



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105431283 B

(45)授权公告日 2019.09.10

(21)申请号 201380078566.X

(22)申请日 2013.07.31

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 105431283 A

(43)申请公布日 2016.03.23

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2016.01.29

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/EP2013/002326 2013.07.31

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02015/014380 EN 2015.02.05

(73)专利权人 依视路国际公司  
地址 法国沙朗通勒蓬

(72)发明人 R·A·瓦莱里 S·韦伯 J·比托

(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 陈晰

(51)Int.Cl.  
*B29D 11/00*(2006.01)  
*B29C 64/118*(2017.01)  
*B29C 64/129*(2017.01)  
*G02B 3/00*(2006.01)  
*G02C 7/02*(2006.01)

(56)对比文件  
WO 2006029268 A2,2006.03.16,  
US 2004008319 A1,2004.01.15,  
DE 102008009332 A1,2009.08.20,  
CN 1591044 A,2005.03.09,  
US 4929402 A,1990.05.29,

审查员 章文飞

权利要求书4页 说明书30页 附图3页

### (54)发明名称

用于透明眼镜片的增材制造

### (57)摘要

本发明描述一种使用增材制造技术和工艺来制造一种三维眼镜片的方法,该三维眼镜片在该眼镜片的构造过程中通过对体素的两种技术特性的控制而具有高度管理水平的均匀性:-改变其粘度的能力,-一起互相扩散以便提供一个最终均匀的元件的能力。这两种技术特性是通过选择用于制造每一体素的一种或多种组分和通过应用于该一种或多种组分中的每种的物理和/或化学处理的种类来管理的。

1. 一种制造三维透明眼镜片的方法,该方法包括以下步骤:

/1/在衬底上构成处于状态1a的一种液体组合物A的至少一个体素;

/2/通过一个过程增加液体组合物A的至少一个所述构成的体素的粘度5-20倍以便使其从状态1a达到状态2a;

/3/在衬底上构成处于状态1b的一种液体组合物B的至少一个体素;

/4/自发地或通过一个物理和/或化学处理使处于状态2a的一种液体组合物A的至少一个体素与处于状态1a或2a的一种液体组合物A的体素、与处于状态1b的一种液体组合物B的体素或者与其粘度从状态1b增加到状态2b的一种液体组合物B的体素互相扩散以便创造一个中间元素n;

/5/重复选自/1/、/2/、/3/、以及/4/的至少一个步骤X次以便形成一个中间元素n+(X)直到获得一种三维透明眼镜片,并且当重复来自所述步骤的至少两个步骤时,可以按如所提出的相同顺序或根据涉及到所述液体组合物A和所述液体组合物B的一种或多种化学化合物按一种不同顺序重复所述至少两个步骤;以及

/6/在选自步骤/4/和/5/的至少一个步骤之后任选地应用至少一个后处理以便改进从n至n+(X)的该中间元素中的至少一个和/或该透明眼镜片的均化,其中

-步骤/2/在步骤/1/与步骤/3/之间进行并且然后应用于处于状态1a的一种液体组合物A的该至少一个体素;并且

-进一步包括在步骤/4/之后增加粘度且应用于为步骤/4/的结果的中间元素的一个步骤/4A/。

2. 根据权利要求1所述的方法,包含以下步骤:

/1/构成处于状态1a的一种液体组合物A的一个第一体素;

/2/构成达到状态1b的一种液体组合物B的邻近所述第一体素的一个新体素;

/3/增加在步骤/2/之前的所述第一体素的粘度和所述新体素的粘度以便使它们分别达到状态2a和状态2b;

/4/通过使所述第一体素和所述新体素经受一个物理和/或化学处理来使它们互相扩散,以便通过合并这两个体素来创造处于状态3的一个中间元素n;

/5/分别通过将所述步骤“增加粘度”和“互相扩散”应用于每一新体素和中间元素来重复步骤/2/至步骤/4/X次以便形成一个中间元素n+(X)直到获得一种三维透明眼镜片;以及

/6/在选自步骤/4/和/5/的至少一个步骤之后任选地应用至少一个后处理以便改进从n至n+(X)的一个或多个中间元素的均化来提供该透明眼镜片。

3. 如权利要求1或2所述的方法,其中液体组合物A和液体组合物B是相同的。

4. 如权利要求1或2所述的方法,其中液体组合物A和液体组合物B是不同的。

5. 如权利要求1或2所述的方法,其中每一新体素可以包含一种液体组合物A抑或液体组合物B,或可替代地一种液体组合物A,然后一种液体组合物B。

6. 如权利要求1或2所述的方法,其中在步骤/5/过程中,每一新体素可替代地包含一种液体组合物A和一种液体组合物B,并且其中液体组合物A和液体组合物B是不同的。

7. 如权利要求1或2所述的方法,其中在步骤/5/过程中,每一新体素包含一种液体组合物A,并且其中该步骤/1/中的液体组合物A和该步骤/3/中的液体组合物B是相同的。

8. 如权利要求1或2所述的方法,其中该一个或多个增加粘度的步骤选自下组,该组由

以下各项组成：

-一个交联过程，该交联过程可以通过将活化光或热处理应用于液体组合物A和/或B而通过阳离子反应、自由基反应或缩合反应来引发；

-一个蒸发过程，并且更具体地说蒸发包含到液体组合物A和/或B中的溶剂；以及

-一个由使液体组合物A和/或B经受在该体素的沉积步骤处所使用的温度以下的温度所组成的过程。

9. 根据权利要求8所述的方法，其中每一增加粘度的步骤是相同的或不同的。

10. 如权利要求1或2所述的方法，其中该一个或多个互相扩散步骤选自：

-诱导的互相扩散，这些步骤代表选自下组的一个过程，该组由以下各项组成：暴露于辐射、机械搅拌、体素的分子量降低、以及暴露于一种溶剂。

11. 根据权利要求10所述的方法，其中每一互相扩散步骤是相同的或不同的。

12. 如权利要求1或2所述的方法，其中该一个或多个后处理步骤选自下组，该组由以下各项组成：

-一个交联过程，该交联过程可以通过将活化光或热处理应用于液体组合物A和/或B而通过阳离子反应、自由基反应或缩合反应来引发；

-一个退火过程；以及

-一个通过热处理或溶剂萃取进行的干燥过程。

13. 根据权利要求12所述的方法，其中每一后处理步骤是相同的或不同的。

14. 根据权利要求1或2所述的方法，其中：

-该增加粘度的步骤能够使该液体组合物A和/或B的初始粘度增加5-20倍，通过所述方法制造的该眼镜片的最终粘度从而在25℃下大于50 000cPs。

15. 如权利要求1或2所述的方法，其中该增加粘度的步骤是一个交联过程并且代表一个光聚合或热聚合过程，其中该液体组合物A和/或B包含：

-至少一种单体和/或低聚物，该至少一种单体和/或低聚物包含选自以下的至少一个反应性基团：环氧基、硫代环氧基、环氧硅烷、(甲基)丙烯酸酯、乙烯基、氨基甲酸酯、硫代氨基甲酸酯、异氰酸酯、巯基、以及醇；和

-至少一种引发剂，该至少一种引发剂能够通过活化光或活化温度被活化，所述引发剂选自阳离子型引发剂和自由基引发剂；并且

-其中活化的引发剂能够引发来自单体和/或低聚物的至少一个反应性基团的活化以便经由传播过程产生它们的聚合反应。

16. 根据权利要求15所述的方法，其中该至少一种单体和/或低聚物包含选自以下的至少一个反应性基团：环氧基、环氧硅烷和(甲基)丙烯酸酯。

17. 如权利要求1或2所述的方法，其中该液体组合物A和该液体组合物B包含：

-两种单体和/或低聚物的至少一种混合物，这两种单体和/或低聚物各自包含不同的反应性基团，其中第一单体和/或低聚物的至少一个反应性基团能够通过一个光聚合过程增加该第一单体和/或低聚物的粘度，并且第二单体的一个反应性基团能够通过一个光聚合过程或通过一个热聚合过程增加该第二单体的粘度；和

-两种引发剂的至少一种混合物，第一引发剂能够通过活化光处理来活化所述第一单体的该至少一个反应性基团，第二引发剂能够通过热处理或通过与之之前活化光不同的活化

光处理来活化所述第二单体的至少一个反应性基团。

18. 如权利要求1或2所述的方法,其中构成体素的步骤包括可替代地构成基于两种不同的液体组合物A和B的体素的一个步骤:

-一种液体组合物A,其包含第一光引发剂和具有反应性基团的两个家族的至少一种单体和/或低聚物,一个家族能够在所述第一光引发剂存在下通过光聚合而活化;

-一种液体组合物B,其包含所述液体组合物A的至少相同单体和/或低聚物和一种引发剂,该引发剂不同于所述第一光引发剂并且能够通过光聚合或通过热聚合而活化。

19. 根据权利要求18所述的方法,其中所述第一光引发剂选自一种阳离子型光引发剂。

20. 根据权利要求18所述的方法,其中所述液体组合物B包含能够通过光聚合活化的一种光引发剂,所述光引发剂是:

-一种阳离子型引发剂,该阳离子型引发剂可通过照射至与用于活化该液体组合物A的所述第一光引发剂的活化光不同波长和/或强度的活化光而活化;

-抑或一种自由基引发剂。

21. 根据权利要求20所述的方法,其中所述光引发剂代表一种自由基引发剂。

22. 如权利要求1或2所述的方法,其中:

-该构成一个体素的步骤包括使用一种液体组合物A和/或B,该液体组合物A和/或B包含至少一种单体和/或低聚物,该至少一种单体和/或低聚物包含选自环氧基、硫代环氧基、(甲基)丙烯酸、以及(甲基)丙烯酸酯的至少一个反应性基团;至少一种阳离子型引发剂或一种自由基引发剂;以及一种溶剂或溶剂混合物;并且

-该增加粘度的步骤包括一个蒸发过程,该蒸发过程在构成液体组合物A和/或B的一个体素的每一步骤之后进行以便创造稳定的体素。

23. 如权利要求1或2中所述的方法,其中:

-该构成一个体素的步骤包括使用一种液体组合物A和/或B,该液体组合物A和/或B包含至少一种溶解于一种溶剂中的热塑性聚合物;并且

-该增加粘度的步骤包括一个蒸发过程,该蒸发过程在构成液体组合物A和/或B的一个体素的每一步骤之后进行以便创造稳定的体素。

24. 如权利要求1或2所述的方法,包括:

a-构成一个第一体素的一个步骤,其中该液体组合物A代表处于状态1a的溶解于一种溶剂中的一种热塑性聚合物;

b-通过一个蒸发过程增加粘度以便使所述体素作为达到状态2a的液体组合物A的一个稳定体素结束的一个步骤;

c-构成达到状态1b的与所述液体组合物A相同的一种液体组合物B的一个新的相邻体素的一个步骤;

d-通过使所述新的相邻体素自发扩散至所述第一体素的一个互相扩散步骤,以便创造一个中间元素n;

e-通过一个蒸发过程增加粘度以便使所述中间元素n作为一种稳定元素结束的一个步骤;

f-重复步骤b至步骤e X次直到构成一个中间元素n+(X)的一个步骤;

g-一个后处理步骤,像通过对流加热或使用红外照射,该后处理步骤被应用来增强所

述中间元素 $n+(X)$ 内部的聚合并且产生一种三维透明眼镜片。

25. 如权利要求1或2所述的方法,包括以下步骤:

-构成处于状态1a的液体组合物A的一个第一体素,该液体组合物A包含至少以下各项的一种混合物:a)一种环氧基或硫代环氧基单体和/或低聚物,或一种丙烯酸或(甲基)丙烯酸单体和/或低聚物;b)一种溶剂或溶剂混合物;c)以及对于环氧基或硫代环氧基单体和/或低聚物选自阳离子型引发剂且对于丙烯酸和(甲基)丙烯酸单体和/或低聚物选自自由基引发剂的一种光引发剂;

-通过蒸发足够量的该溶剂来增加粘度,从而产生处于状态2a的一个稳定的第一体素,并且以便在随后步骤过程中基本上维持该第一体素的几何结构;

-用新体素重复前两个以上步骤 $x$ 次直到一个所希望的量;

-通过一种自发互相扩散抑或通过经由热对流或红外辐射的一个热扩散过程使多个所沉积的体素互相扩散直到构成一个中间元素 $n+x$ ,该中间元素代表该透明眼镜片的一部分;

-用新体素重复所有以上步骤 $(X-x)$ 次直到构成一个中间元素 $n+(X)$ ;

-应用通过UV活化光进行的一个后处理过程以便固化所述中间元素来获得该三维透明眼镜片。

26. 根据权利要求1所述的方法,其中该三维眼镜片是通过选自光固化立体造型术、掩模光固化立体造型术、掩模投影光固化立体造型术、聚合物喷射技术、以及熔融沉积成型技术的一种增材制造技术而制造的。

27. 根据权利要求1所述的方法,进一步包括:

在该眼镜片的至少一个面上增加至少一个功能性涂层和/或一个功能性薄膜。

28. 根据权利要求27所述的方法,其中所述涂层和/或所述薄膜的功能性选自下组,该组由以下各项组成:抗冲击、抗磨损、防污、抗静电、抗反射、防雾、防雨、自修复、极化、着色、光致变色、以及可以通过一个吸收滤光片或反射滤光片获得的选择性波长滤光。

29. 根据权利要求27所述的方法,其中该功能性可以通过选自浸涂、旋涂、喷涂、真空沉积、传递过程或层压工艺的至少一种工艺添加。

30. 根据权利要求1所述的方法,其中该三维透明眼镜片选自毛坯镜片、半成品镜片和成品镜片。

31. 根据权利要求1所述的方法,其中该三维透明眼镜片选自无焦点的、单焦点的、双焦点的、三焦点的、以及渐变式的镜片,所述眼镜片能够被安装到包括两个不同的眼镜片——一个用于右眼且一个用于左眼——的传统框架上,抑或安装到面罩、遮目镜、头盔瞄准具或护目镜上,其中一个眼镜片同时面向右眼和左眼,并且所述眼镜片可以被生产为具有呈圆形的传统几何形状,或可以被生产为配合所旨在的框架的几何形状。

32. 三维透明眼镜片,其从以上权利要求中任一项所述的方法获得。

## 用于透明眼镜片的增材制造

### 技术领域

[0001] 本发明涉及使用增材制造设备制造一种三维透明眼镜片的方法。

### 背景技术

[0002] 增材制造方法和装置已在用于生产以前使用减材制造技术(如传统机械加工)制造的零件和产品的各种工业中变得众所周知。这类制造方法的应用尚未进行系统地应用。

[0003] 增材制造意指如在国际标准ASTM 2792-12中定义的制造技术,其提到了一种连接材料以根据3D模型数据制造物体的工艺,通常层层叠加,与减材制造技术(如传统机械加工)相反。

[0004] 可以在(但不限于)由以下各项组成的列表中选择增材制造方法:光固化立体造型术、掩模光固化立体造型术或掩模投影光固化立体造型术、聚合物喷射技术、扫描激光烧结技术或SLS、扫描激光熔化技术或SLM、熔融沉积成型技术或FDM。

[0005] 增材制造技术包括多项工艺,这些工艺通过根据可以在CAD(计算机辅助设计)文件中定义的一种预定安排并置多个体积元素来创造物体。这种并置被理解为顺序操作的结果,如在之前获得的材料层顶上建造材料层和/或在之前获得的体积元素旁并置材料体积元素。

[0006] 本领域的技术人员众所周知的是,体素几何结构和位置的确定是优化构造策略的结果,该优化构造策略可能考虑到如与所选择的增材制造设备的能力相关的顺序制造操作的顺序。

[0007] 优化构造策略典型地包括:

