2	N+TMP	52,2	80	1,601	37	-
3	N+TMA+TMI	69,2	86	1,603	36,5	15
4	N+TMA+TMI	56	80	1,606	36	21
5	N+TMA+TMI	-	78	1,596	36,5	20
6	N+TMP+CHDI	54,2	82	1,571	-	-
7	N+TMP+IPDI	61,9	85	1,565	-	-
8	N+TMA+CHDI	-	84	1,584	-	-
9	N+TMA+IPDI	-	87	1,578	-	-
10	N+H ₁₂ MDI+TMA	89,8	86	1,581	-	-

R E V E N D I C A T I O N S

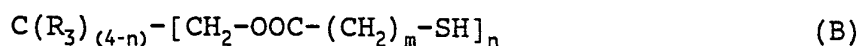
1.- Compositions liquides réticulables capables de produire un verre à partir de mélanges de réaction, qui
 5 comprennent des dérivés du norbornène de la formule générale :



où

R_1 et R_2 , identiques ou différents, sont H ou un
 10 radical CH_3 ;

X est un atome O ou S,
 des polymercaptans de la formule générale :



où

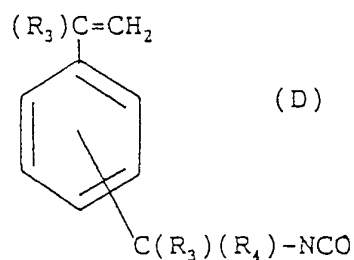
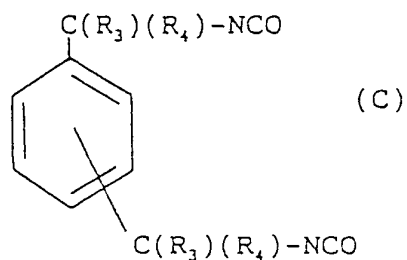
15 m est indépendamment 1 ou 2,

n est de 2 à 4,

R_3 est H, $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C} - [\text{CH}_2 - \text{OOC}(\text{CH}_2)_m - \text{SH}]_3$ ou
 $\text{C}_1 - \text{C}_3 - (\text{halo})\text{alcoyle}$,

et facultativement des composés de formule générale (C)

20 et/ou (D) :



où

R_3 et R_4 , identiques ou différents, représentent H ou un radical CH_3 et/ou des dérivés cycloaliphatiques semblables, ces mélanges de réaction étant préparés de façon que le rapport stoechiométrique entre les radicaux SH du composé de formule (B) et les radicaux fonctionnels (NCO+NCS) et oléfiniques des composés (A) et, lorsqu'ils sont présents, (C) et/ou (D) et des dérivés cycloaliphatiques se situe entre 1,3 et 0,7; et ces derniers ne représentent pas plus de 50 moles % par rapport au composé (A).

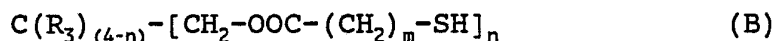
2.- Compositions liquides réticulables capables de produire un verre à partir de mélanges de réaction, qui comprennent des dérivés du norbornène de la formule générale :



où

R_1 et R_2 , identiques ou différents, sont H ou un radical CH_3 ;

20 X est un atome O ou S,
des polymercaptans de la formule générale :

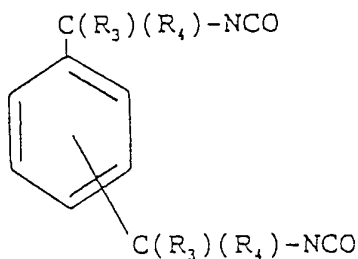


où

m est indépendamment 1 ou 2,
n est de 2 à 4,
25 R_3 est H, $CH_2OCH_2C-[CH_2-OOC(CH_2)_m-SH]_3$ ou C_1-C_3 -(halo)alcoyle, et préparés de façon que le rapport stoechiométrique entre les radicaux SH des composés de formule (B) et les radicaux fonctionnels (NCO+NCS) et

oléfiniques des composés (A) soit de $1 \pm 0,3$.

