

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101296963 B

(45) 授权公告日 2013. 03. 20

(21) 申请号 200680039514. 1

(22) 申请日 2006. 08. 29

(30) 优先权数据

11/221, 188 2005. 09. 07 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 04. 23

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2006/033520 2006. 08. 29

(87) PCT申请的公布数据

W02007/030353 EN 2007. 03. 15

(73) 专利权人 光学转变公司

地址 美国佛罗里达州

(72) 发明人 K·J·斯图尔特

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 龙传红

(51) Int. Cl.

*C08G 18/71* (2006. 01)

*C08G 18/80* (2006. 01)

*G02B 1/10* (2006. 01)

(56) 对比文件

US 6387519 B1, 2002. 05. 14, 说明书第 24 栏第 46 行至第 27 栏第 5 行、第 19 栏第 60 行至第 20 栏第 5 行、第 19 栏第 34-47 行、第 83 栏第 20-55 行、第 14 栏第 20-45 行、第 9 栏第 63 行至第 11 栏第 52 行、第 44 栏第 29-55 行、第 45 栏第 58 行至第 46 栏第 5 行、第 29 栏第 5-25 行、第 33 栏第 6-10 行、第 34 栏第 18-36 行、第 35 栏第 58-65 行、第 36 栏第 17-25 行、权利要求 38.

US 6387519 B1, 2002. 05. 14, 说明书第 24 栏第 46 行至第 27 栏第 5 行、第 19 栏第 60 行至第 20 栏第 5 行、第 19 栏第 34-47 行、第 83 栏第 20-55 行、第 14 栏第 20-45 行、第 9 栏第 63 行至第 11 栏第 52 行、第 44 栏第 29-55 行、第 45 栏第 58 行至第 46 栏第 5 行、第 29 栏第 5-25 行、第 33 栏第 6-10 行、第 34 栏第 18-36 行、第 35 栏第 58-65 行、第 36 栏第 17-25 行、权利要求 38.

US 2006/0022176 A1, 2006. 02. 02, 说明书 011 段、0098 段.

US 2004/0207809 A1, 2004. 10. 21, 说明书 0066-0068 段、0021-0025 段、权利要求 8.

审查员 祖胜臻

权利要求书 2 页 说明书 26 页

(54) 发明名称

包含含封端异氰酸酯粘合促进剂的可固化成膜组合物光学元件

(57) 摘要

描述了光学元件, 该光学元件由基材和涂覆到该基材的至少一部分上而在其上形成涂层的可固化成膜组合物制成。该可固化成膜组合物包含: i) 包括含反应性官能团的单体、低聚物和 / 或聚合物的树脂材料; ii) 具有两个或更多个可与 i) 的树脂材料中的官能团反应的反应性官能团的固化剂; 和 iii) 不同于 i) 和 ii) 的包含封端异氰酸酯基的材料, 该封端异氰酸酯基被能够在低温下解封的封端剂封端。与在可固化成膜组合物中不包含材料 iii) 的基本上相同的光学元件相比, 材料 iii) 以足以改进该可固化成膜组合物和基材和 / 或叠置涂层之间的粘附性的量存在于该可固

化成膜组合物中。

1. 适于具有光影响性能的光学元件,包括:
  - a) 基材 ;和
  - b) 涂覆到该基材的至少一部分上而在其上形成涂层的可固化成膜组合物,其中该可固化成膜组合物包含:
    - i) 包括含反应性官能团的单体、低聚物和 / 或聚合物的树脂材料 ;
    - ii) 具有两个或更多个可与 i) 的树脂材料中的官能团反应的反应性官能团的固化剂 ;
    - 和
    - iii) 不同于 i) 和 ii) 的材料,其包含封端异氰酸酯基和另一个不同的能够与以下官能团反应的官能团 :树脂材料 i) 上的官能团、固化剂 ii) 上的官能团、叠置在可固化成膜组合物 b) 上的涂层上的官能团、和 / 或该基材上的官能团,其中该异氰酸酯基被能够在低到 100℃ 的温度下解封的封端剂封端,和其中与在可固化成膜组合物中不包含材料 iii) 的基本上相同的光学元件相比,材料 iii) 以足以改进该可固化成膜组合物和基材和 / 或叠置在可固化成膜组合物 b) 上的涂层之间的粘附性的量存在于该可固化成膜组合物中。
2. 权利要求 1 的光学元件,其中材料 iii) 上的官能团包括 ( 甲基 ) 丙烯酰基、乙烯基、烯丙基、马来酰亚氨基、三烷氧基甲硅烷基和 / 或卤代烷基。
3. 权利要求 1 的光学元件,其中该封端剂包括 3,5- 二甲基吡唑和 / 或 N- 叔丁基苄胺。
4. 权利要求 1 的光学元件,其中基于该可固化成膜组合物中的树脂固体的总重量,材料 iii) 以至多 20wt% 的量存在于该可固化成膜组合物中。
5. 权利要求 4 的光学元件,其中基于该可固化成膜组合物中的树脂固体的总重量,材料 iii) 以至多 10wt% 的量存在于该可固化成膜组合物中。
6. 权利要求 1 的光学元件,还包括 :包括无机光致变色性材料和 / 或有机光致变色性材料的光致变色性材料。
7. 权利要求 6 的光学元件,其中该光致变色性材料是包括吡喃、噁嗪、俘精酸酐、俘精酰亚胺和 / 或二芳基乙烯的有机光致变色性材料。
8. 权利要求 6 的光学元件,其中该光致变色性材料存在于该可固化成膜组合物中。
9. 权利要求 1 的光学元件,其中该基材包括无机玻璃、陶瓷材料和 / 或聚合物有机材料并且是眼用制品。
10. 权利要求 1 的光学元件,还包括 c) 叠置在可固化成膜组合物 b) 上并与之不同的薄膜或涂层。
11. 权利要求 10 的光学元件,其中该叠置涂层是耐磨涂层。
12. 权利要求 1 的光学元件,还包括直接施加到该基材的至少一部分上的保护膜、至少部分偏振性表面处理物、涂层或薄膜,和 / 或它们的组合。
13. 权利要求 1 的光学元件,其中该基材适于具有光影响性能。
14. 权利要求 13 的光学元件,其中该基材适于具有光致变色性。
15. 权利要求 13 的光学元件,其中该光影响性能被整合到该基材中。
16. 权利要求 13 的光学元件,其中光影响化合物包含在涂覆到该基材表面上的涂层或处理物中。
17. 权利要求 9 的光学元件,还包括直接施加在该基材的至少一部分上面的至少部分抗反射性表面处理物、至少部分地疏水性表面处理物或抗反射性和疏水性表面处理物的连

续表面处理物。

18. 权利要求 1 的光学元件,其中树脂材料 i) 包括丙烯酸系聚合物、聚酯聚合物、聚氨酯聚合物、聚碳酸酯聚合物和 / 或聚醚聚合物。

19. 权利要求 1 的光学元件,其中该树脂材料 i) 包括 ( 甲基 ) 丙烯酸系单体。

20. 权利要求 1 的光学元件,其中固化剂 ii) 包括氨基塑料树脂、多异氰酸酯、封端多异氰酸酯、多环氧化物、多元酸、酸酐、聚酸酐、聚烯属不饱和材料和 / 或多元醇。

21. 权利要求 1 的光学元件,其中材料 iii) 包括三烷氧基甲硅烷基丙基异氰酸酯和 / 或 ( 甲基 ) 丙烯酸异氰酸根合烷基酯。

22. 权利要求 21 的光学元件,其中材料 iii) 包括三乙氧基甲硅烷基丙基异氰酸酯、三甲氧基甲硅烷基丙基异氰酸酯和 / 或被 3,5- 二甲基吡唑封端的 ( 甲基 ) 丙烯酸异氰酸根合乙基酯。

23. 适于具有光影响性能的光学元件,包括:

a) 基材 ;和

b) 涂覆到该基材的至少一部分上而在其上形成涂层的可固化成膜组合物,其中该可固化成膜组合物包含:

i) 包括含反应性官能团的单体、低聚物和 / 或聚合物的树脂材料;

ii) 具有两个或更多个可与 i) 的树脂材料中的官能团反应的反应性官能团的固化剂;  
和

iii) 不同于 i) 和 ii) 的材料,其包含封端异氰酸酯基和另一个不同的能够与以下官能团反应的官能团:树脂材料 i) 上的官能团、固化剂 ii) 上的官能团、叠置在可固化成膜组合物 b) 上的涂层上的官能团、和 / 或该基材上的官能团,其中该异氰酸酯基被能够在等于或低于任何材料 iii) 上的官能团、树脂材料 i) 上的官能团、固化剂 ii) 上的官能团、叠置在可固化成膜组合物 b) 上的涂层上的官能团和 / 或基材上的官能团彼此反应的温度下解封的封端剂封端,其中与在可固化成膜组合物中不包含材料 iii) 的基本上相同的光学元件相比,材料 iii) 以足以改进该可固化成膜组合物和基材和 / 或叠置在可固化成膜组合物 b) 上的涂层之间的粘附性的量存在于该可固化成膜组合物中。

## 包含含封端异氰酸酯粘合促进剂的可固化成膜组合物的光学元件

### [0001] 发明领域

[0002] 本发明涉及光学元件,该光学元件包含涂有含封端异氰酸酯粘合促进剂的可固化成膜组合物的基材。

### [0003] 发明背景

[0004] 提供可接受的成像质量同时维持耐久性和耐磨性的光学元件为许多应用,例如挡风玻璃、太阳镜、时装镜、非处方和处方镜片、运动面具、防护面罩和护目镜所追求。相应于此种需要,已经开发了涂覆的光学元件。

[0005] 然而,通常地,涂层对基材缺乏足够的粘附性而不能提供长久的耐磨。已经开发了涂层例如光致变色性涂层和保护性连接层涂层,它们包含粘合促进剂例如环氧化物和氨基烷基三烷氧基硅烷以提高涂层对基材和 / 或随后施加的涂层的粘附性。然而,此类粘合促进剂具有高度反应性官能团,它们可能导致涂料组合物的不稳定性和减少的保存期限。还使用了封端异氰酸酯,但是当封端剂的解封温度大于树脂组分的固化温度时,该粘合促进剂可能不如需要的那样有效。

[0006] 本领域需要开发包含涂料组合物的光学制品,该涂料组合物具有在等于或低于固化温度下能有效改进粘附性,却不会干扰组合物保存期限的粘合促进剂。

### [0007] 发明概述

[0008] 根据本发明,提供了适应于具有光影响性能的光学制品,包括:

[0009] a) 基材 ;和

[0010] b) 涂覆到该基材的至少一部分上而在其上形成涂层的可固化成膜组合物。该可固化成膜组合物包含:

[0011] i) 包括含反应性官能团的单体、低聚物和 / 或聚合物的树脂材料 ;

[0012] ii) 含两个或更多个可与 i) 的树脂材料中的官能团反应的反应性官能团的固化剂 ;和

[0013] iii) 不同于 i) 和 ii) 的材料,其包含封端异氰酸酯基和另一个不同的能够与以下官能团反应的官能团:树脂材料 i) 上的官能团,固化剂 ii) 上的官能团,叠置 (superposed) 涂层上的官能团,和 / 或该基材上的官能团。在一个实施方案中,该异氰酸酯基被能够在低到 100°C 的温度下解封的封端剂封端。或者,该封端剂能够在等于或低于任何材料 iii) 上的官能团、树脂材料 i) 上的官能团、固化剂 ii) 上的官能团、叠置涂层上的官能团和 / 或基材上的官能团彼此反应的温度下解封。材料 iii) 以足以改进该可固化成膜组合物和基材和 / 或叠置涂层之间的粘附性的量存在于该可固化成膜组合物中,与在可固化成膜组合物中不包含材料 iii) 的基本上相同的光学元件相比。

### [0014] 发明详述

[0015] 应该指出,当用于本说明书和所附权利要求书时,单数形式“一个”和“该”包括复数指代物,除非特定和明确地限于一个指代物。

[0016] 出于本说明书的目的,除非另有说明,所有在说明书和权利要求书中用来表示成

分数量、反应条件及其它参数的数值在所有情况下应理解为由术语“大约”修饰。因此,除非相反说明,在下面说明书和所附的权利要求书中提出的数值参数都是近似值,它们可以根据由本发明所设法获得的希望的性能来改变。至少,且不是企图限制与权利要求的范围等同的原则的应用,每个数值参数应该至少根据记录的有效数字的个数且通过应用普通的舍入技术来解释。