[0008] -确定多个体素的几何结构和位置

[0009] -确定由多个体素制成的多个薄片的几何结构和位置,

[0010] -在该(这些)增材制造设备的参考系中确定多个体素和/或薄片的整体安排取向。

[0011] -确定根据其制造这些体素和/或薄片的顺序。

[0012] 可用于本发明的一种3D打印装置被适配成用于并置小的体积元素(还被称为体素)以便建造一种眼镜片。此外,3D打印装置可以被适配成用于从一系列截面铺设连续液体、粉末或片材料层。对应于来自数字模型的这些虚拟截面的这些层聚合或联接在一起或熔融以便创造光学设备的至少一部分。

[0013] 这种技术的主要优点是其创造几乎任何形状或几何特征的能力。有利地,在确定步骤过程中,使用这种增材制造方法提供大得多的自由。

[0014] 这些技术的一个缺点是物体是使用多个元件制造的,于是可能难以管理最终产品的均匀性。这代表使用这种技术来制造一种透明眼镜片且更具体地说眼镜片的一个主要问题。确实,眼镜片应当是透明的以便响应于佩戴者的需要。为透明的意味着所制造的物体应当是均匀的并且无任何扩散。

[0015] 在本发明的参考范围内,当通过眼镜片观察图像在无显著对比度损失的情况下被感知时,即当通过眼镜片形成图像在不会不利地影响所述图像的质量的情况下获得时,所

述眼镜片被理解为是透明的。术语“透明的”的这一定义可以在本发明的参考范围内应用于本说明书中如此限定的所有物体。

[0016] 使用一种增材制造工艺来由离散的体素制造眼镜片增加一些缺陷的形成风险,这些缺陷可能由至少两个体素之间的较差均化产生抑或由每一体素内部由于对包含在所述体素内的反应性物质的反应性和移动性的较差控制所致的不同聚合水平产生。然后这些缺陷可以通过使光衍射而与光相互作用。衍射被定义为当光波受到物理限制时所观察到的光传播效应(何塞-菲利普佩雷斯(J-P.PEREZ)-光学,基础和应用(Optique,Fondements et applications)第7版-迪诺出版社(DUNOD)-2004年10月,第262页)。因此,包括这类缺陷的眼镜片传输降级的图像,这是由于由所述缺陷诱导的光的这种传播所致。微观衍射引起宏观扩散。这种宏观扩散或非相干扩散导致一个扩散晕圈且因此导致通过所述结构观察到的图像的对比度损失。这种对比度损失可被比作透明度损失,如先前所定义。这种宏观扩散效应对一种眼镜片的生产来说是不可接受的。在所述眼镜片是一种以下眼镜片的情况下,情况更是如此:该眼镜片一方面根据先前所定义的意义需要是透明的,并且另一方面需要不具有可能妨碍这样一种眼镜片的佩戴者的视力的装饰缺陷。

[0017] 本性地且与组装离散体积元素的原理直接相关,增材制造技术提高了管理最终产品的整体均匀性的困难。当考虑制造用于在可见范围内应用的眼镜片时这是特别突出的一个问题。由于所考虑的体素的典型大小(典型地在0.1至500微米范围内),由一种增材制造工艺产生的物体倾向于显示在某种尺度上的折射率变化,这些折射率变化可能与光学畸变组合产生散射(在其他术语中雾度或扩散)。因此对于光学应用来说一个关键问题是能够生产具有足够的整体均匀性和足够的表面平滑度的零件,以便不会改变光线的传播,并且因此最小化可诱导不利对比度损失的散射现象。

[0018] 此外,增材制造技术中的体素的物理构成传统地使用物理手段,这些物理手段在制造过程中诱导这些体素的几何结构变化。那些物理手段可以是光诱导的聚合和/或热管理,它们典型地产生在单独体素尺度下的尺寸收缩,而且还产生在通过增材制造工艺生产的物体尺度下的宏观应力累积。

[0019] 就光学应用而言,在制造过程期间由在单独体素尺度下的尺寸变化抑或由与体素组装相关的集体效应(如应力累积)造成的这些上述尺寸变化直接地影响最终物体的光学特性以及该最终物体跨通过镜片传输的一个光束的整个横截面以一种受控的和确定性的方式修正光学波前传播的能力。对于眼镜片,这类尺寸变化改变与所述眼镜片相关并且应当针对特定佩戴者个性化的最终处方。

[0020] 术语“处方”应当被理解为指光学屈光力、散光、棱镜偏差以及(当相关时)增加度的一组光学特性,该组光学特性是由眼科医师或验光师确定的以便例如借助于位于佩戴者眼睛前面的镜片矫正佩戴者的视力缺陷。例如,针对渐进式多焦点镜片(PAL)的处方包括光学屈光力值和远视点处的散光值,以及增加值(在适当情况下)。处方数据可以包括针对正视眼的数据。

[0021] 因此对于眼科应用来说,另一个关键问题是能够通过增材制造生产具有对单独和集体体素几何结构的足够控制的一种物体,以便交付几何结构与和初始CAD文件相关的几何结构处于直接关系的一种最终产品。

[0022] 本发明描述一种用于通过制造一种三维眼镜片来解决这一问题的方法,该三维眼

镜片在该眼镜片的构造过程中通过对体素的两种技术特性的控制而具有高度管理水平的均匀性：

[0023] -改变其粘度的能力，

[0024] -一起互相扩散以便提供一个最终均匀的元件的能力。

[0025] 这两种技术特性是通过选择用于制造每一体素的一种或多种组分和通过应用于该一种或多种组分中的每种的物理和/或化学处理的种类来管理的。

[0026] 在本发明中，体素粘度水平是在工艺顺序过程中受控制的以便管理包埋于体素配制品中的相关化学物种的互相扩散潜力。

[0027] 使用粘度作为用于控制所包埋的化学物种互相扩散的能力的一个关键参数的事实是特别令人感兴趣的。粘度和互相扩散潜力的组合控制产生目的在于制作透明的均匀零件的一种增材制造生产方案可使用的广泛范围的单体和/或低聚材料配制品。

[0028] 发明概述

[0029] 本发明提出一种通过控制体素的技术特性(包括改变粘度、改进与相邻体素互相扩散的能力)和最终眼镜片的均匀性来制造具有高管理水平的均匀性的透明眼镜片的方法。这些技术特性是通过选择用于制造体素的材料和通过应用于这些材料的其他处理来管理的。这些方法使得能够使用增材制造通过提供体素的几何保真度和眼镜片的整体均匀性来制造透明眼镜片。

[0030] 一般来说，提供一种增材制造方法，其中体素材料的粘度在沉积时增加。由于粘度增加，所沉积的体素倾向于保持在沉积部位处的位置中并且维持所选择的体素几何结构。稍后，并置的体素互相扩散，这样使得分离的离散体素合并以便创建一个均匀的固体物体。在体素互相扩散之后的后加工也是可能的。

[0031] 更具体地说，包括一种透明眼镜片(例如像一种眼镜片)的一种均匀的3-D固体物体是通过增材制造来创造的。增材制造装置例如像一台3-D打印机沉积液体组合物的一个或多个体素，该液体组合物在其中具有至少一种单体和/或低聚物。该方法进一步包括在沉积之后应用于该单体和/或低聚物的两个或更多个处理或过程：用于增加所沉积的体素的粘度的一个处理；和用于促进并置的体素的互相扩散的一个处理。这些互相扩散的体素然后聚合。本披露提出一种使用一种组合物的制造方法，该组合物被选择为使得可以在体素沉积之后诱导粘度的增加，接着是该组合物的组分中的至少一种的自发或诱导的体素互相扩散。

[0032] 在沉积一个第一体素(或第一组体素)之后，一个第一处理使这些体素的粘度增加，这样使得这些体素基本上保持在所沉积的地方并且具有足够的粘附来支撑随后沉积的体素。在沉积一个第二体素(或第二组体素)之后，来自该第一体素(或第一组体素)的单体和/或低聚物自发地抑或在第二处理的应用下扩散到该第二体素(或第二组体素)中。该第二处理可以任选地使所得到的体素组合聚合或使所得到的体素组合的粘度增加。这些步骤可以被重复用于几个顺序沉积。一个任选的最终处理如光聚合可以在这些体素的每一沉积之后发生。

[0033] 因此，在一个第一实施例中，本发明的一个目的是提供一种制造三维透明眼镜片的方法，该方法包括以下步骤：

[0034] /1/构成处于状态1a的一种液体组合物(A)的至少一个体素；

- [0035] /2/构成处于状态1b的一种液体组合物(B)的至少一个体素;
- [0036] /3/增加至少一个所述构成的体素的粘度以便使该体素从状态1达到状态2;
- [0037] /4/通过一个物理和/或一个化学处理使达到状态2a的一种组合物(A)抑或达到状态2b的一种组合物(B)的至少一个体素(其中粘度增加)与处于状态1a或2a的一种组合物(A)抑或处于状态1b或2b的一种组合物(B)的另一个体素互相扩散以便创造一个中间元素(n);
- [0038] /5/重复选自/1/、/2/、/3/、以及/4/的至少一个步骤(X)次以便形成一个均匀的中  
间元素(n+(X))直到获得一种三维透明眼镜片,并且当重复来自所述步骤的至少两个步骤  
时,可以按如所提出的相同顺序或根据涉及到所述液体组合物(A)和所述液体组合物(B)的  
一种或多种化学化合物按一种不同顺序重复所述至少两个步骤;以及
- [0039] /6/在选自步骤/3/、/4/和/5/的至少一个步骤之后任选地应用至少一个后处理以  
便改进从(n)至(n+(X))的中间元素中的至少一个和/或该透明眼镜片的均化。
- [0040] 本发明的另一个目的是提供一种制造三维透明眼镜片的方法,该方法包括以下步  
骤:
- [0041] /1/构成处于状态1a的一种液体组合物(A)的一个第一体素;
- [0042] /2/构成达到状态1b的一种液体组合物(B)的邻近所述第一体素的一个新的体素;
- [0043] /3/增加所述第一体素和所述新体素的粘度以便使它们分别达到状态2a和状态  
2b;
- [0044] /4/通过使所述第一体素和所述新体素经受一个物理和/或化学处理来使它们互  
相扩散,以便通过合并这两个体素来创造处于状态3的一个中间元素(n);
- [0045] /5/分别通过将所述步骤“增加粘度”和“互相扩散”应用于每一新体素和中间元素  
来重复步骤/2/至/4/(X)次以便形成一个中间元素(n+(X))直到获得一种三维透明眼镜片;  
以及
- [0046] /6/在选自步骤/3/、/4/和/5/的至少一个步骤之后任选地应用至少一个后处理以  
便改进从(n)至(n+(X))的一个或多个中间元素的均化来提供该透明眼镜片。
- [0047] 根据本发明的另一个实施例的另一个目的是提供一种制造根据第一实施例的三  
维透明眼镜片的方法,其中:
- [0048] -步骤/3/在步骤/1/与步骤/2/之间进行并且然后应用于处于状态1a的一种液体  
组合物(A)的第一体素;并且
- [0049] -进一步包括在步骤/4/之后增加粘度且应用于为步骤/4/的结果的中间元素的一  
个步骤/3A/。
- [0050] 根据本发明,应了解在不同实施例中:
- [0051] -液体组合物(A)和液体组合物(B)是相同的或不同的;并且
- [0052] -每一新体素可以包含一种液体组合物(A)抑或液体组合物(B),或可替代地一种  
液体组合物(A),然后一种液体组合物(B)。
- [0053] 更具体地说,两个以下实施例可以代表本发明的一种有利的实现方式:
- [0054] -其中在步骤/5/过程中,每一新体素可替代地包含一种液体组合物(A)和一种液  
体组合物(B),并且其中液体组合物(A)和液体组合物(B)是不同的。
- [0055] -其中在步骤/5/过程中,每一新体素包含一种液体组合物(A),并且其中步骤/1/

中的液体组合物(A)和步骤/2/中的液体组合物(B)是相同的。

[0056] 一个或多个增加粘度步骤可以通过如以下的过程来实现:

[0057] -一个交联过程,该交联过程可以通过将活化光或热处理应用于液体组合物而通过阳离子反应、自由基反应或缩合反应来引发;

[0058] -一个蒸发过程,并且更具体地说蒸发包含到液体组合物中的溶剂;以及

[0059] -包括使液体组合物经受在体素的沉积步骤处所使用的温度以下的一个温度的一个过程。

[0060] 本发明的一个实施例是其中一种方法中的每一增加粘度步骤可以是相同的或不同的。

[0061] 一个或多个互相扩散步骤可以通过选自以下的过程来进行:

[0062] -一种自发互相扩散;和

[0063] -一种诱导的互相扩散,这些过程代表选自下组的一个过程,该组由以下各项组成:暴露于辐射、机械搅拌、体素的分子量降低以及暴露于一种溶剂。

[0064] 暴露于辐射可以例如通过加热、加热对流、红外加热、微波来实现。降低体素的分子量主要通过可逆的化学反应例如像狄尔斯-阿尔德(Diels-Alders)反应、氢键合或螯合来获得。

[0065] 预期成功的自发互相扩散要求体素组合物在环境或实验室条件下低于一个特定粘度以便在并置的体素之间产生“足够快的”扩散以用于实现所希望的机械特性和光学特性。对于体素与中间元素之间或一个或多个中间元素之间的互相扩散存在相同要求。

[0066] 根据这一之前实施例,应了解每一互相扩散步骤是相同的或不同的。

[0067] 本发明的另一个目的是其中一个或多个后处理步骤选自以下过程:

[0068] -一个交联过程,该交联过程可以通过将活化光或热处理应用于液体组合物而通过阳离子反应、自由基反应或缩合反应来引发;

[0069] -一个退火过程;以及

[0070] -通过热处理或溶剂萃取进行的一个干燥过程。

[0071] 根据这一之前实施例,应了解每一后处理步骤是相同的或不同的。

[0072] 根据本发明的方法,增加粘度的步骤能够使液体组合物的初始粘度从5倍增加至20倍,通过所述方法制造的眼镜片的最终粘度从而在25°C下大于50000cPs。

[0073] 使一个或多个“增加粘度”步骤与本发明的一个实施例相关,包括一个交联过程的此步骤代表一个光聚合或一个热聚合过程,其中液体组合物包含:

[0074] -至少一种单体和/或低聚物,该至少一种单体和/或低聚物包含选自以下的至少一个反应性基团:环氧基、硫代环氧基、环氧硅烷、(甲基)丙烯酸酯、乙烯基、氨基甲酸酯、硫代氨基甲酸酯、异氰酸酯、巯基、以及醇,并且优选地选自环氧基、环氧硅烷和(甲基)丙烯酸酯;以及

[0075] -至少一种引发剂,该至少一种引发剂能够通过活化光或活化温度被活化,所述引发剂选自阳离子型引发剂和自由基引发剂;并且

[0076] -其中活化的引发剂能够引发来自单体和/或低聚物的至少一个反应性基团的活化以便经由传播过程产生它们的聚合反应。

[0077] 关于用于构成一个体素所实施的一种或多种液体组合物,该方法包括一个实施

例,其中液体组合物(A)和(B)包含:

[0078] -两种单体和/或低聚物的至少一种混合物,这两种单体和/或低聚物各自包含不同的反应性基团,其中第一单体和/或低聚物的至少一个反应性基团能够通过一个光聚合过程增加该第一单体和/或低聚物的粘度,并且第二单体的一个反应性基团能够通过一个光聚合过程或通过一个热聚合过程增加该第二单体的粘度;以及

[0079] -两种引发剂的至少一种混合物,第一引发剂能够通过活化光处理来活化所述第一单体的至少一个反应性基团,第二引发剂能够通过热处理或通过与之之前活化光不同的活化光处理来活化所述第二单体的至少一个反应性基团。

