

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 544 317**

51 Int. Cl.:

G02C 7/02

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.09.2004 E 04784021 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.05.2015 EP 1673655**

54 Título: **Laminado de poliuretano fotocromico**

30 Prioridad:

09.09.2003 US 501820 P
09.09.2003 US 501819 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.08.2015

73 Titular/es:

INSIGHT EQUITY A.P.X., LP (100.0%)
1400 CIVIC PLACE SUITE 250
SOUTHLAKE, TX 76092, US

72 Inventor/es:

QIN, XUZH;
SUGIMURA, HIDEYO y
BOULINEAU, MICHAEL S.

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 544 317 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

Laminado de poliuretano fotocromico

Antecedentes de la invención**Campo de la invención**

5 Generalmente, la presente invención se refiere a un laminado fotocromico que se puede aplicar a superficies poliméricas o se puede usar por sí mismo como elemento fotocromico. La invención también se refiere a un laminado fotocromico que es capaz de soportar temperaturas elevadas y se puede incorporar a lentes de plástico por medio de moldeo por inyección. La invención además se refiere a un laminado fotocromico que es excelente en cuanto a control de espesor y suavidad superficial de la capa fotocromica, y además exhibe oscuridad uniforme en estado activado.

Descripción de la técnica relacionada

15 Los artículos fotocromicos, en particular los materiales plásticos fotocromicos para aplicaciones ópticas, han sido objeto de considerable interés. En particular, las lentes plásticas oftálmicas fotocromicas se han investigado debido a la ventaja de peso y resistencia frente a impactos que ofrecen con respecto a las lentes de vidrio. Además, las transparencias fotocromicas, por ejemplo, láminas para ventanas, para vehículos tales como coches, barcos y aeroplanos, han resultado de interés debido a las potenciales características de seguridad que ofrecen.

La solicitud de patente europea EP 1273935 A1 describe una resina sintética transparente que tiene fotocromismo, y la patente de Estados Unidos 6367930 divulga un proceso para la preparación de una lente fotocromica.

20 El uso de lentes de policarbonato, en particular en los Estados Unidos, es amplio. La demanda de gafas de sol que sean resistentes a impactos ha aumentado como resultado del aumento de actividad al aire libre. Históricamente, los materiales de policarbonato no se han considerado materiales óptimos para albergar colorantes fotocromicos debido a la baja velocidad de activación, velocidad lenta de decoloración (sangrado) y baja intensidad de activación.

25 Independientemente, existen diversos métodos para incorporar las propiedades fotocromicas a las lentes fabricadas a partir de materiales tales como policarbonato. Un método implica la aplicación a la superficie de una lente de un revestimiento que contiene compuestos fotocromicos disueltos. Por ejemplo, la Solicitud de Patente Japonesa 3-269507 divulga la aplicación de un revestimiento de poliuretano termoestable que contiene compuestos fotocromicos sobre la superficie de una lente. La patente de Estados Unidos N°. 6.150.430 también divulga un revestimiento de poliuretano fotocromico para lentes.

30 Otro método implica el revestimiento de una lente con un revestimiento de base. Se usa un proceso de impregnación descrito en la patente de Reino Unido N°. 2.174.711 o en la patente de Estados Unidos N°. 4.968.454 para impregnar una disolución que contiene compuestos fotocromicos en el material de revestimiento de base. El material de base usado más comúnmente es poliuretano.

35 No obstante, los métodos descritos anteriormente, que implican revestir la lente una vez que se ha moldeado, tienen inconvenientes significativos. Por ejemplo, normalmente es necesario que un revestimiento de aproximadamente 25 μm o más incorpore una cantidad suficiente de compuestos fotocromicos en la base con el fin de proporcionar la calidad deseada de bloqueo de luz cuando se activan los compuestos. Este revestimiento relativamente grueso no resulta apropiado para aplicación a la superficie de una lente multi-focal y segmentada, ya que se produce una línea de segmento inaceptable y una no uniformidad de espesor de revestimiento alrededor de la línea de segmento, lo cual afecta a la calidad de la superficie suave deseable.

40 Las lentes fabricadas a partir de materiales plásticos tales como policarbonato se producen por medio de un proceso de moldeo por inyección y se usa moldeo por inyección de inserto (también conocido como decoración en el interior de molde) para incorporar las propiedades fotocromicas en las lentes. El moldeo por inyección de inserto es un proceso por medio del cual se moldea por inyección una composición sobre un inserto en la cavidad del molde. Por ejemplo, como se divulga en la patente de Estados Unidos N°. 6.328.446 comúnmente cedida, en primer lugar se coloca un laminado fotocromico en el interior de la cavidad del molde. A continuación, se inyecta el material de lente de policarbonato en el interior de la cavidad y se funde sobre la parte trasera del laminado fotocromico, produciendo una lente de policarbonato fotocromica. Debido a que se proporciona la función fotocromica por medio de una capa fotocromica en el laminado, resulta práctico preparar lentes de policarbonato fotocromicas con cualquier tipo de curvatura superficial por medio del método de moldeo por inyección de inserto.

50 Se han divulgado los laminados de resina transparentes con propiedades fotocromicas en muchas patentes y publicaciones, por ejemplo, las Solicitudes de Patente Japonesa 61-276882, 63-178193, 4-358145 y 9-001716; la patente de Estados Unidos N°. 4.889.413; la Solicitud de Patente de Estados Unidos N°. 2002-0197484; y el documento WO 02/093235. La estructura más comúnmente usada es una capa que alberga un poliuretano fotocromico ligada entre dos láminas de resina transparente. Aunque el uso de poliuretano como material que alberga la sustancia fotocromica se conoce bien, los laminados de poliuretano fotocromico diseñados especialmente

para la preparación de lentes de policarbonato fotocromicas a través de un método de moldeo por inyección son únicos.

5 Los problemas asociados a las técnicas convencionales de moldeo por inyección de inserto en la fabricación de una lente fotocromica son sangrado de poliuretano y pobre replicación de las líneas de segmento. El "sangrado" tiene lugar a partir de la deformación de la capa de poliuretano durante el procesado. En particular, el sangrado tiene lugar cuando la capa de poliuretano se funde y escapa de su posición entre las dos láminas transparentes de laminado durante el proceso de moldeo por inyección. Los inventores han descubierto que el sangrado, con la mayor frecuencia, tiene lugar a partir de una cantidad excesiva de poliuretano y a partir del uso de un material demasiado blando. Los inventores también han descubierto que la pobre replicación de las líneas de segmento tiene lugar cuando la capa de poliuretano es demasiado gruesa y tiene lugar el movimiento del laminado a medida que se aplica presión a partir del molde.

