

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 523 576**

51 Int. Cl.:

C09K 9/02 (2006.01)

C08F 2/44 (2006.01)

G02B 5/23 (2006.01)

G02C 7/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.03.2011 E 11765856 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.11.2014 EP 2554624**

54 Título: **Composición curable fotocromica**

30 Prioridad:

01.04.2010 JP 2010085223

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

27.11.2014

73 Titular/es:

TOKUYAMA CORPORATION (100.0%)

1-1 Mikage-cho

Shunan-shi, Yamaguchi 745-0053 , JP

72 Inventor/es:

TAKENAKA JUNJI y

MOMODA JUNJI

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 523 576 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición curable fotocromica.

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a una composición curable que es útil para la producción de un artículo óptico que tiene propiedades fotocromicas.

Antecedentes

10 Las gafas fotocromicas sirven como gafas de sol cuyas lentes se colorean rápidamente en exteriores, donde son irradiadas por la luz, incluyendo radiación ultravioleta como la luz solar y como gafas comúnmente transparentes cuyas lentes pierden color en interiores donde no hay irradiación y la demanda de gafas fotocromicas está aumentando hoy en día.

15 En cuanto a lentes para gafas fotocromicas, se prefieren en particular lentes de plástico desde los puntos de vista de peso ligero y seguridad y, en general, se proporcionan propiedades fotocromicas a las lentes de plástico anteriores mezclando un compuesto fotocromico orgánico. Como medio de mezcla del compuesto, se conoce un método en que la superficie de una lente sin propiedades fotocromicas se impregna con un compuesto fotocromico (que se refiere como "método de impregnación" de ahora en adelante) y un método en que se disuelve un compuesto fotocromico en un monómero polimerizable y se polimeriza el monómero polimerizable para obtener una lente fotocromica directamente (que se refiere como "método en masa" de ahora en adelante).

20 Además de estos métodos, también se conoce un método (que se refiere como "método de recubrimiento" de ahora en adelante) en que se forma una capa de recubrimiento con propiedades fotocromicas (que se refiere también como "capa de recubrimiento fotocromico" de ahora en adelante) sobre la superficie de una lente de plástico usando un material de recubrimiento que contiene un compuesto fotocromico (que se refiere también como "material de recubrimiento fotocromico" de ahora en adelante). Sin embargo, no es fácil conseguir las propiedades fotocromicas requeridas para lentes de gafas fotocromicas sólo con una capa delgada de recubrimiento fotocromico y la mayoría de las lentes fotocromicas que se han aplicado en la práctica se fabrica por el método de impregnación o el método en masa.

25 Sin embargo, debido al reciente desarrollo de un material de recubrimiento fotocromico que puede satisfacer el requerimiento anterior, las expectativas para el método de recubrimiento están aumentando rápidamente a partir de la excelente característica del método de recubrimiento, es decir, la capacidad para proporcionar propiedades fotocromicas fácilmente a cualquier sustrato de lente básicamente. Por ejemplo, se debe usar un sustrato de lente blanda en que se difunda fácilmente un compuesto fotocromico en el método de impregnación y se debe usar un monómero especial para desarrollar excelentes propiedades fotocromicas en el método de masa. En contraposición, no hay restricciones en el sustrato de la lente en el método de recubrimiento.

35 Hasta ahora, se ha conocido un método en que se aplica y se cura una disolución preparada por disolución de un compuesto fotocromico en un oligómero de uretano a la superficie de un sustrato de lente, como el método de recubrimiento (referencia a la patente internacional WO 98/37115). También se ha conocido un método en que se aplica a la superficie de un sustrato de lente y se cura una disolución preparada combinando monómeros polimerizables con uno, dos o tres o más grupos (met)acrílicos en una relación específica y disolviendo en ellos un compuesto fotocromico (referencia a la patente de EE.UU. 5914174). Se ha conocido además un método en que una disolución preparada disolviendo un compuesto fotocromico en una composición monomérica que comprende dos o 40 más monómeros polimerizables con dos grupos (met)acrílicos se aplica a la superficie de un sustrato de lente y se cura (referencia a la patente internacional WO 01/02449). Se ha conocido aún además un método en que un monómero polimerizable que contiene un compuesto fotocromico, un aminocompuesto y un monómero polimerizable por radicales, que produce un grupo silanol o un grupo silanol por hidrólisis y/o un monómero polimerizable por radicales con un grupo isocianato se aplica a la superficie de un sustrato de lente y se cura (referencia a la patente internacional WO 03/11967).

45 Sin embargo, según el método descrito en la patente internacional WO 98/37115, puesto que la densidad de reticulación de la capa de recubrimiento fotocromico obtenida es baja, la dependencia de la temperatura de las propiedades fotocromicas es grande y se puede disolver el compuesto fotocromico en la disolución de recubrimiento duro cuando una capa de recubrimiento duro se tiene que formar sobre la capa de recubrimiento fotocromico. Así, aún cabe mejorar. Según los métodos descritos en la patente de EE.UU. 5914174 y la patente internacional WO 01/02449, como las propiedades fotocromicas son insatisfactorias y más adhesión entre la capa de recubrimiento fotocromico y la capa de recubrimiento duro es insatisfactoria, se debe llevar a cabo un pretratamiento especial tal como tratamiento de plasma para formar la capa de recubrimiento duro. Por lo tanto, aún cabe mejorar.

55 Mientras tanto, el método descrito en la patente internacional WO 03/11967 es un excelente método debido a que la capa de recubrimiento fotocromico presenta una adhesión suficientemente alta y resistencia al rayado suficientemente alta sin que se realice un pretratamiento especial tal como tratamiento de plasma incluso cuando se tiene que formar una capa de recubrimiento duro sobre la capa de recubrimiento fotocromico y presenta excelentes

propiedades fotocromicas.

5 Sin embargo, según el método descrito en la patente internacional WO 03/11967, hay posibilidad de que se pueda degradar la estabilidad durante el almacenaje de la composición curable fotocromica. Se considera que esto depende del tipo y el contenido del monómero polimerizable en uso. Además, dependiendo del estado de almacenamiento, pueden surgir problemas, que es difícil recubrir un sustrato óptico debido a un aumento en la viscosidad, se deterioran las propiedades fotocromicas y la adhesión a la capa de recubrimiento duro llega a ser insatisfactoria. Por lo tanto, aún cabe mejorar.

10 Según el método descrito en la patente internacional WO 03/11967, un artículo óptico que tiene una capa de recubrimiento fotocromico presenta excelentes propiedades fotocromicas tales como alta densidad óptica del color y alta velocidad de pérdida gradual del color al principio. Se considera que esto depende del tipo y el contenido del monómero polimerizable en la composición curable fotocromica. Sin embargo, puede ocurrir un fenómeno que a medida que se usa el artículo óptico durante un tiempo más largo, la velocidad de pérdida gradual del color llega a ser menor (referido como "retardo en la pérdida gradual del color" de ahora en adelante). Por lo tanto, aún cabe mejorar.

15 El documento de patente internacional WO 2009/075388 describe composiciones que son similares a la presente composición, que comprenden monómeros de acrilato mono- y multifuncionales y un compuesto fotocromico. La composición de la presente reivindicación 1 difiere de las de este documento en la relación entre el acrilato difuncional y el acrilato trifuncional.

Descripción de la invención

20 Es un objeto, por lo tanto, de la presente invención proporcionar una composición curable fotocromica a partir de la cual se pueda fabricar una lente (material óptico) que tenga un recubrimiento fotocromico que presente excelentes propiedades fotocromicas tales como alta densidad óptica del color y alta velocidad de pérdida gradual del color y que comprenda una capa de recubrimiento duro con suficientemente alta adhesión y resistencia al rayado y con poco retardo en la pérdida gradual del color y que tenga excelente estabilidad durante el almacenaje.

25 Los autores de la presente invención realizaron intensos estudios para conseguir el objeto anterior. Primero, estudiaron composiciones curables fotocromicas que comprendían diversos tipos de monómeros polimerizables y un compuesto fotocromico y encontraron que se obtenía una lente con un recubrimiento fotocromico que presenta poco retardo en la pérdida gradual del color y una composición fotocromica curable con excelente estabilidad durante el almacenaje ajustando el número de grupos (met)acrílicos en las moléculas de monómeros polimerizables y los contenidos de los monómeros polimerizables. Estudiaron además una composición fotocromica curable que presenta excelentes propiedades fotocromicas y obtiene una adhesión suficientemente alta y presenta alta resistencia al rayado cuando se forma una capa de recubrimiento duro sobre una capa fotocromica. Como resultado, encontraron que el objeto anterior se podía conseguir mediante una composición fotocromica curable que comprende monómeros polimerizables con un número específico de grupos (met)acrílicos en la molécula y presenta una relación específica del número de moles del grupo metacrílico y el número de moles del grupo acrílico en una composición polimerizable que contiene los monómeros polimerizables. La presente invención se llevó a cabo basándose en este hallazgo.

Esto es, la primera invención es una composición fotocromica curable que comprende (I) 100 partes en masa de monómeros polimerizables (met)acrílicos y (II) 0,01 a 20 partes en masa de un compuesto fotocromico, en la que:

40 100 partes en masa de los monómeros polimerizables (met)acrílicos consisten en (Ia) 70 a 100 partes en masa de un monómero polimerizable polifuncional con dos a cuatro grupos (met)acrílicos en una molécula y (Ib) 0 a 30 partes en masa de un monómero polimerizable monofuncional que tiene un grupo (met)acrílico en una molécula;

45 el grupo metacrílico y el grupo acrílico en los monómeros polimerizables (met)acrílicos existen para asegurar que el número de moles del grupo metacrílico es 3 a 7 veces el número de moles del grupo acrílico y el monómero (Ia) polimerizable polifuncional consiste en 60 a 80% en masa de un monómero polimerizable bifuncional con dos grupos (met)acrílicos, 20 a 40% en masa de un monómero polimerizable trifuncional con tres grupos (met)acrílicos y 0 a 20% en masa de un monómero polimerizable tetrafuncional con cuatro grupos (met)acrílicos (el total del monómero polimerizable bifuncional, el monómero polimerizable trifuncional y el monómero polimerizable tetrafuncional es 100% en masa). El grupo (met)acrílico significa un grupo metacrílico o un grupo acrílico. Los monómeros polimerizables polifuncionales que tienen dos a cuatro grupos (met)acrílicos en una molécula significa monómeros polimerizables polifuncionales que tienen dos a cuatro grupos metacrílicos o grupos acrílicos en una molécula. Además, el compuesto (II) fotocromico anterior contiene preferiblemente un compuesto que tiene una cadena principal de indeno[2, 1-f]nafto[1,2-b]pirano.

55 La segunda invención es un material de recubrimiento que comprende la composición curable fotocromica anterior y la tercera invención es un material óptico que tiene propiedades fotocromicas, en el que se forma una capa que consta de un producto curado de la composición fotocromica curable de la invención anterior, en al menos un lado de un sustrato óptico. Además, la cuarta invención es un producto fotocromico curado obtenido curando la

composición curable anterior.

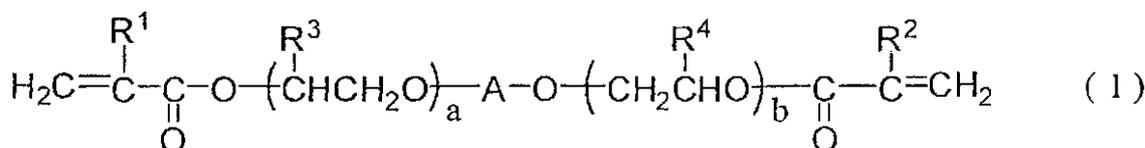
Mejor modo de llevar a cabo la invención

Se proporciona primero una descripción de los monómeros polimerizables polifuncionales que tienen dos a cuatro grupos (met)acrílicos en una molécula (1a) usados en la composición fotocromática curable de la presente invención.

5 En la composición fotocromática curable de la presente invención, los monómeros polimerizables (met)acrílicos incluyen monómeros polimerizables polifuncionales que tienen dos a cuatro grupos (met)acrílicos en una molécula como los componentes principales. Como los monómeros polimerizables polifuncionales se pueden usar monómeros polimerizables conocidos, especialmente monómeros polimerizables usados en lentes de plástico. Estos monómeros polimerizables polifuncionales pueden ser monómeros polimerizables que tienen tanto grupos metacrílicos como grupos acrílicos en una molécula. Teniendo en cuenta la facilidad de adquisición de los monómeros polimerizables y el efecto del producto curado obtenido, se prefiere en la presente invención que se usen juntos los monómeros polimerizables con los mismos grupos funcionales en una molécula. Esto es, se prefiere que se usen juntos un monómero polimerizable polifuncional con grupos acrílicos en una molécula y un monómero polimerizable polifuncional con grupos metacrílicos en una molécula y opcionalmente con un monómero monofuncional que se describirá de ahora en adelante y que el número de moles del grupo metacrílico y el número de moles del grupo acrílico se deberían ajustar a intervalos específicos en los monómeros polimerizables (met)acrílicos incluyendo estos monómeros polimerizables polifuncionales.

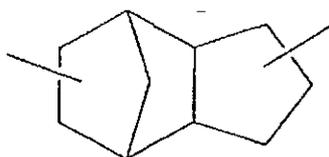
(monómero polimerizable polifuncional con dos grupos (met)acrílicos en una molécula).

20 Como el monómero polimerizable bifuncional con dos grupos (met)acrílicos en una molécula se puede usar un monómero polimerizable bifuncional representado por la siguiente fórmula (1).



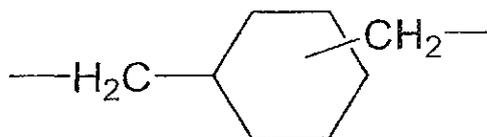
En la fórmula (1) anterior, R¹, R², R³ y R⁴ son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo.

25 En la fórmula anterior, A es un grupo orgánico divalente que tiene 2 a 20 átomos de carbono. Ejemplos preferidos de A incluyen grupos alquileo tales como grupo etileno, grupo propileno, grupo butileno y grupo nonileno; átomos de halógeno tales como átomo de cloro, átomo de flúor y átomo de bromo; grupos fenileno sustituidos por un grupo alquilo que tiene 1 a 4 átomos de carbono; grupos fenileno no sustituidos y grupos representados por la siguiente fórmula:

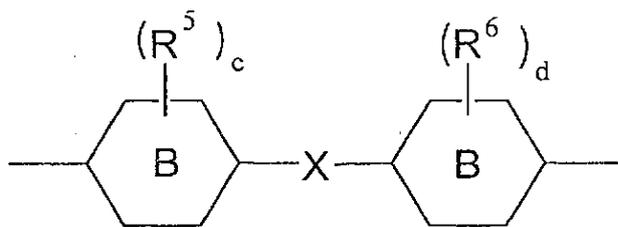


30

grupos representados por la siguiente fórmula:



y grupos representados por la siguiente fórmula:

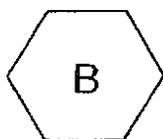


(en la fórmula anterior, R^5 y R^6 son cada uno independientemente un grupo alquilo que tiene 1 a 4 átomos de carbono, átomo de cloro o átomo de bromo, "c" y "d" son cada uno independientemente un número entero de 0 a 4, un anillo representado por la siguiente fórmula es un anillo bencénico o un anillo de ciclohexano:

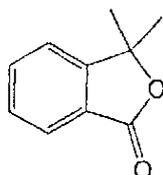


5

cuando el anillo representado por la siguiente fórmula:

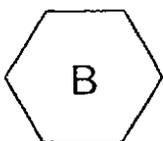


es un anillo bencénico, X es uno cualquiera de: -O-, -S-, $-S(O_2)-$, $-C(O)-$, $-CH_2-$, $-CH=CH-$, $-C(CH_3)_2-$ y $-C(CH_3)(C_6H_5)-$ o un grupo representado por la siguiente fórmula:



10

y cuando el anillo representado por la siguiente fórmula:



es un anillo de ciclohexano, X es uno cualquiera de: -O-, -S-, $-CH_2-$ y $-C(CH_3)_2-$.

