

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 881 772**

51 Int. Cl.:

G02B 5/23	(2006.01)
G02C 7/10	(2006.01)
C08G 83/00	(2006.01)
C09D 201/00	(2006.01)
C09D 175/00	(2006.01)
C09D 171/00	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.08.2016 PCT/JP2016/075739**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.03.2017 WO17038957**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.08.2016 E 16841986 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.05.2021 EP 3330751**

54 Título: **Procedimiento de producción de un laminado fotocromático**

30 Prioridad:

03.09.2015 JP 2015173953

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

30.11.2021

73 Titular/es:

**TOKUYAMA CORPORATION (100.0%)
1-1 Mikage-cho
Shunan-shi, Yamaguchi 745-0053, JP**

72 Inventor/es:

**MORI, KATSUHIRO;
SHIMIZU, YASUTOMO y
MOMODA, JUNJI**

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 881 772 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de producción de un laminado fotocromático

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de producción de un laminado que tiene una capa fotocromática obtenida a partir de una composición fotocromática de recubrimiento.

Antecedentes de la técnica

10 Los compuestos fotocromáticos tipificados por compuestos de cromo, compuestos de fulguro y compuestos de espirooxazina tienen una característica distintiva (propiedades fotocromáticas) ya que cambian sus colores rápidamente después de la exposición a la luz, incluyendo la luz ultravioleta tal como la luz solar o la luz proveniente de una lámpara de mercurio, y regresan a sus colores originales cuando éstos son puestos en la oscuridad, al detener su exposición a la luz, y son utilizados para diversos propósitos, especialmente materiales ópticos, que hacen uso de esta característica distintiva.

15 Por ejemplo, el fotocromismo también es aplicado en el campo de las lentes de gafas. Las lentes de gafas fotocromáticas que son obtenidas mediante el uso de una función de compuesto fotocromático como las lentes para sol, que son rápidamente coloreados en exteriores donde éstos son irradiados con la luz, incluyendo luz ultravioleta tal como la luz solar y como anteojos transparentes ordinarios que son atenuados en interiores donde no existe irradiación, y demandan que las lentes de gafas fotocromáticas se están desarrollando hoy en día.

20 En cuanto a las lentes de gafas fotocromáticas, las lentes de plástico son preferidas desde los puntos de vista de peso ligero y de seguridad. Las propiedades fotocromáticas son en general proporcionadas a las lentes de plástico mediante la composición de los compuestos fotocromáticos anteriores. Como el procedimiento de producción de una lente de gafas fotocromática, es conocido un procedimiento en el cual un compuesto fotocromático es disuelto en un monómero y el monómero es polimerizado para obtener las lentes fotocromáticas directamente (que va a ser denominado de aquí en adelante como "procedimiento de amasado") y un procedimiento en el cual una capa que tiene propiedades fotocromáticas (que va a ser también denominado de aquí en adelante como "capa fotocromática") es formada sobre la superficie de un plástico que no tiene propiedades fotocromáticas (que va a ser denominado de aquí en adelante como "procedimiento de laminación"). Han sido propuestas diversas tecnologías para el procedimiento de laminación (consultar W02011/125956 y W02003/011967) ya que este procedimiento puede proporcionar propiedades fotocromáticas a las lentes de plástico que tienen diversos índices de refracción.

25 En cuanto a estos compuestos fotocromáticos y los artículos ópticos de plástico que tienen propiedades fotocromáticas y que comprenden estos compuestos fotocromáticos, las siguientes propiedades fotocromáticas son especialmente importantes en todas estas tecnologías: (I) el grado de coloración después de la exposición a la luz ultravioleta (que va a ser denominada de aquí en adelante como "densidad óptica de color") debe ser alta y (II) la velocidad desde la detención de la aplicación de la luz ultravioleta al tiempo cuando el artículo óptico regresa a su estado original (que va a ser denominado de aquí en adelante como "velocidad de atenuación") debe ser alta. Además, la moldeabilidad al tiempo de la producción de una lente fotocromática para gafas y la dureza superficial de la capa fotocromática, son también importantes.

30 Con estas tecnologías como el antecedente, las lentes de plástico fotocromáticas (materiales ópticos) que tienen alta densidad óptica de color y alta velocidad de atenuación, son propuestos. El desarrollo de las composiciones fotocromáticas que comprenden diversos monómeros polimerizables y diversos compuestos fotocromáticos (especialmente compuestos de cromo) está en camino en el procedimiento de laminación.

35 Los documentos W02011/125956 y W02003/011967 divulgan un procedimiento en el cual una composición fotocromática que comprende un monómero polimerizable (met)acrílico específico y un compuesto fotocromático es aplicado a una lente de plástico mediante recubrimiento giratorio y ópticamente curado (también denominado de aquí en adelante como el "procedimiento de recubrimiento") y un procedimiento en el cual una composición fotocromática que comprende un monómero polimerizable (met)acrílico específico y un compuesto fotocromático es vaciado dentro de un espacio entre una lente de plástico y un molde de vidrio sujetado por un empaque elastomérico, cinta adhesiva o espaciador, y polimerizado y curado (que va a ser también de aquí en adelante denominado como "el procedimiento de polimerización en dos etapas"). El documento W02001/055269 divulga un procedimiento de recubrimiento en el cual una composición fotocromática que comprende un monómero de poliuretano que incluye un compuesto de isocianato específico y un polioliol, y un compuesto fotocromático, es aplicada a una lente de plástico mediante recubrimiento giratorio y térmicamente curada. Los laminados (lentes de plástico fotocromáticas) que tienen excelentes propiedades fotocromáticas pueden ser fabricados mediante el uso de estas composiciones fotocromáticas.

40 Además, el documento W02015/068798 divulga una composición de recubrimiento que comprende un polirotaxano

como un polímero y monómero especial. Más específicamente, una composición de recubrimiento que comprende un polirotaxano, un monómero polimerizable (met)acrílico y un compuesto fotocromático, se describe en este documento W02015/068798.

- 5 Sin embargo, debido a la demanda creciente para el mejoramiento del funcionamiento o desempeño de una lente fotocromática de plástico, una composición fotocromática de recubrimiento que puede proporcionar una lente de más alto funcionamiento con alta moldeabilidad con un alto rendimiento, ha sido deseada. Además, una composición fotocromática que puede desarrollar excelente dureza superficial ha sido deseada desde el punto de vista de prevenir que la superficie de la lente fotocromática de plástico obtenida sea rayada.

Divulgación de la invención

- 10 Por lo tanto, un objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento de producción de un laminado fotocromático que tiene una capa fotocromática obtenida a partir de una composición fotocromática de recubrimiento que pueda proporcionar una lente de plástico fotocromática que tenga excelentes propiedades fotocromáticas tales como la densidad óptica de color y la velocidad de atenuación con alta moldeabilidad, con un alto rendimiento y que sea excelente en la dureza superficial de la lente de plástico fotocromática obtenida.

- 15 Otros objetivos y ventajas de la presente invención se volverán evidentes a partir de la siguiente descripción.

Los inventores de la presente invención condujeron estudios intensivos para lograr el objetivo anterior. Como resultado, ellos tuvieron éxito en alcanzar el objetivo anterior al combinar un compuesto fotocromático con un polirotaxano y una resina de poliuretano y/o precursor de la misma.

- 20 Es decir, de acuerdo con la presente invención, se proporciona una composición de recubrimiento fotocromática que comprende (A) un polirotaxano que tiene una estructura molecular compuesta formada por una molécula axial y una pluralidad de moléculas cíclicas que se enredan a la molécula axial, (B) un compuesto fotocromático y (C) un precursor de resina de poliuretano de la misma.

- 25 En la presente invención, el polirotaxano (A) anterior es un complejo molecular que tiene una estructura en la que una molécula axial en cadena pasa a través de la parte interna de cada uno de los anillos de una pluralidad de las moléculas cíclicas, un grupo voluminoso es enlazado a ambos extremos de la molécula axial, y las moléculas cíclicas no pueden ser retiradas de la molécula axial debido al impedimento estérico.

El complejo molecular como el polirotaxano es llamado "supramolécula".

El polirotaxano (A) en la presente invención puede tomar los siguientes modos preferidos.

- 30 (1) Una cadena lateral que tiene al menos un grupo funcional polimerizable seleccionado del grupo OH, el grupo SH, el grupo NH₂, el grupo NCO y el grupo NCS es introducida dentro de al menos uno del anillo contenido en cada una de las moléculas cíclicas del polirotaxano (A).

(2) El precursor de resina de poliuretano (C2) incluye (C2-1) un compuesto de poli(iso)(tio)cianato que tiene al menos dos grupos isocianato y/o grupos isotiocianato en una molécula y (C2-2) un compuesto de poli(tio)ol que tiene al menos dos grupos hidroxilo y/o grupos tiol en una molécula.

- 35 (3) El precursor de la resina de poliuretano (C2) incluye además (C2-3) un compuesto de mono(tio)ol que tiene un grupo hidroxilo o un grupo tiol en una molécula.

De acuerdo con la presente invención, se proporciona un laminado que tiene una capa fotocromática obtenida a partir de la composición fotocromática de recubrimiento de la presente invención sobre un substrato óptico tal como una lente de plástico (que va a ser denominada de aquí en adelante como laminado fotocromático).

40 Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un diagrama esquemático que muestra la estructura molecular de un polirotaxano utilizado en la 5 presente invención.

Descripción detallada de la invención

- 45 La composición fotocromática de recubrimiento es un agente de recubrimiento que comprende en general un compuesto fotocromático, un monómero polimerizable y/o una resina polimérica, y se utiliza para proporcionar propiedades fotocromáticas a un substrato óptico tal como una lente de plástico mediante una técnica tal como recubrimiento giratorio.

La composición fotocromática de recubrimiento de la presente invención comprende (A) un polirotaxano, (B) un

compuesto fotocromático y (C) una resina de poliuretano y/o el precursor de la misma, y puede comprender además otros agentes de composición conocidos.

(A) polirotaxano;

5 El polirotaxano es un compuesto conocido, y la molécula de polirotaxano representada por "1" en conjunto tiene una estructura molecular compuesta formada por una molécula axial en cadena "2" y las moléculas cíclicas como se muestra en la Figura 1. Es decir, una pluralidad de axial en cadena "2" y la molécula axial "2" pasa a través de la parte interna de cada uno de los anillos de las moléculas cíclicas "3". Por lo tanto, las moléculas cíclicas "3" pueden deslizarse libremente sobre la molécula axial "2" pero un grupo terminal voluminoso "4" es formado en ambos extremos de la molécula axial "2" para prevenir que las moléculas cíclicas NN 3 caigan fuera de la molécula axial "2". visil denota las cadenas laterales de las moléculas cíclicas "3".

10 Ya que las moléculas cíclicas "3" pueden deslizarse sobre la molécula axial "2" como se describió anteriormente, es asegurado un espacio que puede permitir la reacción reversible del compuesto fotocromático, con lo cual se hace posible obtener una alta densidad óptica de color y una alta velocidad de atenuación, y mitigar la tensión provocada por el encogimiento de polimerización que ocurre al tiempo de la formación de la capa fotocromática. Por lo tanto, es obtenida una alta moldeabilidad sin producir un defecto de apariencia.

15 En el polirotaxano anterior, son conocidas diversas moléculas axiales. Por ejemplo, la parte de cadena puede ser lineal o ramificada, siempre y cuando la molécula axial pueda pasar a través de los anillos de las moléculas cíclicas y es en general formada a partir de un polímero.

20 Ejemplos del polímero que forma la parte de cadena de la molécula axial incluyen alcohol polivinílico, polivinilpirrolidona, resinas basadas en celulosa (tales como carboximetilcelulosa, hidroxietil celulosa e hidroxipropilcelulosa), poli(acrilamida), óxido de polietileno, polietilenglicol, polipropilenglicol, polivinilacetato, éter metílico de polivinilo, poliamina, polietilenimina, caseína, gelatina, almidón, resinas basadas en olefina (tales como polietileno y polipropileno), poliéster, cloruro de polivinilo, resinas basadas en estireno (tales como poliestireno y resina copolimérica de acrilonitrilo-estireno), resinas acrílicas (tales como el ácido poli(met)acrílico, metacrilato de polimetilo, acrilato de polimetilo y resina copolimérica de acrilonitrilo-acrilato de metilo), policarbonato, poliuretano, resina copolimérica de cloruro de vinilo-acetato de vinilo, polivinilbutiral, poliisobutileno, politetrahidrofurano, polianilina, copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno o resina ABS, poliamidas (tales como nailon), poliimida, polidienos (tales como poliisopreno y polibutadieno), polisiloxanos (tales como polidimetilsiloxano), polisulfona, poliimina, anhídrido poliacético, poliurea, polisulfuro, polifosfaceno, policetona-polifenileno y polihaloolefinas. Estos polímeros pueden ser copolimerizados o modificados.

30 En la presente invención, el polímero que forma la parte de cadena es particularmente y de manera preferida polietilenglicol, poliisopreno, poliisobutileno, polidimetilsiloxano, polietileno, polipropileno, alcohol polivinílico, éter metílico de polivinilo y polietilenglicol.

35 Además, el grupo voluminoso formado en ambos extremos de la parte de cadena es seleccionado del grupo adamantilo, el grupo tritilo, el grupo fluoresceinilo, el grupo dinitrofenilo y el grupo pirenilo. El grupo adamantilo es preferido desde el punto de vista de facilidad de introducción.

40 Aunque el peso molecular de la molécula axial anteriormente descrita no está particularmente limitado, cuando éste es demasiado alto, su compatibilidad con otro componente más, por ejemplo, el monómero polimerizable (C) que está adecuadamente mezclado, tiende a disminuir, y cuando es demasiado bajo, la movilidad de las moléculas del ciclo se vuelve baja, con lo cual las propiedades fotocromáticas tienden a deteriorarse. Desde este punto de vista, el peso molecular promedio en peso Mw de la molécula axial es preferentemente 1.000 a 100.000, más preferentemente 5.000 a 80.000, particularmente y de manera preferida 10.000 a 50.000.

45 Cada una de las moléculas cíclicas debe tener un anillo lo suficientemente grande para trabarse o enredarse a la molécula axial anterior. Los ejemplos de este anillo incluyen el anillo de ciclodextrina, el anillo de éter corona, el anillo de benzo-corona, el anillo de dibenzo corona, y el anillo de dicitohexano-corona, de los cuales el anillo de ciclodextrina es particularmente preferido.

El anillo de ciclodextrina tiene la forma α (diámetro interno del anillo de 0,45 a 0,6 nm), forma β (diámetro interno del anillo de 0,6 a 0,8 nm) o la forma γ (diámetro interno del anillo de 0,8 a 0,95 nm). En la presente invención, el anillo de α -ciclodextrina y el anillo de γ -ciclodextrina son preferidos, y el anillo de α -ciclodextrina es el más preferido.

50 Una pluralidad de las moléculas cíclicas que tienen el anillo anterior se enreda a una molécula axial. En general, cuando el número máximo de moléculas cíclicas capaces de enredarse a una molécula axial es 1, el número de moléculas cíclicas que se enredan es preferentemente de 0,001 a 0,6, más preferentemente de 0,002 a 0,5, mucho más preferentemente de 0,003 a 0,4. Cuando el número de moléculas cíclicas que se enredan es demasiado grande, las moléculas cíclicas están densamente existentes para una molécula axial, con lo cual la movilidad de las

moléculas cíclicas se vuelve baja y las propiedades fotocromáticas y la moldeabilidad tienden a deteriorarse. Cuando el número de moléculas cíclicas que se enredan es demasiado pequeño, el espacio entre las moléculas axiales adyacentes se vuelve estrecho y el espacio que puede permitir la reacción reversible de la molécula del compuesto fotocromático, se vuelve pequeño, con lo cual también tienden a deteriorarse las propiedades fotocromáticas y la moldeabilidad.

El número máximo de moléculas cíclicas que se enredan a una molécula axial puede ser calculado a partir de la longitud de la molécula axial y del espesor de cada uno de los anillos de las moléculas cíclicas.

Por ejemplo, cuando la parte de cadena de la molécula axial es formada a partir del polietilenglicol y el anillo de la molécula cíclica es un anillo de α -ciclodextrina, el número máximo de moléculas cíclicas que se enredan es calculado como sigue.

Es decir, dos unidades recurrentes $[-CH_2-CH_2O-]$ del polietilenglicol se aproximan al espesor de un anillo α -ciclodextrina. Por lo tanto, el número de las unidades recurrentes es calculado a partir del peso molecular del polietilenglicol para obtener. $1/2$ del número de las unidades recurrentes como el número máximo de las moléculas cíclicas que se enredan. Con base en la condición de que el número máximo de moléculas cíclicas que se enredan es 1,0, el número de moléculas cíclicas que se enredan es ajustado al intervalo anterior.

Además, en la presente invención, las cadenas laterales pueden ser introducidas dentro del anillo de la molécula cíclica anteriormente descrita. Las cadenas laterales son representadas por "5" en la Figura 1.

Es decir, al introducir las cadenas laterales "5" dentro del anillo, un espacio apropiado puede ser formado de manera segura entre las moléculas axiales adyacentes, con lo cual se hace posible asegurar un espacio que puede permitir la reacción reversible de la molécula del compuesto fotocromático y desarrollar excelentes propiedades fotocromáticas.

La cadena lateral anterior es preferentemente formada a partir de las repeticiones de una cadena orgánica que tiene 3 a 20 átomos de carbono y tiene un peso molecular promedio en peso de 300 a 10.000, preferentemente de 350 a 8.000, más preferentemente de 350 a 5.000, lo más preferentemente de 400 a 1.500. Cuando la cadena lateral es demasiado pequeña, su función de aseguramiento del espacio capaz de permitir la reacción reversible de la molécula del compuesto fotocromático, se vuelve insatisfactoria, y cuando la cadena lateral es demasiado grande, es difícil mezclar estrechamente el compuesto fotocromático, lo cual será descrito más adelante en la presente con el polirotaxano, con lo cual se hace difícil hacer uso pleno del espacio asegurado por el polirotaxano.

Además, la cadena lateral anteriormente mencionada es introducida por la modificación de los grupos funcionales del anillo de cada molécula cíclica. Por ejemplo, el anillo de α -ciclodextrina tiene 18 grupos hidroxilo como los grupos funcionales a través de los cuales es introducida la cadena lateral. Es decir, un máximo de 18 cadenas laterales puede ser introducidas dentro de un anillo de α -ciclodextrina. En la presente invención, para obtener completamente la función de la cadena lateral anteriormente descrita, no menos de 6 %, particularmente no menos de 30 % del número total de todos los grupos funcionales del anillo son preferentemente modificados por la cadena lateral. Cuando la cadena lateral es enlazada a 9 de los 18 grupos hidroxilo del anillo de α -ciclodextrina anterior mencionado, el grado de modificación es de 50 %.

En la presente invención, la cadena lateral anterior (cadena orgánica) puede ser lineal o ramificada siempre y cuando su tamaño caiga dentro del intervalo anterior. Una cadena lateral que tenga un tamaño apropiado puede ser introducida al hacer reaccionar un compuesto apropiado con los grupos funcionales del anillo anterior al hacer uso de la polimerización de apertura de anillo, la polimerización por radicales, la polimerización catiónica, la polimerización aniónica, la polimerización RAFT o la polimerización NMP.

Por ejemplo, una cadena lateral derivada de un compuesto cíclico tal como una lactona cíclica, éter cíclico, acetal cíclico, amina cíclica, carbonato cíclico, iminoéter cíclico o tiocarbonato cíclico, puede ser introducida mediante la polimerización por apertura de anillo. Desde los puntos de vista de facilidad de adquisición, alta reactividad y fácil control del tamaño (peso molecular), un éter cíclico, el siloxano cíclico, la lactona o el carbonato cíclico son preferentemente utilizados. Los ejemplos preferidos del compuesto cíclico son dados a continuación.

Éteres cíclicos: óxido de etileno, óxido de 1,2 propileno, epiclorohidrina, epibromohidrina, óxido de 1,2 butileno, óxido de 2,3-butileno, óxido de isobutileno, oxetano, 3-metiloxetano, 3,3-dimetiloxetano, tetrahidrofurano, 2-metil-tetrahidrofurano y 3-metil tetrahidrofurano.

Siloxanos cíclicos: hexametil-ciclotrisiloxano y octametil-ciclotetrasiloxano.

Lactonas: lactonas cíclicas de 4 miembros tales como β -propiolactona, β -metil-propiolactona y L-serin- β -lactona, y similares.