15 Con el fin de evitar el problema del sangrado; es preferible disponer de poliuretano reticulado. No obstante, el poliuretano reticulado, una vez formado, resulta difícil de laminar entre las láminas de resina transparente. Un método apropiado para incorporar poliuretano reticulado consiste en comenzar con un sistema de poliuretano líquido tal como el descrito en la Publicación de Patente de Estados Unidos N°. 2002-0197484. Para preparar el laminado de manera eficaz, normalmente se usa una línea reticular de laminado-revestimiento como la que se describe en la Patente Japonesa Abierta a Inspección Pública 2002-196103. El equipamiento de revestimiento del estado del arte es capaz de revestir una capa uniforme de mezcla de poliuretano líquido. No obstante, esta capa únicamente se solidifica de forma parcial (o se cura) en el momento del laminado en línea. Cualesquiera posibles defectos superficiales de la lámina de resina y los rodillos de laminado se transfieren de forma sencilla a la capa de poliuretano blando durante el laminado. Los efectos más comúnmente observados en la capa de poliuretano incluyen falta de uniformidad de espesor a lo largo de la red y puntos finos debido a la presión no uniforme en el laminado o manipulación indebida. Con el fin de disponer de una capa de poliuretano suficientemente firme para que soporte la presión necesaria durante el laminado, es necesario el curado durante una determinada duración de tiempo, lo cual ralentiza el procesado o imposibilita el laminado continuo de revestimiento reticular.

25 Por tanto, es necesario solucionar los problemas e inconvenientes asociados a los laminados existentes de poliuretano que tienen propiedades fotocromicas y los métodos de fabricación de estos laminados.

Breve resumen de la invención

30 La necesidad e inconvenientes de los laminados existentes y métodos de fabricación de estos laminados se satisfacen por medio del laminado de poliuretano y el método de acuerdo con la presente invención.

Es un objetivo de la presente invención proporcionar un laminado de poliuretano fotocromico transparente que tenga una uniformidad de espesor mejorada y suavidad superficial, de manera que la transmisión de luz u oscuridad en estado activado resulte uniforme.

35 Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un laminado de poliuretano fotocromico que exhiba estabilidad dimensional a presión y temperatura elevadas, de manera que se pueda usar para producir una lente fotocromica plástica a través de un proceso de moldeo por inyección de inserto.

40 Se piensa que los objetivos se logran por medio del laminado de poliuretano fotocromico transparente de acuerdo con la presente invención. Una realización de la presente invención comprende una capa de poliuretano que incluye compuestos fotocromicos que tienen lados primero y segundo, se une una lámina de resina transparente al primer lado de la capa fotocromica de poliuretano y se une una lámina de resina transparente trasera al segundo lado de la capa fotocromica de poliuretano. Se pueden unir las láminas de resina transparente frontal y trasera a la capa de poliuretano con y sin adhesivo adicional tal como tipos epoxi y acrilato. Preferentemente, las láminas de resina transparente frontal y trasera están formadas por el mismo material que la base de la lente. Es decir, si el material de base de la lente es policarbonato, es preferible disponer de láminas de resina de policarbonato ligadas a la capa fotocromica de policarbonato. Si el material de base de la lente es butirato de acetato de celulosa, entonces es preferible disponer de láminas de resina de butirato de acetato de celulosa ligadas a la capa fotocromica de poliuretano. Se puede usar cualquier resina de plástico transparente y clara para la base y las láminas de resina, por ejemplo, polisulfonas, poliacrilatos y policicloolefinas. La expresión "lámina de resina frontal" significa que la lámina de resina mira hacia la cavidad del molde para duplicar la superficie frontal (convexa) de toda la lente. Por el término "trasera", los inventores entienden la lámina de resina que mira hacia la base de la lente. La expresión "base de la lente" significa la parte de la lente que se moldea sobre el laminado para formar la parte principal de la lente.

55 Los objetivos de la presente invención se proporcionan de manera adicional por medio de diseño cuidadoso de la composición de poliuretano usada para albergar los colorantes fotocromicos. El material de la capa de poliuretano comprende a) un poliuretano termoplástico sólido, b) al menos un prepolímero de poliuretano con terminación de isocianato alifático y c) al menos un compuesto fotocromico seleccionado entre un grupo que consiste en espiropiranos, espiroxazinas, fulgidas, fulgimidas y naftopiranos. El poliuretano termoplástico tiene un índice NCO teórico de 90 a 105, y un peso molecular (medio expresado en número) de 9.000 a 100.000. El prepolímero de isocianato tiene un contenido de NCO de 1,0 % a 10,0 % en peso. La proporción en peso del poliuretano

termoplástico frente a prepolímero de isocianato está dentro del intervalo de 1:9 a 9:1. El(los) compuesto(s) fotocromico(s) representa de 0,1 % a 5 % del poliuretano total, en peso.

Con el fin de mejorar la resistencia frente a la fatiga de los compuestos fotocromicos, se añaden estabilizadores tales como antioxidantes, estabilizadores de luz y absorbedores de UV en la capa de poliuretano.

- 5 Preferentemente, el laminado fotocromico está formado por medio de un proceso de laminado-colada. Todos los componentes descritos anteriormente se disuelven en un disolvente apropiado, y se someten a colada sobre un revestimiento desprendible. Una vez que se ha evaporado sustancialmente el disolvente, la parte de poliuretano termoplástico proporciona suficiente rigidez a la película de poliuretano colada para que se desplace a través del proceso de laminado sin que tenga lugar deformación alguna. Después del laminado, el prepolímero de poliuretano proporciona la aptitud de curado adicional por medio de reacción con átomos de hidrógeno activos en el sistema con el fin de mejorar la estabilidad dimensional de la capa de poliuretano en condiciones de presión y temperatura elevadas.

- 15 Aunque el laminado fotocromico de acuerdo con la presente invención resulta especialmente apropiado para la preparación de lentes de policarbonato fotocromicas a través de un proceso de moldeo por inyección de inserto, otros usos no limitantes incluyen transparencias fotocromicas tales como gafas y pantallas de protección facial.

