

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①⑪ N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 575 478

②① N° d'enregistrement national :

85 19330

⑤① Int Cl⁺ : C 08 F 18/24, 2/44, 299/04, 283/01; C 08 J
3/20; C 08 K 5/46 // B 29 D 11/00.

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 27 décembre 1985.

③③ Priorité : US, 28 décembre 1984, n° 687.360.

④③ Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 27 du 4 juillet 1986.

⑥① Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦① Demandeur(s) : PPG INDUSTRIES, INC. — US.

⑦② Inventeur(s) : Michael Stephan Misura.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : Cabinet Harlé et Phélip.

⑤④ Polymères d'allylcarbonates de polyols colorés intérieurement.

⑤⑦ Lorsqu'on polymérise une solution d'une substance liquide
comportant un groupe allyle et de bleu de bromoxylénol en
employant un initiateur de polymérisation décomposable par la
chaleur, la couleur conférée par le bleu de bromoxylénol est
jaune brillant.

FR 2 575 478 - A1

D

On a employé des compositions polymérisables fluides (pouvant être versées) contenant un allylcarbonate polyol et différents initiateurs (agents d'amorçage) pour produire différents articles en polymère, en particulier des lentilles ophtalmologiques, des écrans pour la protection du visage et analogue, qui sont généralement transparents au moins à certaines parties du spectre visible. De façon représentative, les polymères sont formés par chauffage des compositions polymérisables jusqu'à des températures auxquelles l'initiateur se décompose à une vitesse suffisante pour amorcer la polymérisation qui ensuite se poursuit jusqu'au degré désiré, qui habituellement est la polymérisation pratiquement complète.

Dans de nombreux cas, il est souhaitable d'incorporer aux compositions polymérisables un ou plusieurs colorants pour produire des polymères de différentes couleurs. Les polymères colorés ont différents emplois comprenant les lentilles ophtalmologiques teintées, les lentilles pour lunettes de soleil, les filtres optiques, les écrans de protection pour le soudage et les masques pour la protection du visage.

On a essayé de nombreux colorants dans des compositions polymérisables, mais c'est seulement dans des cas très peu nombreux que les colorants sont restés stables pendant l'opération de polymérisation. Sans vouloir se limiter à aucune théorie, on pense que l'initiateur réagit chimiquement avec le colorant pendant l'opération de polymérisation. Quelle qu'en soit la raison, le résultat est typiquement un polymère dans lequel la couleur est gravement atténuée ou a subi une

variation de teinte très importante, ou les deux, en comparaison de la couleur de la composition polymérisable contenant le colorant.

On a essayé aussi de nombreux colorants dans un effort pour produire, à partir de compositions polymérisables fluides contenant un allylcarbonate de polyol, des polymères qui soient de couleur jaune vif. Plusieurs colorants tendent à donner une couleur jaune-orange ou jaune brunâtre à ces polymères, mais on a trouvé très peu de colorants, si toutefois on en a trouvé, qui soient suffisamment solubles dans la composition polymérisable et qui assurent aux polymères une couleur jaune brillant.

Or, on a découvert que l'on peut employer le bleu de bromoxylénol comme colorant pour une substance liquide possédant une fonction qui comporte un groupe allyle et que lorsqu'on polymérise une solution de la substance liquide à fonction allylique et du colorant en employant un initiateur de polymérisation décomposable par la chaleur, la couleur conférée par le bleu de bromoxylénol reste pratiquement stable pendant la polymérisation.

On a découvert aussi que le bleu de bromoxylénol donne une couleur jaune brillant aux polymères d'une substance à fonction allylique.

Donc, un mode de réalisation de l'invention est une solution comprenant: (a) une substance liquide à fonction allylique comprenant un allylcarbonate de polyol monomère, un polymère liquide d'allylcarbonate de polyol ou un mélange de ceux-ci et (b) du bleu de bromoxylénol.

Un autre mode de réalisation de l'invention est une composition polymérisable fluide comprenant (a) une substance liquide à fonction allylique comprenant un allylcarbonate de polyol monomère, un polymère liquide d'allylcarbonate de polyol ou un mélange de ceux-ci, (b)

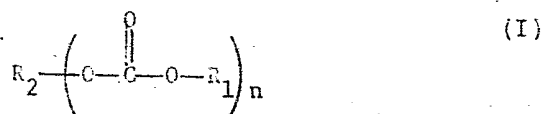
du bleu de bromoxylénol et (c) un initiateur de polymérisation décomposable par la chaleur.

Un autre mode de réalisation de l'invention est un procédé qui comprend le chauffage de la composition polymérisable fluide décrite ci-dessus pour former un polymère.

Un autre mode de réalisation de l'invention est le polymère produit par le procédé ci-dessus.

Les allylcarbonates de polyol monomères qui peuvent être employés dans la mise en pratique de la présente invention, sont les allylcarbonates liquides de polyols aliphatiques linéaires ou ramifiés ou de polyols aromatiques, par exemple des bis(allylcarbonates) de glycol aliphatiques, ou des bis(allylcarbonates) d'alkyldènebisphénol. Ces monomères peuvent être décrits comme étant des polycarbonates insaturés de polyols, par exemple de glycols. Les monomères peuvent être préparés par des procédés bien connus dans la pratique, par exemple par les brevets US 2.370.567 et 2.403.113. Dans le dernier brevet, les monomères sont préparés par traitement du polyol, par exemple un glycol, par le phosgène, à des températures comprises entre 0°C et 20°C pour former le polychloroformiate correspondant, par exemple, le dichloroformiate. On fait ensuite réagir le polychloroformiate avec un alcool insaturé en présence d'un accepteur d'acide approprié, par exemple la pyridine, une amine tertiaire ou un hydroxyde de métal alcalin ou alcalino-terreux. On peut encore faire réagir l'alcool insaturé avec le phosgène et faire réagir le chloroformiate obtenu avec le polyol en présence d'un réactif alcalin, ainsi qu'il est décrit dans le brevet US 2.370.567.

Les allylcarbonates de polyols monomères peuvent être représentés par la formule:



5 dans laquelle R_1 est le radical provenant de l'alcool
 insaturé et est un allyle ou allyle substitué, R_2 est le
 radical provenant du polyol et la valeur moyenne de n est
 d'environ 2 à environ 5, de préférence d'environ 2. Pour
 tout composé particulier, la valeur de n est un nombre
 entier. Pour les mélanges de composés, cependant, la
 10 valeur moyenne de n peut être un nombre entier ou
 fractionnaire. La valeur moyenne de n est basée sur le
 poids moléculaire moyen en nombre des espèces
 d'allylcarbonates de polyols monomères constituant le
 mélange. Le groupe allyle (R_1) peut être substitué en
 15 position 2 par un halogène, surtout le chlore ou le brome
 ou par un groupe alkyle contenant 1 à 4 atomes de carbone,
 généralement un groupe méthyle ou éthyle. Le radical R_1
 peut être représenté par la formule:

20

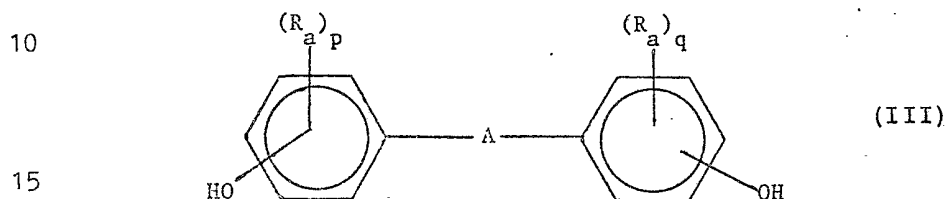


25 dans laquelle R_O est un atome d'hydrogène, un atome
 d'halogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4 . Des exemples
 spécifiques de R_1 comprennent des groupes allyles, 2-
 chloroallyle, 2-bromoallyle, 2-fluoroallyle, 2-
 méthylallyle, 2-éthylallyle, 2-isopropylallyle, 2-n-
 propylallyle et 2-n-butylallyle. Le plus couramment R_1
 30 est le groupe allyle, $H_2C=CH-CH_2-$.