[0017] 本文的所有数值范围包括在所列举的数值范围内的所有数值和所有数值的范围。尽管限定本发明宽范围的数值范围和参数是近似值,但是具体实施例中给出的数值是尽可能精确报道的。然而,任何数值都不可避免地存在由于它们各自测试测量的标准偏差而造成的某些误差。

[0018] 本文给出的本发明的各种实施方案和实施例各自理解为对本发明的范围是非限制性的。

[0019] 当在以下说明书和权利要求书中使用时,以下术语具有所指出的意义:

[0020] 除非另外清楚地指明,术语“丙烯酸系”和“丙烯酸酯”可互换地使用(除非这样做将改变想要的意义)并且包括丙烯酸、酸酐和它们的衍生物,例如它们的 $C_1-C_5$ 烷基酯,低级烷基取代的丙烯酸,例如 $C_1-C_5$ 取代的丙烯酸,例如甲基丙烯酸、乙基丙烯酸等,和它们的 $C_1-C_5$ 烷基酯。术语“(甲基)丙烯酸系”或“(甲基)丙烯酸酯”旨在涵盖所指出的材料,例如(甲基)丙烯酸酯单体的丙烯酸系/丙烯酸酯形式和甲基丙烯酸系/甲基丙烯酸酯形式两者。

[0021] 当与固化或可固化组合物结合使用时,术语“固化”、“固化的”或类似术语,例如一些具体描述的固化组合物是指形成该可固化组合物的可聚合和/或可交联组分的至少一部分是至少部分聚合和/或交联的。在一个实施方案中,交联度可以为完全交联的5% -100%。在其它实施方案中,交联度可以为完全交联的35% -85%,例如50% -85%。交联度可以介于此前给出的值的任何组合中间,包括所列举的值。

[0022] 当例如与可固化成膜组合物结合使用时,术语“可固化”是指所指出的组合物是可聚合或可交联的,例如可通过包括但不限于热、催化、电子束、化学自由基引发和/或光致引发例如通过暴露在紫外光或其它光化辐射下的手段聚合或交联。

[0023] 术语“光影响功能”、“光影响性能”或同样含义的术语是指所指出的材料,例如涂料、薄膜、基材等能够通过吸收(或过滤)射向(impinge)该材料的入射光辐射,例如可见、紫外(UV)和/或红外(IR)辐射而改变。在其它实施方案中,光影响功能可以是光偏振,例如借助于偏振器和/或二色性染料的光偏振;光吸收性能的改变,例如使用在接触到光化辐射时变色的发色团,例如光致变色性材料;仅透过入射光辐射的一部分,例如,使用固定染色剂例如常规染料;或通过一种或多种这些光影响功能的组合。

[0024] 当例如与刚性光学基材结合使用时,术语“适于具有至少一种光影响性能”是指所指的项目能够让光影响性能引入其中或附加到其上。例如,适于具有光影响性能的塑料基体是指该塑料基体具有足够的内部自由体积以在内部容纳光致变色性染料或染色剂。此种塑料基体的表面或者能够具有附加到其上的光致变色性或染色层、薄膜或涂层,和/或能够具有附加到其上的偏振薄膜。

[0025] 术语“在...上”、“附加到...上”、“固定到...上”、“粘结到...上”、“附着于...上”或类似含义的术语是指所指的项目,例如涂层、薄膜或层直接连接到目的表面

(叠加 (superimposed) 在其上), 或间接连接到目的表面, 例如经由一个或多个其它涂层、薄膜或层连接到目的表面上 (叠置在其上)。

[0026] 术语“眼用”是指与眼睛和视觉有关的元件和设备, 例如但不限于眼睛戴的镜片, 例如校正和非校正镜片, 和放大镜片。

[0027] 当例如与聚合物材料结合使用时, 术语“光学质量”, 例如“光学质量的树脂”或“光学质量的有机聚合物材料”是指所指的材料, 例如聚合物材料、树脂或树脂组合体是或形成可以用作光学制品例如眼用镜片的基材、层、薄膜或涂层, 或与光学制品结合的基材、层、薄膜或涂层。

[0028] 当例如与光学基材结合使用时, 术语“刚性”是指所指的项目是自撑性的。

[0029] 术语“光学基材”是指所指的基材显示至少 4% 的光透射值 (透过入射光) 并且当在 550 纳米下通过例如 Haze Gard Plus 仪器测量时显示小于 1%, 例如, 小于 0.5% 的雾度值。光学基材包括但不限于, 光学制品例如镜片, 光学层, 例如光学树脂层、光学薄膜和光学涂层, 和具有光影响性能的光学基材。

[0030] 术语“光致变色性能接纳的”是指所指的项目具有足够的自由体积以允许光致变色性材料引入在其内而从其无色形式转变成其有色形式 (然后回到其无色形式) 到商业光学应用要求的程度。

[0031] 当例如与眼用元件和光学基材结合使用时, 术语“染色的 (tinted)”是指所指的项目在该指的项目之上或之中包含固定的光辐射吸收剂, 例如但不限于, 常规着色染料、红外和 / 或紫外光吸收材料。染色的项目具有响应于光化辐射不显著改变的可见辐射的吸收光谱。

[0032] 当例如与眼用元件和光学基材结合使用时, 术语“非染色的”是指所指的项目基本上不含固定的光辐射吸收剂。非染色的项目具有响应于光化辐射不显著改变的可见辐射的吸收光谱。

[0033] 术语“光化辐射”包括具有从紫外 (“UV”) 光范围, 贯穿可见光范围, 并进入红外范围的电磁辐射波长的光。可以用来将本发明中使用的涂料组合物固化的光化辐射通常具有 150–2,000 纳米 (nm), 180–1,000nm, 或 200–500nm 的电磁辐射波长。在一个实施方案中, 可以使用波长为 10–390nm 的紫外辐射。适合的紫外光源的实例包括汞弧, 碳弧, 低、中或高压汞灯, 旋流等离子弧和紫外光发射二极管。适合的发射紫外光的灯是中压汞灯, 其在整个灯管长度上具有 200–600 瓦 / 英寸 (79–237 瓦 / 厘米) 的输出功率。

[0034] 当例如与眼用元件和光学基材结合使用时, 术语“染色的光致变色性”是指所指的项目包含固定的光吸收剂和光致变色性材料。所指的项目具有响应于光化辐射而改变的可见辐射的吸收光谱并且当除去该光化辐射时是热可逆的。例如, 染色的光致变色性项目可以具有光吸收剂 (例如着色染色剂) 的第一特征, 和当光致变色性材料暴露于光化辐射下时该光吸收剂和活化光致变色性材料相结合的第二颜色特征。

[0035] 术语“二色性材料”、“二色性染料”或类似含义的术语是指较之另一个分量更强烈吸收透射辐射的两个正交平面偏振分量中的一个的材料 / 染料。二色性材料的非限制性实例包括靛类、硫靛类、部花青、茛满、偶氮和多 (偶氮) 染料、苯醌类、萘醌类、葱醌类、(多) 葱醌类、葱噻啉酮类、碘和碘酸盐。术语“二色性”与“偏振”或类似含义的词汇是同义字。

[0036] 术语“二色性光致变色性”是指同时显示二色性和光致变色性性能的规定材料或

制品。在其它的非限制性实施方案中,规定的材料可以既包括光致变色染料 / 化合物又包括二色性染料 / 化合物,或既具有光致变色性又具有二色性性能的单一染料 / 化合物。

[0037] 当例如与基材、薄膜、材料和 / 或涂层结合使用时,术语“透明的”是指所指的基材、涂层、薄膜和 / 或材料具有透过光的性能而不会明显的散射,以致前方放置的对象是完全可见的。

[0038] 短语“至少部分的薄膜”是指一定量的覆盖基材表面至少一部分,直至整个表面的薄膜。当在此使用时,“薄膜”可以通过呈片型材料或涂覆型材料形成。例如,薄膜可以是所指的材料的至少部分固化的聚合物薄片或至少部分固化的聚合物涂层。短语“至少部分固化的”是指其中一些至全部可固化或可交联组分被固化、交联和 / 或反应的材料。

[0039] 术语“光致变色量”是指足够量的光致变色性材料用来产生在活化后可凭肉眼觉察的光致变色效应。所使用的特定量通常取决于在其辐射后所需的颜色强度和用来引入该光致变色材料的方法。通常,在另一个非限制性实施方案中,引入的光致变色性材料越多,颜色强度越大,直至某一极限。存在一点,在该点之后,再添加材料不会具有显著的效果,尽管当需要时仍可以添加更多的材料。

[0040] 术语“叠置”描述施加在可固化成膜组合物 b) 之上或之后的涂层,以致可固化成膜组合物 b) 的至少一部分在基材和该叠置涂层之间。

[0041] 根据本发明,提供了适于具有光影响性能的光学元件,包括:

[0042] a) 基材;和

[0043] b) 涂覆到该基材的至少一部分上而在其上形成涂层的可固化成膜组合物。该可固化成膜组合物又包含:

[0044] i) 包括含反应性官能团的单体、低聚物和 / 或聚合物的树脂材料;

[0045] ii) 具有两个或更多个可与 i) 的树脂材料中的官能团反应的反应性官能团的固化剂;和

[0046] iii) 不同于 i) 和 ii) 的材料,其包含封端异氰酸酯基和另一个不同的能够与以下官能团反应的官能团:树脂材料 i) 上的官能团、固化剂 ii) 上的官能团、叠置涂层上的官能团、和 / 或该基材上的官能团。该异氰酸酯基是被封端剂封端的。在一个实施方案中,该封端剂能够在低到 100°C 的温度下解封。在一个单独的实施方案中,通常当可固化成膜组合物是热可固化的时,该封端剂能够在等于或低于任何材料 iii) 上的官能团、树脂材料 i) 上的官能团、固化剂 ii) 上的官能团、叠置涂层上的官能团和 / 或基材上的官能团彼此反应的温度下解封。此外,材料 iii) 以足以改进该可固化成膜组合物和基材和 / 或叠置涂层之间的粘附性的量存在于该可固化成膜组合物中,与在可固化成膜组合物中不包含材料 iii) 的基本上相同的光学元件相比。

[0047] 本发明的光学元件包括眼用制品例如平光镜(没有光学度数)和视觉校正(处方)镜片(成品和半成品),包括多焦点镜片(双焦点、三焦点和渐进镜片);和眼用设备例如接触镜和眼内透镜,太阳镜,时装镜,运动面具,防护面罩和护目镜。该光学元件也可以选自玻璃窗例如窗体和车辆透明物例如汽车挡风玻璃和侧窗。

[0048] 本发明的光学元件适于具有光影响性能。此种性能可以具有多于一种类型并且可以赋予给光学元件的任何组成,包括基材、可固化成膜组合物和 / 或任何叠置涂层。

[0049] 用于本发明的基材 a) 包括光学基材并且可以尤其选自无机玻璃、陶瓷、溶胶凝胶

和聚合物有机材料。该基材可以是刚性的,即能够维持其形状并支持所施加的可固化成膜组合物。光学基材(包括任何涂层或施加到其上的处理物)可以适于具有如上所讨论的光影响性能。该光影响性能可以具有多于一种类型并且可以与基材整合(即,引入到该基材中),例如,通过将光影响化合物浸润或流延到基材基体中,或者光影响化合物可以包含在施加到该基材表面上的涂层或处理物中。在本发明的一个特定的实施方案中,基材是聚合物有机材料例如光学透明的聚合物,例如适于光学应用的材料,例如眼用制品。此类光学透明的聚合物具有可以在很大程度上变化的折射指数。实例包括光学树脂例如热塑性聚碳酸酯和由 PPG Industries, Inc. 以 **TRIVEX**<sup>®</sup> 单体组合物和在 CR- 牌号例如 **CR-39**<sup>®</sup> 单体组合物下销售的光学树脂的聚合物。可以从 Mitsui Chemicals Co. Ltd. 以品名 MR-6、MR-7、MR-8 和 MR-10 获得的高折射指数聚硫氨酯基材也是适合的。其它适合的基材的非限制性实例在美国专利公开 2004/0096666 第 [0061] 和 [0064]-[0081] 中进行了公开,在此引入作为参考。