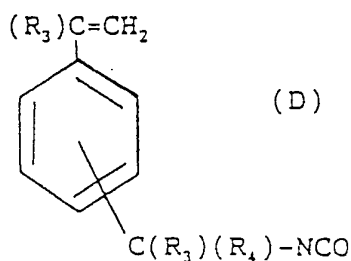
3.- Compositions liquides réticulables suivant la revendication 1 ou 2, qui comprennent des composés de la formule générale



5 où

R_3 et R_4 , identiques ou différents, représentent H ou un radical CH_3 , ces mélanges de réaction étant préparés de façon que le rapport stoechiométrique entre les radicaux SH des composés de formule (B) et radicaux fonctionnels (NCO+NCS) et radicaux oléfiniques des composés (A) et (C) soit égal à $1 \pm 0,3$ et les quantités molaires de (C) soient situées entre 0,01 et 0,3 par mole de (A).

4.- Compositions liquides réticulables suivant la revendication 1 ou 2, qui comprennent des composés de la formule générale :

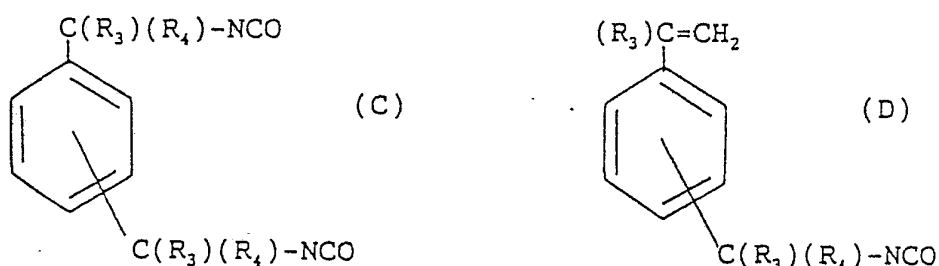


où

R_3 et R_4 , identiques ou différents, représentent H ou un radical CH_3 , ces compositions étant préparées de façon que le rapport stoechiométrique entre les radicaux SH des composés de formule (B) et les radicaux fonctionnels

(NCO+NCS) et radicaux oléfiniques des composés (A) et (D) soit égal à $1 \pm 0,3$ et les quantités molaires de (D) soient situés entre 0,01 et 0,3 par mole de (A).

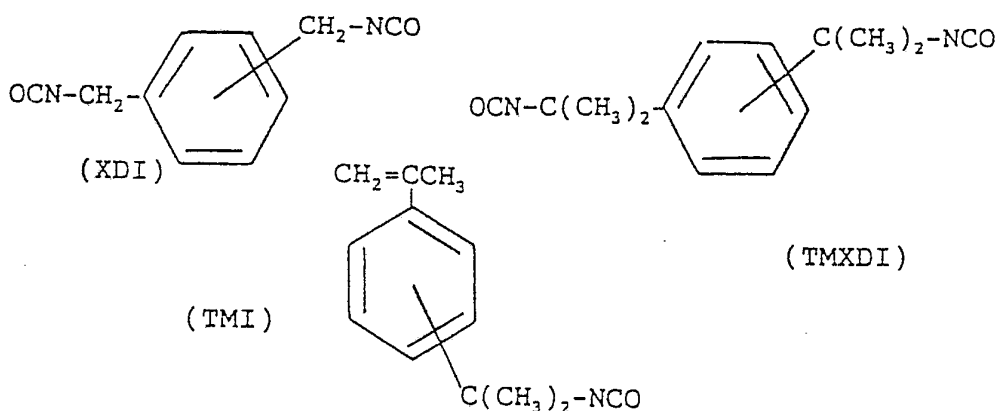
5.- Compositions liquides réticulables suivant la revendication 1 ou 2, qui comprennent des composés de la formule générale :



où

R_3 et R_4 , identiques ou différents, représentent H ou un radical CH_3 , ces compositions étant préparées de façon que le rapport stoechiométrique entre les radicaux SH des composés de formule (B) et les radicaux fonctionnels (NCO+NCS) et radicaux oléfiniques des composés (A) (C) et (D) soit égal à $1 \pm 0,3$ et les quantités molaires de (C) et (D) soient situés entre 0,01 et 0,3 par mole de (A).

6.- Compositions liquides réticulables suivant la revendication 1 ou 2, qui comprennent les composés :

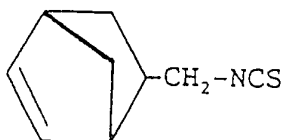


et préparées de façon que le rapport stoechiométrique entre

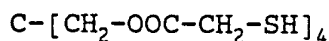
les radicaux SH des composés de formule (B) et les radicaux fonctionnels (NCO+NCS) et radicaux oléfiniques des composés (A) (C) et (D) soit égal à $1 \pm 0,3$ et les quantités molaires de (C) et (D) soient situées entre 0,01 et 0,3 par mole de (A).