R_2 est un radical polyvalent provenant du
 polyol, qui peut être un polyol aliphatique ou aromatique
 contenant 2, 3, 4 ou 5 groupes hydroxy. Typiquement, le
 polyol contient 2 groupes hydroxy, c'est-à-dire c'est un
 35 glycol ou un bisphénol. Le polyol aliphatique peut être

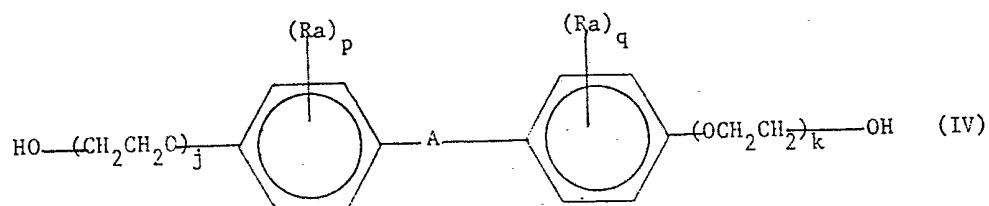
linéaire ou ramifié et contenir 2 à 10 atomes de carbone. Usuellement, le polyol aliphatique est un alkylène glycol ayant 2 à 4 atomes de carbone ou un poly alkylène (C_1-C_4) glycol, c'est-à-dire l'éthylèneglycol, le propylèneglycol, le triméthylèneglycol, le tétraméthylèneglycol ou le diéthylèneglycol, le triéthylèneglycol, etc.

Une classe de polyols aromatiques peut être représentée par la formule:



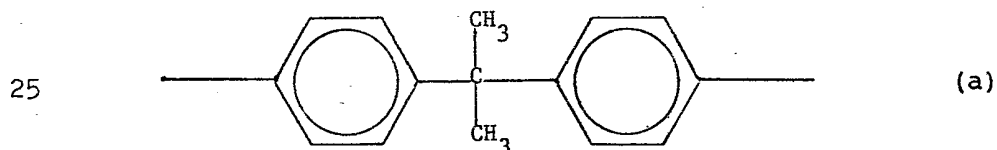
dans laquelle A est un groupe oxy, un groupe sulfonyle ou un radical alkylidène ayant 1 à 4 atomes de carbone, par exemple, méthylène, éthylidène, diméthylméthylène (isopropylidène), chaque R_a représente indépendamment un substituant alkyle inférieur ayant 1 à 3 atomes de carbone et p et q sont chacun indépendamment, égaux à 0, 1, 2 ou 3. De préférence, le groupe hydroxyle est en position ortho ou para. La position para est particulièrement préférée.

Les polyols dont provient R_2 peuvent aussi être des composés à fonction polyol à molécule allongée par une chaîne. Des exemples de ces composés basés sur l'allongement par un oxyde d'alkylène, comprennent le triméthylolpropane allongé à l'oxyde d'éthylène, le triméthylolpropane allongé à l'oxyde de propylène, le glycérol allongé à l'oxyde d'éthylène et le glycérol allongé à l'oxyde de propylène. D'autres exemples comprennent des bisphénols allongés à l'oxyde d'éthylène comme ceux qui sont représentés par la formule:



dans laquelle A, Ra, p, et q sont tels qu'ils ont été indiqués ci-dessus, à propos de la formule III, et j et k sont, chacun indépendamment égaux à 1, 2, 3 ou 4. De nombreux composés basés sur l'extension d'une molécule de lactone sont décrits dans le brevet des Etats-Unis n° 3.169.945.

Des exemples spécifiques du radical R₂ comprennent: des groupes alkylène comportant 2 à 10 atomes de carbone comme les groupes éthylène (-CH₂-CH₂-), triméthylène, méthyléthylène, tétraméthylène, éthyléthylène, pentaméthylène, hexaméthylène, 2-méthylhexaméthylène, octaméthylène et décaméthylène; des groupes alkylène éther comme -CH₂-O-CH₂-, -CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-, et -CH₂CH₂CH₂-O-CH₂CH₂CH₂-; des groupes alkylène - polyéther comme -CH₂CH₂CH₂-O-CH₂CH₂CH₂-O-CH₂CH₂CH₂-, des groupes carbonates d'alkylène et carbonate d'alkylène éther comme -CH₂CH₂CH₂-O-CO-O-CH₂CH₂- et -CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-O-CO-O-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-; et le groupe isopropylidène bis(paraphényl), c'est-à-dire:

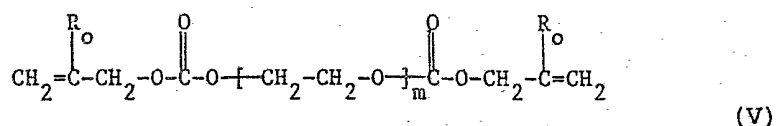


Le plus souvent, R₂ est -CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-O-CH₂CH₂- ou -CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-.

Des exemples spécifiques d'allylcarbonate de polyol monomères utilisables dans la pratique de l'invention envisagée ici comprennent le bis(2-chloroallylcarbonate) d'éthylèneglycol, le bis (allylcarbonate) d'éthylèneglycol, le bis(allylcarbonate) de 1,4-butanediol, le bis(allylcarbonate) de 1,5-pentanediol, le bis(allylcarbonate)

de 1,6-hexanediol, le bis(2-méthylallylcarbonate) de di-
éthylèneglycol, le bis(allylcarbonate) de diéthylènegly-
col, le bis(allylcarbonate) de triéthylèneglycol, le
bis(2-éthylallylcarbonate) de propylèneglycol, le bis(al-
5 lylcarbonate) de 1,3 -propanediol, le bis(allylcarbonate)
de 1,3-butanediol, le bis(2-bromoallylcarbonate) de 1,4
butanediol, le bis(allylcarbonate) de dipropylèneglycol,
le bis(2-éthylallyl carbonate) de triméthylène glycol, le
bis(allylcarbonate) de pentaméthylèneglycol, le bis(allyl-
10 carbonate) d'isopropylidène bisphénol, le
bis(allylcarbonate) d'oxybisphénol, et le
bis(allylcarbonate) de sulfonylbisphénol.

Une classe préférée d'allylcarbonate de
polyol monomère est représentée par la formule

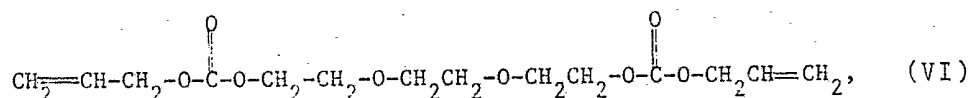


20

dans laquelle R_o est un atome d'hydrogène, un atome d'ha-
logène ou un groupe alkyle en C_1-C_4 et la valeur moyenne
de m va d'environ 1 à environ 3. R_o est de préférence un
25 atome d'hydrogène.