[0050] 本发明光学制品中使用的基材可以包括选自热塑性材料、热固性材料和其混合物的聚合物有机材料。此类材料在 Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology (Kirk-Othmer 化工百科全书), 第四版, 第 6 卷, 669-760 页中进行了描述。热塑性材料可以通过本领域技术人员已知的合适的化学改性制得基本上热塑性或热固性。

[0051] 可以用作本发明基材的光学树脂的其它实例包括用来形成硬和软接触镜的树脂, 例如美国专利号 5, 166, 345 第 11 栏第 52 行至第 12 栏第 52 行公开的那些, 如美国专利号 5, 965, 630 所述的具有高水分含量的软接触镜, 和如美国专利号 5, 965, 631 所述的长期佩戴的接触镜, 与接触镜用的光学树脂相关的公开内容在此引入作为参考。

[0052] 在某些实施方案中, 基材可以包括在其表面上的涂层或薄膜, 其中该涂层或薄膜赋予光影响性能和 / 或为该基材提供防止磨损或其它损伤的保护。适合的耐磨涂层的实例包括在公开的美国专利申请号 2004/0207809 第 [0205]-[0249] 中公开的那些, 在此引入作为参考。设计用来提供耐冲击性的适合的涂层包括在美国专利号 5, 316, 791 第 3 栏第 7 行 - 第 7 栏第 35 行中公开的那些, 在此引入作为参考。下面将更详细地讨论其它适合的涂层和薄膜。

[0053] 可固化成膜组合物 b) 可以使用任何已知的手段, 例如热或通过光化辐射加以固化。该成膜组合物包含:

[0054] i) 包括含反应性官能团的单体、低聚物和 / 或聚合物的树脂材料;

[0055] ii) 具有两个或更多个可与 i) 的树脂材料中的官能团反应的反应性官能团的固化剂; 和

[0056] iii) 不同于 i) 和 ii) 的材料, 其包含封端异氰酸酯基和至少一个其它不同的能够与以下官能团反应的官能团: 树脂材料 i) 上的官能团、固化剂 ii) 上的官能团、叠置涂层上的官能团、和 / 或该基材上的官能团。本发明光学元件中使用的可固化成膜组合物可以呈任何物理形式, 最通常是溶剂基或水基的。

[0057] 树脂材料 i) 可以包含一种或多种单体, 其中至少一种单体含有反应性官能团。适合的单体包括烯属不饱和单体, 例如, 乙烯基单体和 / 或 (甲基) 丙烯酸系单体; 即, 丙烯酸或甲基丙烯酸或其酯的单体, 例如烷基中含 1-30, 通常 4-18 个碳原子的脂族烷基酯。适合的酯包括 (甲基) 丙烯酸甲酯, (甲基) 丙烯酸乙酯, (甲基) 丙烯酸异丙酯, (甲基) 丙烯



酸正丁酯,(甲基)丙烯酸异丁酯,(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯,(甲基)丙烯酸 2-羟乙酯,(甲基)丙烯酸缩水甘油酯,二甘醇(甲基)丙烯酸酯,2,2-二甲基-3-羟丙基-2,2-二甲基-3-羟基丙酸酯,(甲基)丙烯酸异冰片酯,(甲基)丙烯酸四氢糠酯,衍生自芳族缩水甘油醚例如双酚 A 二缩水甘油醚和脂族二缩水甘油醚的(甲基)丙烯酸酯,和苯乙烯型-乙炔基芳族化合物例如苯乙烯、甲基苯乙烯、乙基苯乙烯和氯苯乙烯。

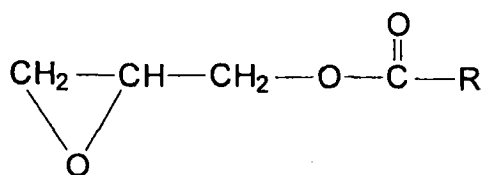
[0058] 有用的羟基官能化单体包括羟烷基中通常含 2-4 个碳原子的丙烯酸羟烷基酯和甲基丙烯酸羟烷基酯,例如丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、丙烯酸 4-羟丁酯、己内酯和丙烯酸羟烷基酯的羟基官能化加合物,和相应的甲基丙烯酸酯,以及如下所述的  $\beta$ -羟基酯官能化单体。N-(烷氧基甲基)丙烯酰胺和 N-(烷氧基甲基)甲基丙烯酰胺也是适合的。

[0059]  $\beta$ -羟基酯官能化单体可以由烯属不饱和、环氧基官能化单体和含大约 13- 大约 20 个碳原子的羧酸制备,或由烯属不饱和酸官能化单体和含至少 5 个碳原子的环氧化合物制备,该环氧化合物不可与该烯属不饱和酸官能化单体聚合。

[0060] 用来制备该  $\beta$ -羟基酯官能化单体的有用的烯属不饱和、环氧基官能化单体包括但不限于,丙烯酸缩水甘油酯,甲基丙烯酸缩水甘油酯,烯丙基缩水甘油醚,甲基烯丙基缩水甘油醚,烯属不饱和一异氰酸酯与羟基官能化单环氧氧化物(例如缩水甘油)的 1 : 1(摩尔)加合物,和可聚合多元羧酸如马来酸的缩水甘油酯。丙烯酸缩水甘油酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯是优选的。羧酸的实例包括但不限于,饱和一元羧酸如异硬脂酸和芳族不饱和羧酸。

[0061] 用来制备  $\beta$ -羟基酯官能化单体的有用的烯属不饱和酸官能化单体包括一元羧酸如丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸;二羧酸如衣康酸、马来酸和富马酸;和二羧酸的单酯如马来酸一丁酯和衣康酸一丁酯。烯属不饱和酸官能化单体和环氧化合物通常以 1 : 1 当量比反应。该环氧化合物不含可能参加与该不饱和酸官能化单体的自由基引发聚合的烯属不饱和部分。有用的环氧化合物包括氧化 1,2- 戊烯、氧化苯乙烯和通常含 8-30 个碳原子的缩水甘油酯或醚,如丁基缩水甘油醚、辛基缩水甘油醚、苯基缩水甘油醚和对(叔丁基)苯基缩水甘油醚。常用的缩水甘油酯包括以下结构的那些:

[0062]



[0063] 其中 R 是含大约 4- 大约 26 个碳原子的烷基。通常, R 是含大约 8- 大约 10 个碳原子的支化烷基,如新戊酸酯、新庚酸酯或新癸酸酯。羧酸的适合的缩水甘油酯包括 VERSATIC ACID 911 和 CARDURA E,它们中的每一种可从 Shell Chemical Co. 商购。

[0064] 可以使用氨基甲酸酯官能化单体,如(甲基)丙烯酸的氨基甲酸酯官能化烷基酯。其它有用的氨基甲酸酯官能化单体在美国专利号 5,098,947 中进行了公开,该文献在此引入作为参考。其它有用的氨基甲酸酯官能化单体在美国专利号 5,098,947 中进行了公开,该文献在此引入作为参考。

[0065] 酰胺官能化单体适合于用作树脂材料 i)。同样地,如果可利用或需要转化反应,可以根据需要适合地使用官能化单体引入其它官能团。

[0066] 光化辐射可固化组合物通常包含至少一种自由基光引发剂。当该组合物包括阳离子引发的环氧基单体时,该配制剂还将包含至少一种阳离子光引发剂。该光引发剂将以足以引发和维持组合物固化的量,即引发量存在。通常以达到固化过程的引发所必需的最小量使用光引发剂。通常,光引发剂以 0.1-10wt% 的量存在。在其它的实施方案中,基于可固化组合物中的光引发的可聚合组分的总重量,光引发剂以 0.5-6wt%,例如 1-4wt% 的量存在。自由基光引发剂是为本领域技术人员熟知的。商业光引发剂的实例可以参见美国专利 5,910,375 的第 10 栏第 38-43 行,该公开内容据此在此引入作为参考。

[0067] 阳离子光引发剂可以和自由基光引发剂一起使用。通常,将阳离子引发剂与提取型光引发剂,氢供体材料如丁酰基胆碱三苯基丁基硼酸酯或这些材料的结合物一起使用。典型的阳离子光引发剂是鎊盐,它们在美国专利 5,639,802 第 8 第 59 行至第 10 栏第 46 行进行了描述,该公开内容据此在此引入作为参考。此类引发剂的非限制性实例包括四氟硼酸 4,4'-二甲基二苯基碘鎊盐,六氟锑酸苯基-4-辛氧基苯基苯基碘鎊盐,六氟锑酸十二烷基二苯基碘鎊盐,六氟锑酸 [4-[(2-十四醇)氧基]苯基]苯基碘鎊盐,六氟锑酸三芳基鎊盐和六氟磷酸三芳基鎊盐,例如磷六氟化物的三苯基鎊盐。也可以使用阳离子引发剂的混合物。

[0068] 树脂材料 i) 还可以包括低聚物和 / 或聚合物,选自丙烯酸系聚合物、聚酯、聚氨酯、聚碳酸酯和聚醚。通常,这些低聚物和聚合物可以通过本领域技术人员已知的任何方法制造的这些类型的任何类型。树脂材料上的官能团可以尤其选自羧酸基、胺基、环氧基、羟基、硫醇基、氨基甲酸酯基、酰胺基、脲基、丙烯酸酯基和巯基。

[0069] 适合的丙烯酸系聚合物包括丙烯酸或甲基丙烯酸,和 / 或一种或多种丙烯酸的或甲基丙烯酸的烷基酯,任选与一种或多种其它可聚合烯属不饱和单体一起的共聚物。丙烯酸的或甲基丙烯酸的有用的烷基酯包括在烷基中含 1-30,通常 4-18 个碳原子的脂族烷基酯。非限制性实例包括甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯和丙烯酸 2-乙基己酯。适合的其它可共聚合烯属不饱和单体包括乙烯基芳族化合物如苯乙烯和乙烯基甲苯;腈如丙烯腈和甲基丙烯腈;卤乙烯和偏二卤乙烯如氯乙烯和偏二氟乙烯和乙烯基酯如乙酸乙烯酯。

[0070] 丙烯酸系共聚物可以包括羟基官能团,通常通过将一种或多种羟基官能化单体包括在用来制备该共聚物的反应物中来将该羟基官能团引入该聚合物中。有用的羟基官能化单体包括上述的那些。该丙烯酸系聚合物也可以用 N-(烷氧基甲基)丙烯酰胺和 N-(烷氧基甲基)甲基丙烯酰胺制备。

[0071] 可以通过将该丙烯酸系单体与氨基甲酸酯官能化乙烯基单体(如甲基丙烯酸的氨基甲酸酯官能化烷基酯)共聚合来将氨基甲酸酯官能团包括在丙烯酸系聚合物中。或者,可以通过使羟基官能化丙烯酸系聚合物与低分子量氨基甲酸酯官能化材料(例如可以衍生自醇或二醇醚的氨基甲酸酯官能化材料)经由氨基甲酰交换反应进行反应来将氨基甲酸酯官能度引入丙烯酸系聚合物中。在这一反应中,使衍生自醇或二醇醚的低分子量氨基甲酸酯官能化材料与丙烯酸系多元醇的羟基起反应,产生氨基甲酸酯官能化丙烯酸系聚合物和初始的醇或二醇醚。衍生自醇或二醇醚的低分子量氨基甲酸酯官能化材料可以通过使该醇或二醇醚在催化剂存在下与脲反应来制备。适合的醇包括较低分子量脂族、环脂族和芳族醇例如甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、环己醇、2-乙基己醇和 3-甲基丁醇。适合的二醇醚包

括乙二醇甲基醚和丙二醇甲醚。最通常使用丙二醇甲醚和甲醇。还可以使用本领域技术人员已知的其它氨基甲酸酯官能化单体。

[0072] 酰胺官能度可以如下引入丙烯酸系聚合物中：在该聚合物的制备中适合地使用官能化单体，或使用本领域技术人员已知的技术将其它官能团转化成酰氨基。同样地，如果可利用或需要转化反应，可以根据需要适合地使用官能化单体引入其它官能团。

[0073] 丙烯酸系聚合物可以经由水性乳液聚合技术制备并直接地用于制备水溶液涂料组合物，或者可以经由用于溶剂基组合物的有机溶液聚合技术制备。当经由有机溶液聚合用能够形成盐的基团例如酸或胺基制备时，在用碱或酸中和这些基团后，可以将该聚合物分散到水介质中。通常，可以使用本领域技术人员已知的利用技术认可量的单体制备此类聚合物的任何方法。