- Las lactonas cíclicas de 5 miembros tales como γ -butirolactona, γ -hexanolactona, γ -heptanolactona, γ -octanolactona, γ -decanolactona, γ -dodecanolactona, α -hexil- γ -butirolactona, α -heptil- γ -butirolactona, α -hidroxi- γ -butirolactona, γ -metil- γ -decanolactona, α -metil- γ -butirolactona, α,α -dimetil- γ -butirolactona, D-eritronolactona, α -metil- γ -butirolactona, γ -nonanolactona, DL-pantolactona, γ -fenil- γ -butirolactona, γ -undecanolactona, γ -valerolactona, 2,2-pentametilen-1,3-dioxolan-4-ona, α -bromo- γ -butirolactona, γ -crotonolactona, α -metil- γ -butirolactona, α -metacrililoxi- γ -butirolactona, γ -metacrililoxi- γ -butirolactona, y similares.
- Las lactonas cíclicas de 6 miembros tales como δ -valerolactona, δ -hexanolactona, δ -octanolactona, δ -onanolactona, δ -decanolactona, δ -undecanolactona, δ -dodecanolactona, δ -tridecanolactona, δ -tetradecanolactona, DL-mevalonolactona, δ -lactona del ácido 4-hidroxi-1-ciclohexancarboxílico, monometil- δ -valerolactona, monoetil- δ -valerolactona, monohexil- δ -valerolactona, 1,4-dioxan-2-ona y 1,5-dioxepan-2-ona, y similares.
- Las lactonas cíclicas de 7 miembros tales como la no-alkil- ϵ -caprolactona, dialquil- ϵ -caprolactona, monometil- ϵ -caprolactona, monoetil- ϵ -caprolactona, monohexil- ϵ -caprolactona, dimetil- ϵ -caprolactona, di-n-propil- ϵ -caprolactona, di-n-hexil- ϵ -caprolactona, trimetil- ϵ -caprolactona, trietil- ϵ -caprolactona, tri-n- ϵ -caprolactona, ϵ -caprolactona, 5-nonil-oxepan-2-ona, 4,4,6-trimetil-oxepan-2-ona, 4,6,6-trimetil-oxepan-2-ona y 5-hidroximetil-oxepan-2-ona, y similares.
- Las lactonas cíclicas de 8 miembros tales como las ζ -enantolactona, y similares.
- Otras lactonas cíclicas tales como lactona, láctido, diláctido, tetrametil-glucósido, 1,5-dioxepan-2-ona y t-butilcaprolactona, y similares.
- Los carbonatos cíclicos tales como carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de 1,2-butileno, 1,2-carbonato de glicerol, 4-(metoximetil)-1,3-dioxolan-2-ona, carbonato de (clorometil)etileno, carbonato de vinileno, 4,5-dimetil-1,3-dioxo-1,2-ona, 4-clorometil-5-metil-1,3-dioxo-1,2-ona, 4-vinil-1,3-dioxolan-2-ona, 4,5-difenil-1,3-dioxolan-2-ona, 4,4-dimetil-5-metilen-1,3-dioxolan-2-ona, 1,3-dioxan-2-ona, 5-metil-5-propil-1,3-dioxolan-2-ona y 5,5-dietil-1,3-dioxolan-2-ona.
- Los compuestos cíclicos anteriores pueden ser utilizados solos o incluso en combinación de dos o más.
- En la presente invención, son preferidas las lactonas y los carbonatos cíclicos, las lactonas tales como ϵ -caprolactona, α -acetil- γ -butirolactona, α -metil- γ -butirolactona, γ -valerolactona y γ -butirolactona, son particularmente preferidas, y es más preferida la ϵ -caprolactona.
- Cuando la cadena lateral tiene que ser introducida mediante reacción del compuesto cíclico a través de la polimerización por apertura de anillo, los grupos funcionales, por ejemplo, los grupos hidroxilo enlazados al anillo tienen pobre reactividad y, por lo tanto, puede ser difícil de que reaccionen directamente con una molécula grande, debido al impedimento estérico. En este caso, para hacer reaccionar, por ejemplo, la caprolactona, se pueden emplear medios para introducir la cadena lateral a través de la polimerización de apertura de anillo de la caprolactona después de que un compuesto de bajo peso molecular tal como el óxido de propileno se hace reaccionar con el grupo funcional para llevar a cabo la hidroxipropilación para introducir así un grupo funcional altamente reactivo (grupo hidroxilo).
- Aunque el compuesto utilizado para introducir la cadena lateral mediante el uso de la polimerización por radicales es un compuesto radicalmente polimerizable, cada uno de los anillos de las moléculas cíclicas del polirotaxano no tiene un sitio activo como un punto de inicio de radicales. Por lo tanto, antes de la reacción del compuesto radicalmente polimerizable, un compuesto para formar el punto inicial del radical debe hacerse reaccionar con un grupo funcional (grupo hidroxilo) del anillo para formar el sitio reactivo como el punto de inicio de los radicales.
- Un ejemplo típico del compuesto para formar el punto de inicio de los radicales es un compuesto de halógeno orgánico ejemplificado por el bromuro de 2-bromoisobutirilo, ácido 2-bromobutírico, ácido 2-bromopropiónico, ácido 2-cloropropiónico, ácido 2-bromoisobutírico, epiclohidrina, epibromohidrina e isocianato de 2-cloroetilo.
- Es decir, el compuesto de halógeno orgánico es enlazado al anillo por una reacción de condensación con un grupo funcional del anillo de la molécula cíclica, con lo cual se introduce un grupo que contiene un átomo de halógeno, es decir, un residuo del compuesto de halógeno orgánico.
- Se produce un radical en este residuo del compuesto de halógeno orgánico por el movimiento de un átomo de halógeno después de la polimerización por radicales, para convertir el punto de inicio de la polimerización por radicales a partir del cual procede la polimerización por radicales.
- El residuo del compuesto de halógeno orgánico que es un grupo que tiene un sitio activo como el punto de inicio de la polimerización por radicales, puede ser también introducido mediante la reacción de un grupo hidroxilo del anillo con un compuesto que tiene un grupo funcional tal como amina, ácido carboxílico, isocianato, imidazol o anhídrido de ácido, para introducir otro grupo funcional, excepto por el grupo hidroxilo y haciéndolo reaccionar con el

compuesto de halógeno orgánico anterior.

5 Como el compuesto polimerizable por radicales, utilizado para introducir la cadena lateral mediante polimerización por radicales, es preferentemente utilizado un compuesto que tiene al menos un grupo que tiene un enlace etilénicamente insaturado (que va a ser denominado como "monómero etilénicamente insaturado" de aquí en adelante), por ejemplo, un grupo funcional tal como el grupo (met)acrílico, el grupo vinilo o el grupo estirilo.

Los siguientes compuestos son ejemplos del monómero etilénicamente insaturado.

(met)acrilatos de alquilo: (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-propilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de t-butilo y (met)acrilato de estearilo;

(met)acrilatos de hidroxilo: (met)acrilato de 2 hidroxietilo y (met)acrilato de 2-hidroxipropilo;

10 (met)acrilatos de ciano: (met)acrilato de cianoetilo;

(met)acrilatos basados en amino: (met)acrilamida,

N,N-dimetil-(met)acrilamida, N-isopropil-(met)acrilamida, (met)acrilato de N,N-dimetilaminoetilo y (met)acrilato de maleinimida;

(met)acrilatos de fluoroalquilo: (met)acrilato de trifluoroetilo y (met)acrilato de pentafluorobutilo;

15 (met)acrilatos de siloxanilo: (met)acrilato de tris(trimetilsiloxanil)sililpropilo;

(met)acrilatos de alquilen-glicol-poliol: (met)acrilato de etilenglicol, (met)acrilato de trietilenglicol, (met)acrilato de polietilenglicol, (met)acrilato de propilenglicol y (met)acrilato de polipropilenglicol;

compuestos vinílicos aromáticos: estireno, 25 metilestireno, m-metoxiestireno y p-hidroxiestireno;

cloruros de vinilo: 4-vinilbenzoato de sodio y p-estiren-sulfonato de sodio;

20 (met)acrilatos de iones anfotéricos: 2-metoxiacriloiloxietil-fosforil-colina e hidróxido de [2-(metacriloiloxi)etil]dimetil(3-sulfopropil) amonio;

monocarbonos insaturados o ésteres de los mismos: ácido cinámico y ácido crotónico;

compuestos de oxirano: (met)acrilato de glicidilo; compuestos de oxetano: (met)acrilato de 2- oxetanmetilo;

ácidos policarboxílicos insaturados (anhídridos): ácido maleico (anhídrido) y ácido fumárico (anhídrido).

25 Además de los monómeros etilénicamente insaturados, pueden ser utilizados los oligómeros o los polímeros que tienen un enlace terminal etilénicamente insaturado (que van a ser también denominados como "macromonómeros" de aquí en adelante).

Ejemplos de los macromonómeros son dados a continuación.

Poliéteres: óxido de polietileno, óxido de polipropileno y óxido de politetrametileno;

30 Poliésteres: tereftalato de polietileno y policaprolactona;

Polímeros que tienen una cadena principal de hidrocarburo: polietileno, polipropileno, poliestireno, éter metílico de polivinilo y poli(met)acrilato;

Poliámidas: polihexametilenadipamida;

35 Otros polímeros: ácido poliimídico, poliimina-amina, poliuretano, poliurea, polidimetil-siloxano y polímeros de policarbonato.

Los copolímeros de los polímeros listados anteriormente.

Los monómeros o macromonómeros anteriores pueden ser utilizados solos o en combinación de dos o más.

40 La cadena lateral anteriormente descrita que tiene un tamaño apropiado puede ser introducida al llevar a cabo la polimerización por radicales, preferentemente la polimerización por radicales activos o la polimerización por radicales de transferencia de átomos de este compuesto radicalmente polimerizable, en presencia del anillo dentro del cual ha sido introducido el punto de inicio de la polimerización por radicales, anteriormente descritos, y ajustando el grado de polimerización a un intervalo adecuado.

5 Como es entendido a partir de la explicación anterior, la cadena lateral que va a ser introducida dentro del anillo del compuesto cíclico puede tener una unidad recurrente producida por un enlace -O-, un enlace -NH- o un enlace -S- o un sustituyente tal como el grupo hidroxilo, el grupo carboxilo, el grupo acilo, el grupo fenilo, el grupo halógeno, el grupo sililo, el grupo mercapto, el grupo vinilo, el grupo NCO o el grupo NCS de acuerdo con el sistema de introducción.

Además, de acuerdo con el tipo del grupo funcional del compuesto utilizado para la introducción de la cadena lateral, parte de la cadena lateral puede ser enlazada a un grupo funcional del anillo de una molécula cíclica de otra molécula axial, para formar una estructura reticulada.

10 Se prefiere que un grupo funcional polimerizable, capaz de reaccionar con la resina de poliuretano y/o el precursor de la misma (C) el cual será descrito posteriormente en la presente, debe ser introducido dentro del anillo de la molécula cíclica en el polirotaxano utilizado en la presente invención. Con esto, la compatibilidad con la resina de poliuretano y/o el precursor de la misma (C) del polirotaxano es mejorada y además el compuesto fotocromático es homogéneamente mantenido en la capa fotocromática obtenida mediante la polimerización con la resina de poliuretano y/o precursor de la misma (C), mientras que está disperso en los espacios del polirotaxano, con lo cual
15 pueden ser desarrolladas excelentes propiedades fotocromáticas continuamente, y la resistencia mecánica de la capa fotocromática puede ser mejorada.

Este grupo funcional polimerizable es introducido mediante el uso de la cadena lateral anterior, y un compuesto adecuado para la formación de la cadena lateral es utilizado para introducir el grupo funcional.

20 Este grupo funcional polimerizable es preferentemente un grupo OH, grupo SH, grupo NH₂, grupo NCO o grupo NCS. De éstos, el grupo funcional polimerizable es lo más preferentemente un grupo OH. Un grupo absorbedor de electrones tal como el flúor es introducido dentro de la cadena lateral anterior para controlar la densidad electrónica del grupo OH, con lo cual se hace posible controlar la velocidad de reacción del grupo OH.

25 Por ejemplo, el grupo OH, el grupo SH o el grupo NH₂ reacciona con el grupo NCO o el grupo NCS de la resina de poliuretano y/o el precursor de la misma (C) para producir un enlace uretano, enlace tiouretano o enlace urea, mientras que el grupo NCO o el grupo NCS reacciona con el grupo OH, el grupo SH o el grupo NH₂ de la resina de poliuretano y/o el precursor de la misma (C).

30 El polirotaxano (A) que es lo más preferentemente utilizado en la presente invención incluye polietilenglicol enlazado a un grupo adamantilo en ambos extremos como la molécula axial y las moléculas cíclicas que tienen un anillo de α -dextrina como las moléculas cíclicas, y las cadenas laterales (que tienen un grupo OH terminal) son introducidas dentro del anillo por la policaprolactona.

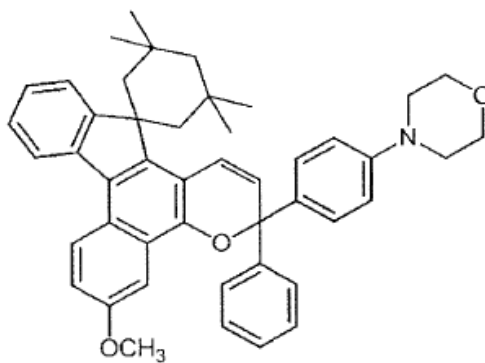
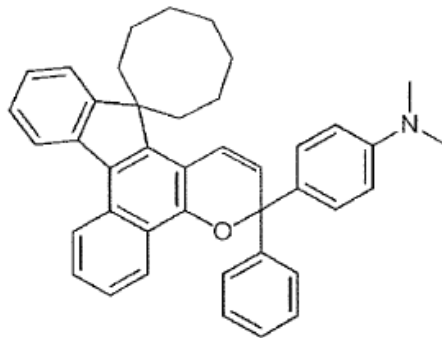
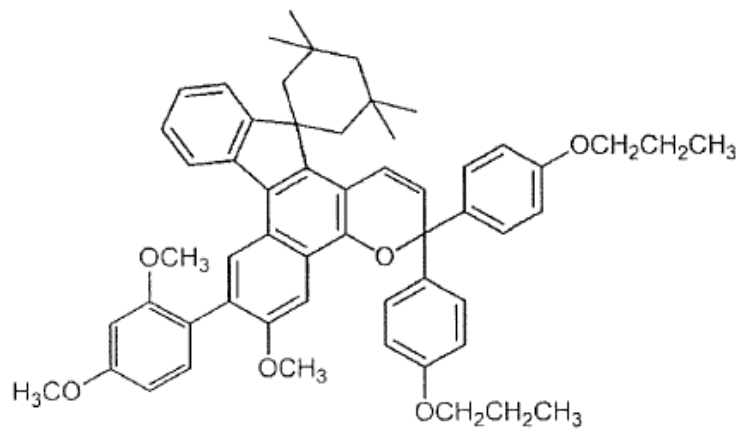
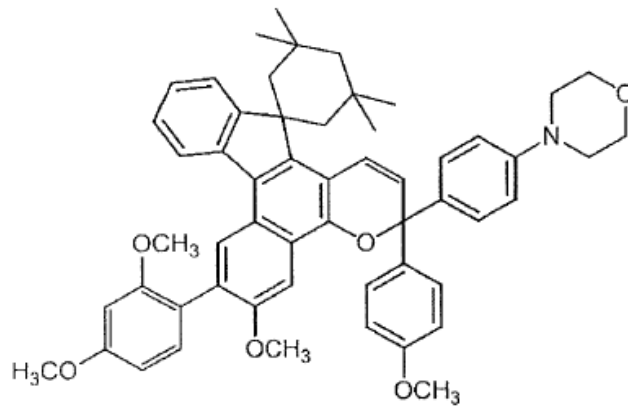
(B) Compuesto fotocromático

Como el compuesto fotocromático que tiene propiedades fotocromáticas, pueden ser utilizados los compuestos fotocromáticos conocidos por sí mismos. Éstos pueden ser utilizados solos o en combinación de dos o más.

35 Los ejemplos típicos de los compuestos fotocromáticos incluyen compuestos de fulgide, compuestos de cromeno y compuestos de espirooxazina, y son descritos por muchos documentos, por ejemplo, JP-A 2-28154, JP-A 62-288830, W094/22850 y W096/14596.

40 En la presente invención, de los compuestos fotocromáticos conocidos, desde los puntos de vista de propiedades fotocromáticas tales como la densidad óptica de color, la coloración inicial, la durabilidad y la velocidad de atenuación, los compuestos de cromeno que tienen un esqueleto de indeno(2,1-f)nafto(1,2-b)pirano son preferentemente utilizados, y los compuestos de cromeno que tienen un peso molecular no menor de 540 son particularmente y de manera preferida utilizados, ya que éstos son especialmente excelentes en la densidad óptica de color y en la velocidad de atenuación.

Los siguientes compuestos de cromeno son ejemplos del compuesto de cromeno que es particularmente utilizado preferentemente en la presente invención.



- 5 La composición fotocromática de recubrimiento de la presente invención comprende (C2) un precursor de resina de poliuretano. Una descripción se proporciona posteriormente del precursor de la resina de poliuretano (C2).

(C2) Precursor de la resina de poliuretano

El precursor de la resina de poliuretano (C2) en la presente invención es un componente monomérico que forma la resina de poliuretano anterior y un prepolímero obtenido mediante la reacción del componente monomérico.

5 El componente monomérico utilizado como el precursor de la resina de poliuretano (C2) es seleccionado de (C2-1) un compuesto de poliiso(tio)cianato que tiene al menos dos grupos isocianato y/o grupos isotiocianato en una molécula, (C2-2) un compuesto de poli(tio)ol que tiene al menos dos grupos hidroxilo y/o grupos tiol en una molécula y (C2-3) un compuesto mono(tio)ol que tiene un grupo hidroxilo o un grupo tiol en una molécula. Los ejemplos específicos de los mismos son dados más adelante.

10 Es dada primeramente una descripción de (C2-1) el compuesto de poliiso(tio)cianato que tiene al menos dos grupos isocianato y/o grupos isotiocianato en una molécula.

<(C2-1) Compuesto de poliiso(tio)cianato que tiene al menos dos grupos isocianato y/o grupos isotiocianato en una molécula>

15 El compuesto de poliiso(tio)cianato que tiene al menos dos grupos isocianato y/o grupos isotiocianato en una molécula (que va a ser también simplemente denominado como "compuesto de poliiso(tio)cianato" de aquí en adelante) que constituye la composición fotocromática de recubrimiento de la presente invención, es un compuesto que tiene al menos dos grupos isocianato y/o grupos isotiocianato en una molécula del compuesto de poliiso(tio)cianato. Los ejemplos del compuesto de poliisocianato a partir de los compuestos de poliiso(tio)cianato incluyen los isocianatos alifáticos, isocianatos alicíclicos, isocianatos aromáticos, isocianatos alifáticos que contienen azufre, isocianatos basados en sulfuro alifático, isocianatos basados en sulfuro aromático, isocianatos basados en sulfona alifática, isocianatos basados en sulfona aromática, isocianatos basados en éster de ácido sulfónico, isocianatos basados en amida de ácido sulfónico aromático e isocianatos heterocíclicos que contienen azufre, y similares.

20 Ejemplos del compuesto poliisotiocianato incluye isotiocianatos alifáticos, isotiocianatos alicíclicos, isotiocianatos aromáticos, isotiocianatos que contienen heterocíclico, isotiocianatos alifáticos que contienen azufre, isotiocianatos aromáticos que contienen azufre, isotiocianatos heterocíclicos que contienen azufre y similares.

25 Los siguientes compuestos son dados como ejemplos de los compuestos de poliiso(tio)cianato.

Poliisocianatos:

30 Isocianatos alifáticos; diisocianato de etileno, diisocianato de trimetileno, diisocianato de tetrametileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de octametileno, diisocianato de nonametileno, diisocianato de 2,2'- dimetilpentano, diisocianato de 2,2,4-trimetilhexametileno, diisocianato de decametileno, diisocianato de buteno, 1,3-butadieno-1,4-diisocianato, diisocianato de 2,4,4-trimetilhexametileno, diisocianato de 1,6,11-trimetilundecametileno, diisocianato de 1,3,6-trimetilhexametileno, 1,8-diisocianato-4-isocianatometil octano, 2,5,7-trimetil-1,8-diisocianato-5-socianatometil octano, carbonato de bis(isocianatoetilo), bis(isocianatoeti)éter, ω,ω' -diisocianato del éter dipropílico de 1,4-butilenglicol, éster diisocianato metílico de lisina, triisocianato de lisina, hexanoato de 2- isocianatoetil-2,6-diisocianato y hexanoato de 2-isocianatopropil-2,6-diisocianato.