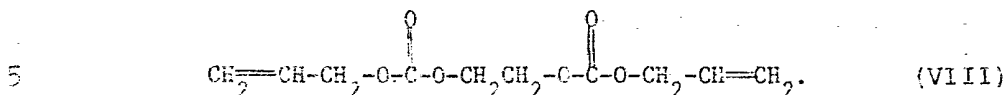
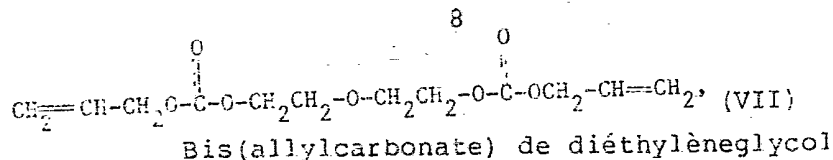
Les bis(allylcarbonates) de polyols monomères
ayant une importance industrielle qui peuvent être utili-
sés dans la présente invention sont:

30



Bis(allylcarbonate) de triéthylène glycol.

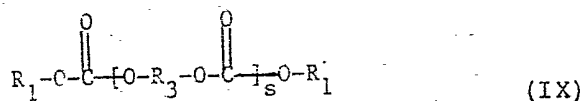
35



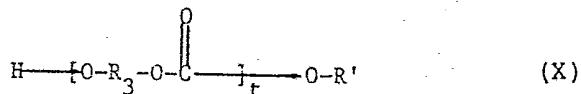
Bis(allylcarbonate) d'éthylèneglycol.

On préfère le bis(allylcarbonate) de diéthylèneglycol. Ce monomère est disponible dans le commerce chez PPG Industries, Inc. et il est vendu sous la marque commerciale de "CR-39 Allyl Diglycol Carbonate".

Du fait du procédé par lequel est préparé l'allylcarbonate de polyol monomère, c'est-à-dire par réaction du polyol (ou alcool allylique) avec le phosgène puis estérification par l'alcool allylique (ou le polyol), le monomère produit peut contenir des espèces moléculaires monomères apparentées. Dans le cas du bis(allylcarbonate) de diol, les espèces moléculaires monomères apparentées peuvent être représentées, soit par la formule:

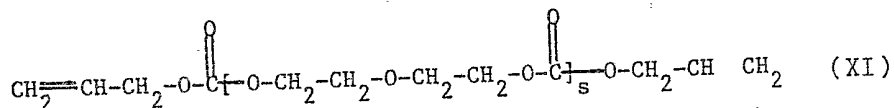


soit par la formule:



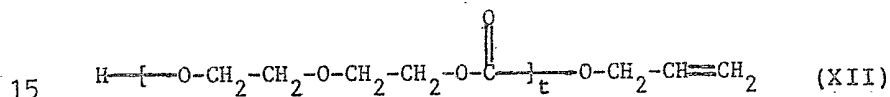
dans lesquelles R_1 est tel qu'il a été défini ci-dessus à propos de la formule I, chacun des R_3 est, indépendamment, un radical divalent provenant d'un diol, R' est R_1 ou un

groupe hydroxyle, s est un nombre entier de 2 à environ 5, et t est un nombre entier de 1 à environ 5. Les espèces moléculaires monomères apparentées, associées au bis(allylcarbonate) diéthylèneglycol peuvent être représentées, soit par la formule:



10

soit par la formule:



15

dans laquelle s est un nombre entier de 2 à environ 5 et t est un nombre entier de 1 à environ 5. Des principes analogues s'appliquent lorsque le nombre de fonctions du polyol est supérieur à 2.

20

La composition d'allylcarbonate de polyol monomère peut être purifiée de façon à ne contenir pratiquement aucune espèce moléculaire monomère apparentée, mais ceci est rarement fait. Bien que la composition d'allylcarbonate de polyol monomère puisse contenir une seule espèce monomère apparentée, elle contient habituellement un mélange de différentes espèces monomères apparentées. Typiquement, les espèces de monomères apparentées forment toutes ensemble environ 1 à environ 20% en poids de la composition d'allylcarbonate de polyol monomère.

30

Tel qu'il est employé dans la présente description et dans les revendications, le terme allylcarbonate de polyol monomère ou les noms analogues, par exemple bis(allylcarbonate) de diéthylèneglycol, sont

35

sensés signifier et englober le monomère cité et toutes les espèces de monomère apparentées qui peuvent y être contenues.

5 L'allylcarbonate de polyol polymère liquide qui est utilisable dans la pratique de la présente invention et la préparation de l'allylcarbonate de polyol polymère liquide sont décrits en détail dans la demande de brevet US n° 549.850 déposée le 9 novembre 1983.

Selon un procédé de la demande n° 549.850,
10 l'allylcarbonate de polyol monomère est dissous dans un solvant dans lequel le polymère produit à partir de ce monomère est aussi soluble. De préférence, l'initiateur employé pour faire la polymérisation est aussi soluble dans le solvant. La solution liquide obtenue comprenant
15 l'allylcarbonate de polyol monomère, le solvant et de préférence l'initiateur est ensuite polymérisée partiellement, par exemple par chauffage de la solution liquide jusqu'aux températures de polymérisation. On laisse la réaction de polymérisation se poursuivre jusqu'à
20 ce que l'on atteigne un pourcentage d'utilisation des groupes allyle de 15 à 50%, c'est-à-dire jusqu'à 15 à 50% des liaisons carbone-carbone insaturées dans le monomère soient consommées. Le degré d'utilisation allylique peut être régulé par régulation de la quantité d'initiateur
25 ajoutée à la solution liquide, de la température à laquelle la polymérisation partielle est effectuée et du rapport solvant/allylcarbonate de polyol. Généralement, plus la quantité d'initiateur est grande, plus le degré d'utilisation allylique est élevé. Plus la température de
30 polymérisation est élevée, plus le degré d'utilisation allylique est bas. A température constante et si l'on emploie une quantité donnée d'initiateur, plus le rapport solvant/monomère est élevé, plus le degré d'utilisation allylique est bas. Ordinairement cependant, si, à
35 température constante, on augmente le rapport

solvant/monomère et si l'on augmente aussi suffisamment la quantité d'initiateur, on peut pousser la réaction sans formation de gel, jusqu'à un degré d'utilisation allylique plus élevé que dans un système contenant moins de solvant.

5 Dans un mode de réalisation préféré suivant la demande de brevet n°549.850, on emploie environ 0,1 à environ 1,5% en poids d'initiateur par rapport à la quantité de monomère, environ 0,5 à 5 millilitres de solvant par gramme de monomère et des températures de polymérisation allant de 28°C à environ 100°C. Le degré d'utilisation allylique peut être contrôlé par résonnance magnétique nucléaire (RMN) et spectroscopie infrarouge (IR). Le solvant dans la composition obtenue peut être éliminé par des techniques connues, par exemple, par évaporation ou distillation, laissant un liquide visqueux qui comprend une solution d'allylcarbonate de polyol partiellement polymérisée dans de l'allylcarbonate de polyol monomère. Ce produit liquide, pour des raisons de commodité, est désigné ici par "allylcarbonate de polyol polymère liquide".

20 L'allylcarbonate de polyol polymère liquide est typiquement un liquide fluide, sirupeux ayant une viscosité cinématique (mesurée avec un viscosimètre capillaire) d'au moins environ 10^{-4} m²/s à environ 10^{-1} m²/s, typiquement d'environ 10^{-3} à $4 \cdot 10^{-2}$ m²/s, plus typiquement encore d'environ $5 \cdot 10^{-4}$ à $2 \cdot 10^{-3}$ m²/s, mesuré à 25°C, et une densité à 25°C d'environ 1,17 à environ 1,23 g/cm³. L'allylcarbonate de polyol polymère liquide est en outre caractérisé par une utilisation allylique de plus de 12%, de préférence une utilisation allylique de 15 à 50% et dans un exemple particulièrement préféré, par une utilisation allylique d'environ 20 à 50%, déterminée par analyse IR ou RMN. On préfère l'analyse IR.