[0074] 除丙烯酸系聚合物之外，树脂材料 i) 可以是醇酸树脂或聚酯低聚物和 / 或聚合物。这些材料可以按照已知的方式通过缩合多元醇和多元羧酸来制备。适合的多元醇包括但不限于乙二醇、丙二醇、丁二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、二甘醇、甘油、三羟甲基丙烷和季戊四醇。适合的多元羧酸包括但不限于：琥珀酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、马来酸、富马酸、邻苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸和偏苯三酸。除上述的多元羧酸之外，还可以使用酸的官能等价物如酸酐（当它们存在时）或该酸的低级烷基酯如甲基酯。当希望制备风干醇酸树脂时，可以使用适合的干燥油脂脂肪酸并且包括，例如衍生自亚麻子油、大豆油、妥尔油、脱水蓖麻油或桐油的那些。

[0075] 不饱和聚酯树脂是为本领域技术人员熟知的并且通过使一种或多种多元醇与一种或多种多元羧酸（饱和和不饱和的）反应来制备，其中烯属不饱和部分由一种或多种反应物，通常是多羧酸提供。聚酯树脂通常将具有 1000-5000 的数均分子量。

[0076] 不饱和多羧酸例如二羧酸的非限制性实例包括但不限于，马来酸、富马酸、柠康酸、衣康酸和袂康酸，它们的酸酐和它们的低级烷基酯或酰卤。饱和多羧酸的非限制性实例包括脂族二羧酸例如丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、辛二酸、壬二酸、庚二酸和癸二酸；芳族酸例如邻苯二甲酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸和这些芳族酸的酸酐，例如邻苯二甲酸酐和马来酸酐，和这些酸的低级烷基酯或酰卤或它们的混合物。

[0077] 多元醇的非限制性实例包括乙二醇、丙二醇、丁二醇、新戊二醇、二丙二醇和多（乙二醇），例如二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇和它们的混合物。

[0078] 聚酯树脂还可以含有其它的可共聚合单体例如烯丙基酯、丙烯酸酯单体和它们的混合物。烯丙基酯的非限制性实例包括邻苯二甲酸二烯丙酯、二甘醇双（碳酸烯丙基酯）、氰脲酸三烯丙酯、丙烯酸烯丙酯和马来酸二烯丙酯。丙烯酸酯单体的非限制性实例包括单丙烯酸酯，二丙烯酸酯，三丙烯酸酯，四丙烯酸酯，五丙烯酸酯和更高级多官能化丙烯酸酯，它们包括甲基丙烯酸甲酯、乙二醇二丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、乙氧基化双酚 A 二丙烯酸酯、乙氧基化双酚 A 二甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷聚氧乙烯三丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯和双（4-甲基丙烯酰基硫苯基）硫醚。

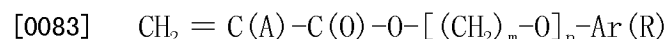
[0079] 烯丙基酯可以占聚酯树脂组合物的 1-20wt%。丙烯酸酯单体可以占聚酯组合物的 1-50wt%。聚酯组合物可以如下固化：在该组合物中引入常规光引发剂，接着用辐射，例如紫外光辐射该组合物。聚酯组合物的非限制性实例可以参见美国专利 6,863,848 的表 2、3、

5、7 和 8, 这些组合物在此引入作为参考。这些组合物和它们的固化的更多细节可以参见美国专利 6, 863, 848B2 的第 16 栏第 11 行至第 21 栏第 48 行, 该公开内容在此引入作为参考。

[0080] 适合的树脂材料 i) 的另一个非限制性实例是包含不饱和聚酯树脂、烯属不饱和和酯单体、任选的乙烯基单体和自由基聚合催化剂的组合物。这些组合物在美国专利 5, 319, 007 的第 6 栏第 61 行至第 10 栏第 54 行进行了描述, 引入该公开内容供参考。不饱和和聚酯树脂源自于饱和或不饱和二羧酸与多元醇的相互作用。

[0081] 基础聚酯树脂通常具有 1500-5200 的分子量, 且平均分子量为 2470, 在 25°C 下的布氏粘度为 440 厘泊。除了该基础聚酯之外, 还可以任选地包括挠性聚酯。

[0082] 烯属不饱和酯可以是由以下通式表示的芳族酯:



[0084] 其中 A 包括 C<sub>1-12</sub> 烷基, Ar 包括亚苯基分子, R 包括 C<sub>1-5</sub> 烷基, m 包括 1-6 的整数, n 包括 1-12 的整数, 或该不饱和酯可以是丙烯酸的或甲基丙烯酸的酯。这些烯属不饱和酯的非限制性实例包括丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸苯氧基乙酯、甲基丙烯酸苯氧基乙酯、甲基丙烯酸甲氧基乙酯、丙烯酸甲氧基乙酯、甲基丙烯酸乙氧基乙酯和丙烯酸乙氧基乙酯。

[0085] 可以通过首先形成羟烷基氨基甲酸酯 (其可以与用于形成聚酯的多元酸和多元醇起反应) 来将氨基甲酸酯官能团引入聚酯。该羟烷基氨基甲酸酯与聚酯上的酸官能团缩合, 而产生端氨基甲酸酯官能团。还可以如下将氨基甲酸酯官能团引入聚酯中: 经由与上面连同将氨基甲酸酯基团引入丙烯酸系聚合物描述的方法相似的氨基甲酰交换方法使聚酯上的端羟基与低分子量氨基甲酸酯官能化材料反应, 或使异氰酸与羟基官能化聚酯反应。

[0086] 如果可利用或需要产生所需官能团的转化反应, 可以根据需要适合地使用官能化反应物将其它官能团例如烯属不饱和度、胺、酰胺、硫醇和脲引入聚酯或醇酸树脂。这些技术是本领域技术人员已知的。

[0087] 聚氨酯也可以用作树脂材料 i)。可以使用的聚氨酯包括通常使聚酯多元醇或丙烯酸系多元醇 (例如上述的那些) 与多异氰酸酯反应使得 OH/NCO 当量比大于 1 : 1 以致游离羟基存在于产物中而制备的聚氨酯多元醇。用来制备聚氨酯多元醇的有机多异氰酸酯可以是脂族多异氰酸酯 (它是通常使用的), 或芳族多异氰酸酯或两者的混合物。通常使用二异氰酸酯, 尽管也可以使用更高级多异氰酸酯代替二异氰酸酯或与之结合。适合的芳族二异氰酸酯的实例是 4, 4' - 二苯甲烷二异氰酸酯和甲苯二异氰酸酯。适合的脂族二异氰酸酯的实例是直链脂族二异氰酸酯例如 1, 6- 六亚甲基二异氰酸酯。此外, 可以使用环脂族二异氰酸酯。实例包括异佛尔酮二异氰酸酯和 4, 4' - 亚甲基双 (环己基异氰酸酯)。适合的更高级多异氰酸酯的实例是 1, 2, 4- 苯三异氰酸酯和多亚甲基多苯基异氰酸酯。如同所述聚酯一样, 可以含未反应的羧酸基制备聚氨酯, 其在用碱例如胺中和后允许分散到水介质中。

[0088] 可以通过使多异氰酸酯与含端 / 侧氨基甲酸酯基团的多元醇反应将端和 / 或侧氨基甲酸酯官能团引入聚氨酯。或者, 可以通过使多异氰酸酯与多元醇和作为单独的反应物的羟烷基氨基甲酸酯或异氰酸反应将氨基甲酸酯官能团引入聚氨酯。氨基甲酸酯官能团也可以如下引入聚氨酯: 经由与上面连同将氨基甲酸酯基团引入丙烯酸系聚合物描述的方法相似的氨基甲酰交换方法使羟基官能化聚氨酯与低分子量氨基甲酸酯官能化材料反应。此

外,异氰酸酯官能化聚氨酯可以与羟烷基氨基甲酸酯起反应而产生氨基甲酸酯官能化聚氨酯。

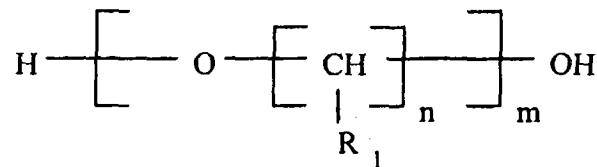
[0089] 如果可利用或需要产生所需官能团的转化反应,可以根据需要适合地使用官能化反应物将其它官能团例如烯属不饱和度、酰胺、硫醇和脲引入聚氨酯。这些技术是本领域技术人员已知的。

[0090] 如本领域技术人员已知的那样,适合的聚碳酸酯可以通过使光气或碳酸酯二酯与一种或多种多元醇,包括上面在聚酯的制备中公开的任何那些起反应来制备。在本发明的一个实施方案中,使用双酚 A 作为多元醇。

[0091] 羟基官能团通常在聚碳酸酯的端部。根据需要可以将羟基官能团转变成其它官能团。

[0092] 聚醚多元醇的实例是包括具有以下结构通式的那些的聚亚烷基醚多元醇:

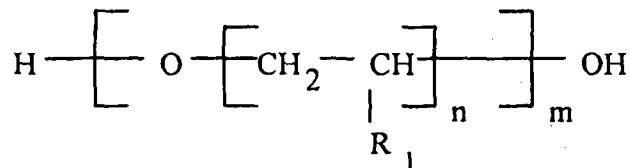
[0093]



[0094]

或

[0095]



[0096] 其中取代基  $\text{R}_1$  是氢或含 1-5 个碳原子的低级烷基,包括混合取代基, $n$  通常为 2-6, $m$  为 8-100 或更高。包括的是聚(氧四亚甲基)二醇、聚(氧四亚乙基)二醇、聚(氧-1,2-亚丙基)二醇和聚(氧-1,2-亚丁基)二醇。

[0097] 由各种多元醇,例如二醇如乙二醇、1,6-己二醇、双酚 A 等,或其它更高级多元醇如三羟甲基丙烷、季戊四醇等的烷氧基化形成的聚醚多元醇也是有用的。可以如所述使用的具有较高官能度的多元醇可以,例如通过化合物例如蔗糖或山梨糖醇的烷氧基化来制备。一种常用的烷氧基化方法是在酸性或碱性催化剂的存在下让多元醇与氧化烯,例如氧化丙烯或氧化乙烯起反应。特定的聚醚包括以品名 TERATHANE 和 TERACOL(可以从 E. I. Du Pont de Nemours and Company, Inc. 获得)和 POLYMEG(可以从 Q O Chemicals, Inc., Great Lakes Chemical Corp. 的子公司获得)销售的那些。

[0098] 可以通过氨基甲酰交换反应将侧氨基甲酸酯官能团引入聚醚。如果可利用或需要产生所需官能团的转化反应,可以根据需要适合地使用官能化反应物将其它官能团例如酸、胺、环氧化物、酰胺、硫醇和脲引入聚醚。

[0099] 树脂材料的合适的混合物也可以用于本发明。基于可固化成膜组合物的总重量,该可固化成膜组合物中的树脂材料的量通常为 5-75wt%。

[0100] 用来制备本发明光学元件的可固化成膜组合物 b) 还包含 ii) 固化(交联)剂,其具有可与树脂材料 i) 中的官能团反应的反应性官能团。固化剂可以包括,例如,氨基塑料

树脂,多异氰酸酯,封端多异氰酸酯,多环氧化物,多元酸,酸酐,聚酸酐,多胺,聚烯属不饱和和材料例如聚乙烯基醚或聚(甲基)丙烯酸酯,和/或多元醇。

[0101] 有用的氨基塑料可以由甲醛与胺或酰胺的缩合反应获得。胺或酰胺的非限制性实例包括蜜胺、脲和苯并胍胺。

[0102] 虽然由醇和甲醛与蜜胺、脲或苯并胍胺的反应获得的缩合产物是最常用的,但是也可以使用与其它胺或酰胺的缩合物。例如,可以使用甘脲的醛缩合物,它们产生可用于粉末涂料的高熔点结晶产物。甲醛是最常用的醛,但是也可以使用其它的醛例如乙醛、巴豆醛和苯甲醛。