35 Isocianatos alicíclicos; diisocianato de isoforona, diisocianato de (biciclo[2.2.1] heptan-2,5-diil)bismetileno, diisocianato de (biciclo[2.2.1] heptan-2,6-diil)bismetileno, 2 β , 5 α -bis(isocianato) norbornano, 2 β , 5 β bis(isocianato) norbornano, 2 β , 6 α -bis(isocianato) norbornano, 2 β , 6 β -bis(isocianato) norbornano, 2,6-di(isocianatometil) furano, bis(isocianatometil)ciclohexano, diisocianato de dicitlohexilmetano, 4,4- isopropilidenbis(ciclohexil-isocianato), diisocianato de ciclohexano, diisocianato de metilciclohexano, diisocianato de dicitlohexil-dimetilmetano, diisocianato de 2,2'-dimetil-dicitlohexilmetano, bis(4-isocianato-n-butiliden)pentaeritrol, diisocianato de ácido dimérico, 2- isocianatometil-3-(3-isocianatopropil)-5-isocianatometil biciclo[2.2.1]-heptano, 2-isocianatometil-3-(3-isocianatopropil)-6-isocianatometil-biciclo[2.2.1]-heptano, 2-isocianatometil-2-(3-isocianatopropil)-5-isocianatometil biciclo[2.2.1]-heptano, 2-isocianatometil-2-(3-isocianatopropil)-6-isocianatometil-biciclo[2.2.1]-heptano, 2-isocianatometil-3-(3-isocianatopropil)-5-(2-isocianatoetil)-biciclo[2.2.1]-heptano, 2-isocianatometil-3-(3-isocianatopropil)-6-(2-isocianatoetil)-biciclo[2.2.1]-heptano, 2-isocianatometil-2-(3-isocianatopropil)-5-(2-isocianatoetil)-biciclo[2.2.1]-heptano, 2-isocianatometil-2-(3-isocianatopropil)-6-(2-isocianatoetil)-biciclo[2.2.1]-heptano, 2,5-bis(isocianatometil)-biciclo[2.2.1]-heptano, 2,6-bis(isocianatometil)-biciclo[2.2.1]-heptano, 1,3,5-tris(isocianatometil)ciclohexano, 3,8- bis(isocianatometil)triciclodecano, 3,9-bis(isocianatometil)triciclodecano, 4,8-bis(isocianatometil)triciclodecano, 4,9-bis(isocianatometil)triciclodecano, 1,5-diisocianato decalina, 2,7-diisociano-decalina, 1,4-diisocianato-decalina, 25 2,6-diisocianato-decalina, una mezcla de biciclo[4.3.0]nonano, 3,7-diisocianato y biciclo[4.3.0]nonan-4,8-diisocianato, una mezcla de biciclo[2.2.1]heptan-2,5-diisocianato y biciclo [2.2.1]heptan-2,6-diisocianato, una mezcla de biciclo [2.2.2]octan-2,5-diisocianato y biciclo [2.2.2]octan-2,6-diisocianato, y una mezcla de triciclo [5.2.1.0^{2,6}]decan-3,8-diisocianato y triciclo [5.2.1.0^{2,6}]decan-4,9-diisocianato.

55 Isocianatos aromáticos; diisocianato de xilileno (o-, m-, p-), diisocianato de tetracloro-m-xilileno, diisocianato de 4-

cloro-m-xilileno, diisocianato de 4,5-dicloro-m-xilileno diisocianato de 2,3,5,6-tetrabromo-p-xilileno, diisocianato de 4-metil-m-xilileno, diisocianato de 4-etil-m-xilileno, bis(isocianatoetil)benceno, bis(isocianatopropil)benceno, 1,3-bis(α , α -dimetilisocianatometil)benceno, 1,4-bis(α , α -dimetilisocianatometil)benceno, diisocianato de α , α , α' , α' -tetrametilxilileno, bis(isocianatobutil)benceno, bis(isocianatometil)naftaleno, éter bis(isocianatometil)difenílico, 5 bis(isocianatoetil)ftalato, trisocianato de mesitileno, 2,6-di(isocianatometil)furano, diisocianato de fenileno, diisocianato de tolileno, diisocianato de etil-fenileno, diisocianato de isopropil-fenileno, diisocianato de dimetil-fenileno, diisocianato de dietil-fenileno, diisocianato de diisopropil-fenileno, trisocianato de trimetilbenceno, trisocianato de benceno, 1,3,5-trisocianatometil-benceno, diisocianato de naftaleno, diisocianato de metil-naftaleno, diisocianato de bifenilo, diisocianato de tolidina, diisocianato de 4,4'-difenilmetano, 3,3'-dimetildifenilmetan-4,4'-diisocianato, bibencil-4,4'-diisocianato, bis(isocianatofenil)etileno, 3,3'-dimetoxibifenil-1,4,4'-diisocianato, trisocianato de trifenilmetano, MDI polimérico, trisocianato de naftaleno, difenilmetan-2,4,4'-trisocianato, 3-metildifenilmetan 4,4',6-trisocianato, 4-metil-difenilmetan-2,3,4',5,6-pentaisocianato, isocianato de fenil-isocianatometilo, isocianato de fenil-isocianatoetilo, diisocianato de tetrahidronaftileno, diisocianato de hexahidrobenceno, hexahidrodifenilmetan-4,4'-diisocianato, diisocianato de difeniléter, diisocianato del éter difenílico de etilenglicol, diisocianato del éter difenílico de 1,3-propilenglicol, diisocianato de benzofenona, diisocianato del éter difenílico de dietilenglicol, diisocianato de dibenzofurano, diisocianato de carbazol, diisocianato de etil-carbazol y diisocianato de diclorocarbazol.

Isocianatos alifáticos que contienen azufre; diisocianato de tiodietilo, diisocianato de tiodipropilo, diisocianato de tiodihexilo, diisocianato de dimetilsulfona, diisocianato de ditiodimetilo, diisocianato de ditiodietilo, 1-isocianatometiltio-2,3-bis(2-isocianatoetiltio)propano, 1,2-bis(2-isocianatoetiltio)etano, 1,1,2,2-tetrakis(isocianatometiltio)etano, 2,2,5,5-tetrakis(isocianatometiltio)-1,4-ditiano, 2,4-ditiapentan 1,3-diisocianato, 2,4,6-tritiaeptan-3,5-diisocianato, 2,4,7,9-tetratiapentan-5,6-diisocianato, bis(isocianatometiltio)fenilmetano, bis(isocianatometiltio)metano, bis(isocianatoetiltio)metano, bis(isocianatoetiltio)etano, bis(isocianatometiltio)etano 1,5-isocianato-2-isocianatometil-3-tiapentano.

Isocianatos basados en sulfato alifático; sulfuro de bis[2-(isocianatometil)etilo], sulfuro-4,4' diisocianato de dicitlohexilo, bis(isocianatometil)sulfuro, bis(isocianatoetil)sulfuro, bis(isocianatopropil)sulfuro, bis(isocianatohexil)sulfuro, bis(isocianatometil)disulfuro, bis(isocianatoetilo)disulfuro y bis(isocianatopropil)disulfuro.

Isocianatos basados en sulfuro aromático; sulfuro 2,4'-diisocianato de difenilo, sulfuro-4,4'-diisocianato de difenilo, tioéter 3,3'-dimetoxi-4,4'-diisocianatodibencilico, bis(4-isocianatometilbencen)sulfuro, tioetilenglicol-3, 3'-diisocianato de 4,4'-metoxibenceno, disulfuro-4, 4'-diisocianato de difenilo, disulfuro-5, 5'-diisocianato de 2,2'-dimetil-difenilo, disulfuro-5, 5'-diisocianato de 3,3'-dimetil-difenilo, disulfuro-6,6'-diisocianato de 3,3'-dimetil-difenilo, disulfuro-5,5'-diisocianato de 4,4'-dimetil-difenilo, disulfuro-4,4'-diisocianato de 3,3'-dimetoxi-difenilo y disulfuro de 3,3'-diisocianato de 4,4'-dimetoxidifenilo.

Isocianatos basados en sulfona alifática; bis(isocianatometil)sulfona.

Isocianatos basados en sulfona aromática; sulfona

4,4'-diisocianato de difenilo, sulfona-3,3'-diisocianato de difenilo, sulfona-4,4'-diisocianato de bencilideno, sulfona-4,4'-diisocianato de difenilmetano, difenilmetan-sulfona-2,4'-diisocianato de 4-metilo, sulfona-3,3'-diisocianato de 4,4'-dimetoxidifenilo, 3,3'-dimetoxi-4,4'-diisocianatodibencil-sulfona, sulfona-3,3'-diisocianato de 4,4'-dimetildifenilo, sulfona-3,3'-diisocianato de 4,4'-di-ter-butildifenilo, disulfona-3,3'-diisocianato de 4,4'- dimetoxibencen-etileno y sulfona-3,3'-diisocianato de 4,4'- diclorodifenilo.

Isocianatos basados en éster de ácido sulfónico; 4-metil-3-isocianatobencen-sulfoni-1-4'-isocianatofenol-éster y 4-metoxi-3-isocianatobencen-sulfoni-1-4'-isocianatofenol-éster.

Isocianatos basados en amida de ácido sulfónico aromático; sulfonilanilida-3'-metil-4'-isocianato de 4-metil-3-isocianatobenceno, sulfonil-etilndiamin-4,4'-diisocianato de dibenceno, sulfonil-etilendiamin-3,3'-diisocianato de 4,4'-dimetoxibenceno y sulfonilanilida-4-metil-3'-isocianato de 4-metil-3-isocianatobenceno.

Isocianatos heterocíclicos que contienen azufre; tiofen-2,5-diisocianato, tiofen-2,5-diisocianato de metilo, 1,4-ditian-2,5-diisocianato de metilo, 1,4-ditian-2,5-diisocianato, 1,4-ditian-2,5-diisocianato de metilo, 1,3-ditiolano-4,5-diisocianato, 1,3-ditiolano-4,5-diisocianato de metilo, 1,3-ditiolano-2-metil-4,5-diisocianato de metilo, 1,3-ditiolano-2,2-diisocianatoetil, tetrahidrotiofen-2,5-diisocianato, tetrahidrotiofen-2,5-diisocianatometilo, tetrahidrotiofen-2,5-diisocianometilo, tetrahidrotiofen-3,4-diisocianometilo, diisocianato de triclotiaoctano, 2-(1,1-diisocianatometil)tiofeno, 3-(1,1-diisocianatometil)tiofeno, 2-(2-tieniltio)-1,2-diisocianatopropano, 2-(3-tieniltio)-1,2-diisocianatopropano, 3-(2-tienil)-1,5-diisocianato-2,4-ditiapentano, 3-(3-tienil)-1,5-diisocianato-2,4-ditiapentano, 3-(2-tieniltio)-1,5-diisocianato-2,4-ditiapentano, 3-(3-tieniltio)-1,5-diisocianato-2,4-ditiapentano, 3-(2-tieniltiometil)-1,5-diisocianato-2,4-ditiapentano, 3-(3-tieniltiometil)-1,5-diisocianato-2,4-ditiapentano, 2,5 (diisocianatometil)tiofeno, 2,3-(diisocianatometil)tiofeno, 2,4-(diisocianatometil)tiofeno, 2,5-(diisocianatometil)tiofeno, 2,3-

(diisocianatometil)tiofeno, 2,4-(diisocianatometil)tiofeno, 3,4-(diisocianatometil)tiofeno y 2,4-bisocianatometil-1,3,5- tritiano.

5 Además, sustituyentes halógenos, sustituyentes de alquilo, sustituyentes alcoxi, sustituyentes nitro, productos modificados tipo prepolímero de alcohol polihídrico, productos modificados con carbodiimida, productos modificados con urea y productos modificados con biuret, y los productos de reacción de dimerización y trimerización de los poliisocianatos anteriormente mencionados, pueden ser también utilizados.

Poliisocianatos: isotiocianatos alifáticos; 1,2-diisocianatoetano, 1,3-diisocianatopropano, 1,4-diisocianatobutano, 1,6-diisocianatohexano y diisocianato de p-fenileno diisopropilideno.

10 Isotiocianatos acíclicos; isotiocianato de ciclohexilo, diisocianato de ciclohexano, 2,4-bis(isotiocianatometil)norborno, 2,5-bis(isotiocianatometil)norborno, 3,4-bis(isotiocianatometil)norborno y 3,5-bis(isotiocianatometil)norborno.

15 Isotiocianatos aromáticos; isotiocianato de fenilo, 1,2-diisocianatobenceno, 1,3-diisocianatobenceno, 1,4-diisocianatobenceno, 2,4-diisocianatotolueno, diisocianato de 2,5-diisocianato-m-xileno, 4,4'-diisocianato-1,1'-bifenilo, 1,1'-metilbis(4-isotiocianatobenceno), 1,1'-metilbis(4-isotiocianato-2-metilbenceno), 1,1'-metilbis(4-isotiocianato-3-metilbenceno), 1,1'-(1,2-etandil)bis(4-isotiocianatobenceno), 4,4'-diisocianatobenzofenona, 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetilbenzofenona, benzanilida-3,4'-diisocianato, éter-4,4'-diisocianato de difenilo y difenilamin-4,4'-diisocianato.

Isotiocianatos que contienen heterocíclico; 2,4,6- triisocianato-1,3,5-triazina;

20 Isotiocianatos de carbonilo; diisocianato de 10 hexanodioilo, diisocianato de nonandioilo, diisocianato carbónico, diisocianato de 1,3-bencen-dicarbonilo, diisocianato de 1,4-bencen-dicarbonilo y diisocianato de (2,2'-bipiridin)-4,4'-dicarbonilo.

Además, los isotiocianatos polifuncionales que tienen al menos un átomo de azufre además del átomo de azufre de un grupo isotiocianato, pueden ser también utilizados. Los ejemplos de los isotiocianatos polifuncionales se dan a continuación.

25 Isotiocianatos alifáticos que contienen azufre; 20 tiobis(3-isotiocianatopropano), tiobis(2-isotiocianatoetano) y ditiobis(2-isotiocianatoetano)

30 Isotiocianatos aromáticos que contienen azufre; 1- isotiocianato-4-((2-isotiocianato)sulfonil)benceno, tiobis(4-isotiocianatobenceno), sulfonil-bis(4-isotiocianatobenceno), sulfonil-bis(4-isotiocianatobenceno), ditiobis(4-isotiocianatobenceno), 4-isotiocianato-1-((4-isotiocianatofenil)sulfoni)-2-metoxi-benceno, éster sulfonil-4'-isotiocianatofenílico del 4-metil-3-isotiocianatobenceno y sulfonilanilida-3'-metil-4'-isotiocianato de 4-metil-3-isotiocianatobenceno.

Isotiocianatos heterocíclicos que contienen azufre; tiofen-2,5-diisocianato y 1,4-ditian-2,5-diisocianato

<Ejemplos preferidos del componente (C2-1)>

35 Los ejemplos preferidos del compuesto poliisocianato como el componente anterior (C2-1) incluyen diisocianato de pentametileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de heptametileno, diisocianato de octametileno, diisocianato de isofozona, diisocianato de norbornano, 2,5-bis(isocianatometil)-biciclo[2.2.1]-heptano, 2,6-bis(isocianatometil)-biciclo[2.2.1]-heptano, 1,2-bis(2- isocianatoetil)etano, diisocianato de xileno (o-, m-, p-), diisocianato de 2,4-tolileno, diisocianato de 2,6-tolileno, diisocianato de 4,4'-difenilmetano y mezclas de los mismos.

40 Posteriormente se da una descripción del compuesto poli(tio)ol que tiene al menos dos grupos hidroxilo y/o los grupos tiol en una molécula (C2-2).

<Compuesto poli(tio)ol (C2-2) que tiene al menos dos grupos hidroxilo y/o grupos tiol en una molécula>

45 El compuesto poli(tio)ol que tiene al menos dos 25 grupos hidroxilo y/o grupos tiol en una molécula (que va a ser de aquí en adelante simplemente denominado como "compuesto de poli(tio)ol") que constituye la composición fotocromática de la presente invención es un compuesto que tiene al menos dos grupos hidroxilo (grupos OH) y/o grupos tiol (grupos SH) en una molécula del compuesto poli(tio)ol. Los ejemplos típicos del compuesto de poli(tio)ol a partir de los compuestos poli(tio)ol incluyen los compuestos di-, tri-, tetra-, penta- y hexa-hidroxílicos, los poliésteres que tienen al menos dos grupos OH en una molécula (o los polioles de poliéster), los poliéteres que tienen al menos dos grupos OH en una molécula (o polioles de poliéter), policarbonatos que tienen al menos dos grupos OH en una molécula (o los polioles de policarbonato), las policaprolactonas que tienen al menos dos grupos OH en una molécula (o los polioles de policaprolactona) y los polímeros acrílicos tener al menos dos grupos OH en una molécula (o polioles poliacrílicos).

Los ejemplos del compuesto de politiol incluyen los politioles alifáticos, politioles aromáticos, politioles aromáticos sustituidos con halógeno, politioles que contienen heterocíclico, politioles aromáticos que contienen un átomo de azufre además de un grupo mercapto, politioles alifáticos que contienen un átomo de azufre además de un grupo mercapto y los politioles que contienen heterocíclico, que contienen un átomo de azufre además de un grupo mercapto.

Los ejemplos específicos de estos compuestos se dan a continuación.

Los alcoholes alifáticos; etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, butilenglicol, 1,5-dihidroxipentano, 1,6-dihidroxihexano, 1,7-dihidroxiheptano, 1,8-dihidroxi octano, 1,9-dihidroxinonano, 1,10-dihidroxidecano, 1,11-dihidroxiundecano, 1,12-dihidroxidodecano, neopentilglicol, glicerina, trimetiloletano, trimetilopropano, butanotriol, glucósido de 1,2-metilo, pentaeritritol, dipentaeritritol, tripentaeritritol, sorbitol, eritritol, treitol, ribitol, arabinitol, xilitol, alitol, manitol, dorcitol, iditol, glicol, inositol, hexanotriol, triglicerol, diglicerol, trietilenglicol, polietilenglicol, tris(2-hidroxietil)isocianurato, ciclobutanodiol, ciclopentanodiol, ciclohexanodiol, cicloheptanodiol, ciclooctanodiol, ciclohexandimetanol, hidroxipropilciclohexanol, triciclo[5.2.1.0^{2,6}]decan-dimetanol, biciclo[4,3,0]-nonanodiol, ciclohexanodiol, triciclo[5,3,1,1^{3,9}]dodecanodiol, biciclo[4,3,0]nonanodimetanol, triciclo[5,3,1,1^{3,9}]dodecan dietanol, hidroxipropil-triciclo[5,3,1,1^{3,9}]dodecanol, espiro[3,4]octanodiol, butil-ciclohexanodiol, 1,1'-biciclohexiliden-diol, ciclohexanotriol, maltitol, lactitol, 3-metil-1,5-dihidroxipentano, dihidroxineopentilo, 2-etil 1,2-dihidroxihexano, 2-metil-1,3-dihidroxipropano, 1,4-ciclohexan-dimetanol, 1,3-ciclohexan-dimetanol, 1,2-ciclohexan-dimetanol, o-dihidroxi-xilileno, m-dihidroxi xilileno, p-dihidroxi-xilileno, 1,4-bis(2-hidroxietil)benceno, 1,4-bis(3-hidroxipropil)benceno, 1,4-bis(4-hidroxibutil)benceno, 1,4-bis (5-hidroxipentil)benceno, 1,4-bis(6-hidroxihexil)benceno y 2,2-bis[4-(2"-hidroxietiloxi)fenil]propano.