35 Les solvants organiques utilisables pour réaliser la polymérisation en solution sont ceux qui ne

réagissent pas chimiquement avec le monomère et avec le polymère obtenu, qui ont une température d'ébullition très inférieure à celle du monomère, c'est-à-dire une pression de vapeur plus élevée, de façon à être séparée facilement du monomère par distillation, et qui servent de solvant pour l'allylcarbonate de polyol monomère et pour l'allylcarbonate de polyol polymère liquide (et aussi de préférence pour l'initiateur). Les solvants utilisables comprennent les solvants du type hydrocarbure à C_1-C_2 halogénés, par exemple chlorés, c'est-à-dire le chlorure de méthyle, le chlorure de méthylène, le chlorure d'éthyle, le dichlorure d'éthylène, le 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane et les mélanges de ceux-ci. On préfère le chlorure de méthylène à cause de sa pression de vapeur élevée, de son point d'ébullition bas, de sa facilité de séparation et de sa toxicité relativement faible.

La quantité de solvant employée dans l'opération de polymérisation partielle doit être suffisante pour solubiliser tout le monomère et pour maintenir tout le polymère obtenu en solution. Cette quantité est généralement de 0,5 à 5 millilitres de solvant par gramme de monomère. On peut employer des quantités de solvant plus grandes, sans effet nuisible. L'emploi de quantités de solvant plus petites, provoque la formation d'un gel insoluble, infusible et impossible à traiter.

La concentration d'initiateur utilisable pour la polymérisation partielle doit être suffisante pour donner le degré désiré d'utilisation allylique dans les conditions employées, et généralement, elle peut varier de 0,1 à environ 1,5% en poids d'initiateur, par rapport au poids de monomère. Des quantités d'initiateur plus grandes peuvent avoir pour résultat soit la présence de résidu d'initiateur dans l'allylcarbonate de polyol

polymère liquide, soit la formation d'un gel infusible, insoluble, impossible à traiter. Les initiateurs utilisables pour faire la polymérisation en solution de l'allylcarbonate de polyol monomère sont des initiateurs de radicaux libres, par exemple des peroxydes organiques et des catalyseurs azoïques et sont bien connus dans la pratique. Les initiateurs de radicaux libres préférés sont des composés peroxydés organiques, comme les peroxyesters, les peroxydes de diacyle, les peroxydicarbonates et les mélanges de ces composés peroxydés.

Les exemples de composés peroxydés comprennent: les esters peroxydicarboniques, comme les peroxydicarbonates de di(n-propyle), de diisopropyle, de di(n-butyle), de di(secbutyle), de diisobutyle, de di(2-thylexyle), de dicétyle, de dicyclohexyle et de di(4-tertiobutyl cyclohexyle); les peroxydes de diacyle comme le peroxyde de diacétyle, de dibenzoyle, de dilauroyle et de diisobutyryle; et les peroxyesters comme le perpivalate de tertio-butyle, le peroctoate de tertio-butyle et le pernéodécanoate de tertio-butyle.

La polymérisation en solution est généralement réalisée à des températures allant d'environ 28°C à environ 100°C, pendant environ 1 à environ 24 heures. La durée et la température dépendent de l'initiateur et de la concentration de celui-ci, et du rapport solvant/monomère employé. Pour la polymérisation de bis(allylcarbonate) de diéthylèneglycol dans le chlorure de méthylène, à un rapport solvant/monomère de 1:1 v/p, avec 0,1 à 1,0% en poids de peroxydicarbonate de diisopropyle, par rapport au poids du bis(allylcarbonate) de diéthylène glycol, la durée nécessaire pour obtenir le polymère sirupeux de viscosité élevée envisagé, est d'environ 6 à environ 18 heures à 60°C.

Selon un exemple, on prépare un mélange

liquide comprenant 100 grammes de bis(allylcarbonate) de diéthylène glycol, 300 millilitres de chlorure de méthylène et 1,1 millilitre de peroxydicarbonate de diisopropyle. On place le mélange liquide dans un flacon et on purge le flacon à l'argon pendant 3 minutes. On maintient le flacon et son contenu à 70°C pendant 18 heures et ensuite, on les refroidit à 25°C. On place le mélange de réaction liquide dans un ballon à fond rond de un litre, et on élimine le solvant sous vide à 50°C pendant 2 heures. Ensuite, on monte la température à 60°C pendant 1 heure, et on diminue la pression jusqu'à ce que l'on atteigne une pression absolue de 267 pascals. Le résidu (à savoir, l'allylcarbonate de polyol polymère liquide) restant après élimination sous vide du solvant, est un liquide ayant une viscosité de 1,9 Pa.s et un pourcentage d'utilisation allylique de 34%.

Sans vouloir se limiter à aucune théorie, on croit que le bleu de bromoxylénol a des structures tautomères dans lesquelles le cycle hétérocyclique peut être considéré comme fermé ou ouvert. Que le cycle hétérocyclique soit fermé ou ouvert dans les compositions de la présente invention, on préfère, pour des buts de nomenclature chimique, que le bleu de bromoxylénol soit désigné sous la forme fermée. Les noms de la forme fermée du bleu de bromoxylénol sont "3',3"-dibromo-2',2",5',5"-tétraméthylphénolsulfonephthaleine" et "2,2'-dibromo-3,3',6,6'-tétraméthyl-4,4'-(3H-2,1-benzoxathiol-3-ylidène) bisphénol, S,S-dioxyde".

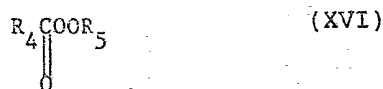
Les initiateurs employés dans la présente invention peuvent être très variés mais généralement, ils peuvent être décomposés par la chaleur pour produire des couples de radicaux. Un membre ou les deux membres du couple de radicaux sont disponibles pour amorcer la polymérisation par addition des groupes allyliques (et des groupes acryliques lorsqu'ils sont présents de la façon

bien connue).

Les initiateurs préférés sont les initiateurs peroxydés. Des exemples d'initiateurs peroxydés appropriés comprennent, ceux-ci sont représentés par l'une
5 quelconque des formules suivantes:



10



15

dans lesquelles R_4 et R_5 sont, chacun individuellement, des groupes phényle, phénylalkyle dans lesquels la partie
20 alkyle est linéaire ou ramifiée et contient 1 à environ 10 atomes de carbone, des groupes alkyle linéaires contenant 1 à environ 20 atomes de carbone, des groupes alkyle ramifiés contenant 3 à environ 20 atomes de carbone, des groupes cycloalkyle contenant environ 6 à environ 12
25 atomes de carbone, ou polycycloalkyle contenant environ 7 à environ 12 atomes de carbone. Les groupes spécifiques employés pour R_4 et R_5 peuvent être identiques ou différents.

Il est bien entendu qu'à moins d'une
30 indication différente, soit expresse, soit d'après le contexte, n'importe lequel des groupes ci-dessus peut être substitué par un ou plusieurs substituants mineurs du moment que leur nombre et leur nature ne rendent pas l'initiateur impropre au but visé. Les groupes halogéno,
35 les groupes alcoxy contenant 1 à environ 4 atomes de

carbone, les groupes halogénoalkyle contenant 1 à environ 4 atomes de carbone et les groupes polyhalogénoalkyle contenant 1 à environ 4 atomes de carbone sont des exemples de substituants qui peuvent être employés. Des groupes alkyle contenant 1 à environ 4 atomes de carbone peuvent être employés comme substituants sur des groupes non-aliphatiques ou sur les parties non-aliphatiques de groupes complexes.