Descripción detallada de la invención

- 20 La presente invención proporciona un laminado de poliuretano fotocromico que tiene dos láminas de resina transparentes ligadas a una capa de poliuretano fotocromica formada por medio de curado de una mezcla de poliuretano fotocromica, al menos un prepolímero de isocianato, al menos un compuesto fotocromico, y un sistema estabilizador. El poliuretano termoplástico tiene un índice NCO teórico de 90 a 105, y un peso molecular (medio en número) de 20.000 a 100.000. El prepolímero de isocianato tiene un contenido de NCO de 1,0 % a 10,0 % en peso. La proporción en peso del poliuretano termoplástico vs prepolímero de isocianato en la composición de poliuretano fotocromica está dentro del intervalo de 1:9 a 9:1. El(los) compuesto(s) fotocromico(s) representa(n) de 0,1 % a 5 % en peso del poliuretano total.

- 25 Con el fin de mejorar la resistencia frente a la fatiga de los compuestos fotocromicos, se añaden estabilizadores tales como antioxidantes, estabilizadores de luz y absorbedores UV en la capa de poliuretano.

- 30 Preferentemente, el laminado fotocromico se prepara por medio de un proceso de laminado-colada. Se disuelven todos los componentes descritos anteriormente en un disolvente apropiado, sometidos a colada sobre un revestimiento desprendible. Una vez que se ha evaporado sustancialmente el disolvente, la parte de poliuretano termoplástico proporciona la película de poliuretano colada con suficiente rigidez para avanzar a través del proceso de laminado sin deformación alguna. Después del laminado, el prepolímero de poliuretano proporciona la aptitud de curado adicional por medio de reacción con átomos de hidrógeno tales como los grupos hidroxilo terminales, humedad, grupos uretano y grupos urea en el sistema, con el fin de mejorar la estabilidad dimensional de la capa de poliuretano en condiciones de temperatura y presión elevadas.

- 35 Láminas de resina transparentes

- 40 El material usado para preparar la lámina de resina transparente no está limitado con tal de que sea una resina de transparencia elevada. En el caso de incorporar el laminado fotocromico de la presente invención a un artículo termoplástico tal como una lente para gafas, preferentemente, las láminas de resina transparentes del laminado son de una resina que se puede fundir térmicamente con el material de base del artículo, de forma que el laminado fotocromico se integre de manera estrecha con la base del artículo cuando se produce con el proceso de moldeo por inyección de inserto. De este modo, resulta más preferido disponer del mismo tipo de material tanto para la base del artículo como para las láminas de resina transparente.

- 45 Los materiales de resina transparente incluyen policarbonato, polisulfona, butirato de acetato de celulosa (CAB), poliacrilatos, poliésteres, poliestireno, copolímero de acrilato y estireno, mezclas de polímeros transparentes compatibles. Las resinas preferidas son policarbonato, CAB, poliacrilatos y copolímeros de acrilato y estireno. Una resina basada en policarbonato es particularmente preferida debido a su elevada transparencia, elevada tenacidad, elevada resistencia térmica, elevado índice de refracción, y del modo más importante, y especialmente su compatibilidad con el material de base del artículo cuando se fabrican lentes fotocromicas de policarbonato con el laminado de poliuretano fotocromico de la presente invención y el proceso de moldeo por inyección de inserto. Una resina típica basada en policarbonato es poli(carbonato de bisfenol-A). Además, los ejemplos de resina basada en policarbonato incluyen homopolicarbonato tal como 1,1'-dihidroxi-difenilfenilmetilmetano, 1,1'-dihidroxi-difenil-difenilmetano, 1,1'-dihidroxi-3,3'-dimetildifenil-2,2-propano, su policarbonato de copolímero mutuo y policarbonato de co-polímero con bisfenol-A.

- 55 Aunque el espesor de una lámina de resina transparente no se encuentra particularmente restringido, normalmente es de 2 mm o menos, y preferentemente 1 mm o menos, pero no es menor de 0,025 mm.

Poliuretano termoplástico

5 Como poliuretano termoplástico, preferentemente se prepara a partir de un diisocianato, un poliol y un expansor de cadena. Los poliuretanos termoplásticos de este tipo se conocen y se pueden obtener, por ejemplo, de acuerdo con las patentes de Estados Unidos Nos. 3.963.679 y 4.035.213, cuyas divulgaciones se incorporan en la presente memoria por referencia.

10 El poliuretano termoplástico usado en la presente invención se prepara particularmente a partir de una composición que comprende a) un isocianato alifático que tiene una funcionalidad de 2, b) al menos un poliol de alto peso molecular que tiene una funcionalidad nominal de 2 y un peso molecular de 500 a 6000 g/mol, preferentemente de 700 a 3000 g/mol, y que representa de aproximadamente de 50 % a aproximadamente 98 % en peso, preferentemente de 70 % a 95 %, del total de especies reactivas de isocianato en la composición, y c) al menos un diol de bajo peso molecular que tiene un peso molecular de 62 a 499, y que representa de aproximadamente 2 % a aproximadamente 50 % en peso, preferentemente de 5 % a 30 %, del total de las especies reactivas de isocianato de la composición.

Poliolios

15 Los poliolios de la presente invención son los que se emplean comúnmente en la técnica para la preparación de elastómeros de poliuretano sometidos a colada. Natural y con frecuencia ventajosamente, también son posibles las mezclas de dichos poliolios. Los ejemplos de poliolios apropiados incluyen poli(poliolios de éter), poli(poliolios de éster), poli(poliolios de uretano), poli(poliol de butadieno) y poli(poliolios de carbonato), aunque se prefieren los tipos de poliéter y poliéster.

20 Entre los poli(poliolios de éter) apropiados se incluyen polioxietilén glicol, polioxipropilén glicol, polioxibutilén glicol, politetrametilén glicol, copolímeros de bloques, por ejemplo, combinaciones de polioxipropilén y polioxietilén glicoles, poli-1,2-oxibutilén y polioxietilén glicoles, poli-1,4-tetrametilén y polioxietilén glicoles, y glicoles copoliméricos preparados a partir de mezclas o adición secuencial de dos o más óxidos de alquileo. Se pueden preparar los poli(poliolios de éter de alquileo) por medio de cualquier proceso conocido tal como, por ejemplo, el proceso divulgado en Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 7, pp. 257-262, publicado por Interscience Publishers, Inc. (1951), cuya divulgación se incorpora por referencia en la presente memoria.