Alcoholes aromáticos; dihidroxinaftaleno, trihidroxinaftaleno, tetrahidroxinaftaleno, dihidroxibenceno, bencenotriol, bifeniltetraol, pirogalol, (hidroxinaftil)pirogalol, trihidroxifenantreno, bisfenol A, bisfenol F, xililenglicol, tetrabromobisfenol A, bis(4- hidroxifenil)metano, 1,1-bis(4-hidroxifenil)etano, 1,2-bis (4-hidroxifenil)etano, bis(4-hidroxifenil)fenil-metano, bis(4-hidroxifenil)difenil-metano, bis(4-hidroxifenil)-1-naftil-metano, 1,1-bis(4-hidroxifenil)-1-feniletano, 2-(4-hidroxifenil)-2-(3-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(4- hidroxifenil)butano, 1,1-bis(4-hidroxifenil)butano, 2,2-bis (4-hidroxifenil)-3-metilbutano, 2,2-bis(4- hidroxifenil)pentano, 3,3-bis(4-hidroxifenil)pentano, 2,2-bis (4-hidroxifenil) hexano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)octano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)octano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)-4-metilpentano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)heptano, 4,4-bis(4-hidroxifenil)heptano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)tridecano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)octano, 2,2-bis(3-metil-4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(3-etil-4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(3-n-propil-4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(3-isopropil-4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(3-sec-butil-4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(3-ter-butil-4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(3-ciclohexil-4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(3-ali1-4'-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(3-metoxi-4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(3,5-dimetil 4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(2,3,5,6-tetrametil-4-hidroxifenil)propano, bis(4-hidroxifenil)cianometano, 1-ciano-3,3-bis (4-hidroxifenil)butano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)hexafluoropropano, 1,1-bis(4-hidroxifenil) ciclopentano, 1,1-bis(4-hidroxifenil) ciclohexano, 1,1-bis(4-hidroxifenil)cicloheptano, 1,1-bis(3-metil-4-hidroxifenil)ciclohexano, 1,1-bis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)ciclohexano, 1,1-bis(3,5-dicloro-4-hidroxifenil)ciclohexano, 1,1-bis(3-metil-4-hidroxifenil)-4-metilciclohexano, 1,1-bis(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)norbornano, 2,2- bis(4-hidroxifenil)adamantano, éter 4,4'-dihidroxi-difenílico, 20 éter 4,4'-dihidroxi-3,3'-dimetildifenílico, éter bis(4-hidroxifenílico) de etilenglicol, sulfuro de 4,4'-dihidroxi-difenilo, sulfuro de 3,3'-dimetil-4,4'-dihidroxi-difenilo, sulfuro de 3,3'-diciclohexil-4,4'-dihidroxi-difenilo, sulfuro de 3,3'-difenil-4,4'-dihidroxi-difenilo, sulfóxido de 4,4'-dihidroxi-difenilo, sulfóxido de 3,3'-dimetil-4,4'-dihidroxi-difenilo, 4,4'-dihidroxi-difenilsulfona, 4,4'-dihidroxi-3,3'-dimetildifenilsulfona, bis(4-hidroxifenil)cetona, bis(4-hidroxifenil)-3-metilfenil)cetona, 7,7'-dihidroxi-3,3',4,4' tetrahidro-4,4,4',4'-tetrametil-2,2'-espirobis(2H-1-benzopirano), trans-2,3-bis(4-hidroxifenil)-2-buteno, 9,9-bis(4-hidroxifenil)fluoreno, 3,3-bis(4-hidroxifenil)-2-butanona, 1,6-bis(4-hidroxifenil)-1,6-hexanodiona, 4,4'-dihidroxi-bifenilo, hidroquinona y resorcina.

Poliolos que contienen azufre; sulfuro de bis-[4-(hidroxietoxi)fenilo], sulfuro de bis-[4- (2-hidroxipropoxi)fenilo], sulfuro de bis-[4-(2,3-dihidroxipropoxi)fenilo], sulfuro de bis-[4-(4-hidroxiciclohexiloxi)fenilo], sulfuro de bis- [2-metil-4 (hidroxietoxi)-6-butilfenilo], los compuestos obtenidos mediante la adición de un promedio de tres o menos moléculas por grupo hidroxilo de óxido de etileno y/u óxido de propileno a los poliols que contienen azufre, anteriormente mencionados, sulfuro de di-(2-hidroxietilo), disulfuro de bis(2-hidroxietilo), 1,4-ditian-2,5-diol, sulfuro de bis(2,3-dihidroxipropilo), tetrakis(4-hidroxi-2-tiabutyl)metano, bis (4-hidroxifenil) sulfona, tetrabromobisfenol S, tetrametilbisfenol S, 4,4'-tiobis(6-ter-butil-3-metilfenol) y 1,3-bis(2-hidroxietiltioetil)-ciclohexano.

Poliolos heterocíclicos que contienen azufre; 2,5-bis(hidroximetil)-1,4-ditiano, 3-hidroxi-6-hidroximetil-1,5-ditiacicloheptano y 3,7-dihidroxi-1,5-ditiaciclooctano.

Poliolos de poliéster; los compuestos obtenidos a partir de una reacción de condensación entre un poliols y un ácido polibásico.

Poliolos de poliéter; compuestos obtenidos a partir de una reacción entre un compuesto que tiene al menos dos grupos que contienen hidrógeno activo en la molécula, y un óxido de alquileo, y productos modificados de los

mismos.

Poliolos de policaprolactona; compuestos obtenidos mediante la polimerización por apertura de anillo de la ϵ -caprolactona.

- 5 Polioles de policarbonato; compuestos obtenidos mediante la fosgenación de al menos un poliol de bajo peso molecular, y los compuestos obtenidos mediante la transesterificación utilizando carbonato de etileno, carbonato de dietilo o carbonato de difenilo.

Poliolos poliacrílicos; compuestos obtenidos mediante la copolimerización de un éster de ácido acrílico o un éster de ácido metacrílico que contiene un grupo hidroxilo y un monómero copolimerizable con estos ésteres.

- 10 Politiolos alifáticos; metanoditio, 1,2-etanoditio, 1,1-propanoditio, 1,2-propanoditio, 1,3-propanoditio, 2,2-propanoditio, 1,6-hexanoditio, 1,2,3-propanotritio, tetrakis(mercaptometil)metano, 1,1-ciclohexanoditio, 1,2-ciclohexanoditio, 2,2-dimetilpropano 1,3-ditio, 3,4-dimetoxibutano-1,2-ditio, 2-metilciclohexano 2,3-ditio, biciclo[2,2,1]hepta-exo-cis-2,3-ditio, 1,1-bis(mercaptometil)ciclohexano, bis(éster-2-mercaptoetílico) del ácido tiomálico, (éster-2-mercaptoetílico) del ácido 2,3-dimercaptosuccínico, 2,3-dimercapto-1-propanol(2-mercaptoacetato), 2,3-dimercapto-1-propanol(3-mercaptoacetato), bis(2-mercaptoacetato) de dietilenglicol, bis(3-mercaptopropionato) de dietilenglicol, éter 1,2 dimercaptopropilmetílico, éter 2,3-dimercaptopropilmetílico, 2,2-bis(mercaptometil)-1,3-propanoditio, bis(2-mercaptoetil)éter, bis(2-mercaptoacetato) de etilenglicol, bis(3-mercaptopropionato) de etilenglicol, 1,4-bis(3-mercaptobutiriloxi)butano, bis(3-mercaptopropionato) de 1,4-butanoditio, bis(tioglicolato) de 1,4-butanoditio, bis(tioglicolato) de 1,6-hexanoditio, bis(3-mercaptopropionato) de tetraetilenglicol, tris(2-mercaptoacetato) de trimetiloipropano, tris(3-mercaptopropionato) de trimetiloipropano, tris(3-20 mercaptobutirato) de trimetiloletano, tris(3-mercaptobutirato) de trimetiloipropano, tetrakis(2-mercaptoacetato) de pentaeritritol, tetrakis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol, 1,2-bis(2-mercaptoetil)tiol-3-mercaptopropano, hexakis(3-mercaptopropionato) de dipentaeritritol, tetrakis(3-mercaptobutirato) de pentaeritritol, 1,4-bis(3-mercaptobutiriloxi)butano, tris(3-mercaptobutirato) de trimetiloipropano, tris(3-mercaptobutirato) de trimetiloletano, 1,2-bis[(2-mercaptoetil)tiol]-3-mercaptopropano, 2-mercaptometil-1,3-propanoditio, 2-mercaptometil-1,4-butanoditio, 2,4,5-tris(mercaptometil)-1,3-ditio, 2,2-bis(mercaptometil)-1,4-butanoditio, 4,4-bis(mercaptometil)-3,5-ditiaheptan-1,7-ditio, 2,3-bis(mercaptometil)-1,4-butanoditio, 2,6-bis(mercaptometil)-3,5-ditiaheptan-1,7-ditio, 4-mercaptometil-1,8-dimercapto-3,6-ditiooctano, 2,5-bismercaptometil-1,4-ditiano, 1,1,3,3-tetrakis(mercaptometil)tiolpropano, 5,7-dimercaptometil-1,11-dimercapto-3,6,9-tritiaundecano, 4,7-dimercaptometil-1,11-dimercapto-3,6,9-tritiaundecano, 4,8-dimercaptometil-1,11-dimercapto-3,6,9-tritiaundecano y 4-mercaptometil-30 1,8-dimercapto-3,6-ditiooctano.

- Politiolos aromáticos; 1,2-dimercaptobenceno, 1,3-dimercaptobenceno, bis(mercaptometil)benceno, 1,4-bis(mercaptometil)benceno, 1,3-bis(mercaptoetil)benceno, 1,2-bis(mercaptometoxi)benceno, bis(mercaptometoxi)benceno, 1,2-bis(mercaptoetoxi)benceno, 1,4-bis(mercaptoetoxi)benceno, 1,4-bis(mercaptometoxi)benceno, 1,3-bis(mercaptoetoxi)benceno, 1,2,3-trimercaptobenceno, 1,2,4-trimercaptobenceno, 35 1,3,5-trimercaptobenceno, 1,2,3-tris(mercaptometil)benceno, 1,2,4-tris(mercaptometil)benceno, 1,3,5-tris(mercaptometil)benceno, 1,2,3-tris(mercaptoetil)benceno, 1,2,4-tris(mercaptoetil)benceno, 1,3,5-tris(mercaptoetil)benceno, 1,2,3-tris(mercaptometoxi)benceno, 1,2,4-tris(mercaptometoxi)benceno, 1,3,5-tris(mercaptometoxi)benceno, 1,2,3-tris(mercaptoetoxi)benceno, 1,2,4-tris(mercaptoetoxi)benceno, 1,3,5-tris(mercaptoetoxi)benceno, 1,2,3,4-tetramercaptobenceno, 1,2,3,5-tetramercaptobenceno, 1,2,4,5-tetramercaptobenceno, 1,2,3,4-tetrakis(mercaptometil)benceno, 1,2,3,5-tetrakis(mercaptometil)benceno, 1,2,4,5-tetrakis(mercaptometil)benceno, 1,2,3,4-tetrakis(mercaptoetil)benceno, 1,2,3,5-tetrakis(mercaptoetil)benceno, 1,2,4,5-tetrakis(mercaptoetil)benceno, 1,2,3,4-tetrakis(mercaptoetil)benceno, 1,2,3,5-tetrakis(mercaptometoxi)benceno, 1,2,4,5-tetrakis(mercaptometoxi)benceno, 1,2,3,4-tetrakis(mercaptoetoxi)benceno, 1,2,3,5-tetrakis(mercaptoetoxi)benceno, 1,2,4,5-tetrakis(mercaptoetoxi)benceno, 2,2'-dimercaptobifenilo, 4,4'-dimercaptobifenilo, 4,4'-dimercaptobibencilo, 2,5-naftalenditio, 2,6-naftalenditio, 2,7-naftalenditio, 2,4-dimetilbencen-1,3-ditio, 4,5-dimetilbencen-1,3-ditio, 9,10-antracén-dimetanotio, 1,3-di(p-metoxifenil)propan-2,2-ditio, 1,3-difenilpropan-2,2-ditio, 5 2,4-di(p-mercaptofenil)pentano y 1,4-bis(mercaptopropilmetil)benceno.

- 50 Politiolos aromáticos sustituidos con halógeno; 2,5-diclorobencen-1,3-ditio, 1,3-di(p-clorofenil)propan-2,2-ditio, 3,4,5-tribromo-1,2-dimercaptobenceno y 2,3,4,6-tetracloro-1,5-bis(mercaptometil)benceno.

Politiolos que contienen heterocíclico; sim-triazina de 2-metilamino-4,6-ditio, sim-triazina de 2-etilamino-4,6-ditio, sim-triazina de 2-amino-4,6-ditio, sim-triazina de 2-morfolino-4,6-ditio, sim-triazina de 2-ciclohexilamino-4,6-ditio, sim-triazina de 2-metoxi-4,6-ditio, sim-triazina de 2-fenoxi-4,6-ditio, sim-triazina de 2-tiobencenoxi-4,6-ditio, sim-triazina de 2-tiobutiloxi-4,6-ditio y 1,3,5-tris(3-mercaptobutiriloxietil)-1,3,5-triazin-2,4,6(1H,3H,5H)-triona.

- 55 Politiolos aromáticos que contienen átomo de azufre además del grupo mercapto; 1,2-bis(mercaptometil)tiolbenceno, 1,3-bis(mercaptometil)tiolbenceno, 1,4-bis(mercaptometil)tiolbenceno, 1,2-

bis(mercaptoetiltio)benzeno, 1,3-bis(mercaptoetiltio)benzeno, 25 1,4-bis(mercaptoetiltio)benzeno, 1,2,3-tris(mercaptometiltio)benzeno, 1,2,4-tris(mercaptometiltio)benzeno, 1,3,5-tris(mercaptometiltio)benzeno, tris(mercaptoetiltio)benzeno, tris(mercaptoetiltio)benzeno, 1,2,3,4-tetrakis(mercaptometiltio)benzeno, 1,2,3,5-tetrakis(mercaptometiltio)benzeno, tetrakis(mercaptometiltio)benzeno, 1,2,4,5-tetrakis(mercaptoetiltio)benzeno.

- 5 Politiolos alifáticos que contienen átomo de azufre además del grupo mercapto; sulfuro de bis(mercaptometilo), sulfuro de bis(mercaptoetilo), sulfuro de bis(mercaptopropilo), bis(mercaptometiltio)metano, bis(2-mercaptoetiltio)metano, bis(3-mercaptopropil)metano, 1,2-bis(mercaptometiltio)etano, 1,2-(2-mercaptoetiltio)etano, 1,2-(3-mercaptopropil)etano, 1,3 bis (mercaptometiltio)propano, 1,3-bis(2-mercaptoetiltio)propano, 1,3-bis(3-mercaptopropil)propano, 1,2-bis(2-mercaptoetiltio)-3-mercaptopropano, 2-mercaptoetiltio-1,3-propanoditiol, 1,2,3-tris(mercaptometiltio)propano, 1,2,3-tris(2-25 mercaptoetiltio)propano, 1,2,3-tris(3-mercaptopropil)propano, tetrakis(mercaptometiltio)metano, tetrakis(2-mercaptoetiltio)metano, tetrakis(3-mercaptopropil)metano, sulfuro de bis(2,3-dimercaptopropilo), 2,5-dimercapto-1,4-ditiano, disulfuro de bis(mercaptometilo), disulfuro de bis(mercaptoetilo), disulfuro de bis(mercaptopropilo), ácido tioglicólico o ésteres de ácido mercaptopropiónico de los compuestos anteriores, bis(2-mercaptoacetato) del sulfuro de hidroximetilo, bis(3-mercaptopropionato) del sulfuro de hidroximetilo, bis(2-mercaptoacetato) del sulfuro de hidroxietilo, bis(3-mercaptopropionato) del sulfuro de hidroxietilo, bis(2-mercaptoacetato) del sulfuro de hidroxipropilo, bis(3-mercaptopropionato) del sulfuro de hidroxipropilo, bis(2-mercaptoacetato) del disulfuro de hidroximetilo, bis(3-mercaptopropionato) del disulfuro de hidroximetilo, bis(2-mercaptoacetato) del disulfuro de hidroxietilo, bis(3-mercaptopropionato) disulfuro de hidroxietilo, bis(2-mercaptoacetato) del disulfuro de hidroximetilo, bis(3-mercaptopropionato) del disulfuro de hidroxipropilo, bis(2-mercaptoacetato) del éter 2 mercaptoetílico, bis(3-mercaptopropionato) del éter 2-mercaptoetílico, bis(2-mercaptoacetato) de 1,4-ditiano-2,5-diol, bis(3-mercaptopropionato) de 1,4-ditiano-2,5-diol, 2,5-bis(mercaptometil)-1,4-ditiano, 2,5-bis(2-mercaptoetil)-1,4-ditiano, 2,5-bis(3-mercaptopropil)-1,4-ditiano, 2-(2-mercaptoetil)-5-mercaptometil-1,4-ditiano, 2-(2-mercaptoetil)-5-(3-mercaptopropil)-1,4-ditiano, 2-mercaptometil-5-(3-mercaptopropil)-1,4-ditiano, bis(éster 2 mercaptoetílico) del ácido tioglicólico, bis(éster 2-mercaptoetílico) del ácido tiodipropiónico, bis(éster 2-mercaptoetílico) del ácido 4,4'-tiodibutírico, bis(éster 2-mercaptoetílico) del ácido ditioglicólico, bis(éster 2-mercaptoetílico) del ácido ditiopropiónico, bis(éster 2 mercaptoetílico) del ácido 4,4'-ditiobutírico, bis(éster 2-mercaptoetílico) del ácido tiodiglicólico, bis(éster 2,3-dimercaptopropílico) del ácido tiodipropiónico, bis(éster 2,3-dimercaptopropílico) del ácido ditioglicólico, bis(éster 2,3-dimercaptopropílico) del ácido ditiopropiónico, 2-mercaptometil-6-mercapto-1,4-ditiacicloheptano, 4,5-bis(mercaptometiltio)-1,3-ditiolano, 4,6-bis(mercaptometiltio)-1,3-ditiano, 2-bis(mercaptometiltio)etil-1,3-ditietano, 2-(2,2-bis(mercaptometiltio)etil)-1,3-ditietano, 1,2,7-trimercapto 4,6-ditiahexano, 1,2,9-trimercapto-4,6,8-tritianoheptano, 1,2,11-trimercapto-4,6,8,10-tetratiaundecano, 1,2,13-trimercapto-4,6,8,10,12-pentatridecano, 1,2,8,9-tetramercapto-4,6-ditianoheptano, 1,2,10,11-tetramercapto-4,6,8-tritiaundecano, 1,2,12,13-tetramercapto-4,6,8,10-tetratridecano, bis(2,5-dimercapto-4-tiapentil)disulfuro, bis(2,7-dimercapto-4,6-ditiahexil)disulfuro, 1,2,5-trimercapto-4-tiapentano, 3,3-dimercaptometil-1,5-dimercapto-2,4-ditiapentano, 3-mercaptometil-1,5-dimercapto-2,4-ditiapentano, 3-mercaptometiltio-1,7-dimercapto-2,6-ditiahexano, 3,6-dimercaptometil-1,9-dimercapto-2,5,8-tritianoheptano, 3,7-dimercaptometil-1,9-dimercapto-2,5,8-tritianoheptano, 4,6-dimercaptometil-1,9-dimercapto-2,5,8-tritianoheptano, 3-mercaptometil-1,6-dimercapto-2,5-ditiahexano, 3-mercaptometiltio-1,5-dimercapto-2-tiapentano, 1,1,2,2-tetrakis(mercaptometiltio)etano, 1,1,3,3-tetrakis(mercaptometiltio)propano, 1,4,8,11-tetramercapto 2,6,10-tritiaundecano, 1,4,9,12-tetramercapto-2,6,7,11-tetratridecano, 2,3-ditia-1,4-butanoditiol, 2,3,5,6-tetratia-1,7-heptanoditiol, 2,3,5,6,8,9-hexatia-1,10-15-decanoditiol, 2-(1-mercapto-2-mercaptometil-3-tiabutil)-1,3-ditiolano, 1,5-dimercapto-3-mercaptometiltio-2,4-ditiapentano, 2-mercaptometil-4-mercapto-1,3-ditiolano, 2,5-dimercapto-1,4-ditiano, 2,6-dimercapto-1,4-ditiano, 2,4-dimercaptometil-1,3-ditietano, 1,2,6,10,11-pentamercapto-4,8-20 ditiaundecano, 1,2,9,10-tetramercapto-6-mercaptometil-4,7-ditiahexano, 1,2,9,13,14-pentamercapto-6-mercaptometil 4,7,11-tritiatetradecano, 1,2,6,10,14,15-hexamercapto-4,8,12-tritiahexadecano, 1,4-ditiano-2,5-bis(4,5-dimercapto-2-tiapentano) y 1,4-ditiano-2,5-bis(5,6-dimercapto-2,3-ditiahexano).

Politiolos que contienen heterocíclico que contienen átomo de azufre además del grupo mercapto; 3,4- tiofeneditiol, tetrahidrotiofen-2,5-dimercaptometilo y 2,5- dimercapto-1,3,4-tiadiazol.

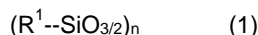
- 50 Politiolos que contienen un grupo isocianurato; 1,2-bis[(2-mercaptoetil)tio]-3-mercaptopropano, tris-[(3-mercaptopropioniloxi)-etil]-isocianurato, 1,3,5-tris(3-mercaptobutiriloxietil)-1,3,5-triazin-2,4,6(1H,3H,5H)-triona y tris-[(3-mercaptopropioniloxi)-etil]-isocianurato.