Les groupes phénylalkyle employés pour R_4 , R_5 ou pour R_4 et R_5 à la fois, contiennent 1 à environ 4 atomes de carbone dans la partie alkyle. On préfère les groupes benzyle et phényléthyle.

Les groupes alkyle ramifiés ont souvent au moins une ramification en position 1 ou en position 2. Dans de nombreux cas, chacun des groupes alkyle ramifiés contient 3 à environ 8 atomes de carbone. De préférence, chaque groupe alkyle ramifié contient 3 ou 5 atomes de carbone.

Des exemples de groupes alkyle ramifiés qui peuvent être employés comprennent les groupes isopropyle, sec-butyle, isobutyle, tertio-butyle, 1-méthylbutyle, 2-méthylbutyle, tertio-pentyle, 1,2-diméthylpropyle, néopentyle, 1-méthylpentyle, 2-méthylpentyle, 1,1-diméthylbutyle, 1,2-diméthylbutyle, 1,3-diméthylbutyle, 2,2-diméthylbutyle, 1-éthylbutyle, 2-éthylbutyle, 2-éthylhexyle, 2,4,4-triméthylpentyle, et 1-éthyldécyle. On préfère les groupes sec-butyle, tertio-butyle et néopentyle.

Le groupe cycloalkyle contient souvent environ 6 à environ 8 atomes de carbone.

Des exemples de groupes cycloalkyle comprennent les groupes cyclohexyle, cycloheptyle, cyclooctyle, cyclodécyle et cyclododécyle. On préfère le groupe cyclohexyle.

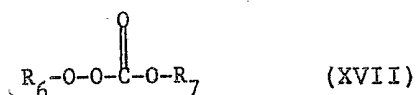
Les groupes polycycloalkyle contiennent

typiquement environ 7 à environ 10 atomes de carbone.

Des exemples de groupes polycycloalkyle qui peuvent être employés comprennent les groupes 1-norbornyle, 2-bornyle et 1-adamantyle.

Des exemples d'initiateurs peroxydés comprennent ceux qui ont été décrits ci-dessus, à propos de la préparation du polymère liquide d'allylcarbonate de polyol. Le peroxydicarbonate de diisopropyle et le peroxyde de benzoyle sont les initiateurs préférés.

D'autres exemples d'initiateurs peroxydés comprennent les monopéroxycarbonates représentés par la formule suivante:



dans laquelle R_6 est un radical alkyle tertiaire en $\text{C}_4\text{-C}_5$, par exemple un groupe tertio-butyle et un groupe tertio-amyle, et R_7 est un radical alkyle en $\text{C}_3\text{-C}_7$. Des exemples de radicaux alkyle représentatifs de R_7 comprennent: des radicaux isopropyle, n-propyle, isobutyle, sec-butyle, n-butyle, sec-amyle, isoamyle, n-amyle, sec-hexyle, isohexyle, n-hexyle, n-heptyle et 2,4-diméthyl-3-pentyle.

On préfère pour R_7 des radicaux alkyle secondaires en $\text{C}_3\text{-C}_7$, par exemple isopropyle, sec-butyle et 2,4-diméthyl-3-pentyle. Des monopéroxycarbonates particulièrement préférés sont le tertio-butylperoxycarbonate d'isopropyle et le tertio-amylperoxycarbonate d'isopropyle.

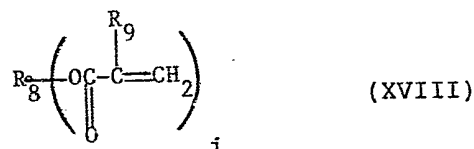
La quantité d'initiateur présente dans la composition polymérisable peut varier dans un intervalle étendu. Habituellement, le rapport pondéral initiateur/substance liquide à fonction allylique est situé dans l'intervalle d'environ 0,5:100 à environ 10:100. Dans de nombreux cas, le rapport pondéral est dans

l'intervalle d'environ 2:100 à environ 8:100. On préfère un rapport pondéral situé dans l'intervalle d'environ 3:100 à environ 7:100.

La quantité de bleu de bromoxylénol présent dans la composition peut aussi varier dans un intervalle étendu. Typiquement, le rapport pondéral bleu de bromoxylénol/substance liquide à fonction allylique est situé dans l'intervalle d'environ 0,01:100 à environ 1:100. Dans de nombreux cas, le rapport pondéral est situé dans l'intervalle d'environ 0,05:100 à environ 0,8:100. On préfère un rapport pondéral situé dans l'intervalle d'environ 0,1:100 à environ 0,5:100.

Il y a de nombreuses substances qui peuvent être éventuellement présentes dans la composition fluide polymérisable. Parmi celles-ci, on trouve des additifs du type acrylate qui peuvent être un monomère acrylique polyfonctionnel et/ou un monomère acrylique monofonctionnel.

Les monomères du type acrylate polyfonctionnels utilisables comme additifs acrylate comprennent, ceux qui sont représentés par la formule:



qui est l'ester du polyol, $\text{R}_8(\text{OH})_i$, et un acide acrylique qui peut être substitué ou non en position alpha, comme:



dans laquelle R_9 est un atome d'hydrogène, un atome d'halogène ou un groupe alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$; R_8 est le radical organique du polyol aliphatique, qui comporte

typiquement 1 à 12, plus typiquement 2 à 6 atomes de carbone et i est un nombre entier de 2 à 5, plus souvent de 2 à 3.

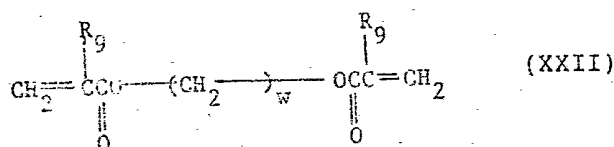
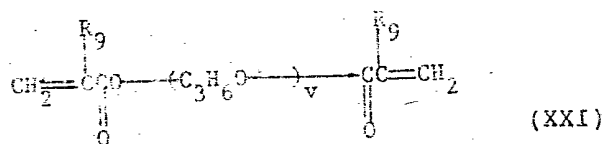
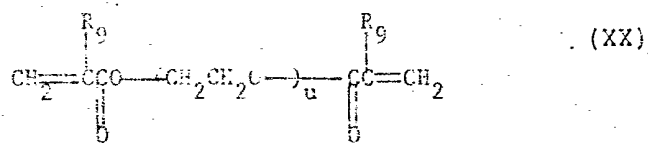
Dans la plupart des cas, R_9 est un atome d'hydrogène, un groupe méthyle ou éthyle; on préfère un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle. $R_8(OH)_i$ peut être un diol, un triol, un tétracarbinol ou un pentacarbinol. Le plus souvent $R_8(OH)_i$ est un diol ou un triol. Les diols typiques utilisables pour fournir des esters à fonction diacrylate terminale, comprennent les alpha, omega-glycols comme l'éthylèneglycol, le triméthylèneglycol, le 1,4-butanediol, le 1,5-pentanediol et le 1,6-hexanediol, d'autres 1,2-glycols, comme le propylèneglycol, les produits de condensation hydratés de l'oxyde d'éthylène et de l'oxyde de propylène, comme le diéthylèneglycol, le triéthylèneglycol, le tétraéthylèneglycol, le dipropylèneglycol, le tripopylèneglycol, le tétrapropylèneglycol et analogue.

De préférence, les monomères acrylates polyfonctionnels sont les di- ou triacrylates, de préférence les diacrylates.