25 Los poliéteres preferidos incluyen los productos de adición de óxido de alquileo de poli(alcoholes hidricos) tales como etilén glicol, propilén glicol, dipropilén glicol, trimetilén glicol, 1,2-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, hidroquinona, resorcinol glicerol, glicerina, 1,1,1-trimetilol-propano, 1,1,1-trimetiloletano, pentaeritritol, 1,2,6-hexanotriol, alfa-metil glucósido, sacarosa y sorbitol. También se incluye dentro de la expresión "poli(alcohol hidrico)" compuestos procedentes de fenol tal como 2,2-bis(4-hidroxifenil)-propano, comúnmente conocido como Bisfenol A.

30 Los poli(poliolios de éster) apropiados incluyen los que se preparan por medio de polimerización de ϵ -caprolactona usando un iniciador tal como etilén glicol, etanolamina y similares. Los ejemplos apropiados adicionales son los que se preparan por medio de esterificación de poli(ácidos carboxílicos). Los poli(poliolios de éster) apropiados incluyen los productos de reacción de poli(alcoholes hidricos), preferentemente alcoholes dihidricos a los cuales se pueden añadir ácidos carboxílicos polibásicos, preferentemente dibásicos. En lugar de estos poli(ácidos carboxílicos), se pueden usar los correspondientes anhídridos de ácido carboxílico o ésteres de poli(ácido carboxílico) de alcoholes inferiores o sus mezclas, para la preparación de los poliésteres. Los poli(ácidos carboxílicos) pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos y/o heterocíclicos y pueden ser sustituidos, por ejemplo, por átomos de halógeno y/o insaturados. Se mencionan los siguientes como ejemplos: ácido succínico; ácido adípico; ácido subérico; ácido azelaico; ácido sebácico; ácido ftálico; ácido isoftálico; ácido trimelítico; anhídrido de ácido ftálico; anhídrido de ácido tetrahidroftálico; anhídrido de ácido hexahidroftálico; anhídrido de ácido tetracloroftálico; anhídrido de ácido endometilén tetrahidroftálico; anhídrido de ácido glutárico; ácido maleico; anhídrido de ácido maleico; ácido fumárico; 40 ácidos grasos dimérico y trimérico tales como ácido oleico; que se pueden mezclar con ácidos grasos monoméricos; tereftalatos de dimetilo y tereftalato de bis-glicol. Los poli(alcoholes hidricos) apropiados incluyen, por ejemplo, etilén glicol; propilén-glicol (1,2) y -(1,3); butilén glicol-(1,4) y -(1,3); hexanodiol-(1,6); octanodiol-(1,8); neopentil glicol; (1,4-bis-hidroximetilciclohexano); 2-metil-1,3-propanodiol; 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol; trimetilén glicol; tetraetilén glicol; polietilén glicol; dipropilén glicol; polipropilén glicol; dibutilén glicol y polibutilén glicol, glicerina y 50 trimetilolpropano. Un poli(poliol de éster) preferido es un poli(poliol de caprolactona) que tiene un peso molecular medio de 500 a 6.000, y preferentemente de 700 a 3.000.

Dioles

Los dioles apropiados son los poliolios listados anteriormente que tienen una funcionalidad de 2 y un peso molecular de 62 a 499. Los dioles preferidos son 1,4-butano-diol y 1,3-propano-diol.

Isocianatos

Preferentemente, el componente de isocianato es un diisocianato alifático. El diisocianato alifático está seleccionado entre el grupo que consiste en diisocianato de 1,4-tetrametileno, diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de

2,2,4-trimetil-1,6-hexametileno, diisocianato de 1,12-dodecametileno, ciclohexano-1,3 y 1,4-diisocianato, 1-isocianato-2-isocianatometil ciclopentano, 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetil-ciclohexano (diisocianato de isoforona o IPDI), bis-(4-isocianatociclohexil)-metano, diisocianato de 2,4'-dicrolohexilmetano, 1,3- y 1,4-bis-(isocianatometil)-ciclohexano, bis-(4-isocianato-3-metilciclohexil)-metano, diisocianato de alfa.,alfa.,alfa.,alfa.'-tetrametil-1,3- y/o -1,4-xilileno, 1-isocianato-1-metil-4(3)-isocianatometil ciclohexano, 2,4- y/o diisocianato de 2,6-hexahidrotolulileno y sus mezclas. Bis-(4-isocianatociclohexil)-metano es el diisocianato preferido de acuerdo con el método de la presente invención.

El proceso de polimerización para la preparación del poliuretano termoplástico se puede llevar a cabo en un recipiente, es decir, todos los materiales se pueden añadir inicialmente al recipiente de reacción. El proceso de polimerización también se puede llevar a cabo con un enfoque de prepolímero. Es decir, en primer lugar se obtiene un prepolímero de poliuretano con terminación de grupos isocianato haciendo reaccionar estequiométricamente un exceso de diisocianato con un polioli. La proporción equivalente apropiada de diisocianato con respecto a polioli en la presente invención es de 1,2:1,0 a 8,0:1,0. Posteriormente, se mezcla un expansor de cadena de diol con el prepolímero para completar la reacción. El índice de NCO del poliuretano termoplástico, formado a partir del cociente, que se multiplica por 100, de la proporción equivalente de grupos isocianato con respecto a la suma de los grupos hidroxilo de polioli y expansor de cadena está dentro de un intervalo de 90 a 105, preferentemente entre 92 y 101.

Se pueden añadir catalizadores tales como organoestaño y otros jabones metálicos en la mezcla para preparar un poliuretano termoplástico. Los ejemplos de catalizadores incluyen dilaurato de dibutilestaño, octoato estannoso y naffenato de cobalto.

Prepolímero de isocianato

El prepolímero de isocianato usado en la composición de poliuretano fotocromica de la presente invención se prepara de la misma forma que el prepolímero usado para preparar el poliuretano termoplástico en un método de prepolímero descrito con anterioridad. Preferentemente, el polioli y el isocianato usados para preparar el prepolímero de isocianato son el mismo que el polioli para preparar el poliuretano termoplástico. Más preferentemente, el isocianato es un diisocianato alifático descrito en las secciones anteriores, y el polioli es un poli(polioli de éster) que tiene un peso molecular entre 700 y 3.000. El peso molecular (medio expresado en número) del prepolímero de isocianato está preferentemente entre 1.000 y 6.000, y más preferentemente entre 1.500 y 4.000. Como prepolímero con terminación de grupo isocianato, su contenido de NCO está entre 1,0 % y 10,0 %, preferentemente entre 2,0 % y 8,0 %.