15 El monómero polimerizable bifuncional con dos grupos (met)acrílicos en una molécula representada por la fórmula (1) anterior es eficaz para asegurar la dureza del producto fotocromático curado obtenido y mejorar las propiedades fotocromáticas, especialmente la densidad óptica del color.

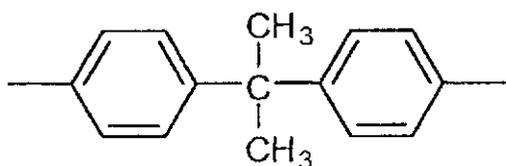
El monómero polimerizable bifuncional de la fórmula anterior se obtiene como una mezcla de moléculas con diferentes pesos moleculares. Por lo tanto, los valores de "a" y "b" son valores promedio. Para obtener el efecto anterior, preferiblemente, "a" es 0 a 20, "b" es 0 a 20 y (a+b) es 0 a 20. (a+b) es en particular preferiblemente 2 a 15.

20 Se prefiere en particular desde el punto de vista de obtener un efecto mayor que se use un monómero polimerizable con grupos acrílicos cuando (a+b) sea 0 o más a menor que 8, un monómero polimerizable con grupos acrílicos o grupos metacrílicos se debería usar cuando (a+b) sea 8 o más a menor que 15 y un monómero polimerizable con grupos metacrílicos se debería usar cuando (a+b) sea 16 o más como el monómero polimerizable con dos grupos (met)acrílicos.

25 Ejemplos del monómero polimerizable bifuncional representado por la fórmula (1) anterior, que se pueden usar de

manera ventajosa incluyen: dimetacrilato de 1,4-butanodiol, dimetacrilato de 1,6-hexanodiol, dimetacrilato de 1,9-nonanodiol, dimetacrilato de 1,10-decanodiol, dimetacrilato de neopentilglicol, 2,2-bis[4-metacriloxi(polietoxi)fenil]propano ((a+b) es 2,3), 2, 2-bis[4-metacriloxi(polietoxi)fenil]propano ((a+b) es 2,6), 2,2-bis[4-metacriloxi(polietoxi)fenil]propano ((a+b) es 4), 2,2-bis[4-metacriloxi(polietoxi)fenil]propano ((a+b) es 10), 2, 2-bis[4-metacriloxi(polietoxi)fenil]propano ((a+b) es 20), dimetacrilato de triciclodecandimetanol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, diacrilato de 1, 9-nonanodiol, diacrilato de 1,10-decanodiol, diacrilato de neopentilglicol, diacrilato de triciclodecandimetanol, diacrilato de dioxanoglicol, diacrilato de ciclohexandimetanol etoxilado ((a+b) es 4), 2, 2-bis[4-acriloxi(polietoxi)fenil]propano ((a+b) es 3), 2,2-bis[4-acriloxi(polietoxi)fenil]propano ((a+b) es 4), 2, 2-bis[4-acriloxi(polietoxi)fenil]propano ((a+b) es 10) y 2,2-bis[4-acriloxi(polietoxi)fenil]propano ((a+b) es 20).

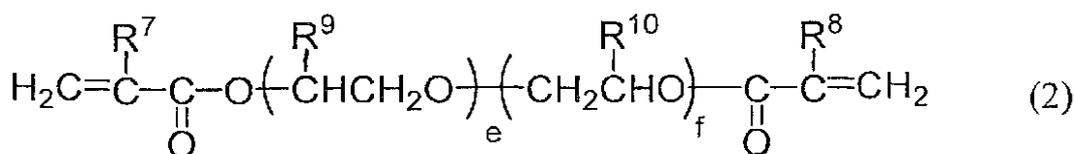
10 Aparte de éstos, se prefiere un monómero polimerizable bifuncional de la fórmula (1) anterior, en que A presenta una cadena principal representada por la siguiente fórmula debido a que se obtiene densidad óptica del color especialmente alta.



15 Ejemplos preferidos en particular del monómero polimerizable bifuncional incluyen monómeros polimerizables bifuncionales con grupos acrílicos de la fórmula (1) en que (a+b) es 0 o más a menor que 8, tal como 2, 2-bis[4-acriloxi(polietoxi)fenil]propano ((a + b) es 4), monómeros polimerizables bifuncionales con grupos acrílicos de la fórmula (1) en que (a+b) es 8 o más a menor que 15, tal como 2,2-bis[4-acriloxi(polietoxi)fenil]propano ((a+b) es 10), monómeros polimerizables bifuncionales con grupos metacrílicos de la fórmula (1) en que (a+b) es 8 o más a menor que 15, tal como 2,2-bis[4-metacriloxi(polietoxi)fenil]propano ((a+b) es 10) y monómeros polimerizables bifuncionales con grupos metacrílicos de la fórmula (1) en que (a+b) es 16 o más, tal como 2,2-bis[4-metacriloxi(polietoxi)fenil]propano ((a+b) es 20).

Estos monómeros polimerizables que tienen dos grupos (met)acrílicos en una molécula se pueden usar solos o en combinación de dos o más.

25 Además, se puede usar otro monómero polimerizable preferido con dos grupos (met)acrílicos en una molécula representado por la siguiente fórmula (2).



En la fórmula anterior, R⁷, R⁸, R⁹ y R¹⁰ son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo.

30 El monómero polimerizable bifuncional que tiene dos grupos (met)acrílicos en una molécula representado por la fórmula (2) anterior es eficaz para mejorar las propiedades fotocromáticas, especialmente la densidad óptica del color del producto fotocromático curado obtenido cuando la composición fotocromática obtenida se usa como un material de recubrimiento. Además, también es eficaz para ajustar la viscosidad del material de recubrimiento.

35 El monómero polimerizable bifuncional anterior se obtiene, en general, como una mezcla de moléculas con diferentes pesos moleculares. Por lo tanto, los valores de "e" y "f" son valores promedio. Para obtener el efecto anterior, preferiblemente, "e" es 0 a 25, "f" es 0 a 25 y (e + f) es 1 a 25. (e+f) es, en particular, preferiblemente 3 a 15.

40 Se prefiere, en particular, desde el punto de vista de obtener un mayor efecto que se debería usar un monómero polimerizable que tenga grupos acrílicos cuando (e + f) sea 1 o más a menor que 8, se debería usar un monómero polimerizable con grupos acrílicos o grupos metacrílicos cuando (e+f) sea 8 o más a menor que 15 y se debería usar un monómero polimerizable con grupos metacrílicos cuando (e+f) sea 16 o más como el monómero polimerizable con dos grupos (met)acrílicos en una molécula.

45 Ejemplos del monómero polimerizable con dos grupos (met)acrílicos representados por la fórmula (2) anterior incluyen: dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de dietilenglicol, dimetacrilato de trietilenglicol, dimetacrilato de tetraetilenglicol, dimetacrilato de polietilenglicol (el número promedio (e+f) de grupos etilenoxi recurrentes es 9, el peso molecular promedio es 536), dimetacrilato de polietilenglicol (el número promedio (e + f) de grupos etilenoxi recurrentes es 14, el peso molecular promedio es 736), dimetacrilato de polietilenglicol (el número promedio (e+f) de

5 grupos etilenoxi recurrentes es 23, el peso molecular promedio es 1.136), dimetacrilato de tripropilenglicol, dimetacrilato de tetrapropilenglicol, dimetacrilato de polipropilenglicol (el número promedio (e+f) de grupos propilenoxi recurrentes es 9, el peso molecular promedio es 662), diacrilato de etilenglicol, diacrilato de dietilenglicol, diacrilato de trietilenglicol, diacrilato de tetraetilenglicol, diacrilato de polietilenglicol (el número promedio (e+f) de grupos etilenoxi recurrentes es 9, el peso molecular promedio es 508), diacrilato de polietilenglicol (el número promedio (e+f) de grupos etilenoxi recurrentes es 14, el peso molecular promedio es 708), diacrilato de dipropilenglicol, diacrilato de tripropilenglicol, diacrilato de tetrapropilenglicol, diacrilato de polipropilenglicol (el número promedio (e+f) de grupos propilenoxi recurrentes es 7, el peso molecular promedio es 536) y diacrilato de polipropilenglicol (el número promedio (e+f) de grupos propilenoxi recurrentes es 12, el peso molecular promedio es 808).

15 Ejemplos preferidos, en particular, de los mismos incluyen: monómeros polimerizables con grupos acrílicos de la fórmula (2) en que (e+f) es 0 o más a menor que 8, tales como diacrilato de tetraetilenglicol, monómeros polimerizables con grupos acrílicos de la fórmula (2) en que (e+f) es 8 o más a menor que 15, tales como diacrilato de polietilenglicol (el número promedio (e+f) de grupos etilenoxi recurrentes es 9, el peso molecular promedio es 508), monómeros polimerizables con grupos metacrílicos de la fórmula (2) en que (e+f) es 8 o más a menor que 15, tales como dimetacrilato de polietilenglicol (el número promedio (e+f) de grupos etilenoxi recurrentes es 9, el peso molecular promedio es 536) y dimetacrilato de polietilenglicol (el número promedio (e+f) de grupos etilenoxi recurrentes es 14, el peso molecular promedio es 736).

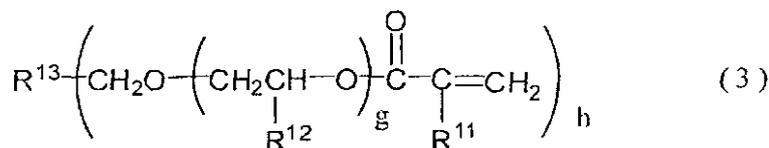
20 Como el monómero polimerizable polifuncional con dos grupos (met)acrílicos en una molécula se puede usar además un (met)acrilato de uretano polifuncional con dos grupos (met)acrílicos en una molécula, que se describirá de ahora en adelante.

Estos monómeros polimerizables con dos grupos (met)acrílicos en una molécula se pueden usar solos o en combinación de dos o más.

(monómero polimerizable polifuncional con tres a cuatro grupos (met)acrílicos en una molécula).

25 El monómero polimerizable polifuncional con tres a cuatro grupos (met)acrílicos en una molécula puede ser un monómero polimerizable polifuncional con grupos acrílicos y grupos metacrílicos en una molécula pero preferiblemente un monómero polimerizable que tiene sólo los mismos grupos funcionales (grupos acrílicos o grupos metacrílicos) en una molécula, como se describió anteriormente.

30 Como el monómero polimerizable polifuncional se puede usar un monómero polimerizable polifuncional representado por la siguiente fórmula (3).



35 En la fórmula anterior, R¹¹ y R¹² son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo. R¹³ es un grupo orgánico trivalente o tetravalente con 1 a 10 átomos de carbono, "g" es un número promedio de 0 a 3 y "h" es un número entero de 3 ó 4. El grupo orgánico trivalente o tetravalente, anterior, que tiene 1 a 10 átomos de carbono representado por R¹³ no presenta un enlace uretano.

El monómero polimerizable polifuncional con tres a cuatro grupos (met)acrílicos en una molécula representado por la fórmula (3) anterior es eficaz para asegurar la dureza del producto fotocromático curado obtenido y mejorar las propiedades fotocromáticas, especialmente la densidad óptica del color y la velocidad de pérdida gradual del color.

40 Un monómero polimerizable polifuncional con tres grupos (met)acrílicos es más preferido que un monómero polimerizable polifuncional con cuatro grupos (met)acrílicos debido a que se obtienen densidad óptica del color y velocidad de pérdida gradual del color especialmente altas. Además, se usa preferiblemente un monómero polimerizable polifuncional con grupos metacrílicos debido a que se obtienen densidad óptica del color y velocidad de pérdida gradual del color especialmente altas.

45 Ejemplos del monómero polimerizable polifuncional con tres a cuatro grupos (met)acrílicos representado por la fórmula (3) anterior incluyen: trimetacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de trimetilolpropano, trimetacrilato de tetrametilolmetano, triacrilato de tetrametilolmetano, tetrametacrilato de tetrametilolmetano, tetraacrilato de tetrametilolmetano, trimetacrilato de trimetilolpropanotrietilenglicol, triacrilato de trimetilolpropanotrietilenglicol, tetrametacrilato de ditrimetilolpropano, tetraacrilato de ditrimetilolpropano y oligómeros de poliéster con cuatro grupos (met)acrílicos. El "tetrametilolmetano" en los compuestos anteriores se puede representar por el nombre trivial "pentaeritritol".

Aparte de éstos, se prefiere en particular trimetacrilato de trimetilolpropano. Estos monómeros polimerizables con

tres a cuatro grupos (met)acrílicos en una molécula se pueden usar solos o en combinación de dos o más.

Como el monómero polimerizable con tres a cuatro grupos (met)acrílicos en una molécula se puede usar un (met)acrilato de uretano polifuncional con tres a cuatro grupos (met)acrílicos en una molécula.

((met)acrilato de uretano polifuncional con dos a cuatro grupos (met)acrílicos en una molécula)

5 En la presente invención, se puede usar de manera ventajosa un (met)acrilato de uretano polifuncional con dos a cuatro grupos (met)acrílicos en una molécula. Este (met)acrilato de uretano polifuncional no está limitado en particular y se puede usar un (met)acrilato de uretano conocido. Aunque se puede usar un monómero polimerizable polifuncional con tanto grupos acrílicos como grupos metacrílicos en una molécula, se prefiere usar una combinación de monómeros polimerizables con los mismos grupos funcionales en una molécula en la presente invención como se describió anteriormente.

Este (met)acrilato de uretano polifuncional con dos a cuatro grupos (met)acrílicos es eficaz para asegurar la resistencia del producto curado fotocromico obtenido.

15 Los (met)acrilatos de uretano polifuncionales se dividen más o menos en (met)acrilatos de uretano con un anillo aromático tal como un anillo bencénico en la estructura molecular y (met)acrilatos de uretano sin anillo aromático. En la presente invención, se pueden usar todos ellos pero los (met)acrilatos de uretano que no presentan un anillo aromático y no amarillean se usan preferiblemente en particular desde el punto de vista de la resistencia a la luz de un producto curado.

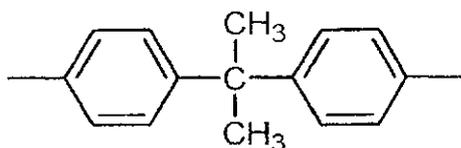
Ejemplos del (met)acrilato de uretano polifuncional incluyen los (met)acrilatos de uretano que son mezclas de reacción obtenidas haciendo reaccionar (met)acrilato de 2-hidroxiethyl que puede tener una cadena de óxido de alquileo con un prepolimero de uretano preparado haciendo reaccionar diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona, isocianato de lisina, diisocianato de 2, 2, 4-trimetilhexametileno, isocianato de ácido dimérico, bis-4-ciclohexilisocianato de isopropilideno, diisocianato de dicitlohexilmetano, diisocianato de norborneno o diisocianato de metilciclohexano con un poliol polifuncional de bajo peso molecular, tal como un polialquilenglicol que tiene una unidad recurrente tal como óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de hexametileno con dos a cuatro átomos de carbono, un poliéster diol ejemplificado por policaprolactona diol, policarbonato diol y polibutadieno diol o un poliol de bajo peso molecular conocido, tal como etilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, neopentilglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, glicerina, trimetilolpropano o pentaeritritol o mezclas de reacción obtenidas haciendo reaccionar directamente el diisocianato anterior con (met)acrilato de 2-hidroxiethyl que puede tener una cadena de óxido de alquileo y que tiene un peso molecular de 400 o más a menor que 20.000.

(combinación preferida de monómeros polimerizables polifuncionales que tienen dos a cuatro grupos (met)acrílicos en una molécula).

35 En la composición fotocromica curable de la presente invención, se pueden fijar el número de moles del grupo metacrílico y el número de moles del grupo acrílico existentes en la composición, a intervalos específicos, combinando los monómeros polimerizables polifuncionales con dos a cuatro grupos (met)acrílicos en una molécula, enumerados anteriormente, y opcionalmente un monómero polimerizable monofuncional que se describirá de ahora en adelante.

40 En la composición fotocromica curable de la presente invención, los monómeros polimerizables (met)acrílicos se pueden formar sólo de los monómeros polimerizables polifuncionales anteriores. Para lograr un efecto para obtener un producto fotocromico curado con altas propiedades fotocromicas y poco retardo en la pérdida gradual del color, el monómero polimerizable polifuncional contiene el monómero polimerizable bifuncional que tiene dos grupos (met)acrílicos, el monómero polimerizable trifuncional que tiene tres grupos (met)acrílicos y el monómero polimerizable tetrafuncional que tiene cuatro grupos (met)acrílicos en cantidades de 60 a 80% en masa, 20 a 40% en masa y 0 a 20% en masa, respectivamente (el total del monómero polimerizable bifuncional, el monómero polimerizable trifuncional y el monómero polimerizable tetrafuncional es 100% en masa).

45 En cuanto a los ejemplos preferidos de los monómeros polimerizables polifuncionales anteriores, el monómero polimerizable bifuncional es preferiblemente un monómero polimerizable bifuncional de la fórmula (1) anterior en que A presenta una cadena principal representada por la siguiente fórmula o un monómero polimerizable bifuncional de la fórmula (2) anterior en que (e+f) es 3 a 15.



50 Los monómeros polimerizables trifuncionales a tetrafuncionales son preferiblemente una combinación de

monómeros polimerizables de la fórmula (3) anterior, en que "h" es 3. Ejemplos específicos del monómero polimerizable bifuncional incluyen: 2,2-bis[4-acriloxi(poliétoxi)fenil]propano ((a+b) es 4), 2,2-bis[4-acriloxi(poliétoxi)fenil]propano ((a+b) es 10), 2,2-bis[4-metacriloxi(poliétoxi)fenil]propano ((a+b) es 10), 2,2-bis[4-metacriloxi(poliétoxi)fenil]propano ((a+b) es 20), diacrilato de tetraetilenglicol, diacrilato de polietilenglicol (el número promedio (e+f) de grupos etilenoxi recurrentes es 9, el peso molecular promedio es 508), diacrilato de polietilenglicol (el número promedio (e+f) de grupos etilenoxi recurrentes es 9, el peso molecular promedio es 536) y dimetacrilato de polietilenglicol (el número promedio (e+f) de grupos etilenoxi recurrentes es 14, el peso molecular promedio es 736). Ejemplos del monómero polimerizable trifuncional a tetrafuncional incluyen trimetacrilato de trimetilolpropano.

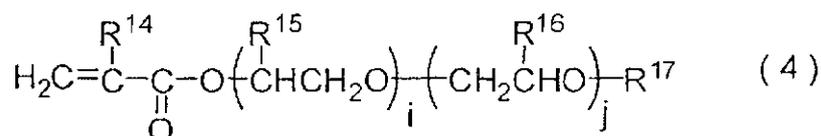
Aunque la composición fotocromica curable de la presente invención comprende los monómeros polimerizables polifuncionales anteriores y el compuesto fotocromico, los monómeros polimerizables (met)acrílicos deben incluir 70 partes o más en masa de los monómeros polimerizables polifuncionales anteriores. Los monómeros polimerizables (met)acrílicos pueden incluir (lb) un monómero polimerizable monofuncional que tiene un grupo (met)acrílico en una molécula además de los monómeros polimerizables polifuncionales anteriores. El contenido en el monómero polimerizable monofuncional en el total de los monómeros polimerizables (met)acrílicos debe ser 0 a 30 partes en masa. El total de lo anterior (la) los monómeros polimerizables polifuncionales anteriores y (lb) el monómero polimerizable monofuncional es 100 partes en masa.

Cuando el contenido total de los monómeros polimerizables polifuncionales es menor que 70 partes en masa, las propiedades fotocromicas se ven muy afectadas por la temperatura, la densidad óptica del color tiende a disminuir a una temperatura alta y no se puede conseguir la resistencia al rayado de manera satisfactoria incluso cuando se forma una capa de recubrimiento duro.

(lb) Monómero polimerizable monofuncional que tiene un grupo (met)acrílico en una molécula.

La composición fotocromica curable de la presente invención puede comprender (lb) un monómero polimerizable monofuncional que tiene un grupo (met)acrílico en una molécula además de los monómeros (la) polimerizables polifuncionales anteriores. Este monómero (lb) polimerizable monofuncional no está limitado en particular y se puede usar de manera ventajosa un compuesto conocido, especialmente un compuesto o que se usa en lentes de plástico.

El monómero polimerizable monofuncional preferido se representa por la siguiente fórmula (4).



En la fórmula anterior, R¹⁴, R¹⁵ y R¹⁶ son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo.

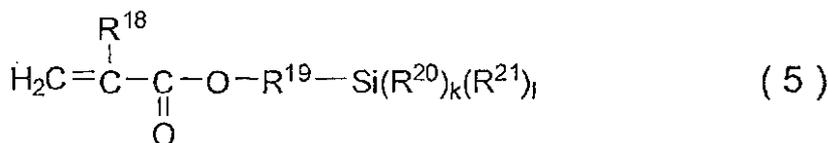
R¹⁷ es un átomo de hidrógeno, grupo alquilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono, grupo cicloalquilo que tiene 6 a 20 átomos de carbono, grupo fenilo que puede estar o no sustituido por un grupo alquilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono, grupo naftilo que puede estar o no sustituido por un grupo alquilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono o grupo glicidilo.

El monómero polimerizable monofuncional representado por la fórmula (4) anterior se obtiene, en general, como una mezcla de moléculas con diferentes pesos moleculares. Por lo tanto, "i" y "j" son valores promedio. En el monómero polimerizable monofuncional, preferiblemente, "i" es 0 a 25, "j" es 0 a 25 e (i+j) es 0 a 25. (i+j) es, en particular, preferiblemente 0 a 15.

Ejemplos específicos del monómero (lb) polimerizable monofuncional que se puede usar de manera ventajosa, en particular, incluyen: metacrilato de metoxidietilenglicol, metacrilato de metoxitetraetilenglicol, metacrilato de metoxipolietilenglicol (el número promedio (i + j) de grupos etilenoxi recurrentes es 9, el peso molecular promedio es 468), metacrilato de metoxipolietilenglicol (el número promedio (i+j) de grupos etilenoxi recurrentes es 23, el peso molecular promedio es 1.068), metacrilato de isoestearilo, metacrilato de isobornilo, metacrilato de fenoxietilenglicol, acrilato de fenoxietilo, acrilato de fenoxidietilenglicol, acrilato de fenoxipolietilenglicol (el número promedio (i+j) de grupos etilenoxi recurrentes es 6, el peso molecular promedio es 412), acrilato de naftoxietilenglicol, acrilato de isoestearilo, acrilato de isobornilo y metacrilato de glicidilo. Estos monómeros polimerizables que tienen un grupo (met)acrílico en una molécula se pueden usar en combinación de dos o más.

Además, otro monómero polimerizable monofuncional que tiene un grupo (met)acrílico en una molécula, representado por la siguiente fórmula (5) se puede usar además del monómero polimerizable monofuncional anterior representado por la fórmula (4) anterior.

50



En la fórmula anterior, R¹⁸ es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo.

5 R¹⁹ es un grupo alquileo que tiene 1 a 10 átomos de carbono, R²⁰ es un grupo alcoxi que tiene 1 a 6 átomos de carbono y R²¹ es un grupo alquilo que tiene 1 a 6 átomos de carbono, "k" es un número entero de 1 a 3, "l" es un número entero de 0 a 2 y (k+l) es 3.

Ejemplos del grupo alquileo con 1 a 10 átomos de carbono incluyen: grupo etileno, grupo propileno y grupo butileno, ejemplos del grupo alcoxi con 1 a 6 átomos de carbono incluyen: grupo metoxi, grupo etoxi y grupo propoxi y ejemplos del grupo alquilo con 1 a 6 átomos de carbono incluyen: grupo metilo, grupo etilo y grupo propilo.

10 Ejemplos específicos del monómero polimerizable representado por la fórmula (5) anterior, que se pueden usar de manera ventajosa, incluyen: γ -metacrililoiloxipropiltrimetoxisilano, γ -metacrililoiloxipropiltriethoxisilano, γ -metacrililoiloxipropilmetildimetoxisilano, γ -acrililoiloxipropiltrimetoxisilano, γ -acrililoiloxipropiltriethoxisilano y γ -acrililoiloxipropilmetildimetoxisilano. En la presente invención, se pueden usar monómeros polimerizables que tienen un grupo (met)acrílico en una molécula, solos o en combinación de dos o más.

15 Aparte de éstos, los monómeros (lb) polimerizables monofuncionales, monómeros polimerizables monofuncionales de la fórmula (4) anterior, en que (i + j) es 0 a 3 y R¹⁷ es un grupo glicidilo o monómeros polimerizables monofuncionales de la fórmula (5) anterior, en que R¹⁹ es un grupo alquileo que tiene 1 a 4 átomos de carbono, R²⁰ es un grupo alcoxi que tiene 1 a 3 átomos de carbono y R²¹ es un grupo alquilo que tiene 1 a 3 átomos de carbono, se usan preferiblemente debido a que la dependencia de la temperatura de las propiedades fotocromáticas no es tan
20 alta y se puede mejorar la adhesión entre la capa de recubrimiento fotocromático y la capa de recubrimiento duro. Ejemplos específicos de estos compuestos incluyen: metacrilato de glicidilo, acrilato de glicidilo y γ -metacrililoiloxipropiltrimetoxisilano.

25 El monómero (lb) polimerizable monofuncional en la composición fotocromática curable de la presente invención sirve para mejorar la adhesión entre la capa de recubrimiento fotocromático y la capa de recubrimiento duro y la durabilidad repetida de propiedades fotocromáticas. Los monómeros polimerizables (met)acrílicos incluyen 70 a 100 partes en masa de los monómeros polimerizables polifuncionales anteriores (composición de monómero polimerizable) (la) y 0 a 30 partes en masa del monómero (lb) polimerizable monofuncional anterior, como se describió anteriormente. Para producir el efecto del monómero (lb) polimerizable monofuncional anterior más mientras se suprime la influencia sobre las propiedades fotocromáticas de la temperatura y se conserva la resistencia al rayado cuando se forma la
30 capa de recubrimiento duro, preferiblemente, el contenido total de los monómeros (la) polimerizables polifuncionales y el contenido del monómero (lb) polimerizable monofuncional anterior se fijan a 85 a 99 partes en masa y 1 a 15 partes en masa, respectivamente. Más preferiblemente, el contenido total de los monómeros (la) polimerizables polifuncionales y el contenido del monómero (lb) polimerizable monofuncional anterior se fijan a 90 a 99 partes en masa y 1 a 10 partes en masa, respectivamente.

35 Se proporciona con posterioridad una descripción del número de moles del grupo metacrílico y el número de moles del grupo acrílico contenidos en los monómeros polimerizables (met)acrílicos.

(número de moles de grupo metacrílico y número de moles de grupo acrílico)

40 En la presente invención, el número de moles del grupo metacrílico y el número de moles del grupo acrílico contenidos en los monómeros polimerizables (met)acrílicos, debe ser ajustado a intervalos específicos. Expresado más específicamente, el número de moles del grupo metacrílico existente en los monómeros polimerizables (met)acrílicos debe ser 3 a 7 veces el número de moles del grupo acrílico. Cuando el número de moles del grupo metacrílico y el número de moles del grupo acrílico satisfacen el intervalo anterior, el producto curado obtenido presenta excelentes propiedades fotocromáticas y además excelente adhesión y resistencia al rayado cuando se forma una capa de recubrimiento duro sobre el producto curado. Para producir este efecto más, el número de moles del grupo metacrílico existente en los monómeros polimerizables (met)acrílicos es preferiblemente 3,5 a 6,5 veces,
45 más preferiblemente 4 a 6 veces el número de moles del grupo acrílico.

50 Una composición curable fotocromática obtenida usando monómeros polimerizables (met)acrílicos en que el número de moles del grupo metacrílico es menor que 3 veces el número de moles del grupo acrílico presenta gran dependencia de la temperatura de las propiedades fotocromáticas de manera desventajosa. Cuando se forma una capa de recubrimiento duro sobre una capa de recubrimiento fotocromático de la composición curable, la resistencia al rayado de la capa de recubrimiento duro llega a ser insatisfactoria de manera desventajosa. Una composición

curable fotocromica en que el número de moles del grupo metacrílico es mayor que 7 veces el número de moles del grupo acrílico experimenta el deterioro de las propiedades fotocromicas tales como velocidad lenta de pérdida gradual del color de manera desventajosa. Además, la adhesión entre la capa de recubrimiento fotocromico formada a partir de la composición curable y la capa de recubrimiento duro llega a ser insatisfactoria con el resultado de que no se puede obtener un producto curado fotocromico con un efecto excelente de manera desventajosa.

La relación del número de moles del grupo metacrílico y el número de moles del grupo acrílico existentes en los monómeros polimerizables (met)acrílicos se puede calcular como sigue. Expresado más específicamente, el número de moles del grupo metacrílico y el número de moles del grupo acrílico se calculan primero por el siguiente método.

Número de moles de grupo metacrílico = $\Sigma\{(masa \text{ de monómero polimerizable que tiene grupos metacrílicos}) \div (su \text{ peso molecular}) \times (\text{número de sus grupos funcionales})\}$

Número de moles de grupo acrílico = $\Sigma\{(masa \text{ de monómero polimerizable que tiene grupos acrílicos}) \div (su \text{ peso molecular}) \times (\text{número de sus grupos funcionales})\}$

En las ecuaciones anteriores, Σ representa la suma cuando se usó una pluralidad de monómeros como el monómero polimerizable. Cuando se usa una mezcla de los monómeros polimerizables (met)acrílicos, el peso molecular anterior es el peso molecular promedio de la mezcla. Por ejemplo, cuando se usa una mezcla de los monómeros polimerizables polifuncionales representados por la fórmula (1) anterior, el peso molecular se obtiene del valor promedio de (a+b). La relación del número de moles del grupo metacrílico y el número de moles del grupo acrílico existente en los monómeros polimerizables (met)acrílicos se puede obtener dividiendo el número calculado de moles del grupo metacrílico por el número calculado de moles del grupo acrílico.

Por supuesto, cuando los monómeros polimerizables (met)acrílicos consisten en sólo los monómeros (la) polimerizables polifuncionales anteriores, el número de moles del grupo metacrílico y el número de moles del grupo acrílico existentes en los monómeros polimerizables polifuncionales se deberían calcular basándose en las ecuaciones anteriores. Cuando está contenido el monómero (lb) polimerizable monofuncional, se deberían calcular el número de moles del grupo metacrílico y el número de moles del grupo acrílico contenidos en los monómeros polimerizables polifuncionales y el monómero polimerizable monofuncional.

Con posterioridad se proporciona una descripción del compuesto fotocromico.

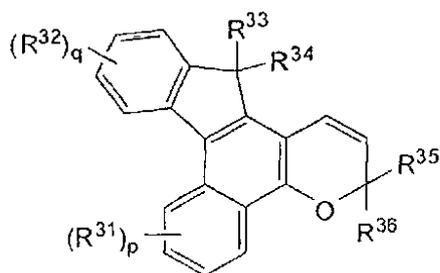
(II) compuesto fotocromico

Se puede usar un compuesto que presente una función fotocromica como el compuesto fotocromico. Por ejemplo, se conocen compuestos fotocromicos tales como compuestos de fulgida, compuestos de cromeno y compuestos de espirooxazina y se pueden usar en la presente invención. Como los compuestos de fulgida anteriores y los compuestos de cromeno anteriores, se puede usar de manera ventajosa compuestos que se preparan conocidos por las patentes de EE.UU., 4. 882.438, 4. 960. 678, 5.130. 058 y 5.106.998.

Los compuestos que encontraron recientemente los autores de la presente invención como compuestos con excelentes propiedades fotocromicas tales como los compuestos descritos por las patentes japonesas JP-A 2001-114775, JP-A 2001-031670, JP-A 2001-011067, JP-A 2001-011066, JP-A 2000-347346, JP-A 2000-344762, JP-A 2000-344761, JP-A 2000-327676, JP-A 2000-327675, JP-A 2000-256347, JP-A 2000-229976, JP-A 2000-229975, JP-A 2000-229974, JP-A 2000-229973, JP-A 2000-229972, JP-A 2000-219687, JP-A 2000-219686, JP-A 2000-219685, JP-A 11-322739, JP-A 11-286484, JP-A 11-279171, JP-A 10-298176, JP-A 09-218301, JP-A 09-124645, JP-A 08-295690, JP-A 08-176139 y JP-A 08-157467, también se pueden usar de manera ventajosa.

Aparte de éstos, los compuestos fotocromicos descritos por la patente internacional WO 01/60811, las patentes de EE.UU., 913.544 y 5.623.005 se pueden usar de manera ventajosa. Aparte de éstos compuestos fotocromicos, los compuestos fotocromicos a base de cromeno presentan mayor durabilidad de las propiedades fotocromicas que otros compuestos fotocromicos y densidad óptica del color y velocidad de pérdida gradual del color mucho más mejoradas de las propiedades fotocromicas por la presente invención que otros compuestos fotocromicos. Por lo tanto, se pueden usar de manera ventajosa en particular.

Además, aparte de estos compuestos fotocromicos a base de cromeno, los compuestos representados por la siguiente fórmula (6) pueden presentar propiedades fotocromicas especialmente excelentes en el producto curado obtenido cuando se usan junto con los monómeros polimerizables (met)acrílicos anteriores. Además, incluso cuando se forma una capa de recubrimiento duro sobre un producto curado que comprende el compuesto representado por la siguiente fórmula (6), el artículo óptico obtenido presenta excelentes propiedades fotocromicas y presenta alta adhesión entre la capa de recubrimiento duro y el producto curado y alta resistencia al rayado.



(6)

(grupo R^{31})

- 5 En la fórmula (6) anterior, "p" es un número entero de 0 a 4, R^{31} es un grupo hidroxilo, grupo alquilo, grupo haloalquilo, grupo cicloalquilo, grupo alcoxi, grupo amino, grupo heterocíclico que tiene un átomo de nitrógeno miembro del anillo y directamente unido a un anillo bencénico unido al átomo de nitrógeno, grupo ciano, grupo nitro, grupo formilo, grupo hidroxicarbonilo, grupo alquilcarbonilo, grupo alcoxicarbonilo, átomo de halógeno, grupo aralquilo, grupo arilo, grupo ariloxi y grupo alquiltio y cuando "p" es 2 a 4 y dos R^{31} adyacentes se pueden unir entre sí para formar un grupo alquilenodioxi con 1 a 8 átomos de carbono.
- 10 El grupo alquilo anterior es preferiblemente un grupo alquilo que tiene 1 a 6 átomos de carbono. Ejemplos preferidos del grupo alquilo incluyen: grupo metilo, grupo etilo, grupo n-propilo, grupo isopropilo, grupo n-butilo, grupo sec-butilo, grupo terc-butilo, grupo n-pentilo y grupo n-hexilo.
- El grupo haloalquilo anterior es preferiblemente un grupo haloalquilo que tiene 1 a 6 átomos de carbono que es sustituido por un átomo de flúor, átomo de cloro o átomo de bromo. Ejemplos preferidos del grupo haloalquilo incluyen: grupo trifluorometilo, grupo pentafluoroetilo, grupo clorometilo, grupo 2-cloroetilo y grupo bromometilo.
- 15 El grupo cicloalquilo anterior es preferiblemente un grupo cicloalquilo que tiene 3 a 8 átomos de carbono. Ejemplos preferidos del grupo cicloalquilo incluyen: grupo ciclopropilo, grupo ciclobutilo, grupo ciclopentilo y grupo ciclohexilo.
- El grupo alcoxi anterior es preferiblemente un grupo alcoxi que tiene 1 a 6 átomos de carbono. Ejemplos preferidos del grupo alcoxi incluyen: grupo metoxi, grupo etoxi, grupo n-propoxi, grupo isopropoxi, grupo n-butoxi, grupo sec-butoxi y grupo terc-butoxi.
- 20 El grupo amino anterior puede ser un grupo amino primario, un grupo amino secundario o un grupo amino terciario. Los ejemplos del sustituyente del grupo amino secundario o terciario incluyen: un grupo alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, un grupo alcoxi con 1 a 6 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo con 3 a 8 átomos de carbono, un grupo arilo con 6 a 14 átomos de carbono y un grupo heteroarilo con 4 a 12 átomos de carbono. Ejemplos del grupo alquilo, grupo alcoxi y grupo cicloalquilo son los mismos que los enumerados para R^{31} . Ejemplos del grupo arilo anterior incluyen: grupo fenilo, grupo 1-naftilo y grupo 2-naftilo. Ejemplos del grupo heteroarilo incluyen: grupo tienilo, grupo furilo, grupo pirrolinilo, grupo piridilo, grupo benzotienilo, grupo benzofuranilo y grupo benzopirrolinilo. Ejemplos preferidos del grupo amino incluyen: grupo amino, grupo metilamino, grupo dimetilamino, grupo etilamino, grupo dietilamino, grupo fenilamino y grupo difenilamino.
- 25 Ejemplos preferidos del grupo heterocíclico anterior con un átomo de nitrógeno miembro del anillo y directamente unido a un anillo bencénico unido al átomo de nitrógeno incluyen: grupo morfolino, grupo piperidino, grupo pirrolidinilo, grupo piperazino, grupo N-metilpiperazino y grupo indolinilo. Además, el grupo heterocíclico puede tener un grupo alquilo con 1 a 6 átomos de carbono como sustituyente y ejemplos del sustituyente incluyen un grupo alquilo tal como grupo metilo. Ejemplos preferidos del grupo heterocíclico con un sustituyente incluyen: grupo 2,6-dimetilmorfolino, grupo 2,6-dimetilpiperidino y grupo 2,2,6,6-tetrametilpiperidino.
- 30 Ejemplos preferidos del grupo alquilcarbonilo anterior incluyen grupo acetilo y grupo etilcarbonilo.
- Ejemplos preferidos del grupo alcoxicarbonilo anterior incluyen grupo metoxicarbonilo y grupo etoxicarbonilo.
- Ejemplos del átomo de halógeno anterior incluyen: átomo de flúor, átomo de cloro, átomo de bromo y átomo de yodo.
- 35 El grupo aralquilo anterior es preferiblemente un grupo aralquilo con 7 a 11 átomos de carbono. Ejemplos preferidos del grupo aralquilo incluyen: grupo bencilo, grupo feniletilo, grupo fenilpropilo, grupo fenilbutilo y grupo naftilmetilo.
- El grupo arilo anterior es preferiblemente un grupo arilo que tiene 6 a 14 átomos de carbono. Ejemplos preferidos del grupo arilo incluyen: grupo fenilo, grupo 1-naftilo y grupo 2-naftilo.
- 40

El grupo ariloxi anterior es preferiblemente un grupo ariloxi que tiene 6 a 14 átomos de carbono. Ejemplos preferidos del grupo ariloxi incluyen: grupo fenoxi, grupo 1-naftoxi y grupo 2-naftoxi.

5 Se pueden sustituir 1 a 13 átomos de hidrógeno, preferiblemente en particular 1 a 4 átomos de hidrógeno en el anillo aromático, tal como anillo bencénico o anillo de naftaleno del grupo aralquilo, el grupo arilo y el grupo ariloxi, por el grupo hidroxilo, grupo alquilo, grupo haloalquilo, grupo cicloalquilo, grupo alcoxi, grupo amino, grupo heterocíclico, anterior, con un átomo de nitrógeno miembro del anillo y directamente unido a un anillo bencénico unido al átomo de nitrógeno, grupo ciano, grupo nitro, grupo formilo, grupo hidroxicarbonilo, grupo alquilcarbonilo, grupo alcóxicarbonilo o átomo de halógeno.

10 El grupo alquiltio anterior es preferiblemente un grupo alquiltio que tiene 1 a 6 átomos de carbono. Ejemplos preferidos del grupo alquiltio incluyen: grupo metiltio, grupo etiltio, grupo n-propiltio, grupo isopropiltio, grupo n-butiltio, grupo sec-butiltio, grupo terc-butiltio, grupo n-pentiltio y grupo n-hexiltio.

El grupo alquilenodioxo formado por unión de dos R^{31} adyacentes entre sí es preferiblemente un grupo alquilenodioxo que tiene 1 a 8 átomos de carbono. Ejemplos preferidos del grupo alquilenodioxo incluyen grupo metilenodioxo y grupo etilenodioxo.

15 Cuando "p" es 2 a 4, R^{31} puede ser igual o diferente.

(grupo R^{32})

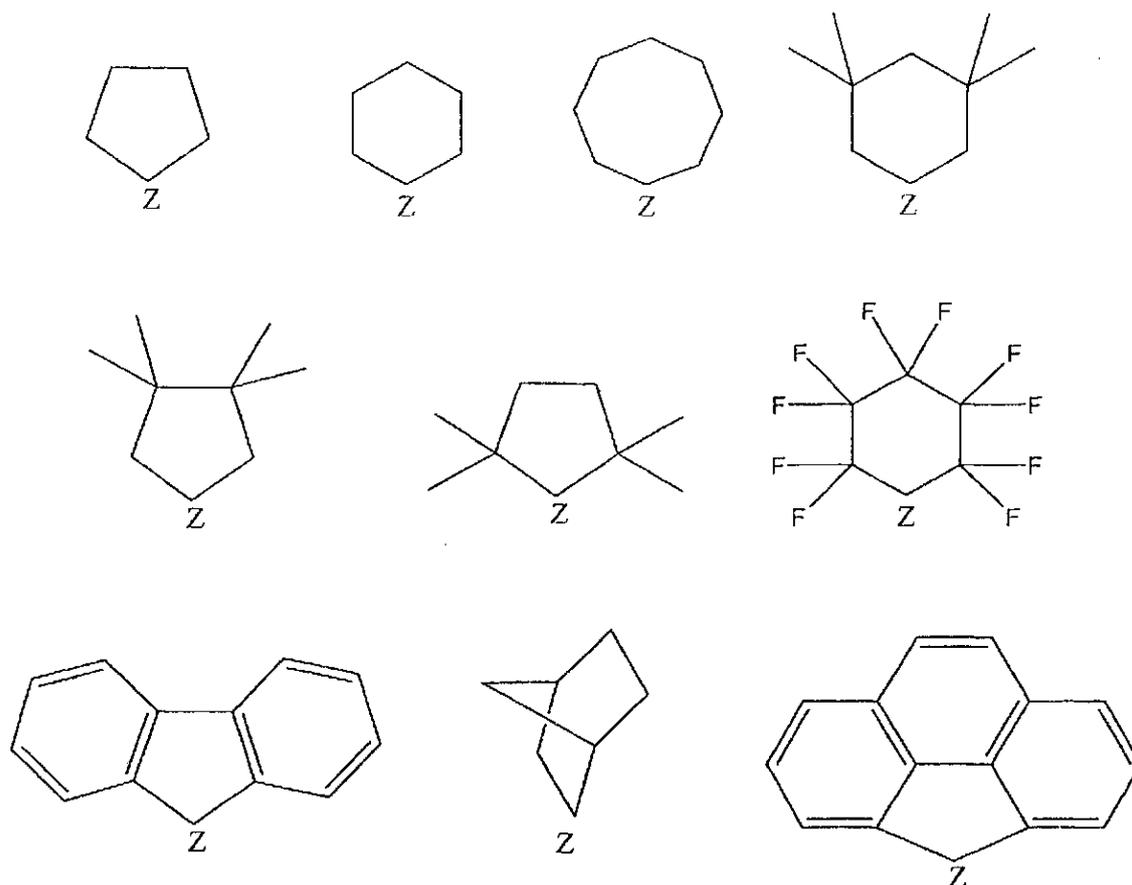
20 En la fórmula (6) anterior, "q" es un número entero de 0 a 4 y R^{32} es un grupo hidroxilo, grupo alquilo, grupo haloalquilo, grupo cicloalquilo, grupo alcoxi, grupo amino, grupo heterocíclico que tiene un átomo de nitrógeno miembro del anillo y directamente unido a un anillo bencénico unido al átomo de nitrógeno, grupo ciano, grupo nitro, grupo formilo, grupo hidroxicarbonilo, grupo alquilcarbonilo, grupo alcóxicarbonilo, átomo de halógeno, grupo aralquilo, grupo arilo, grupo ariloxi o grupo alquiltio. Ejemplos de estos grupos son los mismos que los enumerados para R^{31} .

Cuando "q" es 2 a 4, los R^{32} pueden ser iguales o diferentes.

(grupos R^{33} y R^{34})

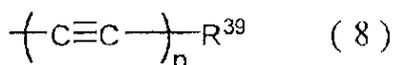
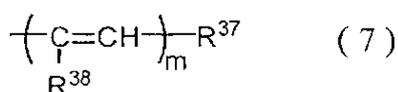
25 En la fórmula (6) anterior, R^{33} y R^{34} son cada uno independientemente un: átomo de hidrógeno, grupo hidroxilo, grupo alquilo, grupo haloalquilo, grupo cicloalquilo, grupo alcoxi, grupo amino, grupo heterocíclico que tiene un átomo de nitrógeno miembro del anillo y directamente unido a un anillo indeno unido al átomo de nitrógeno, grupo ciano, grupo nitro, grupo formilo, grupo hidroxicarbonilo, grupo alquilcarbonilo, grupo alcóxicarbonilo, átomo de halógeno, grupo aralquilo, grupo arilo o grupo ariloxi. Los ejemplos de estos grupos son los mismos que los enumerados para R^{31} .

30 R^{33} y R^{34} se pueden unir entre sí para formar un anillo junto con el átomo de carbono de un anillo de indeno. Los ejemplos del anillo incluyen un anillo alifático que tiene 3 a 20 átomos de carbono, un polianillo de condensación obtenido por condensación de un anillo aromático o heteroanillo aromático al anillo alifático, un heteroanillo que tiene 3 a 20 átomos constituyendo el anillo y un anillo que forma un polianillo de condensación obtenido por condensación de un anillo aromático o heteroanillo aromático al heteroanillo. Los ejemplos preferidos de los mismos se proporcionan a continuación. En los anillos mostrados a continuación, se debería entender que el átomo de carbono representado por Z y situado en la posición más inferior corresponde al átomo de carbono unido al grupo R^{33} y el grupo R^{34} .



(grupos R³⁵ y R³⁶)

En la fórmula (6) anterior, R³⁵ y R³⁶ son cada uno independientemente un grupo representado por la siguiente fórmula (7), un grupo representado por la siguiente fórmula (8), grupo arilo, grupo heteroarilo o grupo alquilo.



5

R³⁷ en la fórmula (7) anterior es un grupo arilo o un grupo heteroarilo. Ejemplos del grupo arilo son el mismo que los enumerados para R³¹.

El grupo heteroarilo anterior es preferiblemente un grupo heteroarilo que tiene 4 a 12 átomos de carbono. Los ejemplos preferidos del grupo heteroarilo incluyen: grupo tienilo, grupo furilo, grupo pirrolinilo, grupo piridilo, grupo benzotienilo, grupo benzofuranilo y grupo benzopirrolinilo.

10

1 a 7 átomos de hidrógeno, en particular preferiblemente 1 a 4 átomos de hidrógeno del grupo heteroarilo anterior pueden ser sustituidos por un grupo alquilo que tiene 1 a 6 átomos de carbono, grupo alcoxi que tiene 1 a 6 átomos de carbono, grupo cicloalquilo que tiene 3 a 8 átomos de carbono o átomo de halógeno.

15

R³⁸ es un átomo de hidrógeno, grupo alquilo o átomo de halógeno. Ejemplos del grupo alquilo y el átomo de halógeno son los mismos que los enumerados para R³¹.

"m" es un número entero de 1 a 3. "m" es preferiblemente 1 desde el punto de vista de la adquisición del material

bruto.

5 Ejemplos preferidos del grupo representado por la fórmula (7) anterior incluyen: grupo fenil-etenilo, grupo (4-(N,N-dimetilamino)fenil)-etenilo, grupo (4-morfolinofenil)-etenilo, grupo (4-piperidinofenil)-etenilo, grupo (4-metoxifenil)-etenilo, grupo (2-metoxifenil)-etenilo, grupo fenil-1-metiletenilo, grupo (4-metoxifenil)-1-metiletenilo, grupo fenil-1-fluoroetenilo, grupo (4-(N,N-dimetilamino)fenil)-1-fluoroetenilo, grupo 2-tienil-etenilo, grupo 2-furil-etenilo, grupo 2-(N-metil)pirrolinil-etenilo, grupo 2-benzotienil-etenilo, grupo 2-benzofuranil-etenilo y grupo 2-(N-metil)indolil-etenilo.

En la fórmula (8) anterior, R^{39} es un grupo arilo o un grupo heteroarilo como R^{37} . "n" es un número entero de 1 a 3. "n" es preferiblemente 1 desde el punto de vista de la adquisición fácil de la materia prima.

10 Ejemplos preferidos del grupo representado por la fórmula (8) anterior incluyen: grupo fenil-etinilo, grupo (4-(N,N-dimetilamino)fenil)-etinilo, grupo (4-morfolinofenil)-etinilo, grupo (4-piperidinofenil)-etinilo, grupo (4-metoxifenil)-etinilo, grupo (4-metilfenil)-etinilo, grupo (2-metoxifenil)-etinilo, grupo 2-tienil-etinilo, grupo 2-furil-etinilo, grupo 2-(N-metil)pirrolinil-etinilo, grupo 2-benzotienil-etinilo, grupo 2-benzofuranil-etinilo y grupo 2-(N-metil)indolil-etinilo.

Ejemplos del grupo arilo, grupo heteroarilo y grupo alquilo representados por R^{35} y R^{36} son los mismos que los enumerados para R^{37} y R^{39} .

15 R^{35} y R^{36} pueden estar unidos entre sí para formar un anillo hidrocarbonado alifático o anillo hidrocarbonado aromático junto con el átomo de carbono unido al mismo.

Ejemplos preferidos del anillo hidrocarbonado alifático incluyen: anillo de adamantano, anillo de biclicnonano y anillo de norbornano.

Ejemplos preferidos del anillo hidrocarbonado aromático incluyen anillo de fluoreno.

20 Al menos uno, preferiblemente los dos grupos R^{35} y R^{36} son preferiblemente grupos arilo o grupos heteroarilo para producir excelentes propiedades fotocromáticas. Además, al menos uno, preferiblemente los dos de R^{35} y R^{36} son cada uno preferiblemente en particular uno cualquiera de los siguientes grupos (i) a (iv).

(i) grupo arilo o grupo heteroarilo que tiene un grupo alquilo o un grupo alcoxi como un sustituyente,

(ii) grupo arilo o grupo heteroarilo que tiene un grupo amino como un sustituyente,

25 (iii) grupo arilo o grupo heteroarilo que tiene un átomo de nitrógeno miembro del anillo y un grupo heterocíclico unido al grupo arilo o grupo heteroarilo por el átomo de nitrógeno como un sustituyente y

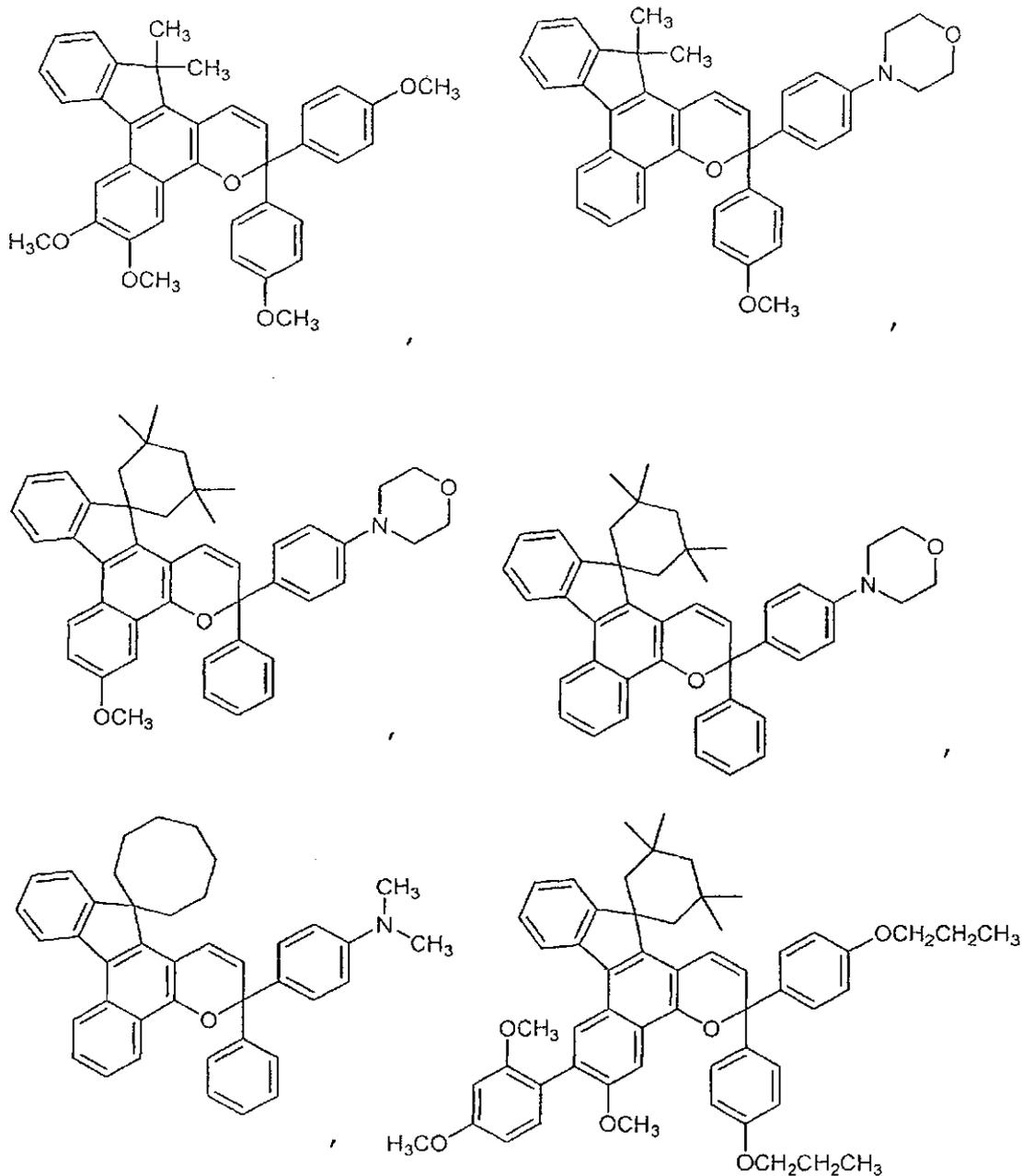
(iv) grupo arilo o grupo heteroarilo que tiene un grupo heterocíclico de condensación con un anillo hidrocarbonado aromático o anillo heterocíclico aromático condensado al grupo heterocíclico en (iii) como un sustituyente.

30 La posición de sustitución del sustituyente en los grupos arilo (i) a (iv) no está limitado en particular y no está limitado el número de sustituyentes. Para producir excelentes propiedades fotocromáticas, la posición de sustitución es preferiblemente la posición 3 o la posición 4 cuando el grupo arilo es un grupo fenilo. El número de sustituyentes es preferiblemente 1 a 2. Ejemplos preferidos del grupo arilo incluyen: grupo 4-metilfenilo, grupo 4-metoxifenilo, grupo 3,4-dimetoxifenilo, grupo 4-n-propoxifenilo, grupo 4-(N,N-dimetilamino)fenilo, grupo 4-(N,N-dietilamino)fenilo, grupo 4-(N,N-difenilamino)fenilo, grupo 4-morfolinofenilo, grupo 4-piperidinofenilo, grupo 3-(N,N-dimetilamino)fenilo y grupo 4-(2,6-dimetilpiperidino)fenilo.

35 La posición de sustitución del sustituyente en los grupos heteroarilo (i) a (iv) no está limitado en particular y el número de sustituyentes no está limitado. El número de los grupos heteroarilo es preferiblemente 1. Ejemplos preferidos del grupo heteroarilo incluyen: grupo 4-metoxitienilo, grupo 4-(N,N-dimetilamino)tienilo, grupo 4-metilfurilo, grupo 4-(N,N-dietilamino)furilo, grupo 4-(N,N-difenilamino)tienilo, grupo 4-morfolinopirrolinilo, grupo 6-piperidinobenzotienilo y grupo 6-(N,N-dimetilamino)benzofuranilo.

(compuesto fotocromático preferido)

40 Aparte de los compuestos fotocromáticos anteriores, se prefieren los compuestos de cromeno representados por las siguientes fórmulas.



Estos compuestos se pueden usar en combinación de dos o más para ajustar el color. Se puede mezclar y usar un compuesto fotocromático distinto de éstos.

(contenido en compuesto fotocromático)

- 5 En la composición curable fotocromática de la presente invención, el contenido del compuesto fotocromático es 0,01 a 20 partes en masa basado en 100 partes en masa del total de los monómeros polimerizables (met)acrílicos anteriores. Cuando el contenido es menor que 0,01 partes en masa, la densidad óptica del color puede llegar a ser insatisfactoria y cuando el contenido es mayor que 20 partes en masa, el compuesto fotocromático apenas se disuelve en los monómeros polimerizables (met)acrílicos, según lo cual la densidad óptica del color puede llegar a ser no
- 10 uniforme. Desde el punto de vista de un efecto, el contenido del compuesto fotocromático es preferiblemente en 0,05 a 10 partes en masa, en particular preferiblemente 0,1 a 10 partes en masa.

Cuando la composición curable fotocromática de la presente invención se usa como un material de recubrimiento para materiales ópticos que se describirá de ahora en adelante, el contenido del compuesto fotocromático se ajusta preferiblemente según el espesor de una capa de recubrimiento fotocromático que se tiene que formar. Por ejemplo, el

5 contenido del compuesto fotocromico se aumenta para formar una capa de recubrimiento delgada y se reduce para formar una capa de recubrimiento gruesa, haciendo posible de ese modo obtener una densidad óptica del color adecuada. Expresado más específicamente, se prefiere en particular que el contenido del compuesto fotocromico sea 5 a 15 partes en masa para formar una capa de recubrimiento con un espesor de aproximadamente 10 µm y 0,1 a 5 partes en masa para formar una capa de recubrimiento con un espesor de aproximadamente 50 µm.

Se proporciona con posterioridad una descripción de otros componentes usados en la composición curable fotocromica de la presente invención.

(otros componentes)

10 Se pueden añadir además aditivos tales como un tensioactivo, un antioxidante, un eliminador de radicales, un estabilizante ultravioleta, un absorbente de ultravioleta, un agente de liberación, un agente de protección del color, un agente antiestático, un colorante fluorescente, un colorante, un pigmento, un producto químico de aroma y un plastificante, a la composición curable de la presente invención para mejorar la durabilidad del compuesto fotocromico, velocidad de desarrollo del color, velocidad de pérdida gradual del color y moldeabilidad. Es sumamente preferido añadir un iniciador de la polimerización, que se describirá de ahora en adelante para curar la composición curable. Como estos aditivos que se tienen que añadir, se pueden usar compuestos conocidos sin restricción.

15 Aunque se pueden usar todos los tensioactivos no iónicos, aniónicos y catiónicos como el tensioactivo, se usa preferiblemente un tensioactivo no iónico desde el punto de vista de la solubilidad en los monómeros polimerizables. Ejemplos del tensioactivo no iónico que se puede usar ventajosamente incluyen ésteres de ácido graso de sorbitán, ésteres de ácido graso de polietilenglicol y polioxietileno alquil éteres. Se puede usar una mezcla de dos o más tensioactivos. En este caso, el contenido total de los tensioactivos es preferiblemente 0,1 a 20 partes en masa basado en 100 partes en masa de la composición de monómero polimerizable.

20 Como el antioxidante, el eliminador de radicales, el estabilizante ultravioleta y el absorbente ultravioleta se pueden usar preferiblemente estabilizantes de la luz de aminas impedidas, antioxidantes de fenol impedidos, eliminadores de radicales a base de fenol, antioxidantes a base de azufre, compuestos a base de benzotriazol y compuestos a base de benzofenona. Estos antioxidantes, eliminadores de radicales, estabilizantes de ultravioleta y adsorbentes de ultravioleta se pueden usar en combinación de dos o más. Además, antes del uso de estos compuestos no polimerizables, se puede usar un tensioactivo y un antioxidante, un eliminador de radicales, un estabilizante de ultravioleta o un adsorbente de ultravioleta combinados. En este caso, el contenido del antioxidante, el eliminador de radicales, el estabilizante de luz ultravioleta o el adsorbente de luz ultravioleta es preferiblemente 0,001 a 20 partes en masa basado en 100 partes en masa del total de los monómeros polimerizables (met)acrílicos.

25 Aparte de los estabilizantes anteriores, son útiles los estabilizantes de luz de amina impedida cuando se usa la composición curable de la presente invención como un material de recubrimiento desde el punto de vista de la prevención del deterioro del compuesto fotocromico cuando se cura la composición curable o mejora la durabilidad de un producto curado de la misma. Se pueden usar compuestos conocidos sin restricción como el estabilizante de luz de amina impedida. Cuando se usa la composición curable como un material de recubrimiento, los compuestos que son eficaces en particular en la prevención del deterioro del compuesto fotocromico incluyen: sebacato de bis(1, 2, 2, 6, 6-pentametil-4-piperidilo) y el Adecastab LA-52, LA-62, LA-77 y LA-82 de Adeka Corporation. En este caso, el contenido del estabilizante de luz de amina impedida es preferiblemente 0,001 a 20 partes en masa basado en 100 partes en masa del total de los monómeros polimerizables (met)acrílicos. En particular, cuando se usa la composición curable de la presente invención como un material de recubrimiento, el contenido del estabilizante óptico de amina impedida es preferiblemente 0,1 a 10 partes en masa, en particular preferiblemente 1 a 10 partes en masa.

30 Como otro estabilizante útil cuando se usa la composición curable como un material de recubrimiento, también se usa preferiblemente en particular un antioxidante de fenol impedido desde el punto de vista de mejorar la durabilidad de un producto curado. Se pueden usar compuestos conocidos sin restricción como el antioxidante de fenol impedido. Cuando se usa la composición curable como un material de recubrimiento, los compuestos que son eficaces en particular en la prevención del deterioro del compuesto fotocromico incluyen: IRGANOX245 (bis(oxietileno)bis[3,5-terc-butil-4-hidroxi-m-toluil]propionato] de etileno), IRGANOX 1076 (3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo) e IRGANOX 1010 (tetrakis[3-(3, 5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato] de pentaeritritol de Ciba Specialty Chemicals Inc. En este caso, el contenido del compuesto es preferiblemente 0,001 a 20 partes en masa basado en 100 partes en masa del total de los monómeros polimerizables (met)acrílicos. Cuando se usa la composición curable como un material de recubrimiento, el contenido es preferiblemente 0,1 a 10 partes en masa, más preferiblemente 1 a 10 partes en masa.

35 La composición curable fotocromica de la presente invención puede comprender otro monómero polimerizable diferente de los monómeros (la) polimerizables polifuncionales anteriores y el monómero (lb) polimerizable monofuncional siempre que no se reduzcan las propiedades características anteriores. El contenido preferido del otro monómero polimerizable es 10 partes o menos en masa basado en 100 partes en masa del total de los monómeros polimerizables (met)acrílicos anteriores. El otro monómero polimerizable es, por ejemplo, un monómero polimerizable que tiene un grupo vinilo. Ejemplos del monómero polimerizable que contienen un grupo vinilo incluyen

estireno, α -metilestireno y dímero de α -metilestireno. Estos compuestos que contienen un grupo vinilo se pueden usar solos o en combinación de dos o más.

Se proporciona con posterioridad una descripción del método para preparar la composición curable fotocromática de la presente invención, el método para formar un producto curado y uso del producto curado.

5 (método de preparación, método de formación de producto curado y uso del mismo)

La composición curable fotocromática de la presente invención se puede preparar, por ejemplo, pesando cantidades predeterminadas de los componentes y mezclándolos entre sí. El orden de adición de los componentes no está limitado en particular. Todos los componentes se pueden añadir al mismo tiempo o sólo se puede premezclar los monómeros polimerizables (met)acrílicos y después se pueden añadir el compuesto fotocromático y otros aditivos y mezclar con la mezcla resultante justo antes de polimerización como se describirá de ahora en adelante. Como se describirá de ahora en adelante, también se prefiere añadir además un iniciador de la polimerización para polimerización cuando se requiera.

La composición curable fotocromática de la presente invención presenta preferiblemente una viscosidad a 25°C de 0,02 a 0,5 Pa.s (20 a 500 cp). Esta viscosidad se prefiere cuando se usa la composición curable fotocromática como un agente de recubrimiento para un material óptico, más preferiblemente 0,05 a 0,3 Pa.s (50 a 300 cp), en particular preferiblemente 0,06 a 0,2 Pa.s (60 a 200 cp).

Dentro de este intervalo de viscosidad, el espesor de la capa de recubrimiento, que se describirá de ahora en adelante, se puede ajustar fácilmente a 10 a 100 μm y se pueden obtener propiedades fotocromáticas de manera satisfactoria.

Para obtener un producto curado fotocromático por curado de la composición curable fotocromática de la presente invención, se puede emplear un método de polimerización conocido según los tipos de los monómeros polimerizables en uso. Los medios de iniciación de la polimerización incluyen el uso de un iniciador de la polimerización por radicales tal como peróxido o azocompuesto, la aplicación de radiación ultravioleta, rayos- α , rayos- β o rayos- γ o una combinación de los mismos.

Se puede usar un iniciador de la polimerización por radicales conocido. Ejemplos típicos de un iniciador de la polimerización térmica incluyen: peróxidos de diacilo tales como peróxido de benzoilo, peróxido de p-clorobenzoilo, peróxido de decanoilo, peróxido de lauroilo y peróxido de acetilo; peroxiésteres tales como peroxi-2-etilhexanoato de t-butilo, peroxidicarbonato de t-butilo, peroxineodecanato de cumilo y peroxibenzoato de t-butilo; percarbonatos tales como peroxidicarbonato de diisopropilo, peroxidicarbonato de di-2-etilhexilo y peroxidicarbonato de di-sec-butilo y azocompuestos tales como 2,2'-azobisisobutironitrilo, 2, 2'-azobis(4-dimetilvaleronitrilo), 2, 2'-azobis(2-metilbutironitrilo) y 1, 1'-azobis(ciclohexano-1-carbonitrilo).

Cuando se usan estos iniciadores de polimerización térmica, la cantidad de los mismos difiere según las condiciones de polimerización, el tipo del iniciador y los tipos y las composiciones de los monómeros polimerizables y no se pueden limitar incondicionalmente. Es preferiblemente 0,01 a 10 partes en masa basado en 100 partes en masa del total de los monómeros polimerizables (cuando se usa otro monómero polimerizable, se incluye este monómero polimerizable). Los iniciadores de polimerización térmica anteriores se pueden usar solos o en combinación de dos o más.

Cuando la composición curable se polimeriza por exposición a radiación ultravioleta, se prefiere usar un iniciador de fotopolimerización tal como: benzoina, benzoin metil éter, benzoin butil éter, benzofenol, acetofenona 4,4'-diclorobenzofenona, dietoacetofenona, 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona, bencil metil cetal, 1-(4-isopropilfenil)-2-hidroxi-2-metilpropan-1-ona, 1-hidroxiciclohexilfenilcetona, 2-isopropiltiooxantona, óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil-2,4,4-trimetil-pentilfosfina, óxido de bis(2, 4, 6-trimetilbenzoil)-fenilfosfina, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenil-fosfina o 2-bencil-2-dimetilamino-1-(4-morfolinofenil)-butanona-1.

Cuando se usan estos iniciadores de la fotopolimerización, la cantidad de los mismos es preferiblemente 0,001 a 5 partes en masa basado en 100 partes en masa del total de los monómeros polimerizables (cuando se usa otro monómero polimerizable, se incluye este monómero polimerizable). Los iniciadores de la fotopolimerización anteriores se pueden usar solos o combinados. El iniciador de la polimerización térmica anterior se puede usar junto con el iniciador de la fotopolimerización.

Como el método preferido en particular para obtener un producto curado de la composición curable fotocromática de la presente invención, la composición curable fotocromática de la presente invención que comprende el iniciador de la fotopolimerización anterior se expone a radiación ultravioleta para que se cure y se calienta además como se requiera para completar su polimerización.

Para polimerizar la composición curable fotocromática de la presente invención por exposición a radiación ultravioleta, se pueden usar fuentes de luz conocidas sin restricción. Ejemplos de las mismas incluyen una lámpara de mercurio de presión superalta, una lámpara de mercurio de alta presión, una lámpara de mercurio de presión baja, una lámpara de xenón, un arco de carbono, una lámpara de esterilización, una lámpara de haluro de metal y una

lámpara sin electrodos. El tiempo de exposición usando la fuente de luz se puede determinar convenientemente según el tipo, la longitud de onda de absorción y la sensibilidad del iniciador de la fotopolimerización anterior y el espesor de una capa fotocromática. Cuando se usa un haz de electrones como la fuente de luz, se puede curar una capa fotocromática sin añadir un iniciador de la fotopolimerización.

- 5 Aunque la composición curable fotocromática de la presente invención se puede usar sola como un material fotocromático por curado con el iniciador de la polimerización anterior, se usa preferiblemente, en particular, como un material de recubrimiento para recubrir un sustrato tal como un sustrato óptico, preferiblemente una lente de gafas.

Un ejemplo en que se usa la composición curable fotocromática de la presente invención como un material de recubrimiento se describe a continuación.

- 10 (uso como un material de recubrimiento)

Ejemplos del material óptico incluyen sustratos ópticos conocidos tales como lentes de gafas y ventanas para casas y automóviles.

- 15 Las lentes de gafas conocidas incluyen lentes de gafas de plástico tales como lentes de gafas a base de resina (met)acrílica, de resina a base de policarbonato, resina a base de alilo, resina a base de tiouretano, resina a base de uretano y resina a base de resina tioepoxídica y lentes de gafas de vidrio. Cuando se usa la composición curable de la presente invención como un material de recubrimiento para lentes de gafas, se puede usar para cualquier lente de gafas pero se usa preferiblemente como un material de recubrimiento para lentes de gafas de plástico, preferiblemente en particular para lentes de gafas a base de resina (met)acrílica, de resina a base de policarbonato, resina a base de alilo, resina a base de tiouretano, resina a base de uretano y resina a base de resina tioepoxídica.

- 20 Cuando se usa la composición curable de la presente invención como un material de recubrimiento para sustratos ópticos tales como lentes de gafas, preferiblemente, se aplica la composición fotocromática curable de la presente invención al sustrato óptico por: recubrimiento por rotación, recubrimiento por pulverización, recubrimiento por inmersión o recubrimiento por inmersión-rotación y después se cura preferiblemente por exposición a luz o calentamiento. Más preferiblemente, se cura por exposición a luz y luego se calienta para completar su polimerización. Cuando el sustrato óptico se tiene que recubrir con la composición curable, se realiza preferiblemente un pretratamiento que se describirá de ahora en adelante, sobre el sustrato óptico con anterioridad.

- 25 Cuando se usa la composición fotocromática curable de la presente invención como un material de recubrimiento, la composición curable se aplica a la superficie del sustrato óptico anterior para formar una capa de recubrimiento que se polimeriza después y se cura para formar una capa fotocromática. En este caso, previamente a recubrimiento, se realiza preferiblemente un pretratamiento sobre el sustrato óptico a fin de mejorar la humectabilidad del sustrato óptico por la composición curable y la adhesión del sustrato óptico. Ejemplos de este pretratamiento incluyen un tratamiento químico con una disolución acuosa básica o una disolución acuosa ácida, pulido con un abrasivo, un tratamiento de plasma usando plasma de presión atmosférica o plasma de baja presión, un tratamiento de descarga en corona y un tratamiento de UV-ozono. Estos métodos no están limitados en particular y se pueden usar métodos conocidos o combinados para mejorar la adhesión del sustrato óptico.

- 30 Aparte de los pretratamientos anteriores, se prefiere un tratamiento químico con una disolución acuosa básica como el pretratamiento del sustrato de lente de gafas ya descrito (sustrato óptico) debido a que se puede emplear fácilmente. Cuando se usa la composición fotocromática curable de la presente invención, se puede fortalecer la adhesión entre él y el sustrato óptico. En cuanto al método de tratamiento, en general, el sustrato óptico se debería impregnar con una disolución alcalina. Se usa una disolución acuosa de hidróxido de sodio o una disolución acuosa de hidróxido de potasio como la disolución alcalina. La concentración del hidróxido es preferiblemente 5 a 30% en masa. La temperatura del tratamiento se puede determinar convenientemente teniendo en cuenta la resistencia al calor del sustrato en uso pero preferiblemente 20 a 60°C. El tratamiento se realiza impregnando el sustrato óptico con una disolución acuosa alcalina o llevando a cabo limpieza por ultrasonidos mientras se impregna el sustrato óptico con una disolución acuosa alcalina. El tiempo de tratamiento que difiere según las condiciones del tratamiento es preferiblemente 1 minuto a 1 hora, más preferiblemente 5 a 15 minutos. La disolución alcalina puede ser agua, una disolución mixta o disolventes alcohólicos o una disolución alcohólica además de una disolución acuosa. El alcohol en uso es un alcohol inferior tal como metanol, etanol o alcohol isopropílico o una disolución preparada añadiendo 1 a 10 partes en masa de una base orgánica tal como 1 -metil-2-pirrolidona a 100 partes en masa de la disolución alcalina. Después del tratamiento alcalino, el sustrato óptico se debería enjuagar con agua tal como agua pura, agua de intercambio iónico o agua destilada y se seca.

- 35 Previamente a la formación de una capa de recubrimiento por aplicación de la composición curable fotocromática a la superficie del sustrato óptico, se puede aplicar y curar una imprimación a base de poliuretano, a base de poliéster, a base de polivinilo acetal o a base de resina epoxídica.

- 55 Se puede formar una capa de recubrimiento fotocromático aplicando el material de recubrimiento al sustrato óptico que ha experimentado el pretratamiento anterior y curándolo de acuerdo con el método anterior. La capa de recubrimiento obtenida por el método anterior se fabrica preferiblemente relativamente gruesa para que se obtenga

5 una densidad óptica del color suficientemente alta y la durabilidad de las propiedades fotocromáticas llega a ser alta incluso cuando el contenido del compuesto fotocromático es bajo. Sin embargo, cuando la capa de recubrimiento es gruesa, aumenta la amarillez inicial. Por lo tanto, el espesor de la capa de recubrimiento es preferiblemente 10 a 100 μm , más preferiblemente 20 a 50 μm . Este espesor de recubrimiento grande se puede lograr fácilmente ajustando la viscosidad a 25°C de la composición fotocromática curable a 0,02 a 0,5 Pa.s (20 a 500 cp), preferiblemente 0,05 a 0,3 Pa.s (50 a 300 cp), más preferiblemente 0,06 a 0,2 Pa.s (60 a 200 cp).

10 Cuando se usa la composición fotocromática curable de la presente invención como un material de recubrimiento para lentes de gafas, se prefiere ajustar la relación de los componentes que se tienen que mezclar entre sí, especialmente la relación de los monómeros polimerizables para asegurar que el índice de refracción de un producto curado de la composición curable fotocromática llega a ser casi igual que el índice de refracción de una lente para gafas. En general, el índice de refracción se ajusta a aproximadamente 1,48 a 1,75.

El sustrato óptico que se ha recubierto como se describió anteriormente se puede usar como un material óptico fotocromático directamente pero se usa en general después de que se ha recubierto con una capa de recubrimiento duro. De ese modo, se puede mejorar la resistencia al rayado del material óptico fotocromático.

15 Se pueden usar materiales de recubrimiento conocidos sin restricción como el material de recubrimiento (agente de recubrimiento duro) para formar una capa de recubrimiento duro. Ejemplos específicos del material de recubrimiento incluyen agentes de acoplamiento de silano, agentes de recubrimiento duro que comprenden un sol de óxido de silicio, óxido de circonio, óxido de antimonio, óxido de aluminio u óxido de titanio como el componente principal y agentes de recubrimiento duro que comprenden un polímero orgánico como el componente principal.

20 El material óptico fotocromático recubierto se recubre en general con un agente de recubrimiento duro por la misma operación que el recubrimiento del sustrato óptico con la composición curable fotocromática. Similarmente, después del pretratamiento del material óptico fotocromático, esto es, el remojo del material óptico fotocromático en una disolución alcalina tal como una disolución acuosa de hidróxido de sodio o una disolución acuosa de hidróxido de potasio o limpieza por ultrasonidos mientras se empapa el material óptico fotocromático con la disolución alcalina, se puede aplicar el agente de recubrimiento duro a la superficie del material óptico por el método conocido anterior. El agente de recubrimiento duro aplicado se cura por un método conocido, por ejemplo, calentando para formar una capa de recubrimiento duro.

30 Cuando se tiene que formar la capa de recubrimiento duro sobre un producto curado de la composición curable fotocromática de la presente invención, se puede formar una capa de recubrimiento duro con adhesión suficientemente alta sin llevar a cabo pulido con un abrasivo, un tratamiento de plasma usando plasma de presión atmosférica o plasma de baja presión, un tratamiento de descarga en corona o un tratamiento de UV-ozono. Por supuesto, la adhesión de la capa de recubrimiento duro se puede mejorar además llevando a cabo el tratamiento anterior.

35 El procesamiento y un tratamiento secundario tal como tratamiento antirreflexión y tratamiento antiestático depositando una película delgada de un óxido de metal tal como SiO_2 , TiO_2 o ZrO_2 o por formación de una película de recubrimiento delgada de un polímero orgánico se pueden realizar sobre la superficie de un producto curado de la composición curable fotocromática sola de la presente invención, un material óptico con una capa de recubrimiento hecha de la composición curable (material de recubrimiento) sobre la superficie de un sustrato óptico, la capa de recubrimiento o un artículo óptico con una capa de recubrimiento duro.

40 Ejemplos

Se proporcionan los siguientes ejemplos para el fin de ilustrar además la presente invención pero no se tienen que considerar de ningún modo como limitantes. Se observa que los Ejemplos 6 y 9 son referenciales. Los símbolos y los nombres de los compuestos en uso se muestran a continuación.

(la) monómeros polimerizables polifuncionales con dos a cuatro grupos (met)acrílicos en una molécula

45 • Monómero polimerizable bifuncional con dos grupos metacrílicos en una molécula

BPE100: 2, 2-bis (4-metacriloiloxipolietoxifenil)propano (el número promedio de grupos etilenoxi recurrentes es 2,6, el peso molecular promedio es 478)

BPE500: 2, 2-bis(4-metacriloiloxipolietoxifenil)propano (el número promedio de grupos etilenoxi recurrentes es 10, el peso molecular promedio es 804)

50 9G: dimetacrilato de polietilenglicol (el número promedio de grupos etilenoxi recurrentes es 9, el peso molecular promedio es 536)

14G: dimetacrilato de polietilenglicol (el número promedio de grupos etilenoxi recurrentes es 14, el peso molecular promedio es 770)

ES 2 523 576 T3

- Monómero polimerizable bifuncional con dos grupos acrílicos en una molécula

A-BPE: 2, 2-bis (4-acriloiloxipolietoxifenil)propano (el número promedio de grupos etilenoxi recurrentes es 10, el peso molecular promedio es 776)

5 9GA: diacrilato de polietilenglicol (el número promedio de grupos etilenoxi recurrentes es 9, el peso molecular promedio es 508)

- Acrilato de uretano con dos grupos acrílicos en una molécula:

UA-500: acrilato de uretano bifuncional obtenido haciendo reaccionar 3, 3, 6-trimetilhexametildiamina con acrilato de hidroxietoxietilo en una relación de 1:2 (el peso molecular es 516)

- Monómero polimerizable trifuncional con tres grupos metacrílicos en una molécula

10 TMPT: trimetacrilato de trimetilolpropano (el peso molecular es 338)

- Monómero polimerizable tetrafuncional con cuatro grupos acrílicos en una molécula

A-TMMT: tetraacrilato de pentaeritritol (el peso molecular es 352)

(Ib) monómero polimerizable monofuncional que tiene un grupo (met)acrílico en una molécula

- Monómero polimerizable monofuncional con un grupo metacrílico en una molécula

15 GMA: metacrilato de glicidilo (el peso molecular es 142)

TMSiMA: γ -metacriloiloxipropiltrimetoxisilano (el peso molecular es 252)

MePEGMA: metacrilato de polietilenglicol de éter metílico (el número promedio de grupos etilenoxi recurrentes es 23, el peso molecular promedio es 1.068)

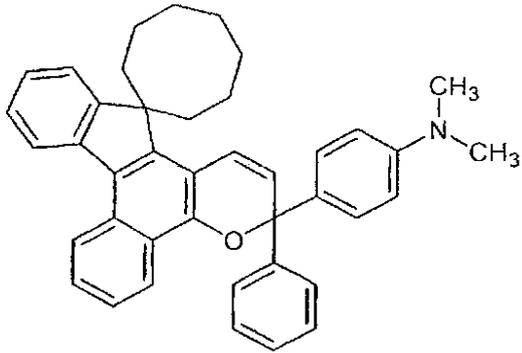
- Monómero polimerizable monofuncional que tiene un grupo acrílico en una molécula

20 GA: acrilato de glicidilo (el peso molecular es 128)

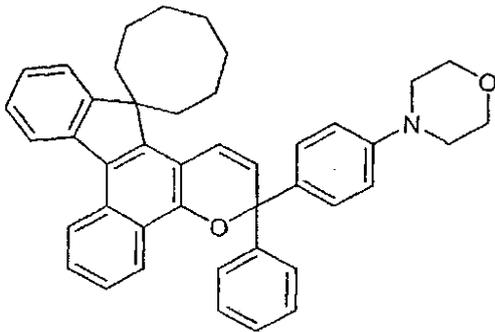
- (otros) monómero polimerizable que tiene seis grupos (met)acrílicos en una molécula

U6HA: hexaacrilato de oligómero de uretano (el peso molecular promedio es 1.019)

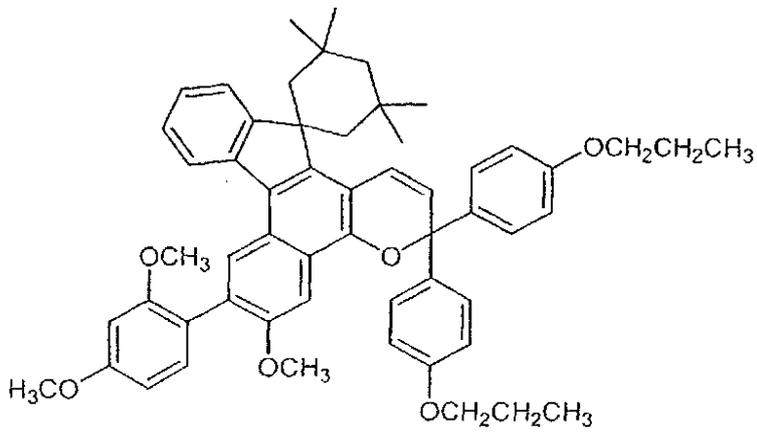
(II) compuesto fotocromico



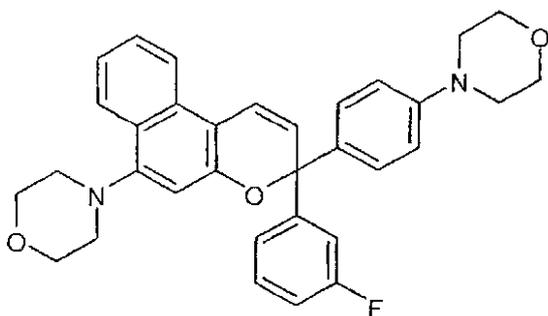
PC1



PC2



PC3



PC4

• Iniciador de la polimerización

CG1800: una mezcla de 1-hidrociclohexilfenilcetona y óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil-2,4,4-trimetil-pentilfosfina) (relación en peso de 3:1)

• Agente de recubrimiento duro

Líquido A de recubrimiento duro (una mezcla de 50 partes en masa de metanol óxido de metal de material compuesto SnO₂-ZrO₂-Sb₂O₅-SiO₂ dispersado (HX-305M5 de Nissan Chemical Industries, Ltd.), 12 partes en masa de γ -glicidoxipropiltrimetoxisilano, 3 partes en masa de metiltrietoxisilano, 10 partes en masa de tetraetoxisilano, 7 partes en masa de ácido clorhídrico 0,05 N, 7 partes en masa de alcohol terc-butílico, 10 partes en masa de alcohol isopropílico y 1 parte en masa de tris(acetilacetato)aluminio)

Estabilizante óptico de amina impedida

LS765: sebacato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo)

Antioxidante de fenol impedido

10 IRGANOX245:

propionato de etilenbis(oxi-etil)bis[3,5-terc-butil-4-hidroxi-m-toluido]]

Ejemplo 1

Se añadieron 3 partes en masa de PCI como un compuesto fotocromico y se mezclaron completamente con 100 partes en masa de monómeros polimerizables (met)acrílicos que consistían en 50 partes en masa de BPE500 con grupos metacrílicos, 30 partes en masa de TMPT con grupos metacrílicos y 17 partes en masa de 9GA con grupos acrílicos como los monómeros (la) polimerizables polifuncionales y 3 partes en masa de GMA con un grupo metacrílico como el monómero (lb) polimerizable monofuncional para obtener una composición curable fotocromica. El contenido total de los monómeros (la) polimerizables polifuncionales en los monómeros polimerizables (met)acrílicos de esta composición curable fotocromica fue 97% en masa y el número de moles del grupo metacrílico existente en los monómeros polimerizables (met)acrílicos fue 6,3 veces el número de moles del grupo acrílico. Se añadieron 5 partes en masa de LS765 como un fotoestabilizante, 3 partes en masa de IRGANOX245 como un antioxidante y 0,5 partes en masa de CGI1800 como un iniciador de la polimerización y se mezclaron completamente con la composición curable fotocromica. Después, se aplicaron aproximadamente 2 g de la disolución mezclada (material de recubrimiento) obtenida por el método anterior a la superficie de una lente de plástico de 2 mm de espesor (MR: lente de plástico de resina a base de tiouretano; sustrato óptico con un índice de refracción de 1,60) con la máquina de recubrimiento por rotación 1H-DX2 de MIKASA a una revolución de 6 rad/s (60 rpm) durante 40 segundos, a 52 rad/s (500 rpm) durante 2 segundos y a 105 rad/s (1.000 rpm) durante 5 segundos. Se iluminó esta lente recubierta mediante una lámpara de haluro de metal con una salida de 100 mW/cm² en una atmósfera de gas nitrógeno durante 150 segundos para curar la película de recubrimiento. Después, se calentó la película de recubrimiento curada a 120°C durante 1 hora para fabricar un material óptico con una capa de recubrimiento fotocromico.

Con posterioridad, se lavó con acetona la lente óptica (material óptico) con una capa de recubrimiento fotocromico (espesor de 40 μ m) obtenida por el método anterior y se secó completamente con el aliento para que se limpiara, se empapó en una disolución acuosa de NaOH al 10% en peso durante 10 minutos, se enjuagó en agua completamente y se secó después con aire de nuevo. Se sumergió esta lente óptica en el líquido A de recubrimiento duro, se subió a 30 mm/min, se secó previamente a 60°C durante 15 minutos y se curó de manera térmica a 110°C durante 2 horas para obtener un artículo óptico con una capa de recubrimiento duro. Se evaluaron las propiedades fotocromicas mostradas en (1) a (4) a continuación de este artículo óptico y la adhesión entre la capa de recubrimiento fotocromica y la capa de recubrimiento duro y la resistencia al rayado de la capa de recubrimiento duro mostrada en (5) y (6) a continuación.

(1) Longitud de onda de absorción máxima ($\lambda_{m\acute{a}x}$): Se irradió la lente obtenida con una capa de recubrimiento fotocromico mediante la lámpara de xenón L-2480 (300 W) SHL-100 de Hamamatsu Photonics K. K. a través de un filtro de aeromasa (fabricado por Corning Co., Ltd.) a 20°C \pm 1°C a una intensidad del haz en la superficie de la capa de recubrimiento fotocromico de 2,4 mW/cm² a 365 nm y 24 μ W/cm² a 245 nm durante 120 segundos para desarrollar color y la longitud de onda de absorción máxima en este punto se obtuvo por medio del espectrofotómetro (fotodetector multicanal instantáneo MCPD3000) de Otsuka Electronics Co., Ltd. Se conecta la máxima longitud de onda de absorción con el color en el momento del desarrollo del color.

(2) Densidad óptica del color: Esta es la diferencia entre absorbancia $\{\epsilon(120)\}$ después de 120 segundos de exposición y absorbancia $\epsilon(0)$ sin exposición de un producto curado a la longitud de onda de absorción máxima anterior. Se puede decir que a medida que este valor se hace mayor, las propiedades fotocromicas llegan a ser más excelentes.

(3) Semiperiodo de pérdida gradual del color: tiempo $\{\tau_{1/2} \text{ (min)}\}$ requerido para la reducción de la observancia a la longitud de onda de absorción máxima anterior del producto curado a 1/2 de $\{\epsilon(120)-\epsilon(0)\}$ cuando se detiene la exposición después de 120 segundos de exposición. Se puede decir que a medida que este tiempo se hace menor, la velocidad de pérdida gradual del color se hace mayor y las propiedades fotocromicas llegan a ser más excelentes.

5 (4) Durabilidad: Para evaluar la durabilidad de desarrollo de color por exposición, se realizó el siguiente ensayo de promoción del deterioro. Esto es, el deterioro de la lente obtenida con una capa de recubrimiento fotocromico se fomentó usando un aparato medidor de las condiciones atmosféricas de xenón X25 de Suga Test Instruments Co., Ltd. durante 200 horas. Después, se evaluó la densidad óptica del color, anterior, antes y después del ensayo para medir la densidad (A_0) óptica del color antes del ensayo y la densidad (A_{200}) óptica del color después del ensayo a fin de obtener el valor $\{(A_{200}/A_0) \times 100\}$ como la tasa residual (%). A medida que la tasa residual llega a ser mayor, la durabilidad del desarrollo de color llega a ser mayor. El semiperiodo de pérdida gradual del color anterior se evaluó antes y después del ensayo para medir el semiperiodo (T_0) de pérdida gradual del color antes del ensayo y el semiperiodo (T_{200}) de pérdida gradual del color después del ensayo a fin de obtener el valor $\{(T_{200}/T_0) \times 100\}$ como la tasa (%) de retardo de la velocidad de pérdida gradual del color.

15 (5) Adhesión entre capa de recubrimiento fotocromico y capa de recubrimiento duro: La superficie (cubierta con una capa de recubrimiento duro) sobre el lado de la capa de recubrimiento fotocromico de la lente recubierta dura se cortó con una cortadora con un borde afilado para formar 100 cuadrados que median 1 mm x 1 mm, se fijó cinta de celofán comercialmente disponible (marca registrada) a la superficie y se comprobó de manera visual la separación entre la capa de recubrimiento duro y la capa de recubrimiento fotocromico cuando se desprendió la cinta de celofán rápidamente. La adhesión entre la capa de recubrimiento fotocromico y la capa de recubrimiento duro se evaluó basándose en el número de cuadrados restantes (100 (ninguno retirado) a 0 (todos retirados)).

20 (6) Resistencia al rayado de la capa de recubrimiento duro: Se usó lana de acero (Bonstar #0000 de Nippon Steel Wool Co., Ltd.) para frotar la superficie de la lente 10 veces bajo una carga de 1 kg a fin de evaluar cuánto se había rayado de manera visual. Los criterios de evaluación fueron como sigue.

A: rara vez rayado (se observan menos de 5 arañazos)

B: ligeramente rayado (se observan 5 o más para menos de 10 arañazos)

C: rayado (se observan 10 o más para menos de 20 arañazos)

D: muy rayado (se observan 20 o más arañazos)

25 La composición de la composición fotocromica curable del Ejemplo 1 se muestra en la Tabla 1 y los resultados de la evaluación de las propiedades anteriores se presentan en la Tabla 4. Como se muestra en la Tabla 4, se obtuvieron buenos resultados para todas las propiedades.

30 Incluso cuando se realizaron las mismas evaluaciones en la composición curable fotocromica anterior que se había puesto en un envase de vidrio marrón y se mantuvo a 40°C durante 3 meses, se obtuvieron buenos resultados para todas las propiedades.

Ejemplos 2 a 13

Se repitió la operación del Ejemplo 1 para evaluar las propiedades físicas excepto que se usaron las composiciones curables fotocromicas mostradas en las Tablas 1 a 3. Los resultados se presentan en la Tabla 4. Como se muestra en la Tabla 4, se obtuvieron buenos resultados para todas las propiedades.

35 Incluso cuando se realizaron las mismas evaluaciones en las composiciones curables fotocromicas anteriores que se habían puesto en un envase de vidrio marrón y se mantuvieron a 40°C durante 3 meses, se obtuvieron buenos resultados para todas las propiedades.

Tabla 1

| Ej. N° | Monómeros polimerizables | | Compuesto fotocromico (partes en masa) | Valor obtenido dividiendo el número de moles de grupo metacrílico por el número de moles grupo acrílico existentes en monómeros polimerizables |
|--------|---|--|--|--|
| | Monómeros polimerizables con grupo(s) metacrílico(s) (partes en masa) | Monómeros polimerizables con grupo(s) acrílico(s) (partes en masa) | | |
| 1 | monofuncional | GMA (3) | PC3 (3) | 6,3 |
| | difuncional | BPE500 (50) | | |
| | trifuncional | TMPT (30) | | |
| 2 | monofuncional | GMA (5) | PC3 (3) | 3,9 |
| | difuncional | BPE500 (45) | | |
| | trifuncional | TMPT (25) | | |
| 3 | monofuncional | — | PC3 (3) | 4,1 |
| | difuncional | BPE500 (47) | | |
| | trifuncional | TMPT (30) | | |
| 4 | monofuncional | GMA (1) | PC3 (3) | 4,7 |
| | difuncional | BPE500 (40) / 14G (6) | | |
| | trifuncional | TMPT (30) | | |
| 5 | monofuncional | GMA (1) / TMSiMA (6) | PC3 (3) | 5,0 |
| | difuncional | BPE500 (38) / 14G (5) | | |
| | trifuncional | TMPT (28) | | |

Tabla 2

| Ej. N° | Monómeros polimerizables | | Compuesto fotocromico (partes en masa) | Valor obtenido dividiendo el número de moles de grupo metacrílico por el número moles grupo acrílico existentes en monóm. polimerizables |
|--------|---|--|--|--|
| | Monómeros polimerizables con grupo(s) metacrílico(s) (partes en masa) | Monómeros polimerizables con grupo(s) acrílico(s) (partes en masa) | | |
| Ref. 6 | monofuncional | GMA (5) | PC3 (3) | 3, 2 |
| | difuncional | BPE100 (37) / BPE500 (15) / 9G (30) | | |
| | trifuncional | TMPT (3) | | |
| | tetrafuncional | — | | |
| 7 | monofuncional | GMA (12) / MePEGMA (8) | PC3 (3) | 5, 7 |
| | difuncional | BPE500 (35) | | |
| | trifuncional | TMPT (25) | | |
| | monofuncional | GMA (10) | | |
| 8 | difuncional | 9G (40) | PC3 (3) | 6, 1 |
| | trifuncional | TMPT (30) | | |
| | monofuncional | GMA (5) | | |
| Ref. 9 | difuncional | BPE500 (30) | PC3 (3) | 6, 6 |
| | trifuncional | TMPT (45) | | |
| | trifuncional | 9GA (20) | | |

Tabla 3

| Ej N° | | Monómeros polimerizables | | Compuesto fotocromico (partes en masa) | Valor obtenido dividiendo el número de moles de grupo metacrílico por el número de moles de grupo acrílico existentes en monómeros polimerizables |
|-------|---------------|---|--|--|---|
| | | Monómeros polimerizables con grupo(s) metacrílico(s) (partes en masa) | Monómeros polimerizables con grupo(s) acrílico(s) (partes en masa) | | |
| 10 | monofuncional | GMA (5) | — | PC3 (3) | 4,1 |
| | difuncional | BPE500 (40) | UA-500 (25) | | |
| | trifuncional | TMPT (30) | — | | |
| 11 | monofuncional | — | — | PC3 (3) | 5,1 |
| | difuncional | BPE100 (50) | 9GA (20) | | |
| | trifuncional | TMPT (30) | — | | |
| 12 | monofuncional | GMA (1) | — | PC1 (0.5) PC2 (0.5) PC3 (2) | 4,8 |
| | difuncional | BPE500 (40) / 9G (6) | A-BPE (5) / 9GA (18) | | |
| | trifuncional | TMPT (30) | — | | |
| 13 | monofuncional | GMA (1) | — | PC1 (0.3) PC2 (0.5) PC3 (1.5) PC4 (0.5) | 4,8 |
| | difuncional | BPE500 (40) / 9G (6) | A-BPE (5) / 9GA (18) | | |
| | trifuncional | TMPT (30) | — | | |

Tabla 4

| Ej. N° | Propiedades fotocromicas | | | | | | Propiedades de recubrimiento duro | | |
|--------|--|-----------------------------|------------------------------|-------------------------------|--|----------|-----------------------------------|--|--|
| | Long. de onda absorción máx. (λ_{max}) | Densidad óptica color (Abs) | Semiperiodo decoloración (s) | Tasa residual durabilidad (%) | Retardo durabilidad de velocidad de decoloración (%) | Adhesión | Resistencia rayado | | |
| 1 | 450nm 573nm | 1,02 1,02 | 62 | 84 | 105 | 97 | A | | |
| 2 | 450nm 573nm | 0,98 0,98 | 69 | 80 | 108 | 100 | B | | |
| 3 | 451nm 574nm | 0,94 0,94 | 63 | 82 | 107 | 100 | A | | |
| 4 | 451nm 574nm | 1,05 1,05 | 68 | 85 | 105 | 100 | A | | |
| 5 | 451nm 574nm | 1,05 1,05 | 63 | 86 | 103 | 100 | A | | |
| 6 | 450nm 573nm | 0,86 0,85 | 76 | 82 | 107 | 100 | B | | |
| 7 | 450nm 573nm | 0,84 0,84 | 60 | 80 | 108 | 100 | A | | |
| 8 | 451nm 574nm | 0,91 0,92 | 59 | 81 | 108 | 99 | A | | |
| 9 | 451nm 574nm | 0,92 0,92 | 62 62 | 89 88 | 114 114 | 95 | A | | |
| 10 | 451nm 574nm | 0,94 0,93 | 64 65 | 82 82 | 104 104 | 100 | A | | |
| 11 | 451nm 574nm | 0,95 0,96 | 59 | 74 | 106 | 100 | A | | |
| 12 | 451nm 574nm | 0,80 1,05 | 66 66 | 85 85 | 105 104 | 100 | A | | |
| 13 | 465nm 574nm | 1,05 0,83 | 63 66 | 84 86 | 103 103 | 100 | A | | |

Ejemplos Comparativos 1 a 4

Se repitió la operación del Ejemplo 1 para evaluar las propiedades excepto que se usaron las composiciones curables fotocromicas mostradas en la Tabla 5. Los resultados se presentan en la Tabla 6.

Tabla 5

| Ej. C. N° | | Monómeros polimerizables | | Compuesto fotocromico (partes en masa) | Valor obtenido dividiendo el número de moles de grupo metacrílico por el número de moles de grupo acrílico existentes en monómeros polimerizables |
|-----------|---------------|---|--|--|---|
| | | Monómeros polimerizables con grupo(s) metacrílico(s) (partes en masa) | Monómeros polimerizables con grupo(s) acrílico(s) (partes en masa) | | |
| 1 | monofuncional | GMA (3) | — | PC3 (3) | 11, 2 |
| | difuncional | BPE500 (57) | 9GA (10) | | |
| | trifuncional | TMPT (30) | — | | |
| 2 | monofuncional | GMA (5) | — | PC3 (3) | 2, 4 |
| | difuncional | BPE500 (25) | 9GA (40) | | |
| | trifuncional | TMPT (30) | — | | |
| 3 | monofuncional | GMA (5) / MePEGMA (30) | — | PC3 (3) | 4, 4 |
| | difuncional | BPE500 (40) | 9GA (15) | | |
| | trifuncional | TMPT (10) | — | | |
| 4 | monofuncional | GMA (5) | — | PC3 (3) | 3, 2 |
| | difuncional | BPE500 (50) | — | | |
| | trifuncional | TMPT (25) | — | | |
| | hexafuncional | — | U6HA (20) | | |

Tabla 6

| Ej. C. N° | Propiedades fotocromicas | | | | | Propiedades recubrimiento duro | | |
|--------------|--|--------------------------------------|--|-------------------------------------|--|--------------------------------|--------------------------|--|
| | Long. de onda absorción máxima ($\lambda_{m\acute{a}x}$) | Densidad óptica color (Abs) | Semi periodo decoloración (s) | Tasa residual durabilidad (%) | Retardo durabilidad de velocidad de decoloración (%) | Adhesión | Resistencia al rayado | |
| 1 | 450nm 573nm | 0,89 0,88 | 71 | 84 | 105 | 0 | A | |
| 2 | 450nm 573nm | 0,96 0,95 | 60 | 82 | 107 | 100 | D | |
| 3 | 451nm 574nm | 0,79 0,79 | 54 | 78 | 107 | 100 | C | |
| 4 | 451nm 574nm | 0,94 0,93 | 68 | 83 | 143 | 100 | B | |

Ej. C.: Ejemplo Comparativo

En el Ejemplo Comparativo 1, el número de moles del grupo metacrílico existente en los monómeros polimerizables (met)acrílicos fue 11,2 veces el número de moles del grupo acrílico. Una lente que tiene un recubrimiento fotocromático fabricado usando esta composición curable fotocromática presentó un problema con la adhesión de la capa de recubrimiento duro.

5 En el Ejemplo Comparativo 2, el número de moles del grupo metacrílico existente en los monómeros polimerizables (met)acrílicos fue 2,4 veces el número de moles del grupo acrílico. Una lente que tiene un recubrimiento fotocromático fabricado usando esta composición curable fotocromática presentó un problema con la resistencia al rayado de la capa de recubrimiento duro.

10 En el Ejemplo Comparativo 3, el contenido total de los monómeros polimerizables con dos a cuatro grupos (met)acrílicos en los monómeros polimerizables (met)acrílicos fue 65% en masa. Por lo tanto, una lente que tiene un recubrimiento fotocromático fabricado usando esta composición curable fotocromática presentó un problema con la resistencia al rayado de la capa de recubrimiento duro.

15 En el Ejemplo Comparativo 4, se usó un monómero polimerizable con seis grupos (met)acrílicos. En esta composición curable, no existía grupo acrílico en 100 partes en masa del total del monómero polimerizable monofuncional con un grupo (met)acrílico en una molécula y los monómeros polimerizables polifuncionales con dos a cuatro grupos (met)acrílicos en una molécula. Una lente que tiene un recubrimiento fotocromático fabricado usando esta composición curable fotocromática presentó un retardo en la pérdida gradual del color.

Efecto de la invención

20 Se aumenta la densidad de reticulación ajustando el contenido total de monómeros polimerizables con dos a cuatro grupos (met)acrílicos a un valor específico, haciendo de ese modo posible obtener excelentes propiedades fotocromáticas tales como alta densidad óptica del color y alta velocidad de pérdida gradual del color sin estar muy influenciado por la temperatura.

25 Además, un estrecho microespacio que evita el desarrollo del color de un compuesto fotocromático debido a la polimerización gradual y el curado de una parte no polimerizada cuando se usa durante un largo tiempo se forma raramente por ajuste del contenido total de monómeros polimerizables con dos a cuatro grupos (met)acrílicos a un valor específico, haciendo de ese modo posible evitar un retardo en la pérdida gradual del color.

30 Por otra parte, puesto que se ajusta la relación del grupo metacrílico al grupo acrílico a un valor específico, se puede formar una capa de recubrimiento fotocromático con las propiedades características de un producto curado de un monómero polimerizable con grupos metacrílicos a partir de los cuales se obtiene alta resistencia al rayado después de la formación de una capa de recubrimiento duro y las propiedades características de un producto curado de un monómero polimerizable con grupos acrílicos que se atacan fácilmente y pueden obtener alta adhesión.

Puesto que la composición fotocromática curable de la presente invención presenta alta estabilidad durante el almacenaje además de las propiedades características anteriores, es de gran valor de utilidad industrial.

REIVINDICACIONES

1. Una composición curable fotocromica que comprende: (I) 100 partes en masa de monómeros polimerizables (met)acrílicos y (II) 0,01 a 20 partes en masa de un compuesto fotocromico, en el que:
 - 5 100 partes en masa de los monómeros polimerizables (met)acrílicos consisten en (Ia) 70 a 100 partes en masa de un monómero polimerizable polifuncional que tiene grupos (met)acrílicos en una molécula y (Ib) 0 a 30 partes en masa de un monómero polimerizable monofuncional que tiene un grupo (met)acrílico en una molécula y grupos metacrílicos y grupos acrílicos en los monómeros polimerizables (met)acrílicos existentes para asegurar que el número de moles del grupo metacrílico es 3 a 7 veces el número de moles del grupo acrílico y
 - 10 el monómero (Ia) polimerizable polifuncional consiste en 60 a 80% en masa de un monómero polimerizable bifuncional con dos grupos (met) acrílicos, 20 a 40% en masa de un monómero polimerizable trifuncional que tiene tres grupos (met)acrílicos y 0 a 20% en masa de un monómero polimerizable tetrafuncional que tiene cuatro grupos (met)acrílicos, en el que el total del monómero polimerizable bifuncional, el monómero polimerizable trifuncional y el monómero polimerizable tetrafuncional es 100% en masa.
- 15 2. La composición curable fotocromica según la reivindicación 1, en la que el compuesto (II) fotocromico contiene un compuesto que tiene una cadena principal de indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano.
3. Un material de recubrimiento que comprende la composición curable fotocromica de la reivindicación 1.
4. Un material óptico con una capa de recubrimiento fotocromico obtenido por curado del material de recubrimiento según la reivindicación 3, sobre al menos un lado de un sustrato óptico.
5. Un producto curado fotocromico obtenido por curado de la composición curable fotocromica de la reivindicación 1.