[0103] 氨基塑料可以含有亚氨基和羟甲基。在某些情况下,羟甲基的至少一部分可以用醇加以醚化而改进固化响应。对于这一目的,可以使用任何一元醇如甲醇、乙醇、正丁醇、异丁醇和己醇。适合的氨基塑料树脂的非限制性实例可从 Cytec Industries, Inc. 以商标 **CYMEL<sup>®</sup>** 和从 Solutia, Inc. 以商标 **RESIMENE<sup>®</sup>** 商购。尤其有用的氨基塑料包括 **CYMEL<sup>®</sup> 385** (适用于水基组合物)、**CYMEL<sup>®</sup> 1158** 亚氨基官能化蜜胺甲醛缩合物和 **CYMEL<sup>®</sup> 303**。按类似于氨基塑料树脂的方式反应的得自 Cytec Industries, Inc. 的另一种有用的交联剂是以商品名称 **Cylink<sup>®</sup> 2000** 销售的三(烷氧基羰基氨基)三嗪。

[0104] 适合于使用的其它交联剂包括多异氰酸酯交联剂。本文所使用的术语“多异氰酸酯”旨在包括封端(或封闭)多异氰酸酯以及未封端多异氰酸酯。多异氰酸酯可以是脂族多异氰酸酯、芳族多异氰酸酯或它们的混合物。虽然通常使用高级多异氰酸酯例如二异氰酸酯的异氰脲酸酯,但是也可以使用二异氰酸酯。也可以使用异氰酸酯预聚物,例如多异氰酸酯与多元醇的反应产物。可以使用多异氰酸酯交联剂的混合物。

[0105] 用作交联剂的多异氰酸酯可以由许多含异氰酸酯的材料制备。适合的多异氰酸酯的实例包括从以下二异氰酸酯制备的三聚物:甲苯二异氰酸酯,4,4'-亚甲基双(环己基异氰酸酯),异佛尔酮二异氰酸酯,2,2,4-和2,4,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯的异构体混合物,1,6-六亚甲基二异氰酸酯,四甲基苯二甲基二异氰酸酯和4,4'-二苯基亚甲基二异氰酸酯。此外,也可以使用各种多元醇例如聚酯多元醇的封端多异氰酸酯预聚物。

[0106] 根据需要,异氰酸酯基可以是封端或未封端的。如果要将封端或封闭多异氰酸酯,可以使用本领域技术人员已知的任何适合的脂族、环脂族或芳族烷基一元醇或酚化合物作为该多异氰酸酯的封端剂。适合的封端剂的实例包括将在升温下解封的那些材料例如脂族醇,包括甲醇、乙醇和正丁醇;环脂族醇例如环己醇;芳族烷基醇例如苯甲醇和甲基苯基甲醇;和酚类化合物例如苯酚本身和其中取代基不影响涂覆操作的取代的酚,例如甲酚和硝基苯酚。二醇醚也可以用作封端剂。适合的二醇醚包括乙二醇丁基醚、二甘醇丁基醚、乙二醇甲基醚和丙二醇甲基醚。其它的适合封端剂包括脲如甲基乙基酮脲、丙酮脲和环己酮脲,内酰胺如6-己内酰胺,吡唑如二甲基吡唑,和胺如二异丙胺。

[0107] 多环氧化物是具有羧酸基和/或胺基的聚合物的适合的固化剂。适合的多环氧化物的实例包括低分子量多环氧化物如3,4-环氧基环己基甲基3,4-环氧基环己烷羧酸酯和双(3,4-环氧基-6-甲基环己基-甲基)己二酸酯。更高分子量多环氧化物,包括多元酚和醇的多缩水甘油醚,也适合作为交联剂。

[0108] 多元酸,尤其是多羧酸是具有环氧基官能团的聚合物的良好固化剂。适合的多羧

酸的实例包括己二酸、琥珀酸、癸二酸、壬二酸和十二烷二酸。其它适合的多元酸交联剂包括含酸基的丙烯酸系聚合物,其由含至少一个羧酸基的烯属不饱和单体和至少一种不含羧酸基的烯属不饱和单体制备。此类酸官能化丙烯酸系聚合物可以具有 30-150 的酸值。也可以使用含酸官能团的聚酯。可以使用低分子量聚酯和半酸酯,它们基于脂族多元醇与脂族和 / 或芳族多羧酸或酸酐的缩合。适合的脂族多元醇的实例包括乙二醇、丙二醇、丁二醇、1,6-己二醇、三羟甲基丙烷、二(三羟甲基)丙烷、新戊二醇、1,4-环己烷二甲醇、季戊四醇等。所述多羧酸和酸酐可以尤其包括对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、甲基六氢邻苯二甲酸酐、氯菌酸酐等。也可以使用酸和 / 或酸酐的混合物。上述多元酸交联剂在美国专利号 4,681,811 第 6 栏第 45 行至第 9 栏第 54 行中进行了进一步详细地描述,该文献在此引入作为参考。

[0109] 多烯属不饱和固化剂;即具有多个烯属不饱和基团的材料尤其可用于使用光化辐射固化的成膜组合物;例如 UV 可固化组合物。聚乙烯基醚,例如可以从 Morflex, Inc. 以品名 Vectomer 获得的那些是适合的固化剂的实例。聚(甲基)丙烯酸酯固化剂包括乙二醇二(甲基)丙烯酸酯,四甘醇二(甲基)丙烯酸酯,甘油二(甲基)丙烯酸酯,甘油三(甲基)丙烯酸酯,1,3-丙二醇二(甲基)丙烯酸酯,二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯,1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯,1,2,4-丁三醇三(甲基)丙烯酸酯,1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯,1,4-环己二醇二(甲基)丙烯酸酯,1,4-苯二醇二(甲基)丙烯酸酯,季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯,1,5-戊二醇二(甲基)丙烯酸酯,三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯和三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯。

[0110] 适合的多胺交联剂的非限制性实例包括伯和仲二胺和多胺,其中连接到氮原子的基团可以是饱和和不饱和的、脂族、脂环族、芳族、芳族-取代的脂族、脂族取代的芳族和杂环的。适合的脂族和脂环族二胺的非限制性实例包括 1,2-乙二胺,1,2-丙二胺,1,8-辛烷二胺,异佛尔酮二胺,丙烷-2,2-环己基胺等。适合的芳族二胺的非限制性实例包括苯二胺和甲苯二胺,例如邻苯二胺和对甲苯二胺。多核芳族二胺例如 4,4'-联苯二胺、亚甲基二苯胺和一氯亚甲基二苯胺也是适合的。

[0111] 适合的多元醇交联剂包括任何上述多元醇。

[0112] 固化剂的合适的混合物也可以用于本发明。基于可固化成膜组合物的总重量,该可固化成膜组合物中的固化剂的量通常为 5-75wt%。

[0113] 可固化成膜组合物 b) 还包含 iii) 不同于 i) 和 ii) 的材料,其包含封端异氰酸酯基和另一个不同的能够与以下官能团反应的官能团:树脂材料 i) 上的官能团、固化剂 ii) 上的官能团、叠置涂层上的官能团、和 / 或该基材上官能团。在本发明的一个实施方案中,用能够在低到 100°C 的温度下解封的封端剂将异氰酸酯基封端,当该成膜组合物可光化辐射固化时是尤其有用的。在一个单独的实施方案中,例如当可固化成膜组合物是热可固化的时,该封端剂能够在等于或低于任何官能团,即材料 iii) 上的官能团、树脂材料 i) 上的官能团、固化剂 ii) 上的官能团、叠置涂层上的官能团和 / 或基材上官能团彼此反应的温度下解封。虽然不希望受到理论束缚,但是在任何实施方案中希望材料 iii) 上的游离异氰酸酯基可以用来与树脂材料 i) 上的基团、固化剂 ii) 上的基团、叠置涂层上的基团和 / 或基材上的基团反应,而与固化方法无关。材料 iii) 上的这些游离异氰酸酯基可以用来在树脂材料 i) 和固化剂 ii) 的固化反应过程中通过在等于或低于该树脂材料 i) 和固化剂 ii)

的固化温度下解封来反应,同时不会不利地影响可固化成膜组合物的存储稳定性。

[0114] 用于材料 iii) 的封端剂可以是已知能够在低到 100°C 的温度下解封,或能够在等于或低于该成膜组合物中的任何官能团彼此反应的温度下解封的任何封端剂。此种解封可以通过使用已知的催化剂实现或增强。所述催化剂可以包括 Ullmann' s Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第五版, 1992, A21 卷, 第 673-674 页中描述的 Lewis 碱, Lewis 酸和 / 或插入催化剂, 该描述在此引入供参考。例如, 催化剂可以包括辛酸锡, 二乙酸二丁基锡, 二月桂酸二丁基锡, 硫醇二丁基锡, 二马来酸二丁基锡, 二乙酸二甲基锡, 二月桂酸二甲基锡, 硫醇二甲基锡, 二马来酸二甲基锡, 乙酸三苯基锡, 氢氧化三苯基锡, 1,4- 二氮杂双环 [2.2.2] 辛烷和 / 或三乙胺。可以使用三有机锡材料例如美国专利 5,902,871 第 4 栏第 32 行至第 8 栏第 7 行和美国专利 5,880,178 第 4 栏第 15 行至第 8 栏第 18 行中公开的那些, 在此引入作为参考。还可以使用本领域中已知的铋催化剂。可以使用的封端剂的实例是酚类 (例如苯酚、壬基苯酚、甲酚), 脲 (例如丁酮脲、环己酮脲), 内酰胺 (例如  $\epsilon$ -己内酰胺), 仲胺 (例如二异丙基胺) 和吡啶 (例如二甲基吡啶), 咪唑, 三唑。最常使用的封端剂的适合的实例包括 3,5- 二甲基吡啶和 N-叔丁基苄基胺。还可以使用封端剂的混合物。

[0115] 如上所述, 材料 iii) 还包含至少一个能够与树脂材料 i) 上的基团、固化剂 ii) 上的基团、叠置涂层上的基团和 / 或基材上的基团反应的其它不同的官能团。该官能团可以是上面与树脂材料或固化剂相结合公开的任何那些。或者, 在某些实施方案中, 材料 iii) 上的官能团包括 (甲基) 丙烯酰基、乙烯基、烯丙基、马来酰亚氨基、三烷氧基甲硅烷基和 / 或卤代烷基。

[0116] 在特定的实施方案中, 材料 iii) 包括封端三烷氧基甲硅烷基丙基异氰酸酯, 例如最通常地, 被 3,5- 二甲基吡啶封端的三乙氧基甲硅烷基丙基异氰酸酯和 / 或三甲氧基甲硅烷基丙基异氰酸酯。

[0117] 在一个单独的实施方案中, 材料 iii) 可以包括封端的 (甲基) 丙烯酸异氰酸根合烷基酯例如最通常被 3,5- 二甲基吡啶封端的 (甲基) 丙烯酸异氰酸根合乙酯。被丁酮脲封端的 (甲基) 丙烯酸异氰酸根合乙酯也是适合的并且可以从 Showa Denko K.K. 作为 KarenzMOI-BM 获得。

[0118] 与在可固化成膜组合物中不包含 (即, 基本上不含) 材料 iii) 的类似的光学元件相比, 材料 iii) 以足以改进该可固化成膜组合物和基材和 / 或叠置涂层之间的粘附性的量存在于该可固化成膜组合物中。可以通过标准方法, 例如, ASTM D-3359-93 (通过胶带试验方法 B 测量粘附性的标准试验方法) 测量粘附性。通常, 基于可固化成膜组合物中的树脂固体的总重量, 材料 iii) 以至多 20wt%, 常常至多 10wt% 的量存在于该可固化成膜组合物中。

[0119] 如早先讨论那样, 本发明的光学元件适于具有光影响性能并且可以进一步包括提供光影响性能的材料。此种材料可以是无机或有机材料并且可以存在于基材、可固化成膜组合物和 / 或下述的叠置涂层或薄膜中。

[0120] 各种光致变色材料可以用于本发明的光学制品以提供光影响性能。光致变色材料可以按许多形式提供。实例包括: 单一光致变色化合物; 光致变色化合物的混合物; 含光致变色化合物的材料, 例如单体或聚合物未胶凝的溶液; 光致变色化合物与其化学键接的材料例如单体或聚合物; 包括和 / 或具有与它化学键接的光致变色化合物的材料, 该材料的



外表面被例如聚合物树脂或保护性涂层例如金属氧化物包封（包封是一种涂覆形式），所述聚合物树脂或保护性涂层防止该光致变色性材料与对光致变色性材料具有副作用的外部材料例如氧气、水分和 / 或化学物质接触；此类材料可以在施加如美国专利 4, 166, 043 和 4, 367, 170 所述的保护性涂层之前形成微粒；光致变色性聚合物，例如包括键接在一起的光致变色化合物的光致变色性聚合物；或它们的混合物。