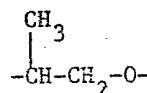
Les triacrylates appropriés comprennent le triacrylate de triméthylolpropane, le triméthacrylate de triméthylolpropane, le triacrylate de glycérol, le triméthacrylate de glycérol, le triacrylate de pentaerythritol et le triméthacrylate de pentaerythritol. Les tétraacrylates appropriés comprennent le tétraacrylate de pentaerythritol et le tétraméthacrylate de pentaerythritol.

Les monomères acrylates difonctionnels sont les monomères acrylates polyfonctionnels préférés. On préfère tout particulièrement les diacrylates et les diméthacrylates de diols aliphatiques. Des exemples de ces diacrylates et diméthacrylates sont ceux représentés par la formule:

20



dans lesquelles, pour n'importe quel composé particulier, chacun des R_9 est, individuellement, un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle, u est un nombre entier de 1 à 4, v est un nombre entier de 1 à 4 lorsque $(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})$ est:



et un nombre entier de 1 à 3 lorsque $(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})$ est $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$; et w est un nombre entier de 1 à 12.

Des exemples de diacrylates comprennent le diacrylate d'éthylèneglycol, le diméthacrylate d'éthylèneglycol, le diacrylate de diéthylèneglycol, le diméthacrylate de diéthylèneglycol, le diacrylate de triéthylèneglycol, le diméthacrylate de triéthylèneglycol, le diacrylate de tétréthylène glycol, le diméthacrylate de tétraéthylèneglycol, le diacrylate de triméthylèneglycol, le diméthacrylate de triméthylèneglycol, le diacrylate de butanediol, le diméthacrylate de butanediol, le diacrylate de pentanediol, le diméthacrylate de pentanediol, le diacrylate d'hexanediol, le diméthacrylate d'hexanediol,

le diacrylate de propylèneglycol, le diméthacrylate de propylèneglycol, le diacrylate de dipropylèneglycol, le diméthacrylate de dipropylèneglycol, le diacrylate de tripropylèneglycol, le diméthacrylate de tripropylèneglycol, le diacrylate de tétrapropylèneglycol, le diméthacrylate de tétrapropylèneglycol et analogue.

Les acrylates monofonctionnels (monoacrylate) qui peuvent être employés dans la présente invention sont choisis typiquement dans le groupe constitué par les esters d'acide en C_1-C_4 , de préférence en C_1-C_2 , et de cycloalkyle en C_5-C_6 , de préférence de cyclohexyle, de l'acide du type acrylique de la formule XIX, notamment de l'acide acrylique, de l'acide méthacrylique et de l'acide 2-méthylènebutyrique. Des exemples d'acrylates monofonctionnels comprennent: l'acrylate de méthyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de butyle, le méthacrylate d'isobutyle et le méthacrylate de cyclohexyle. Les esters de l'acide métacrylique, par exemple, le méthacrylate de méthyle, sont préférés.

L'additif acrylate peut comprendre un seul composé acrylate ou plusieurs composés acrylates.

La quantité d'additif acrylate présente dans la composition polymérisable peut varier dans un intervalle étendu. Lorsqu'il est employé, il est souvent présent en quantité allant d'environ 5 à environ 20% en poids par rapport à la substance liquide à fonction allylique. Souvent, il est présent en quantité d'environ 5 à environ 10% en poids par rapport à la substance liquide à fonction allylique. Cependant, la quantité d'additif acrylate doit être suffisamment faible pour que les propriétés optiques et physiques de l'article solide produit par polymérisation de la composition polymérisable, par exemple l'indice de réfraction et la résistance à l'abrasion, soient pratiquement les mêmes que

celle d'un polymère préparé à partir d'une composition polymérisable correspondante, sans additif acrylate.

Un ou plusieurs monomères insaturés non acryliques, peuvent éventuellement être présents dans la composition polymérisable, selon l'invention. Ceux-ci sont souvent choisis dans le groupe constitué par les esters d'alkyle en C_1-C_4 de diacides carboxyliques insaturés, les esters vinyliques de monoacides carboxyliques saturés en C_1-C_3 et le styrène. Les monomères insaturés non-acryliques, lorsqu'ils sont employés, sont souvent présents en quantité de 5 à 20, par exemple de 5 à 10% en poids, par rapport à la substance liquide à fonction allylique. Des exemples de ces monomères comprennent: les esters d'alkyle en C_1-C_2 de diacides carboxyliques en C_4-C_6 insaturés. Comme diacides carboxyliques insaturés, on peut mentionner les acides maléiques, fumariques, itaconiques, citraconiques, éthylmaléiques et mésaconiques. Les alcools employés pour préparer les esters des mono- et diacides carboxyliques comprennent les alcanols en C_1-C_6 , par exemple le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol, les butanols, le cyclopentanol et le cyclohexanol.

On peut aussi employer comme monomères insaturés non-acryliques des esters vinyliques de monoacides carboxyliques inférieurs. En particulier, on envisage les esters vinyliques des monoacides carboxyliques saturés en C_1-C_3 , par exemple des acides formiques, acétiques et propioniques, comme l'acétate de vinyle.

Des exemples de monomères insaturés non-acryliques envisagés ici comprennent: le maléate de diméthyle, le maléate de diéthyle, le maléate de méthyle et d'éthyle, le fumarate de diméthyle, le fumarate de diéthyle, le fumarate de méthyle et d'éthyle, l'acétate de vinyle, le formiate de vinyle, le propionate de vinyle, le

styrene, etc. On préfère le maléate de diméthyle et le fumarate de diéthyle.

Une ou plusieurs substances à fonction allylique qui ne sont pas des allylcarbonates de polyols (désignés ci-après par "additifs allyliques") peuvent éventuellement être présentes. Ces substances comprennent des additifs à fonction allylique mono-allyliques, comme par exemple l'allylbenzène, l'allylcyclopentane et les esters allyliques de monoacide carboxylique inférieur, en particulier des monoacides carboxyliques saturés. Ces substances comprennent aussi des additifs à fonction allylique polyallyliques, comme l'isocyanurate de triallyle et des esters à fonction polyallylique de polyacides carboxyliques, en particulier des esters diallyliques de diacides carboxyliques; habituellement, ces acides sont saturés mais ils peuvent être insaturés. La quantité d'additifs allyliques présente dans la composition polymérisable peut varier dans un intervalle étendu. Lorsqu'il est employé, cet additif constitue habituellement environ 1 à environ 20% en poids par rapport à la substance à fonction allylique présente.

Une autre substance qui peut éventuellement être présente dans la composition polymérisable fluide est un agent de démoulage. Lorsqu'on emploie l'agent de démoulage, celui-ci est employé dans la composition polymérisable en quantité suffisante pour assurer une pièce coulée intacte, c'est-à-dire non brisée et non-fissurée, qui se détache facilement du moule. L'agent de démoulage doit être compatible avec la composition polymérisable fluide, et ne doit pas nuire aux propriétés physiques de la pièce coulée. Plus particulièrement, l'agent de démoulage ne doit pas affecter de façon nuisible les propriétés physiques les plus caractéristiques du polymère, telles que sa rigidité, sa dureté, son indice de réfraction optique, son pouvoir de

transmission de la lumière visible et l'absence de coloration qui affecte la limpidité optique. L'agent de démoulage doit donc être un liquide ou, si c'est un solide, il doit être soluble dans la composition polymérisable.

5 Les agents de démoulage utilisables comprennent des phosphates et des stéarates d'alkyle. Parmi les phosphates d'alkyle utilisables comme agent de démoulage, on citera les phosphates de mono- et dialkyle
10 (et les mélanges de phosphates de mono- et dialkyle) qui sont disponibles dans le commerce chez E.I. du Pont de Nemours & Company sous les appellations commerciales de ORTHOLEUM^R 162 et ZELEC^R UN. Ces phosphates d'alkyle sont
15 signalés comme comportant des groupes de chaînes alkyle linéaires de 16 à 18 atomes de carbone.