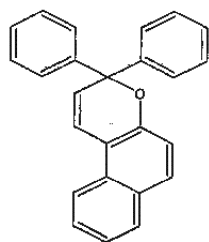
Cuando se mezcla el prepolímero de isocianato y el poliuretano termoplástico juntos, la proporción de mezcla en peso está dentro del intervalo de 1:9 a 9:1, preferentemente de 1:3 a 3:1.

Compuestos fotocromicos

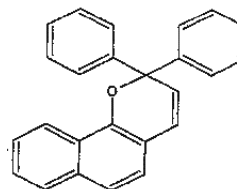
Los compuestos fotocromicos apropiados en el contexto de la invención son compuestos orgánicos que, en estado de disolución, se activan (oscurecen) cuando se exponen a una determinada energía de luz (por ejemplo, luz solar de exterior) y se aclaran cuando se retira la energía de luz. Están seleccionados entre el grupo que consiste esencialmente en benzopiranos, naftopiranos, espirobenzopiranos, espiro-naftopiranos, espirobenzoxazinas, espiro-naftoxazinas, fulgidas y fulgimidas. Se han presentado dichos compuestos fotocromicos, por ejemplo, en las patentes de Estados Unidos Nos. 5.658.502, 5.702.645, 5.840.926, 6.096.246, 6.113.812 y 6.296.785; y en la Solicitud de Patente de Estados Unidos N°. Ser. 10/038.350, todas cedidas al mismo cesionario que la presente invención y todas incorporadas por referencia en la presente memoria.

Entre los compuestos fotocromicos identificados, se prefieren derivados de naftopirano para los artículos ópticos tales como las lentes oculares. Exhiben una eficacia de cuanto buena para el coloreado, buena sensibilidad y densidad óptica saturada, un blanqueado o velocidad de decoloración aceptable y, de la manera más importante, un buen comportamiento de fatiga. Estos compuestos se encuentran disponibles para cubrir el espectro de luz visible desde 400 hasta 700 nm. De este modo, es posible obtener un color blanqueado deseado, tal como gris neutro o marrón, por medio de mezcla de dos o más compuestos fotocromicos que tienen colores complementarios en estado activado.

Se prefieren más los nafto[2,1b]piranos y nafto[1,2b]piranos representados por medio de la fórmula genérica siguiente:



nafto[2,1-b]pirano



nafto[1,2-b]pirano

5 Se usan sustituyentes sobre diversas posiciones de la estructura aromática para ajustar los compuestos con el fin de que tengan el color y la tasa de decoloración deseados, y un comportamiento de fatiga mejorado. Por ejemplo, un colorante fotocromático puede contener un grupo polimerizable, tal como un grupo (met)acrililoxi o un grupo (met)alilo, de manera que se pueda ligar químicamente al material de hospedador a través de polimerización.

10 La cantidad de compuesto(s) fotocromático(s) incorporada en la capa de poliuretano de la presente invención viene determinada por el bloqueo de luz deseado en estado activado y el espesor de la propia capa de poliuretano. Preferentemente, la transmisión de luz visible preferida en exterior de las gafas de sol está entre 5 % y 50 %, más preferentemente entre 8 % y 30 %, del modo más preferido entre 10 % y 20 %. Preferentemente, la cantidad de sustancia fotocromática total incorporada o aplicada sobre la capa de poliuretano puede variar de aproximadamente 0,1 % en peso a 5 % en peso del poliuretano total, y más preferentemente de aproximadamente 0,5 % en peso a aproximadamente 3,0 % en peso. Si el espesor de la capa de poliuretano es de 100 μm , se requiere entre 15 aproximadamente 0,5 % en peso y aproximadamente 1 % en peso del(de los) compuesto(s) fotocromático(s) para lograr una transmisión de luz en exterior de entre 10 % y 20 %. La cantidad de compuesto(s) fotocromático(s) necesaria es inversamente proporcional al espesor de la capa de poliuretano. En otras palabras, para lograr la misma transmisión de luz en exterior, cuanto más gruesa es la capa de poliuretano, más baja es la concentración de compuesto(s) fotocromático(s) usado(s). La concentración del(de los) compuesto(s) fotocromático(s) usado(s) también 20 depende de la intensidad de color del(de los) compuesto(s) fotocromático(s) en estado activado.

Estabilizadores

Los aditivos tales como antioxidantes y estabilizadores de luz se incorporan en la capa de poliuretano con el fin de mejorar la resistencia frente a la fatiga de los compuestos fotocromáticos. Normalmente, se usan aminas con impedimento estérico como estabilizadores de luz, y normalmente se usan fenoles con impedimento estérico como 25 antioxidantes. Los estabilizadores de luz de amina con impedimento estérico preferidos incluyen sebacato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinilo), o un producto de condensación de 1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinol, alcohol tridodecílico y un ácido 1,2,3,4-butanotetra carboxílico como compuestos de amina terciaria con impedimento estérico. Los antioxidantes de fenol preferidos incluyen, 1,1,3-tris(2-metil-4-hidroxi-, 5-t-butilfenil)butano, tetraquis-[metilen-3-(3',5'-di-t-butil-4'-hidroxi-fenil)propionato]metano y 1,3,5-tris(3,5-di-t-butil-4-hidroxibencil)-1-3,5-triazin-2,4,6-(1H,3H,5H)-triona. Se prefieren los antioxidantes de fenol que contienen 3 o más fenoles con impedimento estérico. 30

Proceso para preparar el laminado

Se puede producir un laminado fotocromático que tiene una capa de poliuretano entre dos láminas de resina transparente de acuerdo con la presente invención por medio de una variedad de procesos. Dependiendo de la 35 naturaleza del material de partida hasta el poliuretano, se pueden usar procesos tales como colada-laminado (también denominado en la técnica como revestimiento-laminado) y extrusión-laminado.