7.- Compositions liquides réticulables suivant la revendication 1 ou 2, qui comprennent des dérivés cycloaliphatiques tels que le diisocyanate de cyclohexyle (CHDI), le diisocyanate d'isophorone (IPDI) et le diisocyanate de dicyclohexylméthane (H_{12} MDI), et préparées de façon que le rapport stoechiométrique entre les radicaux SH des composés de formule (B) et les radicaux fonctionnels (NCO+NCS) et radicaux oléfiniques des composés (A) et des dérivés cycloaliphatiques soit égal à $1 \pm 0,3$ et les quantités molaires des dérivés cycloaliphatiques soient situées entre 0,01 et 0,3 par mole de (A).

8.- Compositions liquides réticulables capables de former un verre à partir de mélanges de réactions qui comprennent le dérivé du norbornène (A) :

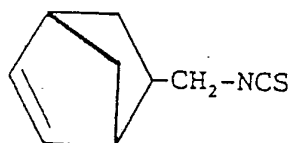


et le polymercaptan (B)

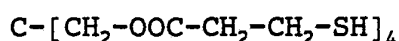


et préparés de façon que le rapport stoechiométrique entre les radicaux SH du composé (B) et radicaux fonctionnels (NCS) et radicaux oléfiniques du composé (A) soit égal à $1 \pm 0,3$.

9.- Compositions liquides réticulables capables de former un verre à partir de mélanges de réaction qui comprennent le dérivé du norbornène (A) :

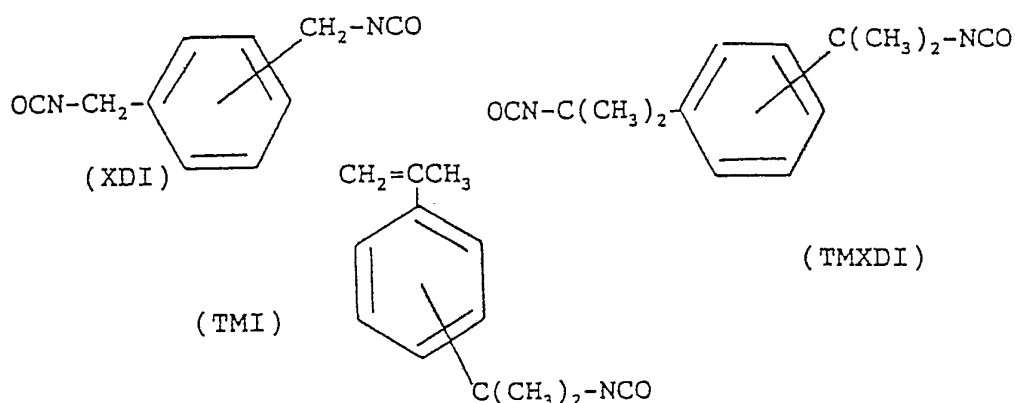


et le polymercaptan (B)



et préparés de façon que le rapport stoechiométrique entre les radicaux SH du composé (B) et les radicaux fonctionnels (NCS) et radicaux oléfiniques du composé (A) soit égal à $1 \pm 0,3$.

10.- Compositions liquides réticulables suivant la revendication 8 ou 9, qui comprennent les composés :



et préparées de façon que le rapport stoechiométrique entre les radicaux SH des composés de formule (B) et les radicaux fonctionnels (NCO+NCS) et radicaux oléfiniques des composés (A), (C) et (D) soit égal à $1 \pm 0,3$ et les quantités molaires de (C)+(D) soient situées entre 0,01 et 0,3 par mole de (A).

15 11.- Compositions liquides réticulables suivant la revendication 8 ou 9, qui comprennent des dérivés cycloaliphatiques tels que le diisocyanate de cyclohexyle (CHDI), le diisocyanate d'isophorone (IPDI) et le

diisocyanate de dicyclohexylméthane (H_{12} MDI) et préparées de façon que le rapport stoechiométrique entre les radicaux SH du composé de formule (B) et les radicaux fonctionnels (NCO+NCS) et radicaux oléfiniques du composé (A) et des
5 dérivés cycloaliphatiques soit égal à $1 \pm 0,3$ et les quantités molaires des dérivés cycloaliphatiques soient situées entre 0,01 et 0,3 par mole de (A).