D'autres agents de démoulage utilisables comprennent l'acide stéarique et les sels de métaux de l'acide stéarique, par exemple, les sels d'acide stéarique des métaux zinc, calcium, plomb, magnésium, baryum,
20 cadmium, aluminium et lithium. On peut aussi employer d'autres acides gras et sels d'acide gras, pourvu qu'ils ne nuisent pas aux propriétés physiques de la pièce coulée.

Lorsqu'on emploie un agent de démoulage, celui-ci est habituellement présent dans la composition polymérisable fluide en quantité comprise entre environ 1 et environ 2000 parties en poids d'agent de démoulage par million de parties en poids de la substance liquide à
25 fonction allylique (ppm). Dans de nombreux cas, on emploie environ 20 à environ 200 ppm. On préfère une
30 quantité comprise entre environ 25 et environ 100 ppm.

On notera que les proportions de bleu de bromoxylénol et les substances facultatives et leurs proportions discutées ci-dessus à propos de la composition polymérisable fluide sont aussi applicables à la solution
35

Le bleu de bromoxylénol dans la substance liquide à fonction allylique.

5 Lorsque le colorant est constitué essentiellement et uniquement de bleu de bromoxylénol, la solution du colorant dans la substance liquide à fonction allylique, la composition polymérisable fluide et le polymère obtenu sont tous jaunes. En fait, des polymères jaunes et leur préparation sont les réalisations préférées de l'invention. Cependant, on peut aussi incorporer un ou
10 plusieurs colorants additionnels à la solution et/ou à la composition polymérisable pour former un polymère dont la couleur est différente du jaune. La quantité de ce colorant additionnel est très variable et dépend de l'effet désiré.

15 L'énumération des ingrédients facultatifs discutés ci-dessus, n'est en aucune façon exhaustive. On peut employer ces ingrédients et d'autres ingrédients en leur quantité habituelle pour leur but habituel du moment qu'ils n'interfèrent pas sérieusement avec une bonne
20 pratique du choix de la formule du polymère.

Les compositions polymérisables de l'invention sont habituellement préparées par mélanges des différents ingrédients. Le mélange peut s'accompagner d'un chauffage lorsqu'il est souhaitable d'accélérer la
25 dissolution du bleu de bromoxylénol ou des autres substances. Cependant, si l'initiateur est présent pendant le chauffage, la température doit habituellement être maintenue au-dessous de celle à laquelle la polymérisation est amorcée. On préfère chauffer le bleu
30 de bromoxylénol avec la totalité ou avec une partie de la substance à fonction allylique en l'absence d'initiateur, refroidir la solution obtenue et ensuite introduire l'initiateur et les autres ingrédients qui passent en solution, sans difficulté exagérée.

35 Les compositions polymérisables fluides de

l'invention peuvent être polymérisées (c'est-à-dire durcies) par les techniques classiques connues pour polymériser des compositions contenant un allylcarbonate de polyol pour former un polymère solide réticulé.

5 En général, la polymérisation est réalisée par chauffage de la composition polymérisable, à des températures élevées. Typiquement, la polymérisation se fait à des températures comprises entre environ 28°C et environ 100°C. Dans de nombreux cas, on pratique un post-
10 durcissement, c'est-à-dire un chauffage au-delà du temps jugé nécessaire pour polymériser la composition de façon pratiquement complète. Le post-durcissement est souvent effectué au-dessus de 100°C mais au-dessous des
15 températures auxquelles la dégradation thermique produit une couleur jaune indésirable, c'est-à-dire au-dessous de 125°C, et de préférence, pendant un temps suffisant pour obtenir une dureté Barco pratiquement constante ou
20 maximale. Par exemple, lorsqu'on réalise la séquence de durcissement présentée dans le tableau I ci-après, le polymérisat peut être maintenu à 100°C pendant encore 1 à 4 heures ou davantage. Sans vouloir se limiter à aucune
théorie, on pense que les 1 à 4 heures supplémentaires de post-durcissement décomposent, principalement par amorçage et arrêt des chaînes, 83% à 99,9% de l'initiateur peroxydé
25 qui n'avait pas réagi à la fin de la séquence normale de 18 heures de durcissement. En outre, les 1 à 4 heures supplémentaires de durcissement augmentent souvent la dureté Barcol d'environ 5 à 8 unités.

30

35

Tableau I

Séquence temps-température pour le durcissement au peroxyde
de benzoyl

<u>Heures cumulées</u>		<u>Température de l'étuve, °C</u>
5	0	63
	2	63
	4	65
	6	67
	8	77
10	10	80
	12	85
	14	88
	16	92
	18	100

15

Dans la plupart des cas, on conforme la composition polymérisable fluide à la forme de l'article polymérisé solide final avant la polymérisation. Par exemple, on peut verser la composition sur une surface plate et la chauffer, pour réaliser la polymérisation et former une feuille ou un revêtement plat. Selon un autre exemple, on place la composition polymérisable dans des moules, par exemple des moules en verre et on chauffe les moules pour réaliser la polymérisation, ce qui forme des articles façonnés comme par exemple des ébauches de lentille ou des lentilles ophtalmologiques. Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, on verse la composition dans un moule à lentille et on la polymérise dedans pour produire une lentille ophtalmologique.

30

L'invention est décrite plus en détail en relation avec l'exemple suivant qui doit être considéré comme illustratif plutôt que comme limitatif.

Dans l'exemple, on détermine la dureté Barcol au bout de 15 secondes par la méthode d'essai ASTM D 2583-81 en employant un Barcol Impressor, on détermine la

35

transmission lumineuse et le trouble par la méthode d'essai ASTM D 1003-61 (réapprouvée en 1967) en employant un colorimètre Hunterlab Tristimulus Modèle D25P-2 et une source lumineuse normalisée Illuminant C ayant passé par un collimateur et on détermine les valeurs Standard Tristimulus 1931 CIE en employant le colorimètre indiqué ci-dessus, conformément au manuel d'instruction qui l'accompagne. Les coordonnées de chromaticité sont calculées d'après les valeurs de Standard Tristimulus 1931 CIE, comme suit:

$$x = \frac{X}{X+Y+Z}, y = \frac{Y}{X+Y+Z}$$

EXEMPLE

On dissout environ 0,2 à 0,3 partie en poids de bleu de bromoxylénol dans 100 parties en poids de bis(allylcarbonate) de diéthylèneglycol monomère. La solution obtenue a une couleur jaune brillant très foncée. On forme une composition polymérisable fluide en mélangeant la solution ci-dessus avec 0,035 parties en poids de peroxydicarbonate de diisopropyle. On verse la composition polymérisable dans un moule en verre fait de deux plaques en verre séparées par un joint flexible en forme de U de 3,18 millimètres d'épaisseur. On maintient le moule en verre au moyen de grandes pinces de fixation. Après avoir rempli le moule de composition polymérisable, on le place dans une étuve à air sec et on lui fait subir la séquence de durcissement normalisée pour le peroxydicarbonate de diisopropyle présenté dans le Tableau 2.

Tableau 2

Séquence normalisée de durcissement dans le cas
du peroxydicarbonate de diisopropyle

	<u>Heures cumulées</u>	<u>Température de l'étuve, °C</u>
5	0	44
	2	46
	4	48
	6	50
	8	54
10	10	58
	12	64
	14	69
	16	85
	17	107 (fin de la séquence)

15

Lorsque la séquence de durcissement est achevée, on retire le moule de l'étuve et on le laisse refroidir jusqu'à la température ambiante. La pièce moulée, qui mesure environ 15 cm x 16 cm x 3,18 mm, est retirée du moule et est observée visuellement: la couleur est jaune brillant. Les résultats des essais physiques et optiques de la pièce moulée sont présentés dans le Tableau 3.