[0080] 根据本发明,存在另一个实施例,其中构成体素的步骤包括可替代地构成基于两种不同的液体组合物(A)和(B)的体素的一个步骤:

[0081] -一种液体组合物(A),其包含具有反应性基团的两个家族的至少一种单体和/或低聚物,一个家族能够在一种光引发剂(优选地选自一种阳离子型光引发剂)存在下通过光聚合而活化;

[0082] -一种液体组合物(B),其包含所述第一组合物的至少相同单体和/或低聚物和一种引发剂,该引发剂不同于所述第一光引发剂并且能够通过光聚合或通过热聚合而活化。

[0083] 在一种优选的方式中,在此以上实施例是使得所述液体组合物(B)包含能够通过光聚合活化的一种光引发剂,所述光引发剂是:

[0084] -一种阳离子型引发剂,该阳离子型引发剂可通过照射至与用于活化液体组合物(A)的引发剂的活化光不同波长和/或强度的活化光而活化;

[0085] -或一种自由基引发剂;

[0086] -所述光引发剂优选地是一种自由基引发剂。

[0087] 在根据本发明的另一个实施例中,该方法是使得:

[0088] \*构成一个体素的步骤包括使用:

[0089] -一种液体组合物,该液体组合物包含至少一种单体和/或低聚物,该至少一种单体和/或低聚物包含选自环氧基、硫代环氧基、(甲基)丙烯酸、以及(甲基)丙烯酸酯的至少一个反应性基团;至少一种阳离子型引发剂或一种自由基引发剂;以及一种溶剂或溶剂混合物;

[0090] -抑或该液体组合物代表溶解于一种溶剂中的一种热塑性聚合物;

[0091] \*并且增加粘度的步骤包括一个蒸发过程,该蒸发过程在构成液体组合物( A)的一个体素的每一步骤之后进行以便创造稳定的体素。

[0092] 本发明的另一个实施例是其中该方法包括以下步骤:

[0093] a-构成一个第一体素的一个步骤,其中液体组合物(A)代表处于状态1a的溶解于一种溶剂中的一种热塑性聚合物;

[0094] b-通过一个蒸发过程增加粘度以便使所述体素作为达到状态2a的液体组合物(A)的一个稳定体素结束的一个步骤;

[0095] c-构成达到状态1b的与所述液体组合物(A)相同的一种液体组合物(B)的一个新的相邻体素的一个步骤;

[0096] d-通过使所述新体素自发扩散至所述第一体素的一个互相扩散步骤,以便创造一个中间元素(n);

[0097] e-通过一个蒸发过程增加粘度以便使所述中间元素(n)作为一个稳定元素结束的一个步骤;

[0098] f-重复步骤b至e X次直到构成一个中间元素(n+(X))的一个步骤;

[0099] g-一个后处理步骤,像通过对流加热或使用红外照射,该后处理步骤被应用来增强所述中间元素(n+(X))内部的聚合并且产生一种三维透明眼镜片。

[0100] 本发明的另一个实施例是其中该方法包括以下步骤:

[0101] -构成处于状态1a的液体组合物(A)的一个第一体素,该液体组合物(A)包含至少以下各项的一种混合物:a)一种环氧基或硫代环氧基单体和/或低聚物,或一种丙烯酸或(甲基)丙烯酸单体和/或低聚物;b)一种溶剂或溶剂混合物;c)以及对于环氧基或硫代环氧基单体和/或低聚物优选地选自阳离子型引发剂且对于丙烯酸和(甲基)丙烯酸单体和/或低聚物优选地选自自由基引发剂的一种光引发剂;

[0102] -通过蒸发足够量的溶剂来增加粘度,从而产生处于状态2a的一个稳定的第一体素,并且以便在随后步骤过程中基本上维持该第一体素的几何结构;

[0103] -用新体素重复前两个以上步骤x次直到一个所希望的量;

[0104] -通过一种自发互相扩散抑或通过经由热对流或红外辐射的一个热扩散过程使多个所沉积的体素互相扩散直到构成一个中间元素(n+x),该中间元素代表透明眼镜片的一部分;

[0105] -用新体素重复所有以上步骤(X-x)次直到构成一个中间元素(n+(X));

[0106] -应用通过UV活化光进行的一个后处理过程以便固化所述中间元素来获得三维透明眼镜片。

[0107] 本发明的另一个目的是一种方法,其中三维眼镜片是通过选自光固化立体造型术、掩模光固化立体造型术、掩模投影光固化立体造型术、聚合物喷射技术、以及熔融沉积成型技术的一种增材制造技术而制造的。

[0108] 通过根据任何之前实施例的一种方法制造的三维透明眼镜片可以进行进一步处理以便获得具有至少一种附加价值的一种眼镜片。然后根据这一点,本发明包括一种方法,该方法包括另外一个或多个步骤:

[0109] -在眼镜片的至少一个面上增加至少一个功能性涂层和/或一个功能性薄膜;

[0110] -所述涂层和/或所述薄膜的功能性选自抗冲击、抗磨损、防污、抗静电、抗反射、防雾、防雨、自修复、极化、着色、光致变色、以及可通过一个吸收滤光片或反射滤光片获得的选择性波长滤光;

[0111] -所述功能性可通过选自浸涂、旋涂、喷涂、真空沉积、传递过程或层压工艺的至少一种工艺添加。

[0112] 根据本发明的一个实施例制造的三维透明眼镜片代表选自毛坯镜片、半成品镜片和成品镜片的一种眼镜片,所述三维透明镜片还可以代表选自无焦点的、单焦点的、双焦点的、三焦点的、以及渐变式的镜片,所述眼镜片能够被安装到包括两个不同的眼镜片(一个用于右眼且一个用于左眼)的传统框架上,抑或安装到面罩、遮目镜(visor)、头盔瞄准具(helmet sight)或护目镜上,其中一个眼镜片同时面向右眼和左眼,并且所述眼镜片可以被生产为具有呈圆形的传统几何形状,或可以被生产为配合所旨在的框架的几何形状。

[0113] 从至少一个提及的实施例的一种方法获得的三维透明眼镜片也是本发明的一个

目的。

[0114] 与本发明的不同实施例相关的更多细节将在本发明的详细说明部分中描述，而无对上文所描述的一般方法的任何限制。

[0115] 附图简要说明：

[0116] 在考虑到现将结合附图详细描述的说明确施例时，本发明的优点、性质和各种额外的特征将更加充分地显现。在附图中，其中贯穿这些视图类似的参考标号表示类似的部件：

[0117] 图1是关于本发明的第一实施例的流程图。

[0118] 图2是根据权利要求2的关于具体实施例中的一个的流程图。

[0119] 图3表示本发明的一个具体实施例，其中光固化立体造型术代表用于实施该实施例的一种特别相关的技术。

[0120] 优选实施方式的详细说明

[0121] 除了在本披露中明确地和清楚地定义的范围之外或除非特定背景另外要求一个不同的含义，否则在此使用的词语或术语具有其在本披露的领域中的普通、平常的含义。

[0122] 如果在本披露与可以通过引用结合的一个或多个专利或其他文件中的词语或术语的使用上存在任何冲突，则应采用与本说明书一致的定义。

[0123] 词语“包含”、“含有”、“包括”、“具有”以及其所有语法变化形式旨在具有一种开放的、非限制性的含义。例如，包含一种组分的一种组合物不排除具有另外的组分，包括一个零件的一个设备不排除具有另外的零件，并且具有一个步骤的一种方法不排除具有另外的步骤。当使用这类术语时，具体地包括且披露“基本上由”或“由”所指定的组分、零件和步骤组成的组合物、设备和方法。如本文所用，词语“基本上由…组成”以及其所有语法变化形式旨在将权利要求的范围限制为所指定的材料或步骤以及实质上不会影响所要求保护的发明的一种或多种基本的和新颖的特征的那些材料或步骤。

[0124] 不定冠词“一个(种) (a/an)”意指该冠词所介绍的组分、零件或步骤中的一个或多个。

[0125] 每当披露具有下限和上限的程度或测量的数值范围时，还旨在具体地披露属于该范围内的任何数字和任何范围。例如，每一值范围(呈“从a至b”、或“从约a至约b”、或“从约a至b”、“从大约a至b”以及任何类似表述的形式，其中“a”和“b”表示程度或测量的数值)应被理解为阐明涵盖于更广泛的值范围内并且包括值“a”和“b”本身的每一个数字和范围。

[0126] 术语如“第一”、“第二”、“第三”等可以被任意指定并且仅旨在区分否则在性质、结构、功能或作用方面类似或对应的两个或更多个组分、零件或步骤。例如，词语“第一”和“第二”不用于其他目的并且不是以下名称或描述性术语的名称或描述的一部分。仅仅使用术语“第一”不要求存在任何“第二”类似的或对应的组分、零件或步骤。类似地，仅仅使用词语“第二”不要求存在任何“第一”或“第三”类似的或对应的组分、零件或步骤。此外，应理解仅仅使用术语“第一”不要求元素或步骤是任何顺序中的正好第一个，而是仅仅要求它是这些元素或步骤中的至少一个。类似地，仅仅使用术语“第一”和“第二”不一定要任何顺序。因此，仅仅使用这类术语不排除在“第一”与“第二”元素或步骤之间的中间元素或步骤等等。

[0127] 如本文所用，“增材制造”意指如在国际标准ASTM 2792-12中定义的制造技术，其描述一种连接材料以根据一种3-D数字模型制造3-D固体物体的工艺。该工艺被称为“3-D打

印”或“材料打印”，因为连续层被铺设在彼此的顶上。打印材料包括液体、粉末和片材料，由这些液体、粉末或片材料建造一系列截面层。对应于来自CAD模型的这些虚拟截面的这些层联接或自动地熔融以便创造该固体3-D物体。增材制造包括但不限于以下制造方法：如光固化立体造型术、掩模光固化立体造型术、掩模投影光固化立体造型术、聚合物喷射技术、扫描激光烧结技术 (SLS)、扫描激光熔化技术 (SLM)、以及熔融沉积成型技术 (FDM)。增材制造技术包括多项工艺，这些工艺通过根据典型地在CAD (计算机辅助设计) 文件中定义的一种预定安排并置多个体积元素来创造3-D固体物体。并置被理解为顺序操作的结果，包括在之前建造的材料层顶上建造一个材料层和/或在之前沉积的材料体积元素旁设置一个材料体积元素。

[0128] 一种这样的增材制造方法采用如一个喷墨或聚合物喷射打印机中的一个打印头，该打印头将一种组合物的离散单元 (体素) 沉积到一个衬底或之前沉积的体素上。这些体素典型地被沉积为多个层，其中连续层互相扩散并且转化成一种几何上稳定的体素组合物。在喷墨打印中，一个关键步骤是维持体素形状。然后例如通过UV或热固化将体素形状转化成一种固体。这些打印工艺尤其与在此描述的液体组合物相容。

[0129] 另一种方法涉及可聚合或可固化液体的一个池或浴。该液体的一个层的一个选定界面如通过暴露于UV辐射而被固化。然后将可固化液体的另一个层构成或沉积到该第一层上，并且逐步重复该过程，从而建立所希望的三维固体元素。该技术以光固化立体造型术及其衍生物而众所周知。

[0130] 如在此使用，“均匀性”是指一种整体镜片材料中不存在可能在可见光谱范围中诱导明显散射、雾度、衍射、畸变和/或条纹的该材料的折射率的任何变化。具体地说，均匀性是指包含由相同或不同液体组合物构成的体素的一种整体镜片材料，每个体素显示相同的最终聚合度。

[0131] 如在此使用，一种“状态”如“状态1a”、“状态2a”、“第一状态”等是指所提及组合物的化学组成和物理特性。例如，可以提及一种液体组合物 (A) 的一种“状态1a”，该液体组合物是用于在一种增材制造机器中使用的液体，并且然后在该组合物的粘度已经 (部分地或完全地) 增加之后可以提及一种粘性更高的“状态2a”。对于从一种“状态1b”到一种“状态2b”的一种液体组合物 (B) 存在相同理解。

[0132] 如在此使用，“体素”意指一个体积元素。一个体素是一个三维空间的一部分的一个可区分的几何形状。如在此所用，“体素”可以指一个单独元素，该元素与其他体素组合限定一个中间元素，该中间元素可以是该空间内的一个层。此外，如在此所用，术语“体素”可以适用于为三维空间的一部分的一个中间元素。也就是说，一个单个体素可以包括三维空间的一个层，更具体地说当所使用的增材制造技术是基于光固化立体造型术时。一个特定体素可以通过该形状的几何结构的一个选定点 (如一个角、中心等) 的x、y和z坐标或通过本领域中已知的其他方式鉴定。

[0133] 如上文所提及，本发明包括如以下的3个主要动作，应用于一种液体组合物以便制造一种3D透明眼镜片：

[0134] A/增加粘度

[0135] B/体素互相扩散

[0136] C/后处理，其可以是任选的。

[0137] 根据本发明,并且取决于增材制造技术实现方式,所述三个主要动作可以体素至体素、行至行、逐层和/或在所有所希望的层已经形成以便产生所述三维透明眼镜片之后完成。

[0138] 现在将描述根据本发明的方法的每个主要步骤的实施例的更多细节。

[0139] 包括增加体素粘度的步骤包括一个双重目标:首先是在该方法过程中维持所创造的每个体素的完整性和几何结构,保证每个体素代表一个三维物体。此特性对于能够控制最终3D眼镜片的几何结构来说是强制性的。

[0140] 根据包含用于构成每个体素的液体组合物的反应性物质的性质,本发明包括与包括增加粘度的步骤相关的两种主要途径:

[0141] 一种途径(途径1)包括部分地增加体素或中间元素的粘度,以便保证该体素或中间元素的三维完整性,并且还维持包含该液体组合物的反应性物质的一定水平的移动性。反应性物质的移动性取决于它的电荷和它的大小,而且还取决于它操作的环境以及它的粘度。该途径将稍后在本说明书中进行详述。然而,可以注意到当根据本发明,其中不同体素包含不同的液体组合物和/或其中粘度的增加是通过一个交联过程来管理的一种方法使用时,该第一途径是特别有利的。

[0142] 一个第二途径(途径2)包括使体素的粘度增加接近该液体组合物的固态的粘度,以便首先保证这种体素的3D完整性。该途径将稍后在本说明书中进行详述。然而,可以注意到当根据本发明,其中粘度的增加是通过一个蒸发过程来管理的一种方法使用时,该第二途径是特别有利的。在这种情况下,有利地需要一个最终后处理。

[0143] A/增加粘度:

[0144] 如在此所用,“粘度”是指一种流体的抗变形性。根据本发明适合用于在一种增材制造装置中使用的液体组合物典型地在25°C下呈现从40至100cPs的粘度;当液体组合物包含代替单体和/或低聚物的热塑性聚合物时,初始粘度可以在25°C下更高直到1500cPs。当一个体素被构成和在增加粘度的步骤之后液体组合物之间的粘度可以被增加从5倍至20倍。

[0145] 通过本发明的一种方法制造的眼镜片的粘度对应于所述眼镜片的固态,该粘度典型地是在25°C下大于50000cPs。

[0146] 在本发明中,措辞“构成一个体素”及其派生词可以如以下来理解:

[0147] 通过一个喷墨打印机的一个喷墨头将液体组合物的一个液滴沉积到一个衬底上;在该情况下所使用的增材制造技术是聚合物喷射技术并且该液滴代表一个体素。

[0148] 将一种液体组合物作为一个薄层施加到一个浴的一个表面上并且进行所述组合物的选择性聚合;在该情况下所使用的增材制造技术是光固化立体造型术[光固化立体造型术、掩模光固化立体造型术或掩模投影光固化立体造型术]并且该层代表一个体素。