[0121] 无机光致变色性材料可以含有卤化银、卤化镉和 / 或卤化铜的微晶体。其它的无机光致变色材料可以通过将铈 (II) 和 / 或铈 (III) 添加到无机玻璃例如钠钙玻璃中来制备。在另一个实施方案中，将无机光致变色材料添加到熔融玻璃中并形成颗粒，将该颗粒引入可固化成膜组合物中。这些无机光致变色材料在 Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology (Kirk Othmer 化工百科全书)，第 4 版，第 6 卷、第 322-325 页中进行了描述。

[0122] 光致变色性材料可以是在 300-1000 纳米的范围中具有活化最大吸收的有机光致变色性材料。在一个实施方案中，有机光致变色性材料包括 (a) 具有 400- 小于 550 纳米的可见  $\lambda_{\max}$  的有机光致变色性材料，和 (b) 具有 550-700 纳米的可见  $\lambda_{\max}$  的有机光致变色性材料的混合物。

[0123] 光致变色性材料或者可以包括可以选自吡喃、噁嗪、俘精酸酐、俘精酰亚胺 (fulgimides)、二芳基乙烯和它们的混合物的有机光致变色性材料。

[0124] 可以在本文中使用的的光致变色性吡喃的非限制性实例包括苯并吡喃和萘并吡喃，例如萘并 [1,2-b] 吡喃、萘并 [2,1-b] 吡喃、茛并稠合的萘并吡喃和杂环稠合的萘并吡喃、螺-9- 茛并 [1,2-b] 吡喃、菲并吡喃、喹啉并吡喃；荧蒽并吡喃和螺吡喃，例如螺（苯并二氢吡啶）萘并吡喃、螺（二氢吡啶）苯并吡喃、螺（二氢吡啶）萘并吡喃、螺（二氢吡啶）喹啉并吡喃和螺（二氢吡啶）吡喃和它们的混合物。苯并吡喃和萘并吡喃的非限制性实例在美国专利 5, 645, 767 第 2 栏第 16 行至第 12 栏第 57 行；美国专利 5, 723, 072 第 2 栏第 27 行至第 15 栏第 55 行；美国专利 5, 698, 141 第 2 栏第 11 行至第 19 栏第 45 行；美国专利 6, 022, 497 第 2 栏第 21 行至第 11 栏第 46 行；美国专利 6, 080, 338 第 2 栏第 21 行至第 14 栏第 43 行；美国专利 6, 136, 968 第 2 栏第 43 行至第 20 栏第 67 行；美国专利 6, 153, 126 第 2 栏第 26 行至第 8 栏第 60 行；美国专利 6, 296, 785 第 2 栏第 47 行至第 31 栏第 5 行；美国专利 6, 348, 604 第 3 栏第 26 行至第 17 栏第 15 行；美国专利 6, 353, 102 第 1 栏第 62 行至第 11 栏第 64 行；美国专利 6, 630, 597 第 2 栏第 16 行至第 16 栏第 23 行；和美国专利 6, 736, 998 第 2 栏第 53 行至第 19 栏第 7 行中进行了公开，这些公开内容在此引入作为参考。萘并吡喃和互补的有机光致变色性物质的其它非限制性实例在美国专利 5, 658, 501 第 1 栏第 64 行至第 13 栏第 17 行中进行了描述，该公开内容在此引入作为参考。螺（二氢吡啶）吡喃也在都科书 Techniques in Chemistry (化学技术)，Volume III, "Photochromism", Chapter 3, Glenn H. Brown, Editor, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1971 中进行了描述。

[0125] 可以使用的光致变色性噁嗪的实例包括苯并噁嗪；吩噁嗪；和螺噁嗪，例如螺（二氢吡啶）吩噁嗪、螺（二氢吡啶）吡啶并苯并噁嗪、螺（苯并二氢吡啶）吡啶并苯并噁嗪、螺（苯并二氢吡啶）吩噁嗪、螺（二氢吡啶）苯并噁嗪、螺（二氢吡啶）荧蒽噁嗪、螺（二氢吡啶）喹啉并噁嗪和它们的混合物。

[0126] 可以使用的光致变色性俘精酸酐或俘精酰亚胺的实例包括：美国专利 4, 685, 783 第 1 栏第 57 行至第 5 栏第 27 行和美国专利 4, 931, 220 第 1 栏第 39 行至第 22 栏第 41 行

中公开的俘精酸酐和俘精酰亚胺,这些俘精酸酐和俘精酰亚胺的公开内容在此引入作为参考。二芳基乙烯的非限制性实例在美国专利申请 2003/0174560[0025] 至 [0086] 段进行了公开。

[0127] 可以使用可聚合有机光致变色材料,例如美国专利 5,166,345 第 3 栏第 36 行至第 14 栏第 3 行公开的可聚合吩噻嗪;美国专利 5,236,958 第 1 栏第 45 行至第 6 栏第 65 行公开的可聚合螺苯并吡喃;美国专利 5,252,742 第 1 栏第 45 行至第 6 栏第 65 行公开的可聚合螺苯并吡喃和螺苯并噻喃;美国专利 5,359,085 第 5 栏第 25 行至第 19 第 55 行公开的可聚合俘精酸酐;美国专利 5,488,119 第 1 栏第 29 行至第 7 栏第 65 行公开的可聚合并四苯二酮;美国专利 5,821,287 第 3 栏第 5 行至第 11 栏第 39 行公开的可聚合螺噻嗪;美国专利 6,113,814 第 2 栏第 23 行至第 23 栏第 29 行公开的可聚合多烷氧基化萘并吡喃;和美国专利 6,555,028 第 2 栏第 40 行至第 24 栏第 56 行的聚合物基体相容化的萘并吡喃。与可聚合有机光致变色材料有关的上述专利的公开内容在此引入作为参考。

[0128] 例如,可以通过各种手段将光致变色材料引入可固化成膜组合物中。可以将光致变色材料引入(例如溶解和/或分散)到组合物中,或与该组合物的其它组分聚合。或者,可以通过浸润、渗透或本领域技术人员已知的其它转移方法将光致变色材料引入组合物中。

[0129] 通常,光致变色性材料以光致变色用量存在于光学元件中;即,以在暴露于辐射后产生肉眼可分辨的颜色改变的用量。在一个实施方案中,基于可固化成膜组合物中的固体的重量,引入该可固化成膜组合物中的光致变色性材料的量可以为 0.5-40wt%。在其它的实施方案中,光致变色性材料的量为 1-30wt%,3-20wt%,或 3-10wt%。可固化成膜组合物中的光致变色性材料的量可以介于这些值的任何组合中间,包括所列举的范围。

[0130] 还可以将辅助材料引入可固化成膜组合物。可以在施加或引入任何光致变色性材料之前、同时或之后引入这些辅料。例如,可以将紫外线吸收剂与光致变色材料掺合,然后将它们添加到组合物中,或者这些吸收剂可以作为涂层或薄膜叠置,例如叠加在可固化成膜组合物和入射光之间。然而,如果存在的话,应该注意不导致干扰光致变色性材料的性能的量使用紫外线吸收剂。

[0131] 除了紫外光稳定剂之外,还可以使用其它的辅料例如稳定剂来改进光致变色材料的耐光疲劳性。稳定剂的非限制性实例包括受阻胺光稳定剂(HALS),不对称二芳基草酰胺(草酰二苯胺)化合物和单线态氧猝灭剂,例如具有有机配体的镍离子配合物,多酚抗氧化剂并且这些稳定剂的混合物也被考虑。如本领域技术人员已知的那样,辅料可以单独地或作为混合物,例如稳定剂与紫外线吸收剂组合的混合物用于光致变色粘合剂。

[0132] 可以将其它辅助材料引入用于本发明光学元件的可固化成膜组合物,例如,帮助加工或为所得光学元件赋予所需特性的常规成分。这些成分的非限制性实例包括溶剂,例如,含水溶剂和/或有机溶剂、流变控制剂、表面活性剂、引发剂、催化剂、固化抑制剂、还原剂、酸、碱、防腐剂、自由基供体、自由基清除剂和热稳定剂,这些辅助材料是本领域技术人员已知的。

[0133] 本发明的光学元件可以进一步包含 c) 叠置在可固化成膜组合物 b) 上且与之不同的至少部分的薄膜或涂层。此种涂层或薄膜可以尤其包括光致变色性涂层、染色涂层、偏振涂层和/或耐磨或其它保护性涂层。早先讨论的直接施加到基材上的任何涂层可以另外或

换之用作叠置涂层 c)。同样地,下面作为叠置涂层 c) 讨论的任何涂层可以另外或换之直接施加到基材上。

[0134] 用于薄膜或涂层的材料类型可以广泛地改变并且选自所述基材的聚合物有机材料和下文中描述的保护膜。聚合物有机材料的薄膜的厚度可以广泛地改变。该厚度可以例如,为 0.1 密耳 -40 密耳和这些值之间的厚度的任何范围,包括所列举的值。然而,如果需要的话,可以使用更大的厚度。

[0135] 聚合物有机材料可以选自热固性材料、热塑性材料和它们的混合物。这些材料包括为基材以及保护膜选择的聚合物有机材料。聚合物有机材料的薄膜的其它实例在美国专利公开 2004/0096666 第 [0082]-[0098] 段中进行了公开,这些聚合物薄膜的公开内容在此引入作为参考。

[0136] 在某些实施方案中,薄膜或涂层 c) 包含热塑性聚合物有机材料,所述有机材料选自尼龙,聚(乙酸乙烯酯),氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物,聚丙烯酸(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷基)酯,聚甲基丙烯酸(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷基)酯,苯乙烯-丁二烯共聚物树脂,聚(脲-脲烷),聚氨酯,聚对苯二甲酸酯,聚碳酸酯,聚碳酸酯-硅酮共聚物和它们的混合物。

[0137] 任选地,出于医疗或时装原因,可以将相容性(化学上和色彩上)固定染色染料添加或施加到基材可固化成膜组合物和/或叠置薄膜上以获得更美感的结果。例如,可以选择染料来补足由活化光致变色材料引起的颜色,例如,以获得更中性的颜色或吸收特定波长的入射光。在另一个实施方案中,当光致变色材料处于未激活状态时,可以选择染料以为主体材料提供所需的色调。

[0138] 在另一个实施方案中,如本领域技术人员已知的那样,上述固定染色染料可以与下文描述的与本发明的光学元件一起使用的保护膜结合。例如,参见美国专利 6,042,737 第 4 第 43 行至第 5 栏第 8 行,将涉及给涂层基材染色的公开内容在此引入作为参考。

[0139] 通常,典型地将保护膜施加到基材上以防止由于摩擦和磨损引起的刮痕。保护膜还可以充当叠置薄膜或涂层 c)。在一个特定的实施方案中,与本发明光学元件连接的保护膜是至少部分耐磨的薄膜。短语“至少部分耐磨的薄膜”是指保护性聚合物材料的至少部分固化的涂层或薄片的至少部分的薄膜,根据与 ASTM F-735 用往复式砂磨法测试透明塑料和涂层的耐磨性的标准方法(Standard Test Method for Abrasion Resistance of Transparent Plastics and Coatings Using the Oscillating Sand Method)相当的方法进行测试,该聚合物材料表现出比标准参考材料(典型地,由可以从 PPG Industries, Inc 获得的 CR-39<sup>®</sup>单体制成的塑料)大的耐磨性。

[0140] 保护膜可以选自保护性薄片材料,保护性梯度薄膜(它们还为它们插于其间的薄膜提供硬度梯度),保护性涂层和它们的组合。可以将保护性涂层例如硬涂层施加到聚合物薄膜、基材和/或任何施加的薄膜(例如盖在保护性过渡薄膜上面的薄膜)的表面上。

[0141] 当保护膜选自保护性薄片材料时,它可以选自美国专利公开 2004/0096666 的第 [0118]-[0126] 段中公开的保护性聚合物薄片材料。

[0142] 保护性梯度薄膜提供至少部分耐磨的薄膜并且可以随后用另一个保护膜覆盖。保护性梯度薄膜可以用来在装运或后续处理过程中在施加附加保护膜之前保护制品。在施加附加的保护膜之后,保护性梯度薄膜将硬度梯度从一个施加的薄膜提供给另一个。此类薄膜的硬度可以通过本领域技术人员已知的方法测定。在另一个非限制性实施方案中,将保