Tableau 3

25	Transmission lumineuse, %	82,7
	Trouble, %	0,9
	Dureté Barcol 15 secondes	21
	Valeur de tristimulus Standard 1931 CIE	
30	X	73,2
	Y	82,9
	Z	26,5
	Coordonnées de chromaticité	
35	x	0,401
	y	0,454

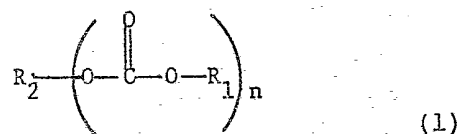
Bien que la présente invention ait été décrite avec référence à des détails spécifiques de certains modes de réalisation, ces détails ne doivent pas être considérés comme des limitations du cadre de
5 l'invention, sauf dans la mesure où ils sont inclus dans les revendications en annexe.

REVENDICATIONS

1. Solution comprenant:

- a) une substance liquide à fonction allylique comprenant un allylcarbonate de polyol monomère,
 5 un polymère liquide d'allylcarbonate de polyol, ou un mélange de ceux-ci et
 b) du bleu de bromoxylénol.

2. Solution selon la revendication 1, dans laquelle la substance liquide à fonction allylique est un
 10 allylcarbonate de polyol monomère représenté par la formule:



15

dans laquelle R_1 est un radical allyle ou allyle substitué, R_2 est un radical polyvalent provenant du polyol et la valeur moyenne de n est située dans la gamme
 20 de 2 à 5.

3. Solution selon la revendication 2, dans laquelle l'allylcarbonate de polyol monomère est le bis(allylcarbonate) de diéthylèneglycol monomère.

4. Solution selon la revendication 1, dans laquelle le rapport pondéral du bleu de bromoxylénol à la substance liquide à fonction allylique est situé dans l'intervalle d'environ 0,01:100 à environ 1:100.

5. Composition polymérisable fluide (pouvant être versée), comprenant:

30 a) une substance liquide à fonction allylique comprenant un allylcarbonate de polyol monomère, un polymère liquide d'allylcarbonate de polyol ou un mélange de ceux-ci,

b) du bleu de bromoxylénol, et

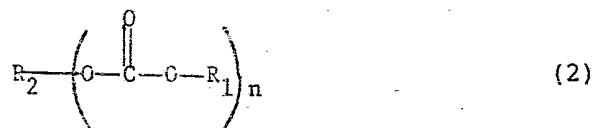
35 c) un initiateur de polymérisation

décomposable par la chaleur.

6. Composition polymérisable fluide selon la revendication 5, dans laquelle la substance liquide à fonction allylique est un allylcarbonate de polyol monomère.

7. Composition polymérisable fluide selon la revendication 6, dans laquelle l'allylcarbonate de polyol monomère est représenté par la formule:

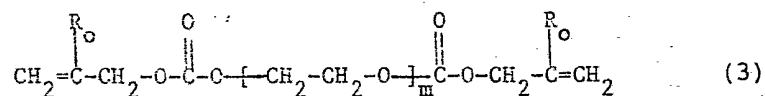
10



15 dans laquelle R_1 est un radical allyle ou allyle substitué, R_2 est un radical polyvalent provenant du polyol et la valeur moyenne de n est située dans l'intervalle d'environ 2 à environ 5.

8. Composition polymérisable fluide selon la revendication 6, dans laquelle l'allylcarbonate de polyol monomère est représentée par la formule:

20



25 dans laquelle R_o est un atome d'hydrogène, un atome d'halogène ou un radical alkyle en $C_1 - C_4$ et la valeur moyenne de m est située dans la gamme d'environ 1 à environ 3.

9. Composition polymérisable fluide, selon la revendication 6, dans laquelle l'allylcarbonate de polyol monomère est le bis(allylcarbonate) de diéthylène glycol monomère.

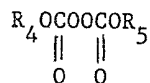
10. Composition polymérisable fluide, selon la revendication 5, dans laquelle l'initiateur de polymérisation décomposable par la chaleur est un

35

initiateur peroxyde.

11. Composition polymérisable fluide selon la revendication 10, dans laquelle l'initiateur peroxyde est représenté par l'une quelconque des formules

5 suivantes:

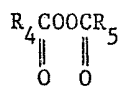


10

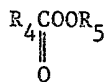
(4)



15



20



25 dans lesquelles R_4 et R_5 sont, chacun individuellement, un radical phényle, phénylalkyle dans lequel la partie alkyle est linéaire ou ramifiée et comporte 1 à environ 10 atomes de carbone, un radical alkyle linéaire comportant 1 à environ 20 atomes de carbone, alkyle ramifié comportant 3 à environ 20 atomes de carbone, cycloalkyle comportant environ 6 à environ 12 atomes de carbone ou

30 polycycloalkyle contenant environ 7 à environ 12 atomes de carbone.

12. Composition polymérisable fluide selon la revendication 10, dans laquelle l'initiateur peroxydé est le peroxydicarbonate de diisopropyle ou le peroxyde de

35 benzoyle.

13. Composition polymérisable fluide selon la revendication 5, dans laquelle le rapport pondéral du bleu de bromoxylénol à la substance liquide à fonction allylique est situé dans l'intervalle d'environ 0,01:100 à environ 1:100.

14. Composition polymérisable fluide selon la revendication 5, dans laquelle le rapport pondéral de l'initiateur à la substance liquide à fonction allylique est situé dans l'intervalle d'environ 0,5:100 à environ 10:100.

15. Procédé comprenant le chauffage d'une composition polymérisable fluide, qui comprend:

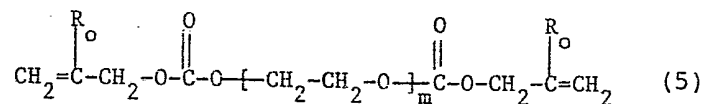
a) une substance liquide à fonction allylique comprenant un allylcarbonate de polyol monomère, un polymère liquide d'allylcarbonate de polyol ou un mélange de ceux-ci;

b) du bleu de bromoxylénol, et

c) un initiateur de polymérisation décomposable par la chaleur, pour former un polymère.

16. Procédé selon la revendication 15, dans lequel la substance liquide à fonction allylique est un allylcarbonate de polyol monomère.

17. Procédé selon la revendication 16, dans lequel l'allylcarbonate de polyol monomère est représenté par la formule:



30

dans laquelle R_O est un atome d'hydrogène, un atome d'halogène ou un radical alkyle en C_1-C_4 et la valeur moyenne de m est située dans l'intervalle d'environ 1 à environ 3.

35

18. Procédé selon la revendication 16, dans lequel l'allylcarbonate de polyol monomère est le bis(allylcarbonate) de diéthylèneglycol monomère.

5 19. Procédé selon la revendication 15, dans lequel l'initiateur de polymérisation décomposable par la chaleur est un initiateur peroxydé.

20. Procédé selon la revendication 19, dans lequel l'initiateur peroxydé est le peroxydicarbonate de diisopropyle ou le peroxyde de benzoyle.

10 21. Polymère produit par le procédé selon la revendication 15.

22. Polymère produit par le procédé selon la revendication 16.

15 23. Polymère produit par le procédé selon la revendication 17.

24. Polymère produit par le procédé selon la revendication 18.

25. Polymère produit par le procédé selon la revendication 19.

20 26. Polymère produit par le procédé selon la revendication 20.