12.- Produits finis, objets optiques et lentilles organique s'obtenant à partir des compositions
10 liquides reticulables suivant l'une quelconque des revendications précédentes.



Europees
Octrooibureau

VERSLAG BETREFFENDE HET ONDERZOEK

opgesteld krachtens artikel 21 § 1 en 2
van de Belgische wet op de uitvindingsoctrooien
van 28 maart 1984

Nummer van de
nationale aanvraag:

BO 4272
BE 9300206

VAN BELANG ZIJNDE LITERATUUR			
Categorie	Vermelding van literatuur met aanduiding voor zover nodig, van speciaal van belang zijnde tekstgedeelten of tekeningen	Van belang voor conclusie(s)Nr.:	CLASSIFICATIE VAN DE AANVRAAG (Int.CL.5)
A	US-A-4 639 387 (KAJIMOTO ET AL) * kolom 2, regel 41 - kolom 4, regel 55; conclusies * ---	1	C08G18/38 C08G18/81 C08G75/04 G02B1/04
A	EP-A-0 338 616 (LOCTITE) * bladzijde 3, regel 26 - bladzijde 9, regel 24 * ---	1	
A	DATABASE WPI Week 8222, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 44876E 'SOFT TRANSPARENT POLYURETHANE PRODUCTION' & JP-A-57 067 622 (TOYODA GOSEI) 24 April 1982 * samenvatting * ---	1	
A	FR-A-2 068 711 (EASTMAN KODAK) * bladzijde 4, regel 13 - bladzijde 5, regel 28; conclusies 1,18 * ---	1	
A	EP-A-0 422 836 (MITSUI TOATSU) -----		ONDERZOCHE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK (Int.CL.5) C08G G02B
Datum waarop het onderzoek werd voltooid		Voeronderzoeker	
29 December 1993		Bourgonje, A	
CATEGORIE VAN DE VERMELDE LITERATUUR			
X : op zichzelf van bijzonder belang Y : van bijzonder belang in samenhang met andere documenten van dezelfde categorie A : achtergrond van de stand van de techniek O : verwijzend naar niet op schrift gestelde stand van de techniek P : literatuur gepubliceerd tussen voorrangs- en indieningsdatum		T : niet tijdig gepubliceerde literatuur over theorie of principe ten grondslag liggend aan de uitvinding E : eerdere octrooipublicatie maar gepubliceerd op of na indieningsdatum D : in de aanvraag genoemd L : om andere redenen vermelde literatuur & : lid van dezelfde octrooifamilie, corresponderende literatuur	

**AANHANGSEL BEHORENDE BIJ HET RAPPORT BETREFFENDE
HET ONDERZOEK NAAR DE STAND VAN DE TECHNIEK,
UITGEVOERD IN DE BELGISCHE OCTROOIAANVRAGE NR.**

BO 4272
BE 9300206

Het aanhangsel bevat een opgave van elders gepubliceerde octrooiaanvragen of octrooien (zogenaamde leden van dezelfde octrooifamilie), die overeenkomen met octrooischriften genoemd in het rapport.

De opgave is samengesteld aan de hand van gegevens uit het computerbestand van het Europees Octrooibureau per

De juistheid en volledigheid van deze opgave wordt noch door het Europees Octrooibureau, noch door de Octrooiraad gegarandeerd ;
de gegevens worden verstrekt voor informatiedoeleinden.

29-12-1993

In het rapport genoemd octrooigetschrift	Datum van publicatie	Overeenkomend(e) geschrift(en)	Datum van publicatie
US-A-4639387	27-01-87	DE-A- 3415466	25-10-84
		FR-A, B 2544656	26-10-84
EP-A-0338616	25-10-89	AU-B- 606102	31-01-91
		AU-A- 8232387	06-05-88
		DE-A- 3785672	03-06-93
		EP-A, B 0325617	02-08-89
		JP-T- 2500750	15-03-90
		WO-A- 8802902	21-04-88
		US-A- 4808638	28-02-89
		US-A- 5034490	23-07-91
		US-A- 5266670	30-11-93
		US-A- 5028661	02-07-91
		US-A- 5171816	15-12-92
FR-A-2068711	27-08-71	BE-A- 759676	30-04-71
		DE-A- 2058480	09-06-71
		GB-A- 1330520	19-09-73
		US-A- 3660521	02-05-72
EP-A-0422836	17-04-91	JP-A- 3124722	28-05-91
		US-A- 5059673	22-10-91