[0149] 将液体组合物作为一根熔化金属丝沉积到一个表面上;在该情况下增材制造技术是熔融沉积成型技术或FDM。

[0150] 在本发明的一个实施例中,用于制造一种三维眼镜片的方法代表一种方法,其中包括增加体素或中间元素的粘度的步骤包括选自以下的一个步骤:液体组合物的反应性物质的交联、蒸发液体组合物的至少一部分溶剂以及降低顺序沉积的体素的所述获得组合物的温度。蒸发溶剂可通过真空、通过加热或通过萃取显著获得。根据增材制造技术一种优选

的方式是通过加热蒸发溶剂,像对流加热、红外加热,这两种方法能够应用于一个特定局部区域中,该区域可以对应于例如一个体素。

[0151] 如在此使用,聚合 (polymerization) /聚合 (polymerizing) /可聚合的是指产生两种或更多种单体和/或低聚物的键合以便形成一种聚合物的一种化学反应。聚合和所有语法变化形式包括可光聚合的和/或可热聚合的组合物。可光聚合的意指通过使一种组合物暴露于活化光而发生的聚合。可热聚合的意指通过使该组合物暴露于温度变化而发生的聚合。

[0152] 如在此使用,固化是指将一种单体或一种低聚物转化成更高分子量的一种聚合物并且然后转化成一个网的一个化学过程。

[0153] 如在此使用,“液体组合物”是指包含至少一种单体和/或低聚物的化合物与至少一种引发剂的一种混合物。

[0154] 如在此使用,“单体”和/或“低聚物”是指包含至少一个反应性基团的一种化学化合物,该反应性基团能够在一种引发剂存在下对活化光和/或温度作出反应。与所涉及的“反应性基团”相关的更多细节将稍后在本说明书中进行描述。

[0155] 如在此使用,“活化光”是指光化辐射和可见光。活化光可以影响一个化学变化。活化光可以包括紫外光(例如,具有约300nm至约400nm之间的波长的光)、光化光、可见光或红外光。一般来说,能够影响一个化学变化的任何波长的光可以被分类为活化。化学变化可以按多形式来表现。一种化学变化可以包括但不限于引起聚合反生的任何化学反应。

[0156] 如在此所用,一种引发剂表示一种光引发剂或一种热引发剂。

[0157] 一种光引发剂表示单独或在一个化学系统(涉及两种或更多种分子)中采用的吸收光且形成反应性引发物质的一种分子。然后通过吸收光,一种光引发剂生成反应性物质(离子或自由基)并且引发一种化学反应或转化。

[0158] 如在此使用,一种共引发剂表示作为一个化学系统的一部分的不会吸收光但然而参与产生反应性物质的一种分子。

[0159] 根据本发明的液体组合物还可以含有处于标准比例的在旨在用于制造光学和眼用元件的组合物中常规使用的添加剂,即抑制剂、染料、UV吸收剂、芳香剂、除臭剂、表面活性剂(surface active agent)、表面活性剂(surfactant)、粘合剂、抗氧化剂、以及抗黄化剂。

[0160] B-C/体素互相扩散和后处理

[0161] 如在此使用,“互相扩散”及派生词意指至少一个离子、分子、一个分子的一部分或一个聚合物链的一部分从由一个体素占据的空间移动至由一个并置的物理上接触的体素占据的空间中。互相扩散可自发地发生或通过机械、物理或化学处理来诱导。例如,一种机械处理包括搅拌,如通过暴露于超声能量、高频振动装置等,其促进在体素边界处的混合。宏观扩散是一种机械方法,其中这些体素通过台面振动共混或“涂抹”,尤其是在这类振动在沉积时发生的情况下,从而产生紧密的体素与体素接触。一种示例性物理处理包括通过暴露于热量、红外、微波、辐射等进行的一个热处理。一个热处理使温度增加到体素中的高粘度域的玻璃化-液态转变点(Tg)以上,并且促进互相扩散。一种示例性化学处理包括组合物的反应性物质之间的一种化学反应。存在于体素中的聚合物的分子量可以如通过双路径化学(two-pathway chemistries)或可逆反应降低以便促进互相扩散。

[0162] 然后根据互相扩散过程,本发明的一个目的是一种方法包括构成一个体素的步骤,其中液体组合物代表溶解于一种溶剂中的一种热塑性聚合物。有利地,该热塑性聚合物选自聚苯乙烯、聚碳酸酯和聚甲基丙烯酸甲酯,并且优选聚苯乙烯和聚甲基丙烯酸甲酯,其中溶剂选自甲苯、甲基异丁基酮、苯甲醚、乳酸乙酯、丙酮、以及乙酸乙酯。在该实施例中,用于增加体素或中间元素的粘度的步骤优选地通过如上文提及的一个“途径2”使用一个蒸发过程来管理。然后在该方法的一个优选的实施例中,在构成溶解于其适当溶剂中的热塑性聚合物的处于状态1a的一个第一体素之后,实现用于增加所述体素的粘度的一个蒸发步骤以便以组合物的达到状态2a的一个稳定体素结束,该组合物现在是部分溶解的。构成相同热塑性聚合物和相同溶剂的达到状态1b的一个第二相邻体素。包含于所述第二体素中的溶剂能够自发地扩散至所述第一体素以便创造一个中间元素。在重复这些之前步骤直到构成最终元件之后,实现一个后处理步骤,像通过对流加热或使用红外辐射,以便增强该最终元件内部的互相扩散并且产生根据本发明的一种透明眼镜片。

[0163] 现在将更详细地描述可以根据本发明使用的不同化学材料。

[0164] 液体组合物:

[0165] 通过延伸,根据本发明,一种液体组合物可以包括一种热塑性聚合物。热塑性聚合物被理解为选自以下的一种热塑性树脂:聚(甲基)丙烯酸甲酯、聚碳酸酯、聚碳酸酯/聚酯共混物、聚酰胺、聚酯、聚苯乙烯、环烯烃共聚物、聚氨酯、聚砜、以及其组合。

[0166] 现在将更详细地描述可以用于本发明中的单体和/或低聚物以及引发剂的列表:

[0167] ❖ 环氧基、硫代环氧基:

[0168] 环氧基单体被分类为芳香族的(如双酚A和F环氧化物)抑或脂肪族的。脂肪族环氧化物粘度较低。脂肪族环氧化物可以是完全饱和的烃类(烷烃)或可以包含双键或三键(烯烃或炔烃)。脂肪族环氧化物还可以包含不是芳香族的环。环氧基还可以是单官能或多官能的,并且这种环氧基可以来自烷氧基硅烷环氧基的家族。

[0169] 非烷氧基硅烷多官能环氧单体可以选自下组,该组由以下各项组成:二甘油四缩水甘油醚、二季戊四醇四缩水甘油醚、山梨醇多缩水甘油醚、聚甘油多缩水甘油醚、季戊四醇多缩水甘油醚如季戊四醇四缩水甘油醚、三羟甲基乙烷三缩水甘油醚、三羟甲基甲烷三缩水甘油醚、三羟甲基丙烷三缩水甘油醚、三羟苯基甲烷三缩水甘油醚、三苯酚三缩水甘油醚、四羟苯基乙烷三缩水甘油醚、四羟苯基乙烷四缩水甘油醚、对氨基苯酚三缩水甘油醚、1,2,6-己三醇三缩水甘油醚、甘油三缩水甘油醚、二甘油三缩水甘油醚、甘油乙氧基物三缩水甘油醚、蓖麻油三缩水甘油醚、丙氧基化甘油三缩水甘油醚、乙二醇二缩水甘油醚、1,4-丁二醇二缩水甘油醚、新戊二醇二缩水甘油醚、环己烷二甲醇二缩水甘油醚、二丙二醇二缩水甘油醚、聚丙二醇二缩水甘油醚、二溴新戊二醇二缩水甘油醚、氢化双酚A二缩水甘油醚、(3,4-环氧环己烷)甲基3,4-环氧环己基甲酸酯、以及它们的混合物。

[0170] 单环氧硅烷是可商购的并且包括例如, $\beta$ -(3,4-环氧环己基)-乙基三甲氧基硅烷、( $\gamma$ -缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷)、(3-缩水甘油氧基丙基)-甲基-二乙氧基硅烷、以及 $\gamma$ -缩水甘油氧基-丙基甲基二甲氧基硅烷。这些可商购的单环氧硅烷仅作为实例列出,并且不意欲限制本发明的广泛范围。适用于本发明的烷基三烷氧基硅烷或四烷氧基硅烷的具体实例包括甲基三甲氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷。

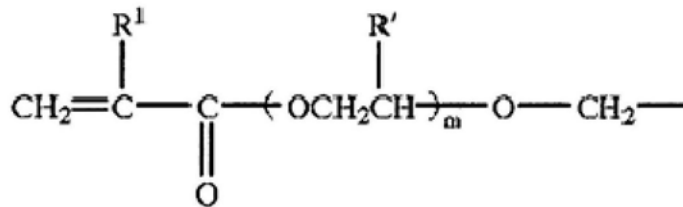
[0171] ❖ (甲基)丙烯酸酯:

[0172] 如在本发明中所使用,术语丙烯酸酯和丙烯酸是指相同的化学官能团。两个括号中的词语“甲基”如与术语丙烯酸酯相关的“(甲基)”指定关于一个分子或关于一个分子家族,丙烯酸酯官能团 $\text{H}_2\text{C}=\text{CHC}(\text{O})-$ 可以在乙烯官能团的一个位置处具有一个甲基基团,像 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})-$ 。

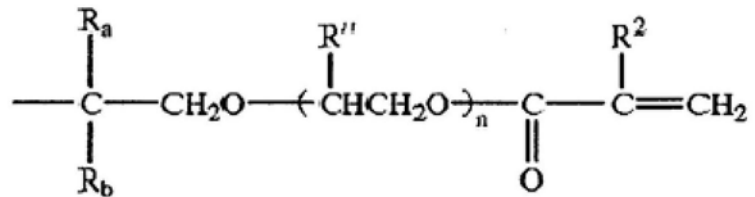
[0173] (甲基)丙烯酸酯可以是单官能的、二官能的、三官能的、四官能的、五官能的、以及甚至六官能的。典型地,官能度越高,交联密度越大。(甲基)丙烯酸酯具有比丙烯酸酯更慢的固化。

[0174] 该两个、三个、四个或六个(甲基)丙烯酸官能团选自下组,该组由以下各项组成:季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、二乙二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯、二丙二醇二丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、三羟甲基乙烷三丙烯酸酯、三羟甲基甲烷三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、1,2,4-丁三醇三甲基丙烯酸酯、三(2-羟乙基)异氰尿酸酯三丙烯酸酯、二-三羟甲基丙烷四丙烯酸酯(di-trimetholpropane tetraacrylate)、乙氧基化的季戊四醇四丙烯酸酯、三羟苯基甲烷三丙烯酸酯、三苯酚三丙烯酸酯、四羟苯基乙烷三丙烯酸酯、1,2,6-己三醇三丙烯酸酯、丙三醇三丙烯酸酯、二丙三醇三丙烯酸酯、丙三醇乙氧基化物三丙烯酸酯、乙二醇二丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,4丁二醇二甲基丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、环己烷二甲醇二丙烯酸酯、二丙二醇二丙烯酸酯、聚丙二醇二丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、聚酯六丙烯酸酯、山梨糖醇六丙烯酸酯、以及脂肪酸改性的聚酯六丙烯酸酯,并且最优选二季戊四醇六丙烯酸酯。

[0175] 在包含这种反应性基团的单体和/或低聚物中,可以提及对应于以上化学式的单体。



[0176]



[0177] 其中 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}'$ 和 $\text{R}''$ 彼此独立地表示一个氢原子或一个甲基基团, $\text{R}_a$ 和 $\text{R}_b$ (其是相同的或不同的)各自表示具有1至10个碳原子的一个烷基基团,并且 $m$ 和 $n$ 是整数,其中 $m+n$ 包括在2(含)至20(含)之间。

[0178] 在这些单体中,在根据本发明的组合物中尤其推荐2,2-二(C2-C10)烷基-1,3-丙二醇 $2x$ -丙氧基化物二(甲基)丙烯酸酯和2,2-二(C2-C10)烷基-1,3-丙二醇 $2x$ -一样基化物二(甲基)丙烯酸酯,例如像2-乙基-2-正丁基-1,3-丙二醇 $2x$ -丙氧基化物二甲基丙烯酸酯。如上文提及的(甲基)丙烯酸单体以及它们的制备方法披露于文件W0-95/11219中。这种单体能够通过光聚合技术或混合光聚合以及热聚合技术而聚合。

[0179] 有利地,包含这种(甲基)丙烯酸单体的组合物可以包含可通过一种自由基路径聚合并且呈现一个或多个(甲基)丙烯酸酯官能团和/或一个或多个烯丙基基团的一种或多种其他单体。在这些单体之中,可以提及聚(甲二醇)单-和二(甲基)丙烯酸酯、聚(乙二醇)单-和二(甲基)丙烯酸酯、聚(丙二醇)单-和二(甲基)丙烯酸酯、烷氧基聚(甲二醇)单-和二(甲基)丙烯酸酯[sic]、烷氧基聚(乙二醇)单-和二(甲基)丙烯酸酯[sic]、以及聚(乙二醇)-聚(丙二醇)单-和二(甲基)丙烯酸酯。这些单体尤其披露于文件美国专利号5,583,191中。

[0180] 在包含一个(甲基)丙烯酸酯官能团和一个烯丙基基团的单体之中,可以提及三(丙二醇)二(甲基)丙烯酸酯、聚(乙二醇)二甲基丙烯酸酯[sic](例如,聚(乙二醇-600)二甲基丙烯酸酯、聚(丙二醇)二甲基丙烯酸酯[sic](例如,聚(丙二醇-400)二甲基丙烯酸酯)、双酚A烷氧基化物二甲基丙烯酸酯[sic],具体地说双酚A乙氧基化物和丙氧基化物二甲基丙烯酸酯[sic](例如,双酚A 5-乙氧基化物二甲基丙烯酸酯、双酚A 4,8-乙氧基化物二甲基丙烯酸酯和双酚A30-乙氧基化物二甲基丙烯酸酯)。在单官能单体中,还可以提及芳香族单(甲基)丙烯酸酯低聚物,并且在三官能单体中还可以提及三(2-羟乙基)异氰尿酸酯三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷乙氧基化物丙烯酸酯[sic]、以及三羟甲基丙烷丙氧基化物丙烯酸酯[sic]。

[0181] 根据本发明并且包含这种(甲基)丙烯酸酯单体和/或低聚物的液体组合物还包含一种用于引发聚合的系统。该聚合引发系统可以包含一种或多种热或光化学聚合引发剂,或可替代地优选热和光化学聚合引发剂的一种混合物。

[0182] 一般来说,相对于存在于组合物中的单体的总重量,以按重量计0.01%至5%的比例使用这些引发剂。如上文所指示,该组合物更优选地同时包含一种热聚合引发剂和一种光引发剂。

[0183] \*硫代(甲基)丙烯酸酯:

[0184] 在包含这种反应性基团的单体和/或低聚物之中,本发明可以显著使用携带由氢、碳和硫原子组成的5至8元杂环且具有至少两个内环硫原子的单(硫代)(甲基)丙烯酸酯或单-和二(甲基)丙烯酸酯类型的官能单体。优选地,该杂环是6或7元的,仍然更好的是6元的。还优选地,内环硫原子的数目是2或3。该杂环可以任选地与一个取代的或未取代的C5-C8芳香族或聚环烷环、优选地一个C6-C7环稠合。当这些官能单体的杂环包含2个内环硫原子时,这些内环硫原子优选地在该杂环的位置1-3或1-4中。根据本发明,该单体还优选地是一个硫代(甲基)丙烯酸酯单体。最后,根据本发明的单体优选地具有150与400之间、优选地150与350之间且仍然更好地200与300之间的分子量。这类单体的实例描述于US6307062中,该文献通过引用而结合。

[0185] 有利地,包含这类硫代(甲基)丙烯酸酯单体的液体组合物可以包含一种共聚单体。

[0186] 在可以与用于根据本发明的组合物的(硫代)(甲基)丙烯酸酯类型的单体一起使用的共聚单体之中,可以提及单-或多官能的乙烯基、丙烯酸和甲基丙烯酸单体。

[0187] 在适用于本发明的组合物的乙烯基共聚单体之中,可以提及乙烯醇和乙烯酯,如乙酸乙烯酯和丁酸乙烯酯。丙烯酸和甲基丙烯酸共聚单体可以是单-或多官能的(甲基)丙烯酸烷基酯共聚单体和聚环烯或芳香族单(甲基)丙烯酸酯共聚单体。在(甲基)丙烯酸烷基酯之中,可以提及苯乙烯、 $\alpha$ -烷基苯乙烯如 $\alpha$ -甲基苯乙烯、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯

酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、或二官能衍生物如丁二醇二甲基丙烯酸酯、或三官能衍生物如三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯。

[0188] 在聚环烯单(甲基)丙烯酸酯共聚单体之中,可以提及(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸甲基环己酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、以及(甲基)丙烯酸金刚烷基酯。

[0189] 还可以被提及的共聚单体是芳香族单(甲基)丙烯酸酯,如(甲基)丙烯酸苯基酯、(甲基)丙烯酸苄基酯、(甲基)丙烯酸1-萘基酯、(甲基)丙烯酸氟苯基酯、(甲基)丙烯酸氯苯基酯、(甲基)丙烯酸溴苯基酯、(甲基)丙烯酸三溴苯基酯、(甲基)丙烯酸甲氧基苯基酯、(甲基)丙烯酸氰基苯基酯、(甲基)丙烯酸联苯酯、(甲基)丙烯酸溴苄基酯、(甲基)丙烯酸三溴苄基酯、(甲基)丙烯酸溴苄基乙氧基酯、(甲基)丙烯酸三溴苄基乙氧基酯、以及(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯。

[0190] 特别适合于单独地或与如上文定义的至少一种共聚单体组合地基于硫代(甲基)丙烯酸酯的液体组合物的交联过程是光化学聚合,或一种光化学聚合与一种热缩合反应的一种组合。一种推荐的聚合方法是经由紫外线辐射且优选地UV-A辐射的光化学聚合。因此,该组合物还包含光引发剂和/或缩合催化剂。优选地,光引发剂和/或热催化剂以相对于该组合物的总重量按重量计从0.01%至5%、且甚至更优选地从0.01%至3.5%的比例存在。可以用于根据本发明的组合物中的光引发剂具体地是2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基膦氧化物、1-羟基环己基苯基酮、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基-1-乙酮、以及烷基安息香醚。

[0191] ❖ 乙烯基醚:

[0192] 表现为单体和/或低聚物的反应性基团的乙烯基醚基团也是适合的。包含这种官能团的这种化合物的实例是乙基乙烯基醚、丙基乙烯基醚、异丁基乙烯基醚、环己基乙烯基醚、2-乙基己基乙烯基醚、丁基乙烯基醚、乙二醇单乙烯基醚、二乙二醇二乙烯基醚、丁二醇二乙烯基醚、己二醇二乙烯基醚、环己烷二甲醇单乙烯基醚。

[0193] ❖ 异氰酸酯:

[0194] 在根据本发明适合的优选聚异氰酸酯或异硫氰酸酯单体和/或低聚物之中,可以提出甲苯二异氰酸酯或二异硫氰酸酯、亚苯基二异氰酸酯或二异硫氰酸酯、乙基亚苯基二异氰酸酯或二异硫氰酸酯、异丙基亚苯基二异氰酸酯或二异硫氰酸酯、二甲基亚苯基二异氰酸酯或二异硫氰酸酯、二乙基亚苯基二异氰酸酯或二异硫氰酸酯、二异丙基亚苯基二异氰酸酯或二异硫氰酸酯、三甲基苄基三异氰酸酯或三异硫氰酸酯、亚尔甲苯基二异氰酸酯或二异硫氰酸酯、苄基三异(硫)氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯或二异硫氰酸酯、萘二异氰酸酯或二异硫氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯或二异硫氰酸酯、双(异氰酸酯或二异硫氰酸酯甲基)环己烷、六亚甲基二异氰酸酯或二异硫氰酸酯、以及二环己基甲烷二异氰酸酯或二异硫氰酸酯。

[0195] ❖ 聚硫醇:

[0196] 在根据本发明适合的优选聚硫醇单体和/或聚合物之中,可以提出脂肪族聚硫醇,如季戊四醇四巯基丙酸酯、1-(1'-巯基乙硫基)-2,3-二巯基丙烷、1-(2'-巯基丙硫基)-2,3-二巯基丙烷、1-(3'-巯基丙硫基)-2,3-二巯基丙烷、1-(4'-巯基丁硫基)-2,3-二巯基丙烷、1-(5'-巯基戊硫基)-2,3-二巯基丙烷、1-(6'-巯基己硫基)-2,3-二巯基丙烷、1,2-双-(4'-巯基丁硫基)-3-巯基丙烷、1,2-双-(5'-巯基戊硫基)-3-巯基丙烷、1,2-双-(6'-巯基

己硫基)-3-巯基丙烷、1,2,3-三(巯基甲硫基)丙烷、1,2,3-三(3'-巯基丙硫基)丙烷、1,2,3-三(2'-巯基乙硫基)丙烷、1,2,3-三(4'-巯基丁硫基)丙烷、1,2,3-三(6'-巯基己硫基)丙烷、甲二硫醇、1,2-乙二硫醇、1,1-丙二硫醇、1,2-丙二硫醇、1,3-丙二硫醇、2,2-丙二硫醇、1,6-己硫醇-1,2,3-丙三硫醇、以及1,2-双(2'-巯基乙硫基)-3-巯基丙烷。

[0197] 光引发剂:

[0198] 光引发剂可以单独使用或用于两种或更多种化合物的混合物中,或作为两种或更多种化合物的组合(像共引发剂)使用。光引发剂的选择首先是基于用于液体聚合组合物中的单体和/或低聚物的一个或多个反应性基团的性质,并且还基于聚合的动力学。然后众所周知阳离子可固化组合物比自由基可固化组合物更慢固化。就根据本发明的不同实施例所使用的方法而言,本领域的技术人员将容易地适配这种光引发剂的选择。更具体地说,光引发剂的选择可以通过用于增加液体组合物粘度的反应的性质来管理。

[0199] ❖ 自由基型光引发剂:

[0200] 适合于本发明的自由基引发剂的实例在以下列出,但不限于:二苯甲酮,甲基二苯甲酮,氧杂蒽酮,酰基膦氧化物型如2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基膦氧化物、2,4,6-三甲基苯甲酰基乙氧基二苯基膦氧化物、双酰基膦氧化物(BAPO),安息香和安息香烷基醚像安息香甲醚、安息香异丙醚。

[0201] 自由基光引发剂还可以选自例如卤烷基化的芳香族酮,如氯甲基二苯甲酮;一些安息香醚如安息香甲醚、安息香乙醚、安息香异丙醚、安息香异丁醚、安息香、苄基、苄基二硫化物;二烷氧基苯乙酮如二乙氧基苯乙酮和 $\alpha,\alpha$ -二甲氧基- $\alpha$ -苯基苯乙酮、亚苄基苯乙酮、二苯甲酮、苯乙酮;羟基酮如(1-[4-(2-羟基乙氧基)-苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙-1-酮)(来自CIBA的**Irgacure**<sup>®</sup> 2959)、2,2-二-仲丁氧基苯乙酮、2,2-二乙氧基-2-苯基-苯乙酮、1-羟基-环己基-苯基-酮(来自CIBA的**Irgacure**<sup>®</sup> 184)、以及2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮(如由CIBA出售的**Darocur**<sup>®</sup> 1173); $\alpha$ 氨基酮,特别是含有苯甲酰基部分的那些,另外称为 $\alpha$ -氨基苯乙酮,例如2-甲基-1-[4-苯基]-2-吗啉代丙-1-酮(来自CIBA的**Irgacure**<sup>®</sup> 907)、(2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)-丁-1-酮(来自CIBA的**Irgacure**<sup>®</sup> 369);单酰基和双酰基膦氧化物和硫化物,如苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-膦氧化物(由CIBA出售的**Irgacure**<sup>®</sup> 819);三酰基膦氧化物;以及它们的混合物。

[0202] 在光引发剂之中,可以特别提及2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基-膦氧化物、1-羟基环己基苯基酮、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙-1-酮[sic]、以及烷基苯甲酰基醚。

[0203] ❖ 阳离子型光引发剂:

[0204] 阳离子型光引发剂显著包含能够在暴露于活化光像UV或可见光之后形成非质子酸或布朗斯台德酸(Bronstead acid)的化合物。适合的阳离子型光引发剂的实例在以下列出(但不限于):芳基重氮盐、二芳基碘鎓盐、三芳基硫鎓盐、三芳基硒盐。

[0205] ❖ 热引发剂:

[0206] 在可用于本发明中的热聚合引发剂之中,可以提及有机过氧化物、无机过氧化物或偶氮引发剂。有机过氧化物可以包括但不限于,过氧碳酸酯、过氧酯、二烷基过氧化物、二

酰基过氧化物、二过氧缩酮、酮过氧化物、氢过氧化物、过氧化苯甲酰、过氧二碳酸环己酯和过氧二碳酸异丙酯。无机过氧化物热引发剂可以包括但不限于过硫酸铵、过硫酸钾和过硫酸钠。

[0207] 共引发剂:

[0208] 如在此使用,一种共引发剂表示作为一个化学系统的一部分的不会吸收光但然而参与产生反应性物质的一种分子。共引发剂特别适合与一些自由基引发剂(像需要一个第二分子如一种胺的二苯甲酮)组合以便产生一个可固化基团。然后,在UV辐射下,二苯甲酮通过夺氢与一种叔胺反应,以便生成众所周知引发一种或多种(甲基)丙烯酸酯单体和/或低聚物的聚合的一个 $\alpha$ -氨基基团。

[0209] 共引发剂的实例在以下列出,包括可从沙多玛公司(Sartomer company)在商品名CN-381、CN6383、CN-384、以及CN-386下商购的反应性胺共引发剂,其中这些共引发剂是单丙烯酸胺、二丙烯酸胺或其混合物。其他共引发剂包括三乙胺、N-甲基二乙醇胺、三乙醇胺、乙基-4-二甲基氨基苯甲酸酯、乙基-2-二甲基氨基苯甲酸酯、正丁氧基乙基-4-二甲基氨基苯甲酸酯-对二甲基氨基苯甲醛、N,N-二甲基-对甲苯胺、以及辛基-对-(二甲基氨基)苯甲酸酯。

[0210] 根据本发明,有利的单体和/或低聚物是呈现选自环氧基和丙烯酸的反应性基团的这种,

[0211] 溶剂:

[0212] 根据本发明,适合于包含单体和/或低聚物的液体组合物的溶剂是有机溶剂,优选极性溶剂像甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、乙二醇、以及乙二醇单醚。这种溶剂可以单独或以组合使用。

[0213] 适合于包含聚合物像热塑性聚合物的液体组合物的溶剂也是有机溶剂,优选溶剂像甲苯、苯、二氯甲烷、甲基异丁基酮、苯甲醚、乳酸乙酯或乙酸乙酯。

[0214] 本发明的一个目的是提供一种制造三维眼镜片并且更具体地说一种眼镜片的方法。

[0215] 根据本发明,“眼镜片”被定义为即被适配为用于安装在眼镜中的镜片,其功能是保护眼睛和/或矫正视力;该镜片选自无焦点的、单焦点的、双焦点的、三焦点的、以及渐进式的镜片。然后应理解,眼镜片可以是矫正型的或非矫正型的。其中将安装眼镜片的眼镜可以是包括两个不同眼镜片(一个用于右眼且一个用于左眼)的传统框架,抑或像面罩、遮目镜、头盔瞄准具或护目镜,其中一个眼镜片同时面向右眼和左眼。通过本发明的方法制造的眼镜片可以被生产为具有呈圆形的传统几何形状或可以被生产为配合所旨在的框架。本发明呈现根据所述镜片所专用的框架的几何形状直接制造一种三维眼镜片的较大优点。

[0216] 根据本发明的一种方法制造的眼镜片此外可以在任选地后处理步骤之后的另一个步骤中通过添加至少一个功能性涂层和/或一个功能性薄膜来进行功能化。可以在眼镜片的一个面上或在眼镜片的两个面上添加功能性,并且在每个面上功能性可以是相同的或不同的。在功能性之中,可以提及作为实例(但不限于)选自以下的一种功能性:抗冲击、抗磨损、防污、抗静电、抗反射、防雾、防雨、自修复、极化、着色、光致变色、可通过一个吸收滤光片或反射滤光片获得的选择性波长滤光。这类选择性波长滤光片对于过滤例如紫外线辐射、蓝光辐射或红外辐射是特别令人感兴趣的。

[0217] 功能性可通过选自浸涂、旋涂、喷涂、真空沉积、传递过程或层压工艺的至少一种工艺添加。传递过程应理解为功能性首先沉积在一个支撑件像一种载体上,并且然后通过沉积在两个元素之间的一个粘合层从所述载体传递至所述眼镜片。层压被定义为在包括如之前所提及的至少一种功能性的一个薄膜与眼镜的待处理的表面之间获得一种永久接触,所述永久接触是通过所述薄膜与所述镜片之间的一种接触的的建立获得的,随后任选地通过一个聚合步骤或一个加热步骤以便完成两个实体之间的粘合和粘附。在该层压工艺结束时,组装的薄膜和光学镜片形成一个单个实体。通常对于层压工艺来说,在薄膜与眼镜片的界面中存在胶。

[0218] 通过本发明的一种方法制造的眼镜片应呈现以下特征:高透明度,不存在光散射或雾度或任选地具有极低光散射或雾度;大于或等于30且优选地大于或等于35的高阿贝数,以便避免色差;较低黄化指数且随时间推移不存在黄化;良好的冲击强度(特别是根据CEN和FDA标准);针对不同处理(防震底漆、抗反射或硬涂层沉积等)的良好适合性并且特别是针对着色的良好适合性;优选地大于或等于65°C并且仍然更好地大于90°C的玻璃化转变温度值。雾度是在穿过试样中通过前向散射偏离入射束的透射光的比例。仅平均大于2.5°的光通量偏离被认为是雾度。

[0219] 换言之,雾度是散射大于2.5°的透射光的强度的一个量度。当透过一种封装材料观察时它似乎为乳白色烟状模糊视野。低值是低“雾度”的一个测量值。随着雾度增加,发生对比度损失直到不能看到物体。通常一个眼镜片可以呈现小于1的雾度水平。

[0220] 实例:

[0221] 以下表1描述各种方法,其中用于粘度增加、体素互相扩散和扩散后加工或处理的步骤中的每个的具体方法有利地组合来制造一种透明眼镜片。表1中描述的每种方法代表本发明的一个具体实施例。为了在阅读表1时参考,各种方法被指定以下参考标识符:

[0222] 1) 体素粘度的增加可以通过以下来实现:

[0223] 1a) 阳离子交联,

[0224] 1b) 自由基交联,

[0225] 1c) 缩合-热交联,

[0226] 1d) 蒸发、以及

[0227] 1e) 温度的降低;

[0228] 2) 体素互相扩散可以通过以下来实现:

[0229] 2a) 自发互相扩散,

[0230] 2b) 暴露于辐射(热量、红外、微波等),

[0231] 2c) 机械搅拌,

[0232] 2d) 通过可逆化学反应(如狄尔斯-阿尔德反应、氢键合、螯合等)降低分子量,以及

[0233] 2e) 暴露于一种溶剂;

[0234] 3) 后处理可以通过以下来实现:

[0235] 3a) 阳离子交联,

[0236] 3b) 自由基交联,

[0237] 3c) 缩合-热交联,

[0238] 3d) 退火,

[0239] 3e) 干燥, 以及

[0240] 3f) 蒸发。

[0241] 由表1指示的方法在本质上是示例性的而不是限制性的

[0242] 表1

实例编号	过程/步骤		
	粘度增加	互相扩散	后处理
<b>1</b>	<b>1a或1b</b>	<b>2a</b>	<b>3b或3a</b>
<b>2</b>	<b>1a</b>	<b>2b</b>	<b>3a或3c</b>
<b>3</b>	<b>1d</b>	<b>2b</b>	-
<b>4</b>	<b>1d</b>	<b>2a</b>	<b>3a</b>
<b>5</b>	<b>1d</b>	<b>2b</b>	<b>3b</b>
[0243] <b>6</b>	<b>1e</b>	<b>2a或2b</b>	<b>3a</b>
<b>7</b>	<b>1e</b>	<b>2a或2b</b>	<b>3b</b>
<b>8</b>	<b>1e</b>	<b>2a或2b</b>	<b>3a + 3b</b>
<b>9</b>	<b>1a或1b</b>	<b>2d</b>	-
<b>10</b>	<b>1b</b>	<b>2a</b>	<b>3b</b>
<b>11</b>	<b>1e</b>	<b>2a</b>	<b>3b</b>
<b>12</b>	<b>1a或1b</b>	<b>2a</b>	<b>3a或3b</b>
<b>13</b>	<b>1d</b>	<b>2a或2b</b>	<b>3a</b>
<b>14</b>	<b>1d</b>	<b>2a或2b</b>	<b>3b</b>

[0244] 实例1: 通过UV交联增加粘度/自发互相扩散/通过UV交联后处理

[0245] 在一个实例中, 以下方法用于制造一种三维透明眼镜片, 该方法包括以下步骤, 该方法的每个步骤根据权利要求2编号:

[0246] /1/-构成处于状态1a的一种液体组合物(A)的一个第一体素, 该液体组合物(A)包含至少以下各项的一种混合物:a)一种环氧基脂肪族单体和/或低聚物, 或一种环氧硅烷单体和/或低聚物;b)一种丙烯酸单体和/或低聚物; 以及c)一种阳离子型光引发剂; 该组合物优选地由多-环氧官能的缩水甘油醚以及二-、三-和四-官能的丙烯酸酯的组合组成, 并且更优选地由三羟甲基丙烷三缩水甘油醚、山梨糖醇多缩水甘油醚、1,4丁二醇二丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、以及作为阳离子型光引发剂的三芳基铈六氟锑酸盐的混合物组成。

[0247] /3/-通过将所述体素暴露于UV辐射来将它的粘度增加至状态2a, 从而使环氧组分交联同时使该第一体素的丙烯酸组分保持未固化; 在状态2a中, 该体素处于一种部分固化的状态(固化的环氧基反应性基团, 未固化的丙烯酸反应性基团);

[0248] /2/-邻近该第一体素构成处于状态1b的一种液体组合物(B)的一个新体素, 该液体组合物(B)包含至少以下各项的一种混合物:a)一种环氧基脂肪族单体和/或低聚物, 或一种环氧硅烷单体和/或低聚物;b)一种丙烯酸单体和/或低聚物; 以及c)一种自由基光引发

剂;即,该组合物(B)包含组合物(A)的相同单体和/或低聚物,但在光引发剂的性质上不同于组合物(A);该自由基光引发剂优选地是苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-膦氧化物并且更优选地是苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-膦氧化物与2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮的混合物。

[0249] /4/-使该第一体素(处于状态2a)和该新体素(处于状态1b)互相扩散,即通过使该第一体素的(未固化的)丙烯酸组分与该新体素的丙烯酸组分互相扩散;该互相扩散是自发的,以便获得一个中间元素;

[0250] /3A/-增加所述中间元素的粘度以便使它经受UV辐射并且固化该第一体素的丙烯酸组分和该新体素的丙烯酸组分,从而使组合物(A)和组合物(B)的(已经互相扩散的)丙烯酸组分交联;该第二体素的环氧组分保持未固化,这样使得该新体素现在处于状态2b,即部分固化的且具有增加的粘度;该第一体素现在处于状态3a,即完全固化的;该第一体素和第二体素现在合并成一个单个单元,从而具有固化的丙烯酸以及固化的和未固化的环氧基的混合物;

[0251] /5/-重复步骤/2/至步骤/3A/,从而沉积液体组合物(A)和液体组合物(B)的交替体素,可替代地固化该组合物的环氧组分和丙烯酸组分,并且顺序地形成更大的合并的构件直到获得三维透明眼镜片;以及

[0252] /6/-任选地但优选地应用一个后处理,如光聚合,从而完成该眼镜片的聚合。

[0253] 如将由本领域的技术人员所了解,使体素交替暴露于UV辐射可以取决于所选择的一种或多种阳离子型光引发剂和自由基光引发剂的吸收光谱任选地需要交替类型的UV辐射。例如,一个第一强度和频率的UV辐射可以用于固化环氧组分,而一个第二强度和频率的UV辐射可以用于固化丙烯酸组分,或在阳离子型光引发剂和自由基光引发剂具有重叠的吸收光谱的情况下可以使用相同强度和频率的UV辐射。此外,交替体素可以被视为一种选定组合物的体素且具有交替的光引发剂类型。

[0254] 在该实例中,两种液体组合物均是环氧基和丙烯酸的杂合体。本领域的技术人员将认识到这两种液体组合物可以使用相同的环氧组分和丙烯酸组分(仅在引发剂类型方面不同)或不同的环氧化物和/或丙烯酸可以用于这两种液体组合物中。在该实例中,环氧基是脂肪族的或环氧硅烷。

[0255] 参考图3A-3C,其能够说明通过一种光固化立体造型术技术制造的实例1,这些体素是组合物的连续层 $n$ 、 $n+1$ 、 $n+2$ ...。通过一种增材制造装置,优选地能够用于光固化立体造型术工艺的一种装置沉积作为一种液体的每个层。这些层具有交替的液体组合物(A)和液体组合物(B),该液体组合物(A)和液体组合物(B)是类似的,除了交替类型的光引发剂(离子型、自由基)之外。在图3A,沉积层 $n$ 并且使该层暴露于UV辐射,从而通过部分固化增加该层的粘度,这样使得环氧组分被固化(交联)而丙烯酸组分保持未固化。

[0256] 在图3B,在层 $n$ 上沉积处于一种液体状态的层 $n+1$ 。层 $n$ 和 $n+1$ 的未固化的丙烯酸组分自发地互相扩散。使层 $n$ 和 $n+1$ 暴露于UV辐射,该UV辐射穿透两个层。通过部分固化增加层 $n+1$ 的粘度,这样使得丙烯酸组分被固化(交联)而环氧组分保持未固化。层 $n$ 是完全固化的,其中环氧组分和丙烯酸组分两者均是交联的。

[0257] 在图3C,在层 $n+1$ 上沉积处于一种液体状态的层 $n+2$ 。层 $n+1$ 和 $n+2$ 自发地互相扩散,其中未固化的环氧组分相混合。暴露于UV辐射使环氧组分固化,从而增加层 $n+2$ 的粘度,并

且完全固化层n+1。此外,层n+...在它仍然在UV穿透范围内时经历通过暴露于UV辐射进行的后加工。

[0258] 在一个优选的实施例中,交替体素的沉积是通过交替的喷嘴或其他沉积机器部件来完成的。因此,该第一组合物是通过一个第一喷嘴沉积的,二该第二组合物是通过一个第二喷嘴沉积的。

[0259] 对于另外的层重复该过程直到完成所希望的眼镜片。这些最终层可以经历进一步UV辐射(或其他方法)以便完全固化那些层。这种方法产生所完成元件的良好体素间键合和均匀性。

[0260] 在其上沉积体素的“表面”可以是出于该目的的一个衬底或一个之前沉积的层或体素。

[0261] 在本发明的一个具体实施例中,“表面”可以代表三维透明眼镜片的一部分。在这种情况下,它意味着例如,所述眼镜片的整体的至少一部分是之前使用一种增材制造技术抑或一种传统眼科技术例如像注射成型、反应注射成型或铸造成型制造的。然后本发明的当前方法可以用于在该整体的周围或至少一侧上构成一个包层,该眼镜片是该整体和该包层的结果。有利地,该整体可以经受一个预处理以便活化其表面,从而保证与通过根据本发明的增材制造技术制造的包层的粘合和粘附。

[0262] 实例2:通过UV交联增加粘度/通过热处理互相扩散/通过UV交联后处理

[0263] 在另一个实例中,以下方法用于制造一种三维透明眼镜片,该方法包括以下步骤:

[0264] 1.-构成处于状态1a的一种液体组合物(A)的一个第一体素,该液体组合物(A)包含至少以下各项的一种混合物:a)一种环氧硅烷或一种环氧硅烷预聚物,优选3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷;和b)一种阳离子型光引发剂,优选一种三芳基铈金属盐并且更优选三芳基铈六氟磷酸盐;

[0265] 2.通过使该第一体素暴露于UV辐射来增加该第一体素的粘度,从而:a)使该环氧基基团部分交联,并且;b)用在阳离子型光引发剂的光解过程中产生的酸水解甲氧基硅烷基团以便获得达到状态1b的一种液体组合物;

[0266] 3.用处于状态1a的液体组合物(A)的新体素重复步骤1和步骤2,这些另外的体素与至少一个之前构成的体素相邻;重复这些步骤直到已经沉积所希望数目的体素;例如,可以在构成紧邻的体素之后或在构成可以代表一个中间元素的一个整个层之后停止重复;

[0267] 4.感应加热以便引起相邻体素之间的互相扩散且以便开始一种缩合固化;该热交联足够进行以便除去由缩合产生的大部分水;以及

[0268] 5.使所得到的合并的体素暴露于一个最后固化如UV辐射以便确保该眼镜片的相关机械完整性和均匀特性。

[0269] 构成一个或多个体素是通过一种增材制造装置,像聚合物喷射或光固化立体造型术进行的。这些体素可以是小于一个层的离散单元或一个层。重复步骤1-3的过程直到实现合并的体素的所希望的几何结构,如一个眼镜片的一个层或该眼镜片本身。然后对合并的体素的所希望的几何结构进行步骤4。重复该过程以便形成合并的体素的另一个所希望的几何结构,如一个第二层。随后形成的层也与之之前形成的层合并。一旦这些合并的体素限定所希望的眼镜片,就可以(但不限于)进行步骤5。

[0270] 实例3:通过蒸发增加粘度/通过热处理互相扩散/无后处理

- [0271] 在另一个实例中,以下方法用于制造一种三维透明眼镜片,该方法包括以下步骤:
- [0272] 1. 构成处于状态1a的一种液体组合物(A)的一个第一体素,该液体组合物(A)包含至少一种热塑性聚合物的一种粘性流体,优选溶解于一种适当溶剂(优选苯甲醚或乳酸乙酯并且更优选乳酸乙酯)中的聚甲基丙烯酸甲酯;
- [0273] 2. 通过蒸发(优选使用微波)闪蒸出足够量的溶剂,从而产生处于状态2a的一个稳定的第一体素,其中粘度在处于状态1a的粘度的5倍至20倍之间,以便在随后步骤过程中基本上维持该第一体素的几何结构;
- [0274] 3. 构成用于步骤1的相同液体组合物(A)的邻近该第一体素的一个新的体素;
- [0275] 4. 通过使用该新体素的溶剂部分地溶解该第一体素来使所述体素互相扩散以便创造一个中间元素(n);
- [0276] 5. 通过蒸发(优选使用微波)该新体素中的足够量的溶剂来增加粘度;以及
- [0277] 6. 重复步骤3至步骤5X次以便获得一个中间元素(n+(X)),然后通过加热,优选通过局部对流加热或IR(红外)辐射进行后处理以便增强体素之间的互相扩散。
- [0278] 该过程涉及溶剂从一种热塑性组合物蒸发和体素之间的热诱导的扩散。示例性组合物包括:聚苯乙烯和甲苯甲酰基;以及聚甲基丙烯酸甲酯与乙酸乙酯。
- [0279] 实例4:通过蒸发增加粘度/自发互相扩散/通过UV交联后处理
- [0280] 在另一个实例中,以下方法用于制造一种三维透明眼镜片,该方法包括以下步骤:
- [0281] 1. 构成处于状态1a的液体组合物(A)的一个第一体素,该液体组合物(A)包含至少以下各项的一种混合物:a)一种环氧单体和/或低聚物(像Epalloy 7190,一种双酚-A环氧树脂;或Epalloy 5001,一种环脂族环氧树脂,两者均来自艾默罗德性能材料公司(Emerald Performance Materials));b)一种溶剂,优选甲醇;c)以及一种阳离子型光引发剂(例如,三芳基铈六氟磷酸盐);
- [0282] 2. 通过蒸发闪蒸出足够量的溶剂,从而产生处于状态2a的一个稳定的第一体素,其中粘度在处于状态1a的粘度的5倍至20倍之间,以便在随后步骤过程中基本上维持该第一体素的几何结构;
- [0283] 3. 构成相同液体组合物(A)的一个相邻的新体素;
- [0284] 4. 使这两个体素自发地互相扩散,
- [0285] 5. 用另外的新体素重复步骤1至步骤3直到一个所希望的量;
- [0286] 6. 通过使多个互相扩散的体素交联(如使用UV辐射)进行后处理,从而固化这些体素并且改进所得到的元件的机械特性;UV辐射将引发一种基于环氧基的组合物的阳离子型光引发剂。
- [0287] 实例5:通过蒸发增加粘度/自发互相扩散/通过UV交联后处理
- [0288] 在另一个实例中,以下方法用于制造一种三维透明眼镜片,该方法包括以下步骤:
- [0289] 1. 构成处于状态1a的液体组合物(A)的一个第一体素,该液体组合物(A)包含至少以下各项的一种混合物:a)一种(甲基)丙烯酸酯单体和/或低聚物(像CN9004,来自沙多玛公司的一种脂肪族聚氨酯丙烯酸酯);b)一种溶剂,像甲醇;c)以及一种光引发剂,如苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-膦氧化物与2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮自由基光引发剂的一种共混物;
- [0290] 2. 通过蒸发(优选通过红外加热)足够量的溶剂来增加粘度,从而产生处于状态2a

的一个稳定的第一体素,其中粘度在状态1a的粘度的5倍至20倍之间,以便在随后步骤过程中基本上维持该第一体素的几何结构;

[0291] 3. 构成相同液体组合物(A)的一个相邻的新体素;

[0292] 4. 使这两个体素自发地互相扩散;

[0293] 5. 用另外的新体素重复步骤1至步骤3直到一个所希望的量;

[0294] 6. 通过使多个互相扩散的体素交联(如使用UV辐射)进行后处理,从而固化这些体素并且改进所得到的元件的机械特性;UV辐射将引发一种基于丙烯酸酯的组合物的自由基光引发剂。

[0295] 实例6:通过降低温度增加粘度/自发互相扩散/通过UV交联后处理

[0296] 在另一个实例中,以下方法用于制造一种三维透明眼镜片,该方法包括以下步骤:

[0297] 1. 构成处于状态1a的液体组合物(A)的一个第一体素,该液体组合物(A)包含至少以下各项的一种混合物:a)一种环氧单体和/或低聚物和b)一种光引发剂;该第一体素在沉积时处于一个第一温度,这可以是一个之前步骤的结果:在沉积之前或沉积时加热该组合物;

[0298] 2. 冷却所沉积的体素,从而增加该体素的粘度,这样使得它在随后步骤过程中足够维持它的几何结构;

[0299] 3. 用另外的新体素重复步骤1-2直到一个所希望的量;

[0300] 4. 使多个沉积的体素自发地抑或诱导地(如通过热扩散)互相扩散;

[0301] 5. 通过使多个互相扩散的体素交联(如使用UV辐射)进行后处理,从而固化这些体素并且改进所得到的元件的机械特性;UV辐射引发该基于环氧基的组合物的阳离子型光引发剂。

[0302] 实例7:通过降低温度增加粘度/自发互相扩散/通过UV交联后处理

[0303] 在另一个实例中,以下方法用于制造一种三维透明眼镜片,该方法包括以下步骤:

[0304] 1. 构成处于状态1a的可聚合液体组合物(A)的一个第一体素,该液体组合物包含至少以下各项的一种混合物:a)一种丙烯酸单体和/或低聚物(像CN962,来自沙多玛公司的一种聚氨酯丙烯酸酯),和b)一种光引发剂,优选苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-膦氧化物与2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮自由基光引发剂的一种共混物;该第一体素在沉积时处于一个第一温度,这可以是一个之前步骤的结果:在沉积之前或沉积时将该组合物加热至如之前所定义的用于在增材制造中使用的一个粘度;

[0305] 2. 冷却所沉积的体素,从而使该体素的粘度增加在沉积时的粘度的从5至20倍,这样使得它在随后步骤过程中足够维持它的几何结构;

[0306] 3. 用另外的新体素重复步骤1-2直到一个所希望的量;

[0307] 4. 使多个沉积的体素自发地抑或诱导地(如通过热扩散)互相扩散;

[0308] 5. 通过使多个互相扩散的体素交联(如使用UV辐射)进行后处理,从而固化这些体素并且改进所得到的元件的机械特性;该UV辐射将引发该基于丙烯酸的组合物的自由基光引发剂。

[0309] 实例8:通过降低温度增加粘度/自发互相扩散/通过UV交联后处理

[0310] 在另一个实例中,以下方法用于制造一种三维透明眼镜片,该方法包括以下步骤:

[0311] 1. 构成处于状态1a的液体组合物(A)的一个第一体素,该液体组合物(A)包含至少

以下各项的一种混合物:a)一种环氧单体和/或低聚物(优选一种双酚A二环氧化合物);b)一种丙烯酸单体和/或低聚物(优选一种脂肪族聚氨酯丙烯酸酯);c)一种阳离子型光引发剂(优选一种三芳基鎓盐);以及d)一种自由基光引发剂(优选苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-膦氧化物与2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮的一种共混物);该第一体素在沉积时处于一个第一温度,这可以是一个之前步骤的结果:在沉积之前或沉积时加热该组合物;

[0312] 2.冷却所沉积的体素,从而使该体素的粘度增加在沉积时的粘度的从5至20倍,这样使得它在随后步骤过程中足够维持它的几何结构;

[0313] 3.用另外的新体素重复步骤1-2直到一个所希望的量;

[0314] 4.使多个沉积的体素诱导地(如通过热扩散)互相扩散;

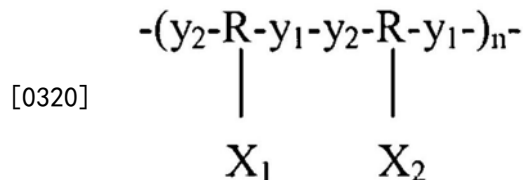
[0315] 5.通过使多个互相扩散的体素交联(如使用UV辐射)进行后处理,从而固化这些体素并且改进所得到的元件的机械特性;UV辐射引发该组合物的丙烯酸部分的自由基光引发剂和该组合物的环氧基部分的阳离子型光引发剂两者。

[0316] 实例9:通过交联增加粘度/通过经由可逆反应降低分子量互相扩散/通过UV交联后处理

[0317] 在本发明的对应于《途径2》的另一个实施例中,粘度的增加是通过反应性单体/低聚物的交联来诱导的,这些反应性单体/低聚物在其主链中携带可以经历可逆键断裂的一个分子单元,并且用于体素互相扩散的移动性的增加是通过在某种刺激物下由于该单体/低聚物中存在的可逆键断裂单元所致的分子量的暂时/可逆降低而获得的。取决于化学性质的性质,用于可逆键断裂的刺激物可以是一个热源(红外照射、热空气对流、热传导,...)或一个光源(例如UV光)。

[0318] 在一个优选的实施例中,该交联是通过光聚合来获得的,并且该键断裂反应是热可逆地。

[0319] 用于该液体组合物的单体和/或低聚物可以具有以下化学式:



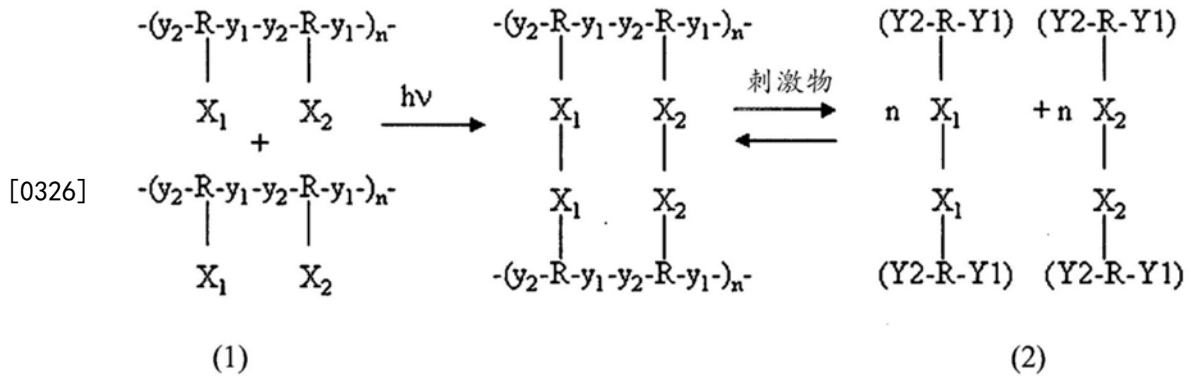
[0321] 其中:

[0322]  $\text{-X}_1/\text{X}_2$ 表示一个可聚合官能团,例如通过光照射(光聚合),从而在聚合反应之后诱导交联。典型的官能团是(甲基)丙烯酸酯、环氧化物、乙烯基,等等...

[0323]  $\text{-R}$ 是由一个或多个碳原子组成的脂肪族或芳香族性质的一个有机基团,可能含有杂原子像氧、硫或氮

[0324]  $\text{-y}_1$ 和 $\text{y}_2$ 是通过一个可逆反应连接在一起的两个有机基团(有或无杂原子),该可逆反应可以在某种刺激物下使这两个有机基团断裂成 $\text{Y}_1$ 和 $\text{Y}_2$ 。单元 $\text{-y}_1\text{-y}_2\text{-}$ 可以由可逆的共价键或超分子键组成。

[0325] 该实例的一般原理可以由之前方案1表示:

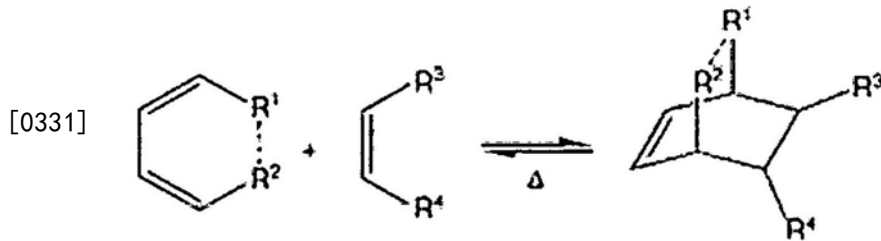


[0327] 方案1:包含这种单体和/或低聚物的液体组合物的粘度增加是通过(1)交联获得的,并且包含所述液体组合物的体素之间的互相扩散步骤是通过(2)可逆的键断裂获得的。

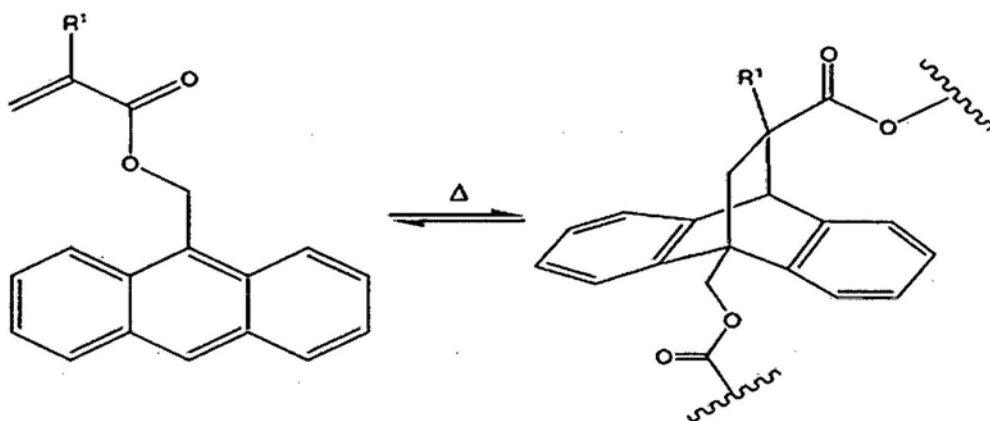
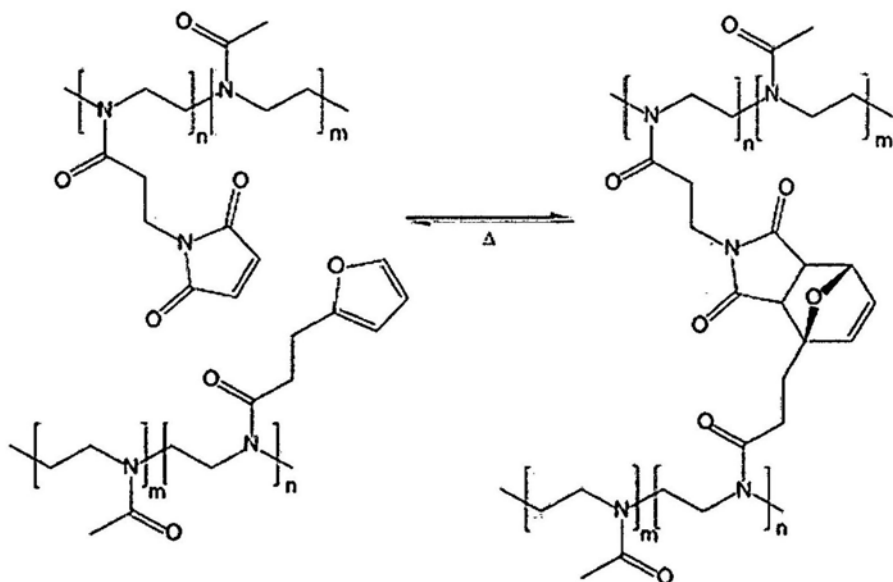
[0328] 可逆键断裂分子单元的典型实例是通过狄尔斯阿尔德反应获得的共价键;超分子键如但不限于氢键、离聚物、金属-配体体系、以及π-π堆积。

[0329] 用于共价键的一些可逆键断裂分子单元的说明在下文示出:

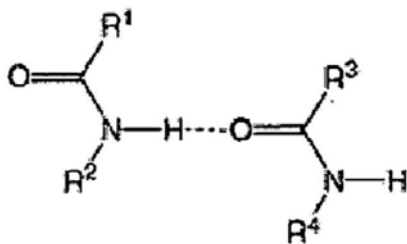
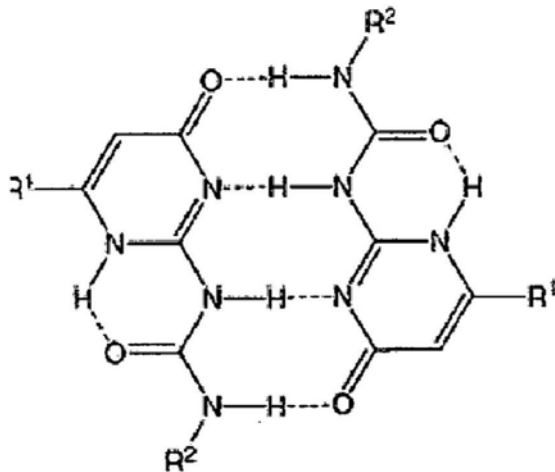
[0330] -通过狄尔斯-阿尔德/逆-狄尔斯-阿尔德反应环加成



[0332] 这种可逆反应在以下分别在两种分子家族呋喃-马来酰亚胺和葱上示出:



[0334] -氢键:氢键例如分别在两个分子家族上在2个脲基嘧啶酮分子与用丙烯酸酯接枝的聚苯乙烯之间示出:



[0336] 实例10:通过交联增加粘度/自发互相扩散/通过UV交联后处理

[0337] 在另一个实例中,以下方法用于制造一种三维透明眼镜片,该方法包括以下步骤:

[0338] 1. 构成处于状态1a的液体组合物(A)的一个第一体素,该液体组合物(A)包含至少以下各项的一种混合物:a)一种丙烯酸单体和/或低聚物,优选二-、三-、四-、以及聚氨酯丙烯酸酯的混合物,并且更优选1,4丁二醇二丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、以及CN-975聚氨酯六官能丙烯酸酯的混合物;和b)一种光引发剂,优选苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-膦氧化物与2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮自由基光引发剂的混合物;

[0339] 2. 使该第一体素暴露于UV辐射,从而:a)使该丙烯酸组合物部分交联并且使该第一体素的粘度增加至状态2a;具有足够粘度以便在随后步骤过程中基本上维持它的几何结构;

[0340] 3. 与前一个体素相邻构成处于状态1a的相同液体组合物(A)的一个新的体素。

[0341] 4. 使该第一体素(处于状态2a)与该新体素(处于状态1a)互相扩散,即通过使该第一体素的(部分固化的)丙烯酸组合物的(未固化的)部分与该新体素的丙烯酸互相扩散;

[0342] 5. 使该第一体素和新体素经受UV辐射且使该第一体素聚合至另一个程度,并且使该新体素部分地交联,从而使该第一体素和新体素的(已经扩散的)丙烯酸组分交联;该第二体素处于状态2a,即部分固化的且具有增加的粘度;该第一体素现在处于状态3a,更接近完全聚合的;该第一体素和新体素现在合并成一个单个聚合的中间元素n,

[0343] 6. 用另外的体素重复步骤1至步骤5直到一个所希望的量;

[0344] 7. 任选地,应用一个或多个后处理,如光聚合,从而完成该眼镜片的聚合。

[0345] 实例11:通过降低温度增加粘度/自发互相扩散/通过交联后处理

[0346] 在另一个实例中,以下方法用于制造一种三维透明眼镜片,该方法包括以下步骤:

[0347] 1. 构成处于状态1a的低粘度热塑性组合物的液体组合物(A)的一个第一体素,该

液体组合物(A)包含至少以下各项的一种混合物:a)一种热塑性聚合物;该第一体素在沉积时处于一个第一温度,这可以是一个之前步骤的结果:在沉积之前或沉积时加热该组合物;

[0348] 2.将所沉积的体素冷却至状态2a,从而增加该体素的粘度,这样使得它在随后步骤过程中足够维持它的几何结构;

[0349] 3.与该第一体素相邻构成处于状态1b的一个新的体素,该新体素包含至少:a)一种丙烯酸单体和/或低聚物,和b)一种光引发剂;

[0350] 4.该第一体素和该新体素的互相扩散是未固化丙烯酸单体和/或低聚物自发扩散到该热塑性体素的外表面中,以便创造一个中间元素;

[0351] 5.然后重复步骤1,从而将相同热塑性组合物(A)的一个新体素沉积到该第二丙烯酸体素上。

[0352] 6.通过UV辐射使所述体素经受后处理,使该丙烯酸体素固化,该丙烯酸体素互相扩散到这两个热塑性体素的表面中并且将该第一体素和第三体素键合在一起。

[0353] 7.重复步骤1至步骤5,直到已经沉积所希望数目的体素;例如,可以在沉积紧邻的体素之后或在沉积一个整个层之后停止重复。

[0354] 8.使这些体素经受UV固化应当仅在沉积该热塑性体素之后发生以便确保该丙烯酸组合物和热塑性组合物的互相扩散。

[0355] 9.任选地,辐射多个扩散的体素(如使用UV辐射),从而固化这些体素并且改进所得到的元件的机械特性;UV辐射将引发与该热塑性组合物互相扩散的丙烯酸组合物的自由基引发剂。

[0356] 实例12:交替UV交联

[0357] 在另一个实例中,以下方法用于制造一种三维透明眼镜片,该方法包括以下步骤:

[0358] 1.构成处于状态1a的一种液体组合物(A)的一个第一体素,该液体组合物(A)包含至少以下各项的一种混合物:a)一种环氧基脂肪族单体和/或低聚物,或一种环氧硅烷单体和/或低聚物;b)一种丙烯酸单体和/或低聚物;c)一种阳离子型光引发剂;以及d)一种自由基光引发剂;该组合物优选地由多-环氧官能的缩水甘油醚以及二-、三-和四-官能的丙烯酸酯的组合组成,并且更优选地由三羟甲基丙烷三缩水甘油醚、山梨糖醇多缩水甘油醚、1,4丁二醇二丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯与三芳基铈六氟锑酸盐阳离子型光引发剂的混合物组成,并且该自由基光引发剂优选地是2-苄基-2-N,N,-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)-1-丁酮(DBMP)。

[0359] 2.通过将该第一体素暴露于引发该阳离子型光引发剂的UV辐射来将该第一体素的粘度增加至状态2a,从而使环氧组分交联同时使该第一体素的丙烯酸组分保持未固化;该第一体素处于一种部分固化的状态(固化的环氧基,未固化的丙烯酸);

[0360] 3.与该第一体素相邻构成处于状态1a的相同液体组合物(A)的一个新的体素。

[0361] 4.使该第一体素(处于状态2a)和该新体素(处于状态1a)互相扩散,即通过使该第一体素的(未固化的)丙烯酸组分与该第二体素的丙烯酸组分互相扩散;该互相扩散可以是自发的;

[0362] 5.使该第一体素和新体素经受引发该自由基光引发剂的UV辐射,因此固化该第一体素的丙烯酸组分和该新体素的丙烯酸组分,从而使该第一体素和第二体素的(已经互相扩散的)丙烯酸组分交联;该第二体素的环氧组分保持未固化,这样使得该新体素现在处于

状态2a,即部分固化的且具有增加的粘度;该第一体素现在处于状态3a,即完全固化的;该第一体素和新体素现在合并成一个单个可聚合的单元,从而具有固化的丙烯酸以及固化的和未固化的环氧基的混合物;

[0363] 6. 重复步骤1至步骤5,从而沉积相同组合物的体素且交替固化该组合物的环氧组分和丙烯酸组分,并且顺序地形成更大的合并的构件直到获得三维透明眼镜片;以及

[0364] 7. 任选地,且优选地应用一个或多个后处理,如优选地光聚合物,从而完成该眼镜片的聚合和均化。

[0365] 如将由本领域的技术人员所了解,使体素交替暴露于UV辐射取决于所选择的一种或多种阳离子型光引发剂和自由基光引发剂的吸收光谱需要交替类型的UV辐射。例如,一个第一强度和频率的UV辐射用于固化环氧组分,而一个第二强度和频率的UV辐射用于固化丙烯酸组分。

[0366] 在该实例中,该液体组合物是环氧组分和丙烯酸组分的杂合体,该液体组合物含有一种自由基光引发剂以便引发一种或多种丙烯酸组分的固化并且含有一种阳离子型光引发剂以便引发一种或多种环氧组分,这样使得该自由基光引发剂需要一个强度和频率的UV辐射,并且该阳离子型光引发剂需要一个不同强度和频率的UV辐射。

[0367] 实例13:通过蒸发增加粘度/通过热处理互相扩散/通过UV交联-用环氧基官能化的热塑性组合物后处理

[0368] 在另一个实例中,以下方法用于制造一种三维透明眼镜片,该方法包括以下步骤:

[0369] 1. 构成处于状态1a的热塑性组合物(A)的一个第一体素,该热塑性组合物(A)包含至少:a)一种热塑性聚合物,其具有至少一个携带环氧基的侧基,优选环氧基/聚甲基丙烯酸甲酯(环氧基/PMMA),并且更优选浸渍到聚甲基丙烯酸甲酯中以便形成环氧基/PMMA的双酚A的二缩水甘油醚;b)一种溶剂(优选二氯甲烷、苯甲醚、MIBK或乳酸乙酯,并且更优选苯甲醚或乳酸乙酯);c)以及一种阳离子型光引发剂,优选一种三芳基铈金属盐并且更优选三芳基铈六氟磷酸盐;

[0370] 2. 通过闪蒸出(通过蒸发)足够量的溶剂来增加粘度,从而产生处于状态2a的一个稳定的第一体素,其中粘度在处于状态1a的粘度的5倍至20倍之间,以便在随后步骤过程中基本上维持该第一体素的几何结构;

[0371] 3. 用另外的体素重复步骤1-2直到一个所希望的量;

[0372] 4. 使多个沉积的体素诱导地(如通过热扩散)互相扩散;

[0373] 5. 通过使多个扩散的体素交联(如使用UV辐射)进行后处理,从而固化这些体素并且改进所得到的眼镜片的机械特性;UV辐射将引发一种基于环氧基的组合物的阳离子型光引发剂。

[0374] 实例14:通过蒸发增加粘度/通过热处理互相扩散/通过UV交联-用丙烯酸官能化的热塑性组合物后处理

[0375] 在另一个实例中,以下方法用于制造一种三维透明眼镜片,该方法包括以下步骤:

[0376] 1-构成处于状态1的低粘度热塑性组合物(A)的一个第一体素,该热塑性组合物(A)包含至少:a)一种热塑性聚合物,其具有至少一个携带(甲基)丙烯酸酯的侧基,优选(甲基)丙烯酸酯/聚甲基丙烯酸甲酯((甲基)丙烯酸酯/PMMA),并且更优选浸渍到聚甲基丙烯酸甲酯中以便形成(甲基)丙烯酸酯/PMMA的二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯;b)一种溶剂(优选

二氯甲烷、苯甲醚、MIBK或乳酸乙酯,并且更优选苯甲醚或乳酸乙酯);c)以及一种自由基光引发剂,优选苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-膦氧化物,并且更优选苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-膦氧化物与2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮的混合物;

[0377] 2-通过闪蒸出(通过蒸发)足够量的溶剂来增加粘度,从而产生处于状态2a的一个稳定的第一体素,其中粘度在处于状态1a的粘度的5倍至20倍之间,以便在随后步骤过程中基本上维持该第一体素的几何结构;

[0378] 3-用另外的新体素重复步骤1-2直到一个所希望的量;

[0379] 4-使多个沉积的体素自发地抑或诱导地(如通过热扩散)互相扩散;

[0380] 5-通过使多个扩散的体素交联(如使用UV辐射)进行后处理,从而固化这些体素并且改进所得到的眼镜片的机械特性;UV辐射将引发一种基于环氧基的组合物的阳离子型光引发剂。

[0381] 因此,本发明完全适合于获得所提及的目标和优势以及本发明固有的那些目标和优势。

[0382] 以上披露的特定实例仅是说明性的,因为本发明可以按受益于在此传授内容的本领域技术人员显而易知的不同但是等效的方式来修改和实施。因此明显以上披露的特定说明性实例可以改变或修改并且所有这些变化形式被认为在本发明的范围内。

[0383] 根据所披露的要素或步骤的各种要素或步骤能够以要素的不同组合或子组合或步骤顺序来有利地组合或一起实践以便增加可以从本发明获得的效率和益处。

[0384] 应理解除非另外明确说明,否则以上实施例中的一个或多个可以与其他实施例中的一个或多个组合。

[0385] 在此适当地说明性地披露的本发明可以在缺少未具体披露或要求的任何要素或步骤的情况下实践。

[0386] 此外,不意图限制在此所示的构造、组成、设计或步骤的细节,除如以下权利要求书中描述的以外。

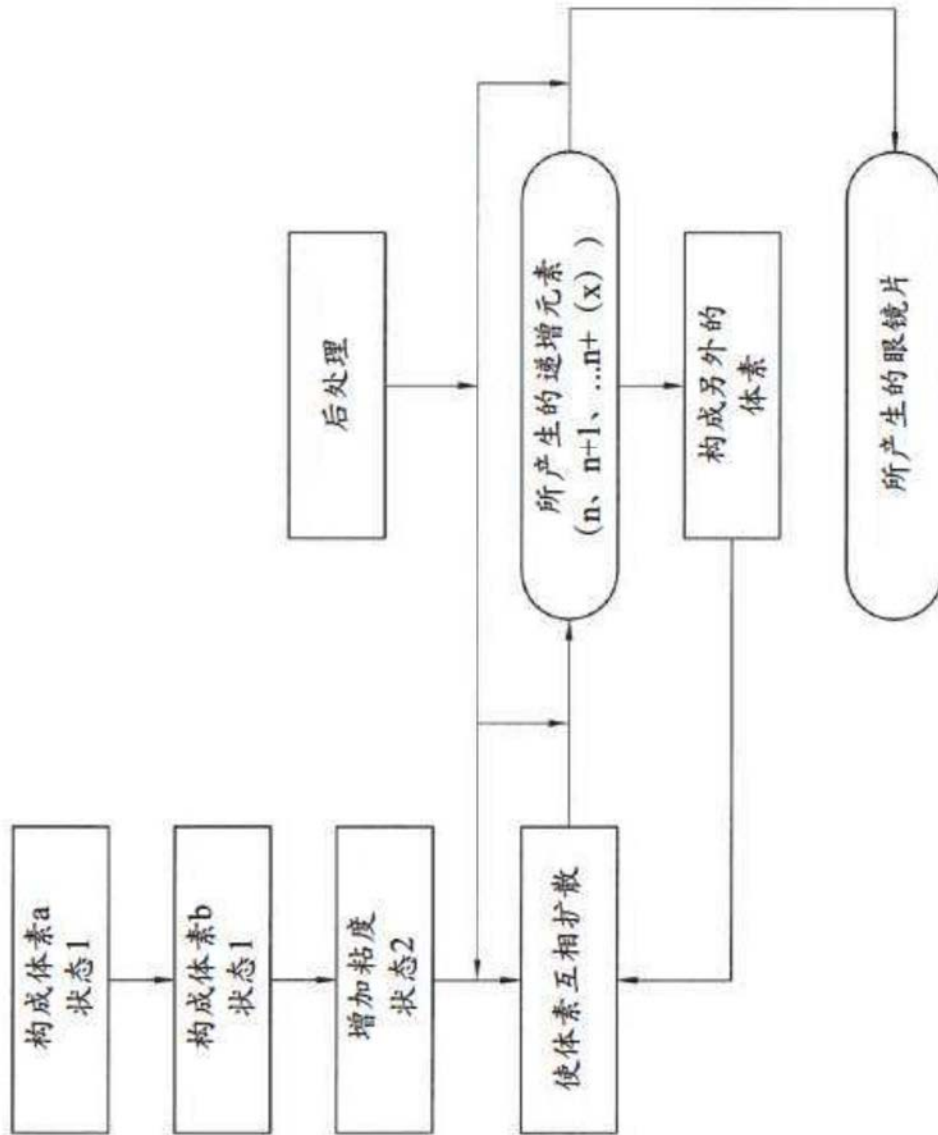


图1

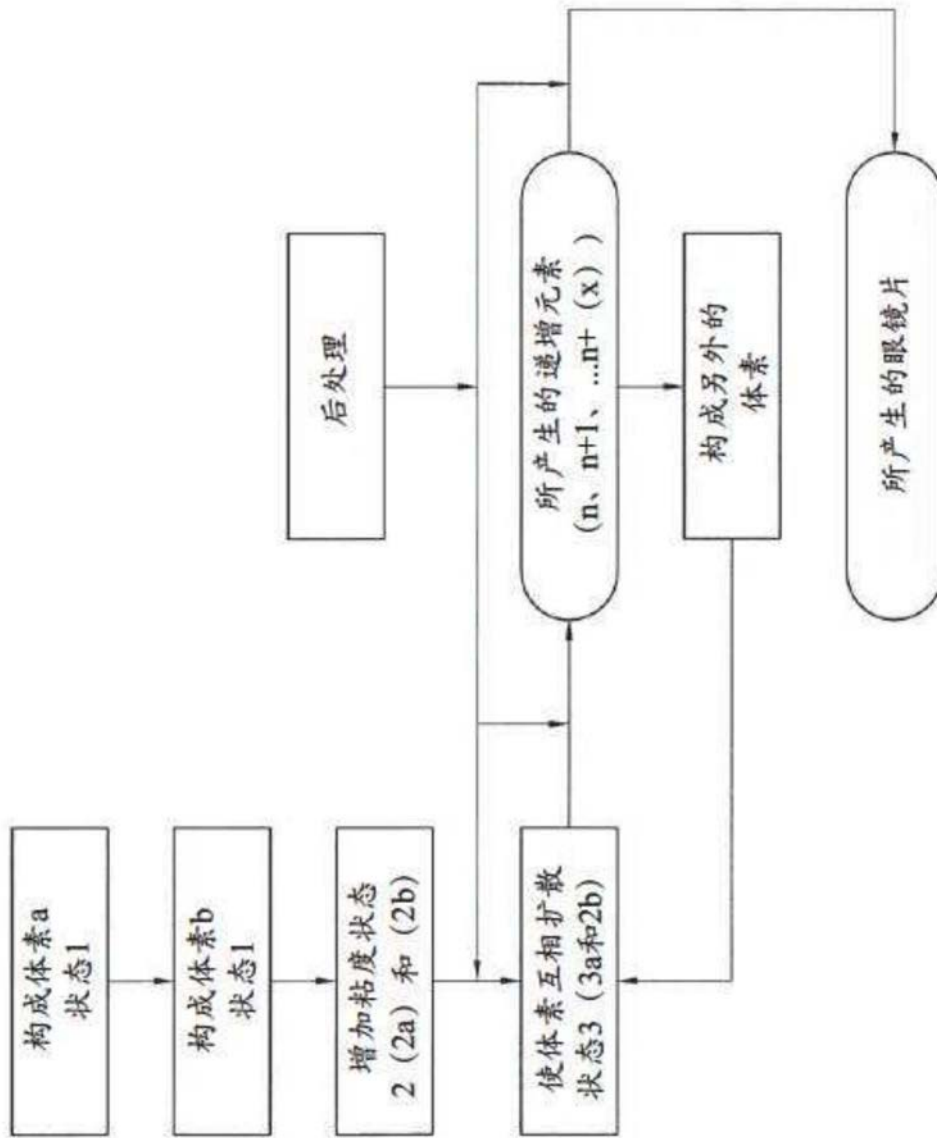


图2