Como el componente (C2-2) anterior en la presente invención, un compuesto que tiene al menos un grupo hidroxilo y al menos un grupo tiol en una molécula puede ser también utilizado. Los ejemplos del compuesto incluyen los siguientes compuestos.

2-mercaptoetanol, 3-mercapto-1,2-propanodiol, di(mercaptoacetato) de glicerina, 1-hidroxi-4-mercaptociclohexano, 2,4-dimercaptofenol, 2-mercaptohidroquinona, 4-mercaptofenol, 1,3-dimercapto-2-propanol, 2,3-dimercapto-1-propanol, 1,2-dimercapto-1,3-butanodiol, tris(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol, mono(3-mercaptopropionato)

de pentaeritritol, bis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol, tris(tioglicolato) de pentaeritritol, pentakis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol, hidroximetil tris(mercaptoetiltiometil)metano, 1-hidroxietiltio-3-mercaptoetiltiobenceno, 4-hidroxi-4'-mercaptodifenil-sulfona, 2-(2-mercaptoetiltio)etanol, mono(3-mercaptopropionato) de sulfuro de dihidroxietilo, mono(salicilato) de dimercaptoetano e hidroxietiltiometil tris(mercaptoetiltio)metano.

Un compuesto que tiene una estructura de silsesquioxano puede ser también utilizado como el componente (C2-2). El silsesquioxano es un compuesto representado por la siguiente fórmula (1).



{En la fórmula anterior, una pluralidad de R^1 pueden ser los mismos o diferentes, cada grupo orgánico conteniendo uno a varios grupos hidroxilo y/o varios grupos tiol, átomo de hidrógeno, grupo alquilo, grupo cicloalquilo, grupo alcoxi o grupo fenilo, y tiene un grupo orgánico que contiene al menos dos grupos hidroxilo y/o grupos tiol en una molécula, y el grado de polimerización "n" es un número entero de 6 a 100}.

El grupo orgánico que contiene uno o varios grupos hidroxilo y/o varios grupos tiol representado por R^1 en la fórmula (1) anterior es un grupo hidrocarburo monovalente que tiene 1 a 10 átomos de carbono al cual está enlazado al menos un grupo hidroxilo y/o un grupo tiol, o el grupo monovalente que contiene un átomo de oxígeno o un átomo de azufre en una cadena que tiene 1 a 10 átomos de carbono a la cual está enlazado al menos un grupo hidroxilo y/o un grupo tiol, y los ejemplos preferidos de los mismos incluyen la cadena de alquileo que tiene 1 a 10 átomos de carbono y el grupo orgánico derivado de un poliol o politiol.

El grupo alquilo representado por R^1 es preferentemente un grupo alquilo que tiene 1 a 10 átomos de carbono.

Los ejemplos del grupo alquilo que tienen 1 a 10 átomos de carbono incluyen el grupo metilo, grupo etilo, grupo n-propilo, grupo isopropilo, grupo n-butilo, grupo sec-butilo, grupo ter-butilo, grupo n-pentilo, grupo n-hexilo, grupo n-octilo y grupo isooctilo, y similares.

El grupo cicloalquilo es preferentemente un grupo cicloalquilo que tiene 3 a 8 átomos de carbono. Los ejemplos del grupo cicloalquilo que tienen 3 a 8 átomos de carbono incluyen el grupo ciclopropilo, grupo ciclobutilo, grupo ciclooctilo, grupo ciclohexilo, grupo cicloheptilo, grupo ciclooctilo y similares.

El grupo alcoxi es preferentemente un grupo alcoxi que tiene 1 a 6 átomos de carbono. Los ejemplos del grupo alcoxi que tienen 1 a 6 átomos de carbono incluyen el grupo metoxi, grupo etoxi, grupo n-propoxi, grupo isopropoxi, grupo n-butoxi, grupo sec-butoxi, grupo ter-butoxi, y similares.

En general, el compuesto silsesquioxano puede tomar diversas estructuras tales como en forma de jaula, en forma de escalera y estructuras aleatorias. En la presente invención, es preferida una mezcla que tiene una pluralidad de estructuras.

<Ejemplos preferidos del componente (C2-2)>

El compuesto poli(ti)ol como el componente (C2-2) anteriormente mencionado, es preferentemente al menos un compuesto seleccionado de polietileno, poliol de policaprolactona, poliol de policarbonato, trimetilolpropano, pentaeritritol, tris(3-mercaptopropionato) de trimetilolpropano, tetrakis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol, hexakis(3-mercaptopropionato) de dipentaeritritol, bis(3-mercaptopropionato) de tetraetilenglicol, bis(3-mercaptopropionato) de 1,4-butanodiol, bis(3-mercaptopropionato) de 1,6-hexanodiol, 1,2-bis[(2-mercaptoetil)tiol]-3-mercaptopropano, 2,2-bis(mercaptometil)-1,4-butanodiol, 1,4-bis(mercaptopropiltiometil)benceno, 2,5-bis(mercaptometil)-1,4-ditiano, 4-mercaptometil-1,8-dimercapto-3,6-ditiaoctano, 1,1,1,1-tetrakis(mercaptometilo) metano, 1,1,3,3-tetrakis(mercaptometiltio)propano, 1,1,2,2-tetrakis(mercaptometiltio)etano, 4,6-bis(mercaptometiltio)-1,3-ditiano, 2-mercaptometanol y tris-[(3-mercaptopropioniloxi)-etil]-isocianurato.

A continuación, se da una descripción del compuesto mono(ti)ol que tiene un grupo hidroxilo o un grupo tiol en una molécula (C2-3).

<(C2-3) Compuesto mono(ti)ol que tiene un grupo hidroxilo o un grupo tiol en una molécula>

Preferentemente, la composición fotocromática de recubrimiento de la presente invención comprende (C2-3) un compuesto mono(ti)ol que tiene un grupo hidroxilo o un grupo tiol en una molécula (que va a ser también simplemente denominado de aquí en adelante Como "compuesto mono(ti)ol") además de los componentes anteriores (C2-1) y (C2-2). Cuando la composición fotocromática de recubrimiento de la presente invención es curada, un cuerpo curado rígido que tiene una estructura en red con un enlace (tio)uretano es obtenido a partir de una reacción entre el compuesto poliisocianato y un compuesto poli(ti)ol. Cuando el componente (C2-3) anterior

es adicionalmente mezclado con la composición fotocromática, el compuesto mono(ti)ol que tiene una estructura libre en un extremo es introducido dentro de la estructura de red, con lo cual se forma un espacio flexible alrededor del compuesto mono(ti)ol. Por lo tanto, se asume que el cambio estructural reversible del compuesto fotocromático que existe cerca de este espacio es provocado para que ocurra un desplazamiento, con lo cual se hace posible producir un laminado fotocromático que tiene excelentes propiedades fotocromáticas (densidad óptica de color, velocidad de atenuación). Al mezclar el componente (C2-3) con la composición fotocromática de recubrimiento de la presente invención, pueden ser desarrolladas altas propiedades fotocromáticas incluso cuando es utilizado una pequeña cantidad del compuesto fotocromático. Por lo tanto, incluso cuando es utilizado un compuesto fotocromático que tiene baja solubilidad, puede ser obtenido un laminado fotocromático que es completamente prácticamente utilizable.

Como el compuesto mono(ti)ol tiene únicamente un grupo hidroxilo o un grupo tiol, el número de enlaces de hidrógeno es más pequeño que aquel del compuesto poli(ti)ol, con el resultado de que la viscosidad de la composición fotocromática de recubrimiento puede ser reducida y el funcionamiento de recubrimiento a un sustrato óptico tal como una lente de plástico puede ser mejorado, con lo cual se mejora la moldeabilidad.

Los ejemplos del compuesto de mono(ti)ol anteriormente mencionado, utilizados en la composición fotocromática de recubrimiento de la presente invención, incluyen los siguientes compuestos.

Compuestos que tienen un grupo hidroxilo en una molécula: éter monooleílico de polietilenglicol, oleato de polioxietileno, monolaurato de polietilenglicol, monoestearato de polietilenglicol, éter mono-4-octilfenílico de polietilenglicol, éteres alquílicos de polioxietileno lineal (éter monometílico de polietilenglicol, éter laurílico de polioxietileno, éter de polioxietileno-2-etilhexilo, éter tridecílico de polioxietileno, éter cetílico de polioxietileno, éter estearílico de polioxietileno), y alcoholes alquílicos saturados que tienen una estructura lineal o ramificada y 5 a 3 átomos de carbono.

Compuestos que tienen un grupo tiol en una molécula; tioglicolato 3-metoxibutilo, tioglicolato de 2-etilhexilo, éster del ácido 2-mercaptoetiloctanoico, éster 3-metoxibutílico del ácido 3-mercaptopropiónico, ácido 3-mercaptopropiónico-etilo, ácido 3-mercaptopropiónico-2-octilo, n-octil-3-mercaptopropionato, metil-3-mercaptopropionato, tridecil-3-mercaptopropionato, estearil-3-mercaptopropionato, y tioles de alquilo saturados que tienen una estructura lineal o ramificada y 5 a 30 átomos de carbono.

Aunque el prepolímero no está particularmente limitado en la presente invención, éste es un producto obtenido mediante la reacción de los componentes anteriores (C2-1) y el componente (C2-2) en una cierta proporción, preferentemente un compuesto que tiene al menos dos grupos OH, grupos SH, grupos NCO o grupos NCS como grupos funcionales polimerizables en la cadena molecular. De este modo, el compuesto que tiene al menos dos grupos funcionales polimerizables en la cadena molecular, es utilizado como el prepolímero y un agente de curación es agregado para preparar una composición de recubrimiento curable con dos líquidos.

El prepolímero anterior es preferentemente un compuesto que tiene un grupo (tio)isocianato en ambos extremos, que es producido mediante el uso de un compuesto poli(tio)isocianato como el componente (C2-1) y un compuesto poli(ti)ol como el componente (C2-2), más preferentemente un compuesto obtenido mediante el uso adicional de un compuesto poli(ti)ol (C2-2) como el agente de curación anteriormente mencionado. Los componentes (C2-2) utilizados en el prepolímero, y utilizados como un agente de curación pueden ser los mismos o diferentes.

Los componentes anteriores (C2-1) a (C2-3) son utilizados en combinación para obtener propiedades físicas de interés y al menos dos componentes (C2-1) y (C2-2) están preferentemente contenidos para formar una capa fotocromática.

En cuanto a la diferencia entre (C1) y (C2), la resina de poliuretano (C1) es sintetizada y luego mezclada con el polirotaxano (A) o el precursor de la resina de poliuretano (C2) y el polirotaxano (A) son mezclados conjuntamente. Desde el punto de vista de moldeabilidad, una composición que comprende una mezcla del precursor de la resina de poliuretano (C2) y el polirotaxano (A) es preferentemente utilizado.

La composición fotocromática de recubrimiento de la presente invención puede comprender además (D) un modificador de resina, (E) un acelerador de la curación por polimerización, (F) un agente de liberación interno y (G) un solvente orgánico para mejorar el índice de refracción y la moldeabilidad, y ajustar la dureza de la capa fotocromática y la viscosidad de la composición de recubrimiento fotocromática, además de los componentes anteriores (A), (B) y (C). A continuación, se da una descripción de estos componentes.

(D) Modificador de resina;

En la presente invención, un modificador de resina puede ser agregado para mejorar el índice de refracción de la capa fotocromática obtenida, y ajustar la dureza. Los ejemplos del modificador de resina incluyen los compuestos de episulfuro, los compuestos de tietanilo, los compuestos de poliamina y los compuestos epoxi. Los ejemplos

específicos son descritos más adelante.

<Compuestos de episulfuro>

Los compuestos de episulfuro son compuestos que tienen al menos dos grupos episulfuro en una molécula, y son curados mediante polimerización por apertura de anillo. Los compuestos pueden ser agregados para obtener un alto índice de refracción. Los ejemplos de los compuestos episulfuro son dados a continuación.

Bis (1, 2-epitioetil) sulfuro, bis(1,2-epitioetil)disulfuro, bis(2,3-epitiopropil)sulfuro, bis(2,3- 25 epitiopropiltio) metano, bis(2,3-epitiopropil)disulfuro, bis(2,3-epitiopropilditio)metano, bis(2,3-epitiopropilditio)etano, bis(6,7-epitio-3,4-ditiaheptilo)sulfuro, bis(6,7-epitio-3,4-ditiaheptilo)disulfuro, 1,4-ditiano-2,5-bis(2,3-epitiopropilditiometilo), 1,3-bis(2,3-epitiopropilditiometil)benzeno, 1,6-bis(2,3-epitiopropilditiometil)-2-(2,3-epitiopropilditioetil)ti- 10 tiahexano, 1,2,3-tris(2,3-epitiopropilditio)propano, 1,1,1,1-tetrakis(2,3-epitiopropilditiometil)metano, 1,3-bis(2,3-epitiopropilditio)-2-tiapropano, 1,4-bis(2,3-epitiopropilditio)-2,3-ditiabutano, 1,1,1-tris(2,3-epitiopropilditio)metano, 1,1,1-tris(2,3-epitiopropilditiometil) metano, 1,1,2,2-tetrakis(2,3-epitiopropilditio) etano, 1,1,2,2-tetrakis(2,3-epitiopropilditiometil) etano, 1,1,3,3-tetrakis(2,3-epitiopropilditio) propano, 1,1,3,3-tetrakis(2,3-epitiopropilditiometil) propano, 2-[1,1-bis(2,3-epitiopropilditio)metil]-1,3-ditietano y 2-[1,1-bis(2,3-epitiopropilditiometil) metil]-1,3-ditietano.

<Compuestos de tietanilo>

Los compuestos de tietanilo son compuestos de tietano que tienen al menos dos grupos tietanilo en una molécula, y son curados mediante polimerización por apertura de anillo. Estos compuestos pueden ser agregados para obtener un alto índice de refracción. Algunos de los compuestos de tietanilo tienen un grupo episulfuro junto con una pluralidad de grupos tietanilo, y son listados en el párrafo de los compuestos episulfuro anteriormente mencionados.

Otros compuestos tietanilo incluyen los compuestos de tietano que contienen metal que tienen un átomo de metal en la molécula y los compuestos de tietano no metálicos que no contienen metal. Los ejemplos de los compuestos tietanilo son dados a continuación.

Compuestos de tietano no metálicos;

bis (3-tietanil) disulfuro, bis(3-tietanil)sulfuro, bis (3-tietanil) trisulfuro, bis (3-tietanil) tetrasulfuro, 1,4-bis(3-tietanil)- 1,3,4-tritiaabutano, 1,5-bis(3-tietanil)-1,2,4,5-tetratiapentano, 1,6-bis(3-tietanil)-1,3,4,6-tetratiahexano, 1,6-bis(3-tietanil)-1,3,5,6-tetratiahexano, 1,7-bis(3-tietanil)-1,2,4,5,7-pentatiaheptano, 1,7-bis(3-tietaniltio)- 1,2,4,6,7-pentatiaheptano, 1,1-bis(3-tietaniltio)metano, 1,2- bis(3-tietaniltio)etano, 1,2,3-tris(3-tietaniltio)propano, 1,8-bis(3-tietaniltio)-4-(3-tietaniltiometil)-3,6-ditiaoctano, 1,11-bis(3-tietaniltio)-4,8-bis(3-tietaniltiometil)-3,6,9-tritiaundecano, 1,11-bis(3-titiaundecano, 1,11-bis(3-tietaniltio)-5,7-bis(3-tietaniltiometil)-3,6,9-tritiaundecano, 2,5-bis(3-tietaniltiometil)-1,4-ditiano, 2,5-bis[[2-(3-tietaniltio)etil]tiometil]-1,4-ditiano, 2,5-bis(3-tietaniltiometil)-2,5-dimetil-1,4-ditiano, sulfuro de bistietanilo, bis(tietaniltio)metano, 3-[(tietaniltio)metil]tietano, disulfuro de bistietanilo, tridisulfuro de bistietanilo, tetrasulfuro de bistietanilo, pentasulfuro de bistietanilo, 1,4-bis(3-tietanilditio)-2,3-ditiabutano, 1,1,1-tris(3-tietanilditio)metano, 1,1,1-tris(3-tietanilditiometil)metano, 1,1,2,2-tetrakis(3-tietanilditio)etano y 1,1,2,2-tetrakis(3-tietanilditiometil)etano.

<Compuestos de tietano que contienen metal>

Los compuestos de tietano contienen un elemento del grupo 14 tales como el átomo de estaño, átomo de silicio, átomo de germanio o átomo de plomo; elemento del grupo 4 tal como átomo de zirconio o átomo de titanio; elemento del grupo 13 tal como átomo de aluminio; o el elemento del grupo 12 tal como el átomo de zinc como el átomo metálico en la molécula. Los siguientes compuestos son particularmente utilizados de manera preferida.

Alquiltio(tietaniltio)estaño; metiltio tris(tietaniltio)estaño, etiltio-tris(tietaniltio)estaño, propiltio-tris(tietaniltio)estaño e isopropiltio tris(tietaniltio)estaño.

Bis (alquiltio) bis (tietaniltio) estaños; bis(metiltio)bis(tietaniltio)estaño, bis (etiltio) bis (tietaniltio) estaño, bis(propiltio)bis(tietaniltio)estaño y bis(isopropiltio)bis(tietaniltio)estaño.

Alquiltio (alquiltio) bis (tietaniltio) estaños; etiltio(metiltio)bis(tietaniltio)estaño, metiltio(propiltio)bis(tietaniltio)estaño, isopropiltio(metiltio)bis(tietaniltio)estaño, etiltio (propiltio) bis (tietaniltio) estaño, etiltio(isopropiltio)bis(tietaniltio)estaño, isopropiltio(propiltio)bis(tietaniltio)estaño.

Compuestos de bis(tietaniltio)cíclico ditioestaño; bis (trietaniltio)ditiestañetano, bis(tietaniltio)ditiaestañolano, bis(tietaniltio)ditiestañinano y bis(tietaniltio)tritiaestañoctano,

Compuestos de alquil(tietaniltio)estaño; metil tris(tietaniltio)estario, dimetil-bis(tietaniltio)estaño, butil-tris (tietaniltio) estaño, tetrakis (tietaniltio) estaño, tetrakis (tietaniltio) germanio y tris(tietaniltio)bismuto.

<Compuestos de poliamina>

Los compuestos de poliamina son compuestos que tienen al menos dos grupos NH₂ en una molécula, y forman un enlace urea a través de una reacción con un poliisocianato o un enlace tiourea a través de una reacción con un poliisotiocianato. Estos monómeros pueden ser agregados para ajustar la dureza. Los siguientes compuestos son ejemplos de los compuestos de poliamina.

Etilendiamina, hexametildiamina, isoforondiamina, nonametildiamina, undecametilendiamina, dodecametilendiamina, metaxilendiamina, 1,3-propandiamina, putrescina, 2-(2-aminoetilamino)etanol, dietilentriammina, p-fenilendiamina, m-fenilendiamina, melamina y 1,3,5-bencentriammina.

<Compuestos epoxi>

Los compuestos epoxi tienen un grupo epoxi en la molécula como un grupo polimerizable y son curados mediante polimerización por apertura de anillo. Estos compuestos pueden ser agregados para ajustar el índice de refracción y la dureza de una lente. Los compuestos basados en epoxi son divididos en compuestos epóxicos alifáticos, compuestos epóxicos alicíclicos y compuestos epóxicos aromáticos, ejemplificados por los siguientes compuestos.

Compuestos epóxicos alifáticos: óxido de etileno, 2-etiloxirano, éter glicídico de butilo, éter glicídico 20 de fenilo, 2,2'-metilbisisoxirano, éter diglicídico de 1,6-hexanodiol, éter diglicídico de etilenglicol, éter diglicídico de dietilenglicol, éter diglicídico de trietilenglicol, éter diglicídico de tetraetilenglicol, éter diglicídico de nonaetilenglicol, éter diglicídico de propilenglicol, éter diglicídico de dipropilenglicol, éter diglicídico de tripropilenglicol, éter diglicídico de tetrapropilenglicol, éter diglicídico de nonapropilenglicol, éter diglicídico de neopentilenglicol, éter triglicídico de trimetilolpropano, éter triglicídico de glicerol, éter tetraglicídico de diglicerol, éter tetraglicídico de pentaeritritol, éteres diglicídicos de tris(2-hidroxietil)isocianurato y éteres triglicídicos de tris(2-hidroxietil)isocianurato.

Compuestos epóxicos alicíclicos: éter diglicídico 10 de isoforondiol, y éter diglicídico de bis-2,2-hidroxiciclohexilpropano.

Compuestos epóxicos aromáticos: éter diglicídico de resorcina, éter diglicídico de bisfenol A, éter diglicídico de bisfenol F, éter diglicídico de bisfenol S, éster diglicídico del ácido ortoftálico, éter poliglicídico de fenol-novolaca y éter poliglicídico de cresol-novolaca.

Además de los compuestos anteriores, los compuestos epóxicos que tienen un átomo de azufre en la molécula además de un grupo epoxi, pueden ser también utilizados. Los compuestos epóxicos que contienen átomo de azufre contribuyen especialmente al mejoramiento del índice de refracción e incluyen compuestos alifáticos de cadena y epóxicos alifáticos cíclicos ejemplificados por los siguientes compuestos.

Compuestos epóxicos que contienen átomo de azufre, alifáticos de cadena: bis(2,3-epoxipropil)sulfuro, bis(2,3-epoxipropil)disulfuro, bis(2,3-epoxipropil)metano, 1,2-bis(2,3-epoxipropil)etano, 1,2-bis(2,3-epoxipropil)propano, 1,3-bis(2,3-epoxipropil)propano, 1,3-bis(2,3-epoxipropil)-2-metilpropano, 1,4-bis(2,3-epoxipropil)butano, 1,4-bis(2,3-epoxipropil)-2-metilbutano, 1,3-bis(2,3-epoxipropil)butano, 1,5-bis(2,3-epoxipropil)pentano, 1,5-bis(2,3-epoxipropil)-2-metilpentano, 1,5-bis(2,3-epoxipropil)-3-tiapentano, 1,6-bis(2,3-epoxipropil)hexano, 1,6-bis(2,3-epoxipropil)-2-metilhexano, 3,8-bis(2,3-epoxipropil)-3,6-ditiaoctano, 1,2,3-tris(2,3-epoxipropil)propano, 2,2-bis(2,3-epoxipropil)-1,3-bis(2,3-epoxipropilmetil)propano y 2,2-bis(2,3-epoxipropilmetil)-1-(2,3-epoxipropil)butano.

Los compuestos epóxicos que contienen átomo de azufre, alifáticos, cíclicos: 1,3-bis(2,3-epoxipropil)ciclohexano, 1,4-bis(2,3-epoxipropil)ciclohexano, 1,3-bis(2,3-epoxipropilmetil)ciclohexano, 1,4-bis(2,3-epoxipropilmetil)ciclohexano, 2,5-bis(2,3-epoxipropilmetil)-1,4-ditiano, 2,5-bis(2-(2,3-epoxipropil)etil)tiometil)-1,4-ditiano y 2,5-bis(2,3-epoxipropilmetil)-2,5-dimetil-1,4-ditiano.

Los modificadores de resina (D) anteriormente mencionados pueden ser utilizados solos o en combinación de dos o más, y la cantidad de los mismos es 1 a 30 partes en masa, con base en 100 partes en masa del total de los componentes (A) y (C).

(E) Acelerador de la curación de la polimerización

Pueden ser utilizados diversos aceleradores de la curación de la polimerización en la composición fotocromática de recubrimiento de la presente invención, para acelerar la curación de polimerización de acuerdo con los tipos de los compuestos anteriormente descritos.

Por ejemplo, cuando el acelerador de la curación de polimerización es utilizado para una reacción entre el grupo hidroxilo o el grupo tiol y el grupo NCO o el grupo NCS, un catalizador de la reacción de uretano o urea o un agente

de condensación es utilizado como el acelerador de la curación de polimerización.

Cuando es utilizado un compuesto de episulfuro, el compuesto de tiantanilo o el compuesto epóxico, un agente de curación epóxico o un catalizador de polimerización catiónico para la polimerización por apertura de anillo de un grupo epóxico, es utilizado como el acelerador de la curación de polimerización.

5 <Catalizador de la reacción de uretano o urea>

Este catalizador de reacción es utilizado para la formación de un enlace poli(tio)uretano a través de una reacción entre un poliiso(tia)cianato y un polioliol o un politiol. Los ejemplos de este catalizador de polimerización incluyen las aminas terciarias, sales inorgánicas u orgánicas que corresponden a éstas, compuestos de fosfina, sales de amonio cuaternario, sales de fosfonio cuaternario, ácidos de Lewis y ácidos sulfónicos orgánicos.

10 Los ejemplos específicos de los mismos son dados a continuación. Cuando una actividad catalítica es demasiado alta de acuerdo con el tipo del compuesto seleccionado, ésta puede ser controlada mediante el uso de una mezcla de una amina terciaria y un ácido de Lewis.

Aminas terciarias: trietilamina, tri-n-propilamina, triisopropilamina, tri-n-butilamina, triisobutilamina, trietilamina, hexametilentetramina, N,N-dimetiloctilamina, N,N,W,W-tetrametil-1,6-diaminohexano, 4,4'-trimetilenbis(1-metilpiperidina) y 1,8-diazabicyclo-(5,4,0)-7-undeceno.

15

Compuestos de fosfina: trimetilfosfina, trietilfosfina, tri-n-propilfosfina, triisopropilfosfina, tri-n-butilfosfina, trifenilfosfina, tribencilfosfina, 1,2-bis(difenilfosfino)etano y 1,2-bis(dimetilfosfino)etano.

Sales de amonio cuaternario: bromuro de tetrametilamonio, cloruro de tetrabutilamonio y bromuro de tetrabutilamonio.

20 Sales de fosfonio cuaternario: bromuro de tetrametilfosfonio, cloruro de tetrabutilfosfonio y bromuro de tetrabutilfosfonio

Ácidos de Lewis: trifenil-aluminio, dicloruro de dimetilestaño, bis(isooctiltioglicolato) de dimetilestaño, dicloruro de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, maleato de dibutilestaño, polímero de maleato de dibutilestaño, dilicnolato de dibutilestaño, bis(dodecilmercáptido) de dibutilestaño, bis(isooctiltioglicolato) de dibutilestaño, dicloruro de dioctilestaño, maleato de dioctilestaño, polímero de maleato de dioctilestaño, bis(butil-maleato) de dioctilestaño, dilaurato de dioctilestaño, dilicnolato de dioctilestaño, dioleato de dioctilestaño, di(6-hidroxi)caproato de dioctilestaño, bis(isooctil-tioglicolato) de dioctilestaño, dilicnolato de didodecilestaño, sales metálicas tales como oleato de cobre, acetilacetato de cobre, acetilacetato de hierro, naftenato de hierro, lactato de hierro, citrato de hierro, gluconato de hierro, octanoato de potasio y titanato de 2-etilhexilo.

30 Ácidos sulfónicos orgánicos: ácido metansulfónico, ácido bencensulfónico y ácido p-toluensulfónico.

<Agente de condensación>

Los ejemplos del agente de condensación son dados a continuación.

Ácidos inorgánicos; cloruro de hidrógeno, ácido sulfúrico y ácido fosfórico.

Ácidos orgánicos; ácido p-toluensulfónico y ácido canforsulfónico.

35 Resinas ácidas de intercambio iónico: Amberlite y Amberlyst.

Carbodiimidas: dicitclohexil-carbodiimida y 1-etil-3-(3-dimetilaminopirrolil)-carbodiimida.

<Agente de curación de epoxi>

Los ejemplos del agente de curación de epoxi son 10 dados a continuación.

40 Compuestos de amina y sales de los mismos: 2-metilimidazol, 2-etil-4-metilimidazol, 1,8-diazabicyclo(5,4,0)undecen-7-trimetilamina, bencildimetilamina, trietilamina, 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol y 2-(dimetilaminometil)fenol.

Sales de amonio cuaternario: cloruro de tetrametilamonio, bromuro de benciltrimetilamonio y bromuro de tetrabutilamonio.

45 Compuestos de fosfina orgánica; benzotriazolato de 20 tetra-n-butilfosfonio y o-dietilfosfoorditoato de tetra-n-butilfosfonio.

Sales de ácido carboxílico metálico: tricarboxilato de cromo (III) y octilato de estaño.

Compuestos de quelatos de acetilacetona: acetilacetonato de cromo.

<Catalizador de polimerización catiónico>

Los ejemplos del catalizador de polimerización catiónicos son dados a continuación.

- 5 Catalizadores basados en ácidos de Lewis: complejo de BF_3 amina, PF_5 , BF_3 , AsF_5 , SbF_5 y similares.

Catalizadores de polimerización catiónicos de termoendurecimiento; sales de fosfonio, sales de amonio cuaternario, sales de sulfonio, sales de bencilamonio, sales de bencilpiridinio, sales de bencilsulfonio, sales de hidrazinio, ésteres de ácido carboxílico, ésteres de ácido sulfónico e imidas de amina.

- 10 Catalizadores de polimerización catiónicos curables por luz ultravioleta; hexafluorofosfato de diaril yodonio y bis(dodecilfenil)yodonio del ácido hexafluoroantimónico.

- 15 Los aceleradores de la curación por polimerización (E) anteriormente mencionados pueden ser utilizados solos o en combinación de dos o más de los mismos. La cantidad de los mismos puede ser denominada "cantidad catalítica", por ejemplo, 0,001 a 10 partes en masa, específicamente 0,01 a 5 partes en masa, con base en 100 partes en masa del total de los componentes (A) y (C) anteriores. Cuando la composición fotocromática de recubrimiento comprende el componente (D), la cantidad del componente (E) puede ser de 0,001 a 10 partes en masa, específicamente 0,01 a 5 partes en masa con base en 100 partes en masa del total de los componentes (A), (C) y (D).

(F) Agente de liberación interno

- 20 Cualquier agente de liberación interno puede ser utilizado en la presente invención si éste tiene un efecto de liberación del molde y no deteriora las propiedades físicas tales como la transparencia de una resina, y son preferentemente utilizados los tensioactivos. De éstos, los tensioactivos de fosfato son particularmente preferidos. El agente de liberación interno como se utiliza en el presente documento también incluye aquellos que tienen un efecto de liberación del molde, por ejemplo, las sales de amonio cuaternario y las sales de fosfonio cuaternario, a partir de los catalizadores anteriores. Un agente de liberación interno adecuado es seleccionado de estos agentes de liberación internos desde los puntos de vista de combinación con un monómero, las condiciones de polimerización, la eficiencia económica y la facilidad de manejo. Los ejemplos de los agentes de liberación internos de fosfato se dan a continuación:

Fosfato de mono-n-butilo, fosfato de mono-2-etilhexilo, fosfato de mono-n-octilo, fosfato de mono-n-butilo, fosfato de bis(2-etilhexilo), fosfato de di(2-etilhexilo), fosfato de di-n-octilo, fosfato de di-n-butilo.

- 30 Los agentes de liberación internos, anteriores (F) pueden ser utilizados solos o en combinación de dos o más, y la cantidad de los mismos puede ser pequeña, por ejemplo, 0,001 a 10 partes en masa, con base en 100 partes en masa del total de los componentes (A) Y (C). Cuando la composición fotocromática comprende el componente (D), la cantidad es 0.001 a 10 partes en masa, con base en 100 partes en masa del total de los componentes (A), (C) y (D).

- 35 (G) Solvente orgánico

- 40 Puede ser utilizado un solvente orgánico en la composición fotocromática de recubrimiento de la presente invención para mejorar las solubilidades del polirotaxano (A), el compuesto fotocromático (B) y la resina de poliuretano y/o el precursor de la misma (C), y además el modificador de resina (D), el acelerador de curación de polimerización (E) y el agente de liberación interno (F) los cuales son preferentemente utilizados y para reducir la viscosidad de la composición de recubrimiento fotocromática obtenida.

- 45 Los ejemplos del solvente orgánico (G) utilizado en la presente invención incluyen alcoholes tal como metanol, etanol, n-propanol, i-propanol, n-butanol, t-butanol, 2-butanol y alcohol de diacetona; derivados de alcohol polihídrico tales como éter monometílico de etilenglicol, éter monoisopropílico de etilenglicol, éter, monoetilico de etilenglicol, éter mono-n-propílico de etilenglicol, éter mono-n-butílico de etilenglicol, éter mono-t-butílico de etilenglicol, éter monometílico de propilenglicol, éter monoetilico de polipropilenglicol, éter, n-butílico de propilenglicol y éter dimetilico de etilenglicol; cetonas tales como acetona, dimetilcetona, metiletilcetona, dietilcetona, metilisobutilcetona, di-n-propilcetona, di-i-propilcetona y acetilacetona; hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno y xileno; hidrocarburos alifáticos tales como hexano y heptano, acetatos tales como acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de propilo, acetato de butilo, acetato de 2- metiletilo y acetato de 2-etoxietilo; 50 dioxano; dimetilformamida (DMF); sulfóxido de dimetilo (DMSO); tetrahidrofurano (THF); ciclohexanona; e hidrocarburos halogenados tales como cloroformo y diclorometano. Un solvente orgánico adecuado es

seleccionado de éstos de acuerdo con los tipos de los componentes (A) a (C) y, además los componentes (D) al (F), el material del substrato de lente de plástico y la facilidad de recubrimiento.

5 Los solventes orgánicos (G) anteriores pueden ser utilizados solos o en combinación de dos o más, y la cantidad de los mismos puede ser de 10 a 1.000 partes en masa con base en 100 partes en masa del total de los componentes (A) y (C). Cuando la composición fotocromática de recubrimiento comprende el componente (D), la cantidad del solvente orgánico es 10 a 1.000 partes en masa con base en 100 partes en masa del total de los componentes (A), (C) y (D).

Otros componentes de composición

10 Siempre y cuando el efecto de la presente invención no sea deteriorado, la composición fotocromática de recubrimiento de la presente invención puede ser opcionalmente mezclada con agentes de composición conocidos per se, por ejemplo, estabilizadores y aditivos tales como un agente de liberación, absorbedor de luz ultravioleta, absorbedor de infrarrojo, estabilizador de ultravioleta, antioxidante, inhibidor de la decoloración, agente antiestático, colorante fluorescente, colorante, pigmento y agente químico aromático, y además un tiol tal como el t-dodecilmertcapano como un agente de control de la polimerización.

15 Cuando es utilizado un estabilizador de luz ultravioleta, la durabilidad del compuesto fotocromático puede ser adicionalmente mejorada de manera ventajosa. Como el estabilizador de luz ultravioleta, existen los estabilizadores ópticos de amina impedida, conocidos, los antioxidantes de fenol impedido y los antioxidantes que contienen azufre.

Particularmente preferidos son los estabilizadores de ultravioleta que se dan a continuación.

20 bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)sebacato; el ADK STAB LA-52, LA-57, LA-62, LA-63, LA-67, LA-77, LA-82, LA-87 de Adeka Corporation; 2,6-di-t-butil-4-metil-fenol; 2,6-etilenbis(oxietilen)bis[3-(5-t-butil-4-hidroxi-m-tolil)propionato]; y los IRGANOX 1010, 1035, 1075, 1098, 1135, 1141, 1222, 1330, 1425, 1520, 259, 3114, 3790, 5057 y 565 de Ciba Specialty Chemicals.

25 Aunque la cantidad del estabilizador de ultravioleta no está particularmente limitada, siempre y cuando no se deteriore el efecto de la presente invención, en general, éste está de 0,1 a 10 partes en masa, específicamente de 0,5 a 5 partes en masa, basado en 100 partes en masa del total del polirotaxano (A) y la resina de poliuretano y/o el precursor de la misma (C).

<Composición preferida de la composición fotocromática de recubrimiento>

30 En la composición fotocromática de recubrimiento de la presente invención que comprende el polirotaxano (A) anterior, el compuesto fotocromático (E) y la resina de poliuretano y/o el precursor de la misma (C) como componentes esenciales, en general, el compuesto fotocromático (B) es utilizado en una cantidad de 0,1 a 10 partes en masa, particularmente y de manera preferida 0,5 a 5 partes en masa, con base en 100 partes en masa del total del polirotaxano (A) y la resina de poliuretano y/o el precursor de la misma (C).

35 La cantidad del polirotaxano (A) es preferentemente de 0,5 a 50 partes en masa, más preferentemente 1 a 20 partes en masa, basado en 100 partes en masa del total del polirotaxano (A) y la resina de poliuretano y/o el precursor de la misma (C).

Además, cuando es utilizado el modificador de resina (D), la cantidad del polirotaxano (A) es preferentemente de 0,5 a 50 partes en masa, más preferentemente 1 a 20 partes en masa, con base en 100 partes en masa del total del polirotaxano (A), la resina de poliuretano y/o el precursor de la misma (C), y el modificador de resina (D).

40 En la presente invención, para desarrollar la propiedad fotocromática y el efecto del mejoramiento de la moldeabilidad del polirotaxano (A) al máximo, es lo más preferido que el grupo funcional polimerizable sea introducido dentro de las cadenas laterales del polirotaxano (A), si un grupo OH y/o un grupo SH y los componentes (C2-1) a (C2-3) que son los precursores de la resina de poliuretano (C2), deben ser adecuadamente combinados para formar un enlace uretano, un enlace tiouretano, un enlace urea o un enlace tiourea, específicamente, el enlace uretano o el enlace tiouretano. Con respecto a la proporción preferida de esos componentes, desde los puntos de vista de propiedades fotocromáticas y moldeabilidad, la proporción de (A)/(C2-1)/(C2-2)/(C2-3) es 0,5 a 50/20 a 74/20 a 74/0 a 40 partes en masa, más preferentemente 1 a 20/25 a 69/23 a 67/0 a 20 partes en masa con base en 100 partes en masa del total de los componentes (A), (C2-1), (C2-2) y (C2-3).

50 Ya que un laminado fotocromático que tiene excelentes propiedades fotocromáticas (densidad óptica de color, velocidad de atenuación) puede ser producido mediante el mezclado del componente (C2-3), la proporción (A)/(C2-1)/(C2-2)/(C2-3) es preferentemente de 0,5 a 50/20 a 74/20 a 74/2 a 40 partes en masa, más preferentemente 1 a 20/25 a 69/23 a 67/2 a 20 partes en masa.

En este caso, las cantidades del grupo SH y del grupo OH son cada una de 0,8 a 1,2 mol, preferentemente 0,85 a 1,15 mol, lo más preferentemente 0,9 a 1,1 mol con base en 1 mol del grupo NCO o del grupo NCS.

<Uso de la composición fotocromática de recubrimiento>

5 Se utiliza composición fotocromática de recubrimiento de la presente invención, que comprende al menos el polirotaxano (A) anterior, el compuesto fotocromático (B) y la resina de poliuretano y/o el precursor de la misma (C).

10 Se forma una capa fotocromática mediante la adición del solvente orgánico (G) a la composición fotocromática de recubrimiento anterior, como es requerido para ajustar la viscosidad de una solución de recubrimiento, aplicando esta solución de recubrimiento a una lente de plástico, y secando y/o curándolo, con lo cual se hace posible desarrollar las propiedades fotocromáticas. Dicho más específicamente, cuando la resina de poliuretano (C1) es utilizada como el componente (C), preferentemente, el solvente orgánico (G) es utilizado para preparar una composición fotocromática de recubrimiento, la composición fotocromática de recubrimiento es entonces aplicada a una lente de plástico, y el solvente orgánico es secado. Cuando el precursor de resina de poliuretano (C2) es utilizado como (C) y el solvente orgánico (G) es utilizado en combinación, la composición fotocromática de recubrimiento obtenida es secada y curada, y cuando el solvente orgánico (G) no es utilizado, únicamente debe ser realizada la curación.

La curación por polimerización para la fabricación del laminado fotocromático de la presente invención es llevada a cabo mediante la realización de una reacción de policondensación y una reacción de poliadición con calor.

20 El sustrato óptico utilizado en la presente invención no está particularmente limitado si éste es un sustrato que tiene transparencia óptica, y las lentes de vidrio y de plástico y los sustratos de lentes conocidos tales como los vidrios de ventanas para casas y automóviles pueden ser utilizados, pero las lentes de plástico son particularmente y de manera preferida utilizados.

25 Como las lentes de plástico de la presente invención, las lentes conocidas que son ahora utilizadas como lentes de plástico, por ejemplo, las lentes de resina termoplástica tales como la resina (met)acrílica y las lentes de resina basada en policarbonato; y las lentes de resina reticulable, tales como la resina (met)acrílica polifuncional, la resina de alilo, la resina de tiouretano, la resina de uretano y la resina de tioepoxi para elaborar lentes, pueden ser utilizadas.

30 Preferentemente, la composición fotocromática de recubrimiento de la presente invención proporciona una capa fotocromática sobre el sustrato óptico, por ejemplo, una lente de plástico mediante el procedimiento de laminación. Establecido de manera más específica, la composición fotocromática de recubrimiento de la presente invención es disuelta en un solvente orgánico como es requerido para preparar una solución de recubrimiento que es luego aplicada a la superficie de un sustrato óptico tal como un sustrato de lente de plástico mediante recubrimiento giratorio. Cuando es utilizado el solvente orgánico, éste es eliminado mediante el secado y luego la curación por polimerización es llevada a cabo mediante el calentamiento para formar una capa fotocromática sobre la superficie del sustrato óptico (procedimiento de recubrimiento).

35 Cuando es empleado el procedimiento de recubrimiento, la viscosidad (23 °C) de la composición fotocromática de recubrimiento no está particularmente limitada, pero preferentemente es de 20 a 5.000 mPa.s (cP), más preferentemente de 70 a 1.000 mPa.s (cP). Cuando la viscosidad es demasiado alta, la temperatura de recubrimiento debe ser elevada.

40 Cuando la capa fotocromática va a ser formada sobre la superficie del sustrato óptico mediante el procedimiento de laminación anteriormente mencionado (procedimiento de recubrimiento), la adhesión entre la capa fotocromática y el sustrato óptico puede ser mejorada al someter la superficie del sustrato óptico a un tratamiento químico con una solución alcalina o una solución ácida, o el tratamiento físico por descarga en corona, descarga de plasma o pulido. Como una cuestión rutinaria, una capa de resina adhesiva transparente puede ser formada sobre la superficie del sustrato óptico.

45 En la presente invención, el espesor de la capa fotocromática en el laminado obtenido no está particularmente limitado, pero es preferentemente de 10 a 100 µm, más preferentemente de 20 a 70 µm.

50 Para producir el laminado, la capa fotocromática debe ser formada sobre el sustrato óptico mediante el siguiente procedimiento es preferentemente empleado para curar una película de recubrimiento de la composición fotocromática de recubrimiento. Una película de recubrimiento de la composición fotocromática de recubrimiento es primeramente formada sobre el sustrato óptico mediante el procedimiento de recubrimiento o el procedimiento de polimerización por vaciado. Posteriormente, el sustrato óptico que tiene la película de recubrimiento es dejado a una temperatura de 20 a 150 °C para curarse o polimerizarse, y curar la película de recubrimiento.

La composición fotocromática de recubrimiento anteriormente descrita de la presente invención, puede desarrollar

excelentes propiedades fotocromáticas tales como densidad óptica de color y velocidad de atenuación, y es utilizada efectivamente para la fabricación de un sustrato óptico provisto con las propiedades fotocromáticas, por ejemplo, una lente fotocromática con alta moldeabilidad sin producir un defecto de apariencia tal como una grieta o tensión.

- 5 El laminado obtenido por el procedimiento anterior tiene una película de recubrimiento de poli(tio)uretano que es capaz de tener alta moldeabilidad y excelentes propiedades fotocromáticas. Por lo tanto, éste puede tener excelente dureza superficial.

La capa fotocromática formada a partir de la composición fotocromática de recubrimiento de la presente invención, puede ser sometida al post-procesamiento tal como la coloración con un colorante de dispersión, la formación de una capa de recubrimiento dura mediante el uso de un agente de recubrimiento duro que comprende un agente de acoplamiento de silano o un sol de silicio, de zirconio, de antimonio, de aluminio, de estaño o de tungsteno, como el componente principal, o un tratamiento anti-reflexión o un tratamiento antiestática mediante la formación de una película delgada mediante deposición de un óxido metálico tal como SiO₂, TiO₂ o ZrO₂ o una película de recubrimiento delgada de un polímero orgánico de acuerdo al propósito.

15 EJEMPLOS

Los siguientes ejemplos son proporcionados para el propósito de ilustrar adicionalmente la presente invención, pero de ninguna manera tienen que ser considerados como limitantes. En los siguientes ejemplos y en los ejemplos comparativos, los componentes anteriores y las propiedades fotocromáticas fueron evaluados mediante los siguientes procedimientos.

20 (A) Polirotaxano;

RX-1: el polirotaxano que tiene cadenas laterales con un grupo hidroxilo y un peso molecular promedio de aproximadamente 600 y un peso molecular promedio en peso de 700.000

<Procedimiento de preparación de RX-1>

El procedimiento de preparación de RX-1 como el componente (A) es descrito a continuación.

25 (1-1) Preparación de PEG-000H

El polietilenglicol (PEG) lineal que tiene un peso molecular de 35,000 fue preparado como un polímero para 15 formar una molécula axial

Formulación:

30 10 g de PEG, 100 mg de TEMPO (radical 2,2,6,6- tetrametil-l-piperidiniloxi) y 1 g de bromuro de sodio fueron disueltos en 100 ml de agua.

5 ml de una solución acuosa de hipoclorito de sodio comercialmente disponible (contenido de cloro efectivo de 5 %) fue agregada a esta solución, y agitada a temperatura ambiente por 10 minutos. Después de esto, se agregó un máximo de 5 ml de etanol para terminar la reacción. Después de que se realizó la extracción mediante el uso de 50 ml de cloruro de metileno, el cloruro de metileno fue destilado, el extracto fue disuelto en 250 ml de etanol, y se llevó a cabo la precipitación adicional a -4 °C por 12 horas para recolectar el PEG-COOH seco.

35 (1-2) Preparación de polirotaxano

3 g del PEG-COOH preparado anteriormente y 12 g de α -ciclodextrina (α -CD) fueron cada uno disueltos en 50 ml de agua caliente a 70 °C, y las soluciones obtenidas fueron completamente mezcladas entre sí mediante agitación.

Posteriormente, esta solución mixta fue precipitada nuevamente a 4 °C por 12 horas, y el complejo de inclusión precipitado fue liofilizado y recolectado. Después, se disolvieron 0,13 g de adamantanamina en 50 ml de dimetilformamida (DMF) a temperatura ambiente, se agregó el complejo de inclusión anterior y se mezcló completamente con la solución resultante rápidamente mediante agitación. Posteriormente, una solución preparada mediante la disolución de 0,38 g de un agente BOP (hexafluorofosfato de benzotriazol-1-il-oxi-tris(dimetilamino)fosfonio) en DMF fue adicionalmente agregada y completamente mezclada por agitación. Además, una solución preparada mediante la disolución de 0.14 ml de diisopropiletilamina en DMF fue agregada y completamente mezclada mediante agitación para obtener un reactivo en suspensión. El reactivo en suspensión obtenido anteriormente fue dejado reposar a 4 °C por 12 horas.

Posteriormente, se agregaron 50 ml de un solvente mixto de DMF/metanol (proporción volumétrica de 1/1) y se mezclaron con el reactivo, la mezcla obtenida fue luego centrifugada, y el sobrenadante fue retirado. Después de

- que el producto resultante fue lavado con la solución mixta de DMF/metanol anteriormente mencionada, éste fue lavado mediante el uso de metanol y centrifugado para obtener un precipitado. Después de que el precipitado obtenido fue secado a vacío, éste fue disuelto en 50 ml de DMSO, y la solución transparente obtenida fue agregada gota a gota a 700 ml de agua para precipitar un polirotaxano. El polirotaxano precipitado fue recolectado mediante centrifugación y secado a vacío. Posteriormente, el polirotaxano fue disuelto en DMSO, precipitado en agua, recolectado y secado para obtener un polirotaxano purificado. La cantidad de inclusión de α -CD fue de 0,25.
- La cantidad de inclusión fue calculada mediante la disolución del polirotaxano en DMSO- d_6 y midiendo con un instrumento de medición de RMN- 1H (JNM-LA500 de JEOL Ltd.) de acuerdo con el siguiente procedimiento.
- X, Y y X/(Y-X) significan lo siguiente.
- X: valor integrado del protón derivado del grupo hidroxilo de 4 a 6 ppm de ciclodextrina.
- Y: valor integrado del protón derivado de las cadenas de metileno de 3 a 4 ppm de ciclodextrina y PEG.
- X/(Y-X): proporción de protones de la ciclodextrina respecto al PEG.
- X/(Y-X) cuando la cantidad de inclusión máxima es 1 teóricamente, es primeramente calculada y luego comparada con X/(Y-X) calculada a partir del valor analítico del compuesto real para calcular la cantidad de inclusión
- (1-3) Introducción de las cadenas laterales dentro del polirotaxano
- 500 mg del polirotaxano purificado anteriormente fueron disueltos en 50 ml de una solución acuosa a 1 mol/L de NaOH y se agregaron 3,83 g (66 mmol) de óxido de propileno a la solución resultante y se agitó en una atmósfera de argón a temperatura ambiente por 12 horas. Posteriormente, la solución de polirotaxano anteriormente mencionada fue neutralizada a un pH de 7 a 8 mediante el uso de una solución acuosa de 1 mol/L de HCl, se dializó con un tubo de diálisis y se liofilizó para obtener un polirotaxano hidroxipropilado.
- El grado de modificación de los grupos OH de la molécula cíclica por el grupo hidroxipropilo fue de 0,5. Se preparó una solución mixta mediante la disolución de 5 g del polirotaxano hidroxipropilado obtenido, en 30 g de ϵ -caprolactona a 80 °C. Después de que esta solución mixta fue agitada a 110 °C por 1 hora mientras que se soplaban nitrógeno anhidro, se agregaron 0,16 g de una solución al 50 % en peso en xileno de 2-etilhexanoato de estaño (II) y se agitó a 130 °C por 6 horas. Después de esto, se agregó xileno para obtener una solución de polirotaxano en xileno modificada con policaprolactona, que tiene un contenido de materiales no volátiles de aproximadamente 35 % en masa, dentro de la cual han sido introducidas las cadenas laterales.
- La solución de polirotaxano-xileno modificada con policaprolactona, preparada anteriormente, fue agregada gota a gota al hexano, recolectada y secada para obtener un polirotaxano modificado con cadena lateral (A) que tiene grupos OH como grupos funcionales polimerizables. Cuando el polirotaxano obtenido fue identificado mediante RMN- 1H y GPC, se confirmó que éste era un polirotaxano que tenía una estructura deseada.
- Las propiedades físicas de este polirotaxano (A) fueron como sigue.
- Grado de modificación de la cadena lateral: 0,5.
- Peso molecular de la cadena lateral: aproximadamente 600 en promedio.
- Peso molecular promedio en peso Mw del polirotaxano 20 (GPC) : 700.000.
- RX-2: polirotaxano que tiene cadenas laterales con un grupo hidroxilo y un peso molecular promedio de aproximadamente 500 y un peso molecular promedio en peso de 400.000.
- El polirotaxano RX-2 se obtuvo de la misma manera que el RX-1 anterior, excepto que se utilizó PEG que tiene un peso molecular de 20.000.
- Las propiedades físicas de este polirotaxano (A) fueron como sigue.
- Cantidad de inclusión de α -CD: 0,25.
- Grado de modificación de la cadena lateral: 0,5.
- Peso molecular de la cadena lateral: aproximadamente 500 en promedio.
- Peso molecular promedio en peso Mw del polirotaxano (GPC): 400.000.
- RX-4: polirotaxano que tiene cadenas laterales con un grupo tiol y un peso molecular promedio de

aproximadamente 500 y un peso molecular promedio en peso de 450.000.

- 5 1,27 g (0,012 mol) del ácido 3-mercaptopropiónico, 50 g de tolueno y 0,34 g (0,002 mol) del ácido p-toluensulfónico se agregaron a 10 g del RX-2 obtenido anteriormente, en una atmósfera de nitrógeno para llevar a cabo una reacción a reflujo por 6 horas. El agua producida por la reacción fue conjuntamente sometida a ebullición con un solvente, únicamente el agua fue eliminada hacia la parte externa del sistema con un separador, y el solvente regresó a un reactor. Después de que el producto de reacción fue agregado gota a gota al hexano en una atmósfera de nitrógeno y precipitado, se recolectó un sólido y se secó para obtener RX-4. Las propiedades físicas de este polirotaxano (A) fueron como sigue.

Cantidad de inclusión de α -CD: 0,25.

- 10 Grado de modificación de la cadena lateral: 0,5.

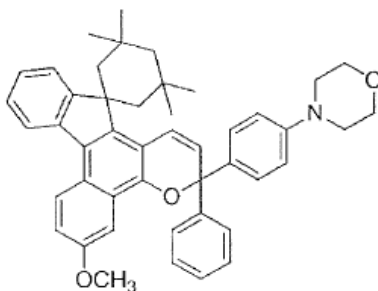
Peso molecular de la cadena lateral: aproximadamente 600 en promedio.

Peso molecular promedio en peso Mw del polirotaxano (GPC): 450.000.

- 15 Las condiciones de la medición de GPC fueron como sigue. Un cromatógrafo de líquidos (fabricado por Nihon Waters K.K.) fue utilizado como un aparato para la medición de GPC. El utilizó Shodex GPC KF-805 (cantidad molecular del límite de eliminación: 2.000.000) de Showa Denko K.K., como una columna. Se utilizó dimetilformamida (DMF) como una solución de desarrollo para medir la velocidad de flujo de 1 ml/minuto y una temperatura de 40°C. Se utilizó poliestireno como un estándar de referencia para obtener el peso molecular promedio en peso mediante conversión comparativa. Se utilizó un refractómetro diferencial como un detector.

Compuesto fotocromático (B):

- 20 PC1:



Precursor de resina de poliuretano (C2);

El compuesto de poliiso(tio)cianato (C2-1) que tiene al menos dos grupos isocianato y/o grupos isotiocianato en una molécula

- 25 XDI: diisocianato de m-xileno

IPDI: diisocianato de isoforona

NBDI: diisocianato de (biciclo[2.2.1]heptan-2,5(2,6)-diil)bismetileno

(C2-2) compuesto de poli(ti)ol que tiene al menos dos grupos hidroxilo y/o grupos tiol en una molécula

Poliol;

- 30 PL1: DURANOL de Asahi Kasei Chemicals Co., Ltd. (diol de policarbonato, peso molecular promedio en número de 500)

PL2: DURANOL de Asahi Kasei Chemicals Co., Ltd. (diol de policarbonato, peso molecular promedio en número de 800)

PE1: diol de poliéter, peso molecular promedio en número de 400

- 35 TMP: trimetilolpropano

Politiol;

TMMP: tris(3-mercaptopropionato) de trimetilolpropano

(C2-3) compuesto de mono(ti)ol que tiene un grupo hidroxilo o un grupo tiol en una molécula

PELE23: éter laurílico de polioxietileno (n = 23, Pm = 1198) PGMS25: monoestearato de polietilenglicol (n = 25, Pm=1386)

5 MP-70: éter monometílico de polipropilenglicol fabricado por Kao Corporation (Pm=439)

Otros Componentes de la composición

(D) modificador de resina: isoforondiamina CE1

(E) acelerador de la curación por polimerización;

DBTD: laurato de dibutilestaflo

10 (A) Solvente orgánico

DMF: dimetilformamida

MEK: metiletilcetona

Resina de poliuretano (C)

(C1) PU1: resina de poliuretano

15 Procedimiento de producción de PU1 (C1)

30 g de IPDI (C2-1), 27 g de PEI (C2-2) y 240 mL de DMF (G) fueron alimentados a un matraz de tres bocas que tenía una paleta de agitación, tubo de enfriamiento, termómetro y tubo de introducción de gas nitrógeno, para llevar a cabo una reacción en una atmósfera de nitrógeno a 120 °C por 5 horas, y luego se enfrió a 25 °C, se agregaron gota a gota 10,2 g de IPDA como el componente (D), al producto de reacción resultante para llevar a cabo una reacción a 25 °C por 1 hora, y el solvente fue destilado bajo una presión reducida para producir PU1 (C1). Cuando el peso molecular del PU1 obtenido fue medido mediante GPC, éste fue de 10.000 en términos de polioxietileno. La absorción derivada de un grupo isocianato en el extremo de la molécula, fue confirmada alrededor de 2250 cm⁻¹ mediante la medición espectral de absorción de infrarrojo.

Ejemplo 1

25 Una solución homogénea (composición fotocromática de recubrimiento) fue preparada al mezclar conjuntamente los siguientes componentes de acuerdo con la siguiente formulación. La cantidad de cada componente es mostrada en la Tabla 1. La viscosidad inicial de la composición de recubrimiento obtenida fue medida con el reómetro RST (RSTCPS) de BROOKFIELD y se muestra en la Tabla 1.

Formulación:

30 (A) Polirotaxano: 0,5 partes en masa de RX-1

(B) Compuesto fotocromático: 0,4 partes en masa de PC1

(C2-1) Compuesto de poliiso(tio)cianato que tiene al menos dos grupos isocianato y/o grupos isotiocianato en una molécula: 4,9 partes en masa de IPDI

35 (C2-2) compuesto poli(ti)ol que tiene al menos dos grupos hidroxilo y/o grupos tiol en una molécula: 2.1 partes en masa de PL1, 1,7 partes en masa de TMP

(C2-3) compuesto de mono(ti)ol que tiene un grupo hidroxilo o un grupo tiol en una molécula: 0,8 partes en masa de PELE23

(E) acelerador de la curación: 0,0001 en parte en masa de DBTD.

40 Fue obtenido un laminado fotocromático mediante la composición fotocromática de recubrimiento anteriormente mencionada, de acuerdo con el siguiente procedimiento.

Una lente de plástico basada en tiouretano que tenía un espesor central de aproximadamente 2 mm, una potencia esférica de -6,00D y un índice de refracción de 1,60, fue preparado como un substrato óptico. Esta lente de plástico basada en tiouretano fue sometida a 5 minutos de grabado con álcali a 50 °C mediante el uso de una solución

acuosa de hidróxido de sodio al 10 % y luego fue perfectamente enjuagada con agua destilada previamente.

La composición fotocromática de recubrimiento fue dejada caer sobre la superficie de la lente de plástico anterior, la cual fue girada a 2.000 rpm con un recubridor giratorio, (1H-DX2 de MIKASA). Después de esto, la lente de plástico fue calentada a 120 °C por 1 hora para polimerizar y curar la composición fotocromática de recubrimiento para obtener de este modo un laminado fotocromático. El espesor de la capa fotocromática fue de aproximadamente 30 μm .

El laminado fotocromático obtenido mostró propiedades fotocromáticas tales como una longitud de onda de absorción máxima de 595 nm, una densidad óptica de color de 0,85 y una velocidad de atenuación de 50 segundos. Respecto a la moldeabilidad, el laminado tuvo una tensión óptica de 1, no hubo defectos de apariencia, una dureza Vickers de 13 y una adhesión de 100. La longitud de onda de absorción máxima, la densidad óptica de color, la velocidad de atenuación, la moldeabilidad, la dureza Vickers y la adhesión fueron evaluadas mediante los siguientes procedimientos.

[Ítems de evaluación]

(1) Longitud de onda de absorción máxima (λ_{max}): La longitud de onda de absorción máxima después del desarrollo del color obtenido con el espectrofotómetro (fotodetector MCPD1000 de canales múltiples instantáneo) de Otsuka Electronics Co., Ltd., mediante el uso del laminado fotocromático obtenido como una muestra, y exponiéndolo a la luz que tiene una intensidad de haz a 365 nm de 2,4 mW/cm² sobre la superficie del laminado, y a 245 nm de 24 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ con la lámpara de xenón L-2480 (300W) SHL-100 de Hamamatsu Photonics K.K. a través de un filtro de aeromasa (de Corning Incorporated) a 20 °C \pm 1 °C por 120 segundos. La longitud de onda de absorción máxima está relacionada con el color al tiempo del desarrollo del color.

(2) Densidad óptica de color ($\epsilon(120) - \epsilon(0)$): Diferencia entre la absorbancia $\{\epsilon(120)\}$ después de 120 segundos de exposición a luz a la longitud de onda de absorción máxima anterior y la absorbancia $\epsilon(0)$ antes de la exposición. Se puede decir que conforme este valor se vuelve más grande, las propiedades fotocromáticas se vuelven más excelentes. El color que fue desarrollado en el exterior fue evaluado visualmente.

(3) Velocidad de atenuación [$t_{1/2}$ (seg.)]: Tiempo transcurrido hasta que la absorbancia para longitud de onda de absorción máxima anterior de una muestra cae a 1/2 de $\{\epsilon(120) - \epsilon(0)\}$ cuando la exposición, es continuada por 120 segundos y luego detenida. Se puede decir que conforme este tiempo se vuelve más corto, las propiedades fotocromáticas se vuelven más excelentes.

(4) Moldeabilidad: La tensión óptica y el defecto de apariencia tal como una grieta del laminado fotocromático fabricado fueron evaluados por los siguientes procedimientos.

Tensión óptica: Poder esférico (SPH1, unidad de dioptrías) de una lente de plástico antes de la formación de una capa fotocromática y el poder esférico (SPH2, unidad de dioptría) de la lente de plástico después de la formación de la capa fotocromática fueron medidos mediante el uso del medidor automático de lentes. LM-1800PD (fabricado por Nidec) para evaluar la tensión óptica de la lente por la diferencia de $\Delta\text{SPH} = |\text{SPH2} - \text{SPH1}|$. Se dan los siguientes criterios de evaluación.

1: ΔSPH menor de 0,10

2: ΔSPH no menor de 0,10

Defecto de apariencia: 10 laminados fotocromáticos fueron fabricados para contar el número de laminados fotocromáticos que tenían un defecto de apariencia tal como una grieta.

(5) Dureza Vickers: La dureza Vickers de la capa fotocromática obtenida fue medida con el medidor de dureza micro-Vickers PMT-X7A30 (de Matsuzawa Co., Ltd.). Un indentador de diamante tipo pirámide cuadrada fue utilizado para llevar a cabo la evaluación de la dureza Vickers bajo una carga de 10 gf para un tiempo de retención del indentador de 30 segundos. Después de que se realizó esta medición 4 veces en total, un valor promedio de los tres datos de medición, excluyendo el primero con un error de medición grande, fue obtenido.

(6) Adhesión

La adhesión fue evaluada mediante una prueba de cinta cortada transversalmente de acuerdo con JISD-0202. Es decir, se utilizó una cuchilla cortadora para realizar cortes en la superficie de la capa fotocromática del laminado fotocromático obtenido, a intervalos de aproximadamente 1 mm para formar así 100 cuadros. Una cinta adhesiva de celofán (Cellotape (marca registrada) de Nichiban Co., Ltd.) fue fuertemente adherida a la superficie y luego desprendida a un estiramiento en una dirección de 90° de la superficie para contar el número de cuadros dejados detrás de la capa fotocromática.

Ejemplos 2 al 8 y 12, Ejemplos Comparativos 1 y 2

Los laminados fotocromáticos fueron fabricados y evaluados de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que las composiciones fotocromáticas de recubrimientos mostradas en las Tablas 1 y 2 fueron utilizadas. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

5 Ejemplo 9

(A) Polirotaxano: 0,5 partes en masa de RX-2

(B) Compuesto fotocromático: 0,4 partes en masa de PC1

(C2-1) compuesto de poliiso(tio)cianato que tiene al menos dos grupos isocianato y/o grupos isotiocianato en una molécula: 4,9 partes en masa de IPDI

10 (C2-2) compuesto de poli(ti)ol que tiene al menos dos grupos hidroxilo y/o grupos tiol en una molécula: 2,1 partes en masa de PL1, 1,7 partes en masa de TMP

(C2-3) compuesto de mono(ti)ol que tiene un grupo hidroxilo o grupo tiol en una molécula: 0,8 partes en masa de PELE23

(E) acelerador de la curación: 0,0001 partes en masa de DBTD.

15 Una lente de plástico de resina de alilo CR39 que tenía un espesor central de aproximadamente 2 mm, una potencia esférica de -2,00D y un índice de refracción de 1,50, fue preparada como un sustrato óptico. Este CR39 fue sometido a 5 minutos de grabado con álcali a 50 °C mediante el uso de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 10 % y se enjuagó completamente con agua destilada previamente.

20 La composición fotocromática de recubrimiento fue dejada caer sobre la superficie de la lente de plástico anterior, la cual fue girada a 2.000 rpm con un recubridor giratorio (1H-DX2 de MIKASA). Después de esto, la lente de plástico fue calentada a 120 °C por 1 hora para polimerizar y curar la composición fotocromática de recubrimiento para obtener así un laminado fotocromático. El espesor de la capa fotocromática fue de aproximadamente 30 µm.

25 El laminado fotocromático obtenido mostró propiedades fotocromáticas tales como una longitud de onda de absorción máxima de 595 nm, una densidad óptica de color de 0,86 y una velocidad de atenuación de 49 segundos. Respecto a la moldeabilidad, el laminado fotocromático tuvo una tensión óptica de 1, no hubo defecto de apariencia, una dureza Vickers de 13 y una adhesión de 100. La composición de la composición de recubrimiento es mostrada en la Tabla 2 y las propiedades físicas del laminado fotocromático obtenidos son mostradas en la Tabla 3.

Ejemplo de referencia 10

30 (A) Polirotaxano: 0,5 partes en masa de RX-2

(B) Compuesto fotocromático: 0,4 partes en masa de PC1

(C1-1) resina de poliuretano: 3 partes en masa de PU1

(C2-2) compuesto de poli(ti)ol que tiene al menos dos grupos hidroxilo y/o grupos tiol en una molécula: 1,5 partes en masa de TMP

35 (E) acelerador de curación: 0,0001 partes en masa de DBTD

(G) solvente orgánico: 10 partes en masa de MEK.

Fue obtenido un laminado fotocromático mediante el uso de la composición fotocromática de recubrimiento anteriormente mencionada, de acuerdo con el siguiente procedimiento.

40 Una lente de plástico basada en tiouretano que tenía un espesor central de aproximadamente 2 mm, una potencia esférica de -6,00D y un índice de refracción de 1,60, fue preparada como un sustrato óptico. Esta lente de plástico basada en tiouretano fue sometida a 5 minutos de grabado con álcali a 50 °C mediante el uso de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 10 %, y se enjuagó completamente con agua destilada previamente.

45 La composición fotocromática de recubrimiento fue dejada caer sobre la superficie de la lente de plástico anteriormente mencionada, la cual fue girada a 1.000 rpm con un recubridor giratorio (1H-DX2 de MIKASA). Después de esto, la lente de plástico fue calentada a 120 °C por 1 hora para polimerizar y curar la composición fotocromática de recubrimiento, para obtener así un laminado fotocromático. El espesor de la capa fotocromática

fue de aproximadamente 40 μm .

5 El laminado fotocromático obtenido mostró propiedades fotocromáticas tales como una longitud de onda de absorción máxima de 595 nm, una densidad óptica de color de 0,89 y una velocidad de atenuación de 40 segundos. Respecto a la moldeabilidad, el laminado fotocromático tuvo una tensión óptica de 1, sin defectos de apariencia, una dureza Vickers de 10 y una adhesión de 100. La composición de la composición de recubrimiento es mostrada en la Tabla 2 y las propiedades físicas del laminado fotocromático obtenido se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo de referencia 11

10 Fue fabricado un laminado fotocromático y fue evaluado de la misma manera que en el Ejemplo 10, excepto que una composición fotocromática de recubrimiento mostrada en la Tabla 2 fue utilizada. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Tabla 1

N.º	Componente (A) (pbm)	Componente (B) (pbm)	Componente (C2) (pbm)			Componente (E) (pbm)	viscosidad (cP)	Sustrato óptico
			(C2-1) (pbm)	(C2-2) (pbm)	(C2-3) (pbm)			
Ej. 1	RX-1 (0,5)	PC1 (0,4)	IPDI (4,9)	TMP/PL1 (1,7/2,1)	PELE23 (0,8)	DBTD (0,0001)	800	Lente de plástico basada en tiouretano
Ej. 2	RX-1 (1,4)	PC1 (0,4)	IPDI (5,1)	TMP/PL1 (1,9/1,6)	-	DBTD (0,0001)	1500	Lente de plástico basada en tiouretano
Ej. 3	RX-1 (0,07)	PC1 (0,4)	IPDI (4,9)	TMP/PL1 (1,7/2,53)	PELE23 (0,8)	DBTD (0,0001)	300	Lente de plástico basada en tiouretano
Ex 4	RX-1 (2,5)	PC1 (0,4)	IPDI (5,1)	TMP/PL1 (1,9/0,5)	-	DBTD (0,0001)	2500	Lente de plástico basada en tiouretano
Ej. 5	RX-2 (0,6)	PC1 (0,4)	XDI (4,4)	TMP/PL1 (1,8/2,3)	PELE23 (0,9)	DBTD (0,0001)	400	Lente de plástico basada en tiouretano
Ej. 6	RX-2 (0,5)	PC1 (0,4)	NBDI (4,9)	TMP/PL2 (1,7/2,1)	PGMS25 (0,8)	DBTD (0,0001)	300	Lente de plástico basada en tiouretano
Ej. 7	RX-2 (0,5)	PC1 (0,4)	NBDI (4,9)	TMP/PL2 (1,7/2,1)	PGMS25 (0,8)	DBTD (0,0001)	250	Lente de plástico basada en tiouretano
Ej. C. 1	-	PC1 (0,4)	IPDI (5,8)	TMP/PL1 (2,0/2,2)	-	DBTD (0,0001)	150	Lente de plástico basada en tiouretano
Ej. C. 2	-	PC1 (0,4)	IPDI (4,7)	TMP/PL1 (1,5/1,9)	PELE23 (1,9)	DBTD (0,0001)	100	Lente de plástico basada en tiouretano

Ej.: Ejemplo Ej. C.: Ejemplo comparativo. pbm: partes por masa

Tabla 2

N.º	Compo. (A) (pbm)	Compo. (B) (pbm)	Compo. (C1) (pbm)	Componente (C2) (pbm)			Compo. (D) (pbm)	Compo. (E) (pbm)	Compo. (G) (pbm)	Viscosidad (cP)	Sustrato óptico
				(C2-1) (pbm)	(C2-2) (pbm)	(C2-3) (pbm)					
Ej. 8	RX-4 (0,5)	PC1 (0,4)	-	XDI (4,9)	TMMP/PL1 (1,7/2,1)	PGMS25 (0,8)	-	DBTD (0,0001)	-	200	Lente de plástico basada en tiouretano
Ej. 9	RX-2 (0,5)	PC1 (0,4)	-	IPDI (4,9)	TMP/PL1 (1,7/2,1)	PELE23 (0,8)	-	DBTD (0,0001)	-	350	Lente de plástico de resina de arilo
Ej. 10	RX-2 (0,5)	PC1 (0,4)	PU1 (3)	IPDI (4)	TMP (1,5)	MP-70 (1)	-	DBTD (0,0001)	MEK (10)	1000	Lente de plástico basada en tiouretano
Ej. 11	RX-2 (0,5)	PC1 (0,4)	PU1 (5)	I PDI (3)	-	-	CE1 (1,5)	-	MEK (10)	2000	Lente de plástico basada en tiouretano
Ej. 12	RX-2 (1,3)	PC1 (0,4)	-	NBDI (4,8)	TMP/PL1 (1,7/1,4)	PGMS25 (0,8)	-	DBTD (0,0001)	-	1000	Lente de plástico basada en tiouretano

Ej.: Ejemplo pbm: partes en masa Compo.: Componente

Tabla 3

N.º	Propiedades fotocromáticas			Moldabilidad		Dureza Vickers	adhesión
	Longitud de onda absorción máxima (λ_{max})	Densidad óptica color	Velocidad atenuación (seg)	Tensión óptica	Defecto de apariencia		
Ej. 1	595	0,85	50	1	0	13	100
Ej. 2	595	0,87	48	1	0	12	100
Ej. 3	595	0,79	65	1	0	15	100
Ej. 4	595	0,87	42	1	0	7	100
Ej. 5	597	0,83	53	1	0	15	100
Ej. 6	595	0,85	50	1	0	13	100
Ej. 7	596	0,85	50	1	0	13	100
Ej. C. 1	595	0,12	340	2	4	16	100
Ej. C. 2	595	0,86	53	1	0	3	100
Ej. C. 3	595	0,82	70	2	2	7	0
Ej. C. 4	595	0,82	72	2	2	7	100
Ej. 8	598	0,82	51	1	0	14	100
Ej. 9	595	0,86	49	1	0	12	100
Ej.10	595	0,89	40	1	0	6	100
Ej.11	595	0,75	67	1	0	15	100
Ej.12	595	0,90	40	1	0	9	100
Ej.: Ejemplo Ej. C.: Ejemplo comparativo							

5 Ejemplo Comparativo 3

Un polirotaxano (RX-3) que tiene un grupo acrílico como grupo reactivo fue preparado mediante el siguiente procedimiento.

Después de que se agregó 0,01 g de dibutil hidroxitolueno (inhibidor de la polimerización) a 30 g de una solución de polirotaxano-xileno modificada con policaprolactona, preparada de la misma manera que en el procedimiento de preparación de polirotaxano RX-1 anterior (1-3), 3,8 g del isocianato de 2-acriloiloxietilo fueron agregados gota a gota a la solución resultante. Esta solución fue agitada a 40 °C por 16 horas para obtener una solución de polirotaxano-xileno que tenía un grupo acrílico introducido dentro del extremo de la policaprolactona. Esta solución de polirotaxano-xileno fue agregada gota a gota al hexano, se recolectó y se secó para preparar un polirotaxano que tenía un grupo acrílico como un grupo reactivo (RX-3). La cantidad de inclusión de α -CD fue de 0,25, el grado de modificación fue de 0.5, el peso molecular de cada una de las cadenas laterales del polirotaxano obtenido fue de aproximadamente 600, y el peso molecular promedio en peso M_w del polirotaxano fue de 950.000.

Posteriormente, 0,5 partes en masa de RX-3, 2 partes en masa del diacrilato de polietilenglicol (longitud de cadena promedio de las cadenas de etilenglicol de 9, peso molecular promedio de 508), 3 partes en masa de trimetacrilato de trimetilolpropano, 4 partes en masa de 2,2-bis[4-(metacriloiloxipolietoxi)fenil]propano (longitud de cadena promedio de las cadenas de etilenglicol de 10, peso molecular promedio de 804), 0.1 parte en masa de metacrilato de glicidilo, 0.4 partes en masa de PCI y 0.04 partes en masa de óxido de fenilbis(2,4,6-trimetilbenzoi)-fosfina (nombre comercial: Irgacure 819, fabricado por BASF) como un iniciador de la polimerización, fueron agregados perfectamente mezclados entre sí bajo agitación para obtener una composición fotocromática de recubrimiento.

Fue formada una capa fotocromática mediante el siguiente procedimiento.

Una lente de plástico basado en tiouretano que tenía un espesor central de aproximadamente 2 mm, una potencia esférica de -6,00D y un índice de refracción de 1,60 fue preparado como un substrato óptico. Esta lente de plástico basada en tiouretano fue sometida a 5 minutos de grabado con álcali a 50 °C mediante el uso de una solución

acuosa de hidróxido de sodio al 10 %, y completamente enjuagada con agua destilada previamente.

La composición fotocromática de recubrimiento obtenida anteriormente fue dejada caer sobre la superficie de la lente de plástico anteriormente mencionada, la cual fue girada a 1.000 rpm con un recubridor giratorio (1H-DX2 de MIKASA). Después de esto, la lente recubierta con la composición fotocromática de recubrimiento fue expuesta a luz mediante el uso de una lámpara de haluro metálico que tenía una salida de 200 mW/cm² en una atmósfera de gas nitrógeno por 90 segundos para curar la película de recubrimiento. Posteriormente, la lente fue adicionalmente calentada a 110 °C por 1 hora para obtener un laminado que tenía una capa fotocromática. El espesor de la capa fotocromática fue de aproximadamente 30 µm.

Las propiedades fotocromáticas tales como la longitud de onda de absorción máxima, la densidad óptica de color y la velocidad de atenuación, la moldeabilidad, la dureza Vickers y la adhesión del laminado fotocromático obtenido, fueron evaluadas de la misma manera que en el Ejemplo 1.

Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo Comparativo 4

Un laminado fotocromático fue fabricado y evaluado de la misma manera que en el Ejemplo Comparativo 3, excepto que una capa de aprestador curable por humedad (nombre comercial: TR-SC-P, fabricado por Tokuyama Corporation) tenía un espesor de aproximadamente 10 pm fue formada entre la lente de plástico y la capa fotocromática. Los resultados se muestran en la tabla 3.

Como es obvio a partir de los Ejemplos anteriores y de los Ejemplos Comparativos, los laminados fotocromáticos obtenidos mediante la formación de una capa de la composición fotocromática de recubrimiento de la presente invención son excelentes en propiedades fotocromáticas, en moldeabilidad, en dureza superficial y en adhesión. Los laminados fotocromáticos de los Ejemplos 1 al 7 fueron excelentes en las propiedades fotocromáticas, en la moldeabilidad, en la dureza superficial y en la adhesión, mientras que el laminado fotocromático del Ejemplo Comparativo 1 no fue satisfactorio en términos de propiedades fotocromáticas y moldeabilidad, y el laminado fotocromático del Ejemplo Comparativo 2 no fue satisfactorio en términos de la dureza superficial, aunque tuvo propiedades fotocromáticas satisfactorias, moldeabilidad y adhesión satisfactorias. El laminado fotocromático del Ejemplo comparativo 3 no fue satisfactorio en términos de la moldeabilidad y la adhesión, aunque tuvo propiedades fotocromáticas satisfactorias y una dureza superficial satisfactoria. Además, el laminado fotocromático del Ejemplo Comparativo 4 fue no satisfactorio en términos de la moldeabilidad aunque fue satisfactorio en términos de las propiedades fotocromáticas, la dureza superficial y la adhesión.

Efecto de la Invención

Un laminado que tenía una capa fotocromática que muestra excelentes propiedades fotocromáticas tales como densidad óptica de color y velocidad de atenuación, y que tiene alta moldeabilidad y excelente dureza superficial, puede ser fabricado mediante el uso de la composición fotocromática de recubrimiento de la presente invención como es mostrado en los Ejemplos que han sido descritos anteriormente.

El desarrollo de las propiedades fotocromáticas anteriores es debido al uso de un polirotaxano en combinación con un compuesto fotocromático. Los inventores de la presente invención consideran que la razón para esto es como sigue.

Es decir, ya que las moléculas cíclicas del polirotaxano pueden deslizarse sobre la molécula axial, es formado un espacio alrededor de las moléculas cíclicas y provoca el cambio estructural reversible del compuesto fotocromático cambiabilmente con el resultado de que la velocidad de atenuación y la densidad óptica de color son mejorados. Además, el cambio estructural reversible del compuesto fotocromático existente cerca de las cadenas laterales que tienen alta flexibilidad puede ser provocado más rápidamente por la introducción de las moléculas cíclicas dentro de las cuales han sido introducidas las cadenas laterales.

Como la densidad óptica de color y la velocidad de atenuación pueden ser mejoradas por el efecto del polirotaxano anterior, puede ser formada una capa fotocromática sin deteriorar la densidad de reticulación de un componente de resina de uretano y la propiedad de enlaces de hidrógeno. Por lo tanto, es proporcionada una excelente dureza superficial mientras que son conservadas excelentes propiedades fotocromáticas.

Además, ya que las moléculas cíclicas del polirotaxano pueden deslizarse sobre la molécula axial, la tensión provocada por el encogimiento de la polimerización que ocurre cuando la capa fotocromática es formada, es mitigada, con lo cual se proporciona una alta moldeabilidad sin producir una grieta en la capa fotocromática y tensión en la lente de plástico obtenida.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir un laminado, que comprende las etapas de:

recubrir una composición fotocromática de recubrimiento sobre un sustrato óptico mediante recubrimiento por rotación; y

5 dejar y curar la película recubierta de la composición fotocromática de recubrimiento sobre el sustrato óptico en un intervalo de temperatura de 20 a 150 °C para formar una capa fotocromática,

en el que la composición fotocromática de recubrimiento comprende (A) un polirrotaxano que tiene una estructura molecular compuesta formada por una molécula axial y una pluralidad de moléculas cíclicas que forman la molécula axial, (B) un compuesto fotocromático y (C2) un precursor de resina de poliuretano, y

10 en el que el precursor de resina de poliuretano (C2) incluye (C2-1) un compuesto de poliiso(tio)cianato que tiene al menos dos grupos isocianato y/o grupos isotiocianato en una molécula, (C2-2) un compuesto de poli(ti)ol que tiene en al menos dos grupos hidroxilo y/o grupos tiol en una molécula y (C2-3) un compuesto mono(ti)ol que tiene un grupo hidroxilo o un grupo tiol en una molécula.

15 2. El procedimiento de producción de un laminado de acuerdo con la reivindicación 1, en el que una cadena lateral que tiene al menos un grupo funcional polimerizable seleccionado entre grupo OH, grupo SH, grupo NH₂, grupo NCO y grupo NCS se introduce en al menos uno de los anillos de las moléculas cíclicas del polirrotaxano (A).

20 3. El procedimiento para producir un laminado de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que la composición fotocromática de recubrimiento comprende de 0,5 a 50 partes en masa del polirrotaxano (A), de 20 a 74 partes en masa del compuesto de poliiso(tio)cianato (C2 -1), de 20 a 74 partes en masa del compuesto de poli(ti)ol (C2-2) y de 2 a 40 partes en masa del compuesto de mono(ti)ol (C2-3) basado en 100 partes en masa del total del polirrotaxano (A), el compuesto de poliiso(tio)cianato (C2-1), el compuesto de poli(ti)ol (C2-2) y el compuesto de mono(ti)ol (C2-3).

4. El procedimiento para producir un laminado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el espesor de la capa fotocromática es de 10 a 100 µm.

25

Fig. 1