护膜盖在保护性梯度薄膜上面。提供此种梯度性能的保护膜的非限制性实例包括美国专利申请公开 2003/0165686 第 [0010] 至 [0023] 段和 [0079] 至 [0173] 段描述的辐射固化的(甲基)丙烯酸酯基涂层,在此引入作为参考。

[0143] 保护膜还可以包括保护性涂层。本领域已知的提供耐磨损性和耐刮擦性的保护性涂层的实例选自多官能化丙烯酸系硬涂层,蜜胺基硬涂层,脲烷基硬涂层,醇酸基涂层和有机硅烷型涂层。这些耐磨涂层的非限制性实例在美国专利申请 2004/0096666 第 [0128] 至 [0149] 段,和美国专利申请 2004/0207809 第 [0205] 至 [0249] 段中进行了公开,这两项公开内容在此引入作为参考。

[0144] 在一个实施方案中,本发明的光学元件还包括至少部分偏振的表面处理物、涂层或薄膜。短语“至少部分偏振的”是指光波的电场矢量的一些至全部振动被该表面处理物限制在一个方向或平面。此种偏振效应可以如下获得:将具有经配向的二色性材料的薄膜施加到光学元件上以至少部分地使透过的辐射偏振。在一个非限制性实施方案中,拉伸聚合物薄片以使施加到该聚合物薄片上的二色性材料配向。在另一个非限制性实施方案中,按方向性方式,例如使用偏振紫外辐射将涂层固化,以使该涂层中的二色性材料配向。

[0145] 在另一个实施方案中,光学元件还包括至少部分抗反射性表面处理物。短语“至少部分抗反射性表面处理物”是指它施加到其上的光学元件的抗反射性质存在至少部分的改进。在非限制性实施方案中,与未处理的光学元件相比,可以存在由经处理的光学元件的表面反射的眩光量的减少和/或透过经处理的光学元件的透光百分率的增加。

[0146] 在另一个非限制性实施方案中,可以通过真空蒸镀、溅镀或一些其它方法将至少部分抗反射性表面处理物,例如金属氧化物、金属氟化物或其它此类材料的单层或多层与本发明的光学元件例如镜片的聚合物薄膜表面连接。

[0147] 本发明的光学元件可以进一步包括至少部分疏水性的表面处理物。短语“至少部分疏水性的表面”是与未处理的基材相比通过减少可以附着于基材的表面上的水量而至少部分地改进它施加到其上的基材的防水性质的薄膜。

[0148] 本发明的光学元件可以通过许多方法制备。可以通过将可固化成膜组合物涂覆到基材上,例如,使用涂料技术中使用的任何方法涂覆来制备本发明的光学元件。非限制性实例包括喷涂、旋涂、旋和喷涂、刷涂、幕涂、浸涂、浇涂、辊涂、逆辊涂、转移辊涂、接触/挤压涂覆、凹版辊涂、刮涂、刀涂和杆/棒涂。

[0149] 在一个实施方案中,当本发明的光学元件还包括叠置在可固化成膜组合物 b) 上的薄膜或涂层 c) 时,或当该光学元件还包括保护性和/或其它薄膜时,可以将可固化成膜组合物 b) 直接施加到基材上,或者可以首先施加到另一个薄膜 c) 上并且可以将成膜组合物 b) 和附加的薄膜 c) 的结合物作为复合物施加到该基材上,例如通过层压施加。

[0150] 本发明的光学元件可以换之如下制备:利用具有所选设计的模具作为前模,利用可固化成膜组合物 b) 和具有大体凸面的前表面、大体凹面的背表面和在其光学中心处具有预定的镜片校正的预成形光学基材 i), 例如预成形镜片基材作为后模。美国专利 4,873,029 中公开的成形镜片的方法也可以用来成形本发明的光学元件。

[0151] 在将可固化成膜组合物施加到基材的表面上之后,可以将用来制备该可固化成膜组合物的任何溶剂蒸发掉。可以在施加任何后续涂层之前、期间和/或之后这样做。还可以在施加任何叠置薄膜或涂层之前、期间和/或之后将该可固化成膜组合物至少部分地固

化。例如,这可以通过在将该至少部分的薄膜与可 UV 固化组合物连接的过程之前、期间和 / 或之后将它暴露在紫外辐射下来进行。

[0152] 用于固化可固化成膜组合物的方法包括溶剂蒸发,自由基聚合,热固化,光聚合或它们的组合。其它的方法包括用红外、紫外、 $\gamma$  或电子辐射将可聚合材料辐射以致引发任何可聚合组分的聚合反应,或引发交联机理。此后可以进行加热步骤。如果固化方法的温度没有至少达到 100°C,则可以进行达到至少 100°C 的单独加热步骤以允许异氰酸酯材料 iii) 的解封。

[0153] 将在以下仅用作说明的实施例中更具体地描述本发明,因为其中的许多改进和改变对本领域技术人员将是显而易见的。

[0154] 实施例

[0155] 实施例 1 和 3 举例说明了待用于本发明光学元件的粘合促进剂的制备。在实施例 1 中,制备用 3,5- 二甲基吡唑 (DMP) 封端的三乙氧基甲硅烷基丙基异氰酸酯。实施例 2 是对比实施例,举例说明了用 N- 乙基氨基异丁基三甲氧基硅烷封端的三乙氧基甲硅烷基丙基异氰酸酯的制备。实施例 3 举例说明了 3,5- 二甲基吡唑封端的三甲氧基甲硅烷基丙基异氰酸酯的制备。

[0156] 实施例 1

[0157] 称量三乙氧基甲硅烷基丙基异氰酸酯 (25g, 0.1 摩尔) 加入 100ml 圆底夹套的圆底烧瓶中,该圆底烧瓶配备有制冷循环器、温度计和磁力搅拌器。称量乙酸乙酯 (25 克) 加入该烧瓶。以 5 次单独添加将 3,5- 二甲基吡唑 (9.4 克, 0.1 摩尔) 添加到搅拌的混合物中。在每次添加之后,温度升高。一旦温度下降到 < 25°C 就进行下一次添加。在最后添加之后,再搅拌该混合物 24 小时。在旋转蒸发器上除去乙酸乙酯而提供透明的粘性液体。通过红外光谱证实不存在游离异氰酸酯。通过质子 NMR 证实该封端异氰酸酯化学结构。

[0158] 实施例 2 (对比)

[0159] 遵循与实施例 1 相同的步骤,不同之处在于以使得温度保持在 28°C 的速度逐滴将液体 N- 乙基氨基异丁基三甲氧基硅烷 (21.3g) 添加到搅拌物中。一旦完成添加,就将温度升到 50°C 保持 20 分钟然后冷却到室温。在旋转蒸发器上除去乙酸乙酯而提供透明的粘性液体,该粘性液体随着时间变黄。通过红外光谱证实不存在游离异氰酸酯。通过质子 NMR 证实该封端异氰酸酯化学结构。乙氧基质子与甲氧基质子的比例表明发生了一定的水解。

[0160] 实施例 3

[0161] 使用与实施例 1 相同的步骤,不同之处在于在最后的 DMP 添加之后不是搅拌 24 小时,而将该混合物加热到 50°C 保持 30 分钟。在旋转蒸发器上除去乙酸乙酯而提供透明的粘性液体。通过红外光谱证实不存在游离异氰酸酯。通过质子 NMR 证实该封端异氰酸酯化学结构。

[0162] 实施例 4

[0163] 在以下实施例中,使用由 Gentex Optics 获得的平光 PDQ 涂覆的聚碳酸酯镜片。使用 Plasmatech 机器在 100 瓦的功率设置下用氧等离子处理试验镜片 1 分钟,同时以 100ml/min 的速度将氧气引入该 Plasmatech 机器的真空室。然后用去离子水冲洗该透镜并用空气干燥。通过旋涂将光致变色性聚氨酯涂料组合物施加到该等离子处理的镜片上并热固化。聚氨酯组合物的组分和它们的量列于表 1 中。在 60°C 下混合该聚氨酯组合物的组分 30 分

钟,接着在环境温度下混合 30 分钟,然后施加到该镜片上。该光致变色性聚氨酯涂层大约为 20 微米厚。

[0164]

## 表 1

[0165]

## 配方

[0166] 组分

用量,克

[0167] Desmodur PL 3175A(a)

2.6

[0168] Vestanat B 1358A(b)

7.6

[0169] PC 1122(C)

8.0

[0170] HCS 6234 多元醇 (d)

1.9

[0171] Tinuvin 144UV 稳定剂 (e)

0.36

[0172] A-187(f)

0.53

[0173] N- 甲基吡咯烷酮

5.6

[0174] 光致变色性材料 (g)

0.58

[0175] L-5340 表面活性剂 (h)

0.05

[0176] 二月桂酸二丁锡

0.16

[0177] (a) 甲基乙基酮肟封端的六亚甲基二异氰酸酯 (Bayer)

[0178] (b) 甲基乙基酮肟封端的异佛尔酮二异氰酸酯三聚物 (CreaNova, Inc.)

[0179] (c) 聚己烷碳酸酯二醇 (Stahl)

[0180] (d) 聚丙烯酸酯多元醇 (US 6, 187, 444 B1 实施例 1 中的组合物 D)

[0181] (e) 受阻胺光稳定剂 (Ciba-Geigy)

[0182] (f)  $\gamma$  缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷偶联剂 (OSi)

[0183] (g) 设计用来当被 UV 辐射激活时赋予涂层灰色色调的萘并吡喃光致变色材料按比例的混合物。

[0184] (h) 表面活性剂 (Niax)

[0185] 使用 10 克树枝状聚酯丙烯酸酯 PRO-6021 中的每一种和 0.025g (0.25pph 丙烯酸酯)BAPO 光引发剂 [ 双 (2,4,6- 三甲基苯甲酰基) 苯基氧化膦 ] 制备九种涂料制剂 ( 实施例 4A 至 4G)。PRO-6021 树枝状聚酯丙烯酸酯由其供应商报道为新戊二醇 -2- 丙氧基化二丙烯酸酯和树枝状聚酯丙烯酸酯的 50/50 共混物,在该树枝状聚酯丙烯酸酯中,16 个端羟基中的大约 13 个已经被丙烯酸酯化。以 2.5pph 丙烯酸酯和 / 或 5.0pph 丙烯酸酯的水平将表 1 所示的材料添加到该九种涂料制剂的八种中。

[0186]

实施例	粘合促进剂
4A( 对照 )	无 ;对照
4B( 对比 )	N- 甲基氨基丙基三甲氧基硅烷
4C	基于 IPDI( 异佛尔酮二异氰酸酯 ) 的用 3,5 二甲基吡唑封端的脂族多异氰酸酯 (Desmodur PL-340, 可以从 Bayer Corp 获得 )

4D(对比)	缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷
4E	实施例 1 的封端 3- 三乙氧基甲硅烷基丙基异氰酸酯
4F(对比)	实施例 2 的封端 3- 三乙氧基甲硅烷基丙基异氰酸酯
4G	实施例 3 的封端 3- 三甲氧基甲硅烷基丙基异氰酸酯

[0187] 使用 Plasmatech 机器使用用来处理未涂覆的平光镜片的相同条件通过等离子体放电处理试验镜片上的光致变色性聚氨酯涂料。通过旋涂将该树枝状聚酯丙烯酸酯涂料制剂施加到试验镜片上以产生大约 0.06 克（大约 10 微米厚度）的湿膜重量。在氮气气氛中用来自 D 灯泡的 UV 光固化该涂层。使用十字线剥离试验测试一半镜片的对硬涂层聚碳酸酯镜片的 AB 涂层粘附性。

[0188] 使用 Plasmatech 机器在 100 瓦的功率设置下用氧等离子体处理在那里的另一半试验透镜 1 分钟同时以 100ml/min 的速度将氧引入该 Plasmatech 机器的真空室。将未染色的耐磨涂料组合物（表 2）施加到镜片上并在对流烘箱中在 100℃ 下固化该样品 3 小时。

[0189] 表 2 :耐磨涂料组合物

[0190]

缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷	32.4 克
甲基三甲氧基硅烷	345.5 克
去离子水	291.5 克
硝酸 (70%, 在水中)	< 1 滴
Dowanol PM (丙二醇甲醚, 可以从 Dow Chemical Co. 获得)	114 克
Dowanol PM 乙酸酯	114 克
氢氧化四甲铵, 25%, 在甲醇中	3.3 克至 pH 值 5.5
聚二甲基硅氧烷表面活性剂 (BYK 306, 可以从 BYK-Chemie USA 获得)	0.9 克