Para la composición fotocromática de la presente invención, se ha desarrollado un nuevo proceso de colada-laminado por parte de los inventores. El proceso comprende esencialmente: a) preparar una disolución de colada con disolvente por medio de disolución de un poliuretano termoplástico sólido, al menos un prepolímero de poliuretano de isocianato, al menos un compuesto fotocromático, y estabilizadores opcionales en un disolvente apropiado; b) colar 40 la disolución sobre una película de revestimiento desprendible; c) retirar el disolvente de la película colada hasta un estado sustancialmente sólido para formar una película de poliuretano fotocromática; d) transferir-laminar la película de poliuretano fotocromática entre dos láminas de resina transparente; e) curar la película de poliuretano fotocromática, formando de este modo un laminado de poliuretano fotocromático.

45 Para colar una película de poliuretano fotocromática, en primer lugar se disuelven un poliuretano termoplástico, un prepolímero de isocianato, compuestos fotocromáticos seleccionados y otros aditivos necesarios, en un disolvente apropiado o en una mezcla de disolventes para formar la disolución de colada. Normalmente, la concentración de

sólidos en dicha disolución es de 15 % a 50 % en peso, y la disolución tiene una viscosidad apropiada para el revestimiento. Por ejemplo, la viscosidad apropiada de la disolución de colada para el uso de un método de boquilla con rendija está dentro del intervalo de 500 cPs a 5000 cPs. Los ejemplos de disolventes apropiados que se pueden usar para disolver los poliuretanos incluyen ciclohexano, tolueno, xileno y etil benceno, ésteres tales como acetato de etilo, acetato de metilo, acetato de isopropilo, acetato de n-propilo, acetato de isobutilo, acetato de n-butilo, acetato de isoamilo, propionato de metilo y propionato de isobutilo, cetonas tales como acetona, metiletilcetona, dietil cetona, metilisobutil cetona, acetil acetona y ciclohexil cetona, ésteres de éter tales como acetato de celosolve, diacetato de dietilglicol, acetato de mono n-butil éter de etienglicol y acetato de monometiléter de propilen glicol, alcoholes terciarios tales como alcohol de diacetona y alcohol t-amílico y tetrahidrofurano. Se prefieren acetato de etilo, etil metil cetona, ciclohexano, tetrahidrofurano, tolueno y sus combinaciones.

Posteriormente, se somete la disolución a colada sobre un revestimiento desprendible por medio del uso del método conocido por los expertos en la técnica, tal como, boquilla con rendija, cuchilla sobre rodillo, rodillo inverso, huecograbado, etc. Se prefieren boquilla con rendija y cuchilla sobre película. El método de boquilla con rendija resulta especialmente preferido debido a su capacidad para manipular un amplio intervalo de viscosidad de disolución y para colar películas uniformes. Un revestimiento desprendible puede consistir en una película de base y un revestimiento desprendible o simplemente la propia película. Se pueden emplear, por sí mismas, películas con energía superficial suficientemente baja para proporcionar un fácil desprendimiento de la película colada. Los ejemplos incluyen poliolefinas de baja energía y fluoropolímeros. Los revestimientos desprendibles que se encuentran más disponibles comercialmente están basados en la película de poliéster revestida con un revestimiento desprendible. Este revestimiento desprendible tiene una energía superficial apropiada de forma que la disolución de colada o el revestimiento forme una película uniforme (por ejemplo sin formación de rebordes) sobre el mismo. Al mismo tiempo, el revestimiento desprendible no proporciona buena adhesión a la película seca ya que la película se puede despegar de forma fácil. Los revestimientos desprendibles incluyen base de silicona (siloxano) y que no es de silicona tal como fluoropolímeros. Se prefiere un revestimiento basado en poliéster (PET) con un revestimiento de liberación de siloxano curado, debido a la estabilidad dimensional, planicidad, manipulación, resistencia frente a disolventes y bajo coste. Los revestimientos apropiados deberían tener un espesor de 25 micrómetros a 130 micrómetros.

La película de poliuretano fotocromática húmeda colada sobre el revestimiento desprendible se seca secuencialmente en un sistema de horno con aire forzado. Se evapora sustancialmente el disolvente de forma que la retención de disolvente en la película de poliuretano fotocromática sea suficientemente baja para no provocar defectos (por ejemplo, formación de burbujas) en el futuro laminado. Preferentemente, la retención de disolvente es menor de 2 % en peso, más preferentemente menor de 1 % en peso, y del modo más preferido menor de 0,5 % en peso. Se pueden usar métodos convencionales tales como secadores de aire caliente para evaporar el disolvente antes del laminado. Las condiciones de secado, tales como temperatura y caudal de aire en el horno, durante un valor deseado de retención de disolvente, dependen de la naturaleza del disolvente, espesor de la película colada, tipo de revestimiento desprendible y velocidad de la red. Las condiciones de secado no deberían ser tan agresivas que provocaran defectos superficiales sobre la película colada. Los ejemplos de defectos son ampollas (burbujas) y piel de naranja. Preferentemente, el sistema de horno de secado tiene multi-zonas cuyas condiciones de secado se controlan por separado.

El espesor de la capa de poliuretano fotocromática seca es de aproximadamente 5 micrómetros a aproximadamente 150 micrómetros. Para el uso del laminado fotocromático en un proceso de moldeo por inyección de inserto para preparar lentes fotocromáticas plásticas, preferentemente el espesor del poliuretano fotocromático está entre 5 micrómetros y 80 micrómetros. La variación de espesor del poliuretano fotocromático debería controlarse con el fin de producir un bloqueo de luz uniforme en estado activado. Se requiere una variación de espesor menor que 15 % con respecto a la anchura del laminado y preferentemente menor que 10 % y más preferentemente menor que 5 %.

El laminado por transferencia de la película de poliuretano fotocromática seca a las dos láminas de resina transparentes para formar un laminado de la película de poliuretano entre las dos láminas de resina, se puede llevar a cabo bien por medio de un proceso de laminado secuencial o bien por medio de un proceso de laminado en línea. En un proceso de laminado secuencial, en primer lugar se somete a laminado la película de poliuretano seca sobre el revestimiento desprendible hasta la primera lámina de resina transparente a través de una primera estación de laminado. El semi-laminado que consta de revestimiento desprendible, película de poliuretano y lámina de resina, posteriormente se enrolla sobre un núcleo. Posteriormente, se hace pasar el devanado hasta una segunda estación de laminado en la cual se despegar el revestimiento desprendible y se somete a laminado la segunda lámina transparente hasta la película de poliuretano, para formar el laminado final de poliuretano fotocromático. La primera y segunda estaciones de laminado pueden ser iguales. El laminado se puede llevar a cabo entre dos rodillos de acero revestidos con cromo o entre un rodillo de acero y un rodillo de caucho, aunque se prefiere el último.

De acuerdo con los descubrimientos de los inventores, se prefiere más un proceso de laminado en línea. En dicho proceso, se somete inmediatamente a laminado la segunda lámina de resina transparente hasta el semi-laminado sin devanar primero el semi-laminado. El laminado en línea se puede llevar a cabo con dos estaciones de laminado de dos rodillos o, de manera más apropiada, se puede llevar a cabo en una configuración de tres rodillos en la cual el primer y segundo rodillos forman una primera línea de contacto, y el segundo rodillo y el tercer rodillos forman una segunda línea de contacto. En primer lugar, se somete a laminado la película de poliuretano seca sobre el

revestimiento desprendible hasta la primera lámina de resina transparente a través de la primera línea de contacto. Sin producir la conformación del devanado de un semi-laminado, se despega el revestimiento desprendible e, inmediatamente, se produce el laminado de la segunda lámina de resina transparente hasta el lado expuesto de la película de poliuretano sobre la primera lámina de resina transparente, a través de la segunda línea de contacto. El presente proceso de laminado en línea aumenta significativamente la productividad. También elimina una etapa de devanado extra y reduce los posibles defectos en la película de poliuretano asociados a la etapa de devanado. Los ejemplos de defectos son deslaminado entre la película de poliuretano y la lámina de resina transparente, impresiones en la película de poliuretano provocadas por posibles partículas externas bajo presión de devanado.

El laminado de poliuretano fotocromico formado de este modo de acuerdo con la presente invención requiere el curado antes de la aplicación. Preferentemente, el curado se lleva a cabo en dos etapas: a) curado ambiental durante 1 día a 1 semana, b) pos curado a temperatura elevada de 50 °C a 130 °C durante 8 horas a 1 semana.

Si el disolvente seleccionado para disolver la composición de poliuretano fotocromica no blanquea la lámina de resina transparente, se puede emplear una colada directa sobre la lámina de resina. En este caso, una configuración simple de laminado con dos rodillos resulta aceptable para preparar el laminado de poliuretano.

En un proceso alternativo, se puede someter a co-extrusión la capa fotocromica procedente de un poliuretano termoplástico y un prepolimero de poliuretano con terminación de isocianato utilizando un extrusor de husillo individual o gemelar. Posteriormente, se somete a laminado en caliente la película de poliuretano fotocromica sometida a extrusión, entre dos láminas de resina transparente para formar el laminado de poliuretano fotocromico. Se pueden incorporar los compuestos fotocromicos y otros aditivos en el poliuretano durante la etapa de síntesis de resina o se mezclan en masa fundida antes de la extrusión.

Aunque el laminado fotocromico de acuerdo con la presente invención es especialmente apropiado para preparar lentes de policarbonato a través de un proceso de moldeo por inyección de inserto descrito en la patente de Estados Unidos comúnmente cedida N°. 6.328.446, también se puede usar como tal para otras transparencias fotocromicas tales como gafas y pantallas de protección facial. El laminado fotocromico también se puede incorporar en otros tipos de lentes oculares tales como lentes de resina colada con un proceso descrito en la patente de Estados Unidos N°. 5.286.419.

Ahora se ilustra el laminado de poliuretano fotocromico de acuerdo con la presente invención con referencia a los siguientes ejemplos, que no deben interpretarse como una limitación del alcance de la invención en modo alguno.

En los ejemplos, todos los valores son expresiones de % en peso. CR49 y CR59 son nombres comerciales de colorantes fotocromicos disponibles en Corning Corp. Grey-762 es un colorante fotocromico gris patentado. Irganox-10 como antioxidante, Tinuvin-144 y Tinuvin-765 como estabilizadores de luz se encuentran disponibles en CIBA (Tarrytown, Nueva York, Estados Unidos).

Para evaluar visualmente la activación y la uniformidad de capa de poliuretano fotocromico, se expuso un laminado fotocromico o lente a irradiación UV (12 mv/m²) durante 5 minutos.

Ejemplo 1

Preparación de un Prepolimero de Poliuretano de Isocianato **A**: en un matraz de 3 bocas equipado con un agitador de cabecera, termopar y adaptador de vacío, se introdujeron 393,5 g (3 equivalentes) de 4,4'-diclohexilmetanodiisocianato (H12MDI, disponible en Bayer como Desmodur W) en el reactor y se agitó a temperatura ambiente. Se precalentaron 1000 g (2 equivalentes) de un policaprolactona diol que tenía un número de OH de 112 mg de KOH/g y un peso molecular medio expresado en número de aproximadamente 1000 g/mol (disponible en Dow Chemical como Tone™ 2221) en un horno a 80 °C y se añadieron al reactor. Se permitió la agitación de la mezcla durante aproximadamente 15 minutos, antes de añadir 6 g de catalizador de dilaurato de dibutilestaño (disponible en Air Products como T-12). Se evacuó el matraz de reacción (< 0,1 mm Hg) y se mantuvo a 90 °C durante 6 horas. Se extrajo una alícuota del prepolimero y se sometió a valoración en cuanto al contenido de isocianato usando una valoración convencional de n-butyl amina. Se encontró que el contenido de isocianato fue de 2,92 % (teoría; 3,0 %).

Ejemplo 2

Preparación de un Prepolimero de Poliuretano de Isocianato **B**: en un matraz de 3 bocas equipado con un agitador de cabecera, termopar y adaptador de vacío, se introdujeron 613,0 g (4,67 equivalentes) de 4,4'-diclohexilmetanodiisocianato (H12MDI, disponible en Bayer como Desmodur W) en el reactor y se agitó a temperatura ambiente. Se precalentaron 1000 g (2 equivalentes) de un policaprolactona diol que tenía un número de OH de 112 mg de KOH/g y un peso molecular medio expresado en número de aproximadamente 1000 g/mol (disponible en Dow Chemical como Tone™ 2221) en un horno a 80 °C y se añadieron al reactor. Se permitió la agitación de la mezcla durante aproximadamente 15 minutos, antes de añadir 6 g de catalizador de dilaurato de dibutilestaño (disponible en Air Products como T-12). Se evacuó el matraz de reacción (< 0,1 mm Hg) y se mantuvo a 90 °C durante 6 horas. Se extrajo una alícuota del prepolimero y se sometió a valoración en cuanto al contenido de isocianato usando una valoración convencional de n-butyl amina. Se encontró que el contenido de isocianato fue de

6,75 % (teoría; 7,0 %).

Preparación de Poliuretano Termoplástico: se preparó un poliuretano termoplástico que tenía un índice NCO teórico de 95 como se muestra a continuación. Se calentó el prepolímero de isocianato B (927,2 g) preparado en el Ejemplo 2 a vacío (< 0,1 mm de Hg) con agitación hasta 80 °C y se combinaron 1,4-butano-diol (72,8 g) como expansor de cadena y 3 g de catalizador de dilaurato de dibutilestaño con el prepolímero al tiempo que se mantenía la agitación. Se agitó la mezcla durante 30 segundos y posteriormente se vertió en una bandeja revestida con Teflon. Se sometió a curado la bandeja que contenía la colada en un horno a 85 °C durante 24 horas.

Ejemplo 4

En primer lugar se preparó una disolución disolviendo 4 g del poliuretano termoplástico preparado en el Ejemplo 13 en 16 g de tetrahidrofurano anhidro. Posteriormente, se añadieron 4 g de prepolímero de isocianato preparado en el Ejemplo 1 a la disolución, 0,14 g de colorante CR9, 0,02 g de colorante CR59, 0,17 g de cada uno de Irganox-1010, Tinuvin-144 y Tinuvin-765. Se agitó la mezcla a temperatura ambiente durante 3 horas antes de la colada sobre un revestimiento de fácil desprendimiento (disponible en CPFilms como T-50) con una barra de extracción orientada a un espesor de película seca de 38 micrómetros. Se evaporó el disolvente de la película colada a 60 °C durante 5 minutos con flujo de aire por encima de la película. Se laminó por transferencia la película seca entre dos láminas de policarbonato de 0,3 mm de espesor (disponibles en Teijin como PC-1151) con un laminador de rodillo de sobremesa. Tras 14 días a temperatura ambiente, se sometió el laminado a curado a 70 °C durante 3 días.

Se cortó el laminado en un disco de 76 mm y se usó para preparar una lente fotocromica de policarbonato multifocal segmentada. Tras el proceso de moldeo por inyección de inserto con parámetros de moldeo comunes, la lente acabada presentó una línea de segmento frágil, fina y aceptable. No se observó sangrado de poliuretano a partir del laminado. La lente mostró una activación fotocromica rápida e uniforme. No se observaron defectos de laminado.

Ejemplo 5

Se preparó, en primer lugar, una disolución que tenía 28,2 % de sólidos, disolviendo 1950 g de poliuretano termoplástico preparado en el Ejemplo 3 en 7550 g de tetrahidrofurano anhidro. Se añadieron a la disolución 780 g de prepolímero de isocianato preparado en el Ejemplo 1, 59 g de cada uno de colorante "762", Irganox-1010, Tinuvin-144 y Tinuvin-765. Se agitó la mezcla a temperatura ambiente durante 3 horas, posteriormente se dejó sedimentar durante la noche antes de la colada sobre un revestimiento de fácil desprendimiento (disponible en Saint-Gobain como 8310) a una velocidad de red de 5,5 pies por minuto en un dispositivo de revestimiento piloto equipado con una boquilla con rendija, un horno de secado de dos zonas y una estación de laminado de tres rodillos. Se evaporó el disolvente de la película colada a 70 °C durante 1 minuto y 120 °C durante otro minuto con flujo de aire forzado por encima de la película. La película seca tuvo un espesor de 38 micrómetros y tuvo una retención de disolvente de 0,1 %. Se laminó por transferencia entre dos láminas de policarbonato de espesor de 0,3 mm (disponibles en Teijin como PC-1151) con un proceso en línea (sin devanado del semi-laminado del revestimiento desprendible, película de poliuretano, y la primera lámina de policarbonato). Tras 4 días en el ambiente (22 °C y HR de 35 % ~ 50 %), se sometió a curado el laminado a 70 °C durante 3 días.

Se cortó el laminado en un disco de 76 mm y se usó para preparar lentes fotocromicas de policarbonato multifocales segmentadas. Tras el proceso de moldeo por inyección de inserto con parámetros de moldeo comunes, la lente acabada presentó una línea de segmento frágil, fina y aceptable. No se observó sangrado de poliuretano a partir del laminado. La lente mostró una activación fotocromica rápida e uniforme. No se observaron defectos de laminado.

Ejemplo 6

En primer lugar, se preparó una disolución que tenía 35,3 % de sólidos, disolviendo 1950 g del poliuretano termoplástico preparado en el Ejemplo 3 en 774 g de tetrahidrofurano anhidro. Se añadieron posteriormente 1950 g del prepolímero de isocianato preparado en el Ejemplo 1, 68 g de colorante CR49, 10 g de colorante CR59, 85 g de cada uno de Irganox-1010, Tinuvin-144 y Tinuvin-765 a la disolución. Se agitó la mezcla a temperatura ambiente durante 3 horas y posteriormente se dejó sedimentar durante la noche, a continuación se coló directamente sobre una primera lámina de policarbonato de espesor de 0,3 mm (disponible en Teijin como PC1151) a una velocidad de red de 5,5 pies por minuto en un dispositivo de revestimiento piloto equipado con una boquilla de rendija, un horno de secado de dos zonas y una estación de laminado de tres rodillos. Se evaporó el disolvente de la película colada a 94 °C durante 1 minuto y 127 °C durante otro minuto con flujo de aire forzado por encima de la película. La película seca tuvo un espesor de 25 micrómetros y una retención de disolvente de 0,1 %. Se laminó una segunda lámina de policarbonato de espesor de 0,3 mm sobre el lado expuesto de la película de poliuretano seca sobre la primera lámina de policarbonato. Tras 4 días en el ambiente (22 °C y HR de 35 % ~ 50 %), se sometió el laminado a curado a 70 °C durante 3 días. El laminado obtenido fue transparente. No se apreció blanqueo por disolvente sobre las láminas de policarbonato.

Ejemplo de Comparación 1

Sobre 10 g de una resina de adhesivo de uretano Hysol® (Loctite) U-10FI se disuelven 1,5 % de colorante "762", 2,0

% de Tinuvin 