[0191] 使用十字线剥离测验测试硬涂层镜片的硬涂层的粘附性。全部粘附性结果在表 3 中示出。

[0192] 表 3 :十字线剥离粘附试验结果

实施例	pph 添加剂	粘附损失	
		干	湿
4A-AB	0	0%	30%-40%
4A-HC	0	0%	30%
4B-AB	2.5	0%	0%
4B-HC	2.5	0%	50%
4B-AB	5	0%	0%
4B-HC	5	0%	100%
4B-AB	10	0%	0%
4B-HC	10	0%	100%
4C-AB	5	0%	0%
4C-HC	5	0%	5-15%
4C-AB	10	0%	0%
4C-HC	10	0%	20-30%
4D-AB	2.5	0%	5%
4D-HC	2.5	0%	0%
4D-AB	5	0%	0%
4D-HC	5	0%	0%
4E-AB	2.5	0%	0%
4E-HC	2.5	0%	0%
4E-AB	5	0%	0%
4E-HC	5	0%	0%
4F-AB	2.5	0%	10-15%
4F-HC	2.5	0%	15-20%
4F-AB	5	0%	5%
4F-HC	5	0%	0%
4G-AB	2.5	0%	0%
4G-HC	2.5	0%	0%
4G-AB	5	0%	0%
4G-HC	5	0%	0%

[0193]

[0194]

## 实施例 5A

[0195]

## 亲水性脲烷预聚物

[0196] 按所述顺序将以下材料添加到配备有电子温度探针、机械搅拌器、冷凝器和加热罩的四颈圆底烧瓶中。

[0197] 进料 A

[0198]

材料	重量 (克)
N- 甲基吡咯烷酮 (NMP)	138.9
二羟甲基丙酸 (DMPA)	134.1
亚磷酸三苯酯	1.1
二月桂酸二丁锡	1.1
丁基化羟基甲苯	1.1

[0199] 进料 B

[0200]



材料	重量 (克)
丙烯酸 2-(二己内酯) 乙酯	344.4

[0201] 进料 C

[0202]

材料	重量 (克)
亚甲基双 (4-环己基异氰酸酯)	524.0

[0203] 进料 D

[0204]

材料	重量 (克)
二乙醇胺	105.1
丙二醇一丁基醚	138.9

[0205] 在 100°C 的温度下在烧瓶中搅拌进料 A 直到所有固体溶解。添加进料 B 并将该混合物再次加热到 80°C。在 15 分钟的时间内添加进料 C 并在 80°C 下保持所得的混合物 3 小时。添加进料 D 并将混合物冷却到室温。最终产物是极其粘性的透明黄色溶液, 具有 38.9 的酸值和 82% 的固体含量百分率。通过电位滴定用 KOH 测量酸值。如下测定固体含量百分率: 将已知量的材料添加到铝盘中, 添加附加的水以稀释该材料并将它更均匀地分布在该盘子内。将该盘子放入 110°C 下的烘箱中保持 1 小时。然后再称量该盘子并根据剩余质量 (减去盘子) 除以初始质量 (减去盘子) 测定该固体含量百分率。

[0206]

实施例 5B

[0207]

光致变色性的疏水性脲烷预聚物

[0208] 按所述顺序将以下材料添加到配备有电子温度探针、机械搅拌器、冷凝器和加热罩的四颈圆底烧瓶中。

[0209] 进料 A

[0210]

材料	重量 (克)
N-甲基吡咯烷酮	72.1
光致变色性 A <sup>(1)</sup>	67.3
丙烯酸 2-(二己内酯) 乙酯	103.4
二月桂酸二丁锡	0.3
丁基化羟基甲苯	0.3

[0211] 进料 B

[0212]

材料	重量 (克)
2-庚基-3,4-双(9-异氰酸根合壬基)-1-戊基-环己烷 <sup>(2)</sup>	117.4

[0213] (1) 光致变色性 A 是 3,3-二(4-甲氧基苯基)-6,11,13-三甲基-13-(2-(2-(2-羟基乙氧基)乙氧基)乙氧基)-3H,13H-茚并[2,1-f]萘并[1,2-b]吡喃。

[0214] (2) 可以从 Cognis Corporation 获得的二异氰酸酯。

[0215] 在烧瓶中搅拌进料 A 并加热到 90°C 的温度。在 17 分钟的时间内添加进料 B 并在 90°C 下保持该混合物 90 分钟然后冷却到室温。最终产物是暗紫色液体,具有 1390cps 的布氏粘度 (#3 转子, 50rpm, 25°C)。

[0216] 实施例 5C

[0217] 由实施例 5A 并且 5B 形成的光致变色微颗粒的水分散体

[0218] 按如下所述的顺序添加以下材料。

[0219] 进料 A

材料	重量 (克)
水	282.0
二甲基乙醇胺	5.76
丙二醇一丁基醚	15.84
IGEPAL® CO-897 <sup>(7)</sup> 表面活性剂	3.57
实施例 5A	90.0

[0221] 进料 B

[0222]

材料	重量 (克)
丙烯酸 2-(二己内酯)乙酯	9.6
实施例 5B	49.7
十二烷基苯磺酸 (70%, 在异丙醇中)	2.33
二甲基乙醇胺	0.65

[0223] 进料 C

[0224]

材料	重量 (克)
水	2.0
硫酸亚铁铵	0.01

氢过氧化叔丁基	0.16
---------	------

[0225] 进料 D

[0226]

材料	重量 (克)
水	6.0
焦亚硫酸钠	0.2

[0227] 进料 E

[0228]

材料	重量 (克)
二甲基乙醇胺	0.24
水	0.48

[0229] (7) 可以从 Rhodia 获得的非离子型表面活性剂。

[0230] 通过在玻璃烧杯中搅拌进料 A 制备预乳液。在 8000psi 和 28 °C 下通过 **Microfluidizer® M110T** 将 132.37g 该预乳液再循环 15 分钟同时按顺序添加进料 B。该 **Microfluidizer® M110T** 可以从 MFIC Corporation 的 Microfluidics™ 部门, Newton, MA 获得。将所得的微乳液转移至配备有塔顶搅拌器、冷凝器、电子温度探针和氮气入口的四颈圆底烧瓶中。迅速地作为混合物添加的进料 C 然后在 30 分钟的期间内作为混合物添加进料 D。随着添加进料 D 温度从 30 °C 升高到 33 °C。最后,添加进料 E 而产生 pH 值为 8 的乳状紫色分散体。该分散体的固体含量是 31%。

[0231] 实施例 6

[0232] 用来在粘附性和储存期限方面评价不同烷氧基硅烷添加剂的实施例 5C 的光致变色性微颗粒的水分散体的涂料组合物

[0233] 如下制备基础水溶胶配制剂 (A) :将 110g 部分 I 的水溶胶颗粒 [03-209-016] 与 36.25g Cymel 328 (可以从 Cytec Industries 获得)、10.5g Kflex 320 和 12.3g Tinuvin-144 在 NMP 中的 4.36% 溶液相结合。在搅拌下添加全部。在添加粘合促进剂之前搅拌该溶液一整夜。

[0234] 将以下粘合促进剂 (实施例 6-1 至 6-8) 与 ≈ 14.8 克 (A) 结合。根据本发明使用实施例 6-5 和 6-6。所有其它是对比性的。

[0235] 6-1. 54g A-187, 得自 OSI Specialty Chemicals 的环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷。

[0236] 6-2. 50g Gelest SIG5839.0 (3- 环氧丙氧基丙基) 三乙氧基硅烷

[0237] 6-3. 1.03g SIB1140.0 (Gelest) 双 (2- 羟乙基) -3- 氨基丙基三乙氧基硅烷, 62%, 在甲醇中

[0238] 6-4. 0.65g SIH6172.0 (Gelest) N- (羟乙基) -N- 甲基氨基丙基三甲氧基硅烷, 75%, 在甲醇中

- [0239] 6-5. 0.68g DMP 封端的异氰酸根合丙基三甲氧基硅烷 (实施例 3)
- [0240] 6-6. 0.79g DMP 封端的异氰酸根合丙基三乙氧基硅烷 (实施例 1)
- [0241] 6-7. 没有粘合促进剂,但是在 (A) 中用 Cymel 385 替换 Cymel 328
- [0242] 6-8. 0.54g A-187,购自 OSI Specialty Chemicals 的环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷与 Cymel 385。
- [0243] 电晕放电处理 PDQ 涂覆的 Gentex 聚碳酸酯平光镜片 4 秒,同时由电晕放电旋涂~1 英寸。该旋转速度为大约 200RPM。
- [0244] 以 1200RPM 将该涂料溶液施加到该电晕放电处理过的镜片上 3-5 秒以达到 0.18-0.22g 的湿膜重量。每种溶液涂覆 4 个镜片。
- [0245] 固化周期是 80°C 保持 20-25 分钟,120°C 保持 1 小时。允许每种涂覆类型的 1/2 在 100°C 下再进行 3 小时的后固化。
- [0246] 粘附试验如下:在进行任何进一步的镜片处理之前进行用 2 个胶带拉扯 (Scotch 带,600) 的干燥十字划线并记录原始粘附性。然后在去离子水中煮该镜片 30 分钟。在冷却到室温后,重复该十字划线和胶带拉扯试验,记录结果。在初始 (干燥) 试验中没有观察到任何样品的原始粘附性的损失。表在数据仅显示二次粘附性损失结果。下表 4 示出了相对于其它硅烷偶联剂采用封端异氰酸酯粘合促进剂的结果。

[0247] 表 4

[0248]	粘附性			
[0249]	实施例	固化周期	透镜 #	% 损失
[0250]	6-1	120-1hr	L1	0
[0251]	6-1	120-1hr	L2	0
[0252]	6-1	120-1hr+100	L1	0
[0253]		3hr		
[0254]	6-1	120-1hr+100	L2	0
[0255]		3hr		
[0256]	6-2	120-1hr	L1	20
[0257]	6-2	120-1hr	L2	25
[0258]	6-2	120-1hr+100	L1	95
[0259]		3hr		
[0260]	6-2	120-1hr+100	L2	85
[0261]		3hr		
[0262]	6-3	120-1hr	L1	20
[0263]	6-3	120-1hr	L2	30
[0264]	6-3	120-1hr+100	L1	99
[0265]		3hr		
[0266]	6-3	120-1hr+100	L2	60
[0267]		3hr		
[0268]	6-4	120-1hr	L1	95
[0269]	6-4	120-1hr	L2	60

[0270]	6-4	120-1hr+100	L1	5
[0271]		3hr		
[0272]	6-4	120-1hr+100	L2	5
[0273]		3hr		
[0274]	6-5	120-1hr	L1	0
[0275]	6-5	120-1hr	L2	0
[0276]	6-5	120-1hr+100	L1	0
[0277]		3hr		
[0278]	6-5	120-1hr+100	L2	0
[0279]		3hr		
[0280]	6-6	120-1hr	L1	40
[0281]	6-6	120-1hr	L2	30
[0282]	6-6	120-1hr+100	L1	80
[0283]		3hr		
[0284]	6-6	120-1hr+100	L2	90
[0285]		3hr		
[0286]	6-7	120-1hr	L1	100
[0287]	6-7	120-1hr	L2	100
[0288]	6-7	120-1hr+100	L1	100
[0289]		3hr		
[0290]	6-7	120-1hr+100	L2	100
[0291]		3hr		
[0292]	6-8	120-1hr	L1	0
[0293]	6-8	120-1hr	L2	0
[0294]	6-8	120-1hr+100	L1	0
[0295]		3hr		
[0296]	6-8	120-1hr+100	L2	0

[0297] 储存期限试验

[0298] 随着时间监测上面涂料溶液以测定这些溶液的储存期限。仅监测包含提供 0% 粘附损失的硅烷偶联剂的溶液（实施例 6-1、6-5 和 6-8）。实施例 6-1 和 6-8 通常在 2-3 天内凝胶。直到 2-3 星期，实施例 6-5 也不显示不可接受的粘度增加。

[0299] 虽然以上出于说明目的描述了本发明的特定实施方案，但是对本领域技术人员来说在不脱离所附权利要求书中所限定的本发明的情况下对本发明的细节作出许多改变是显而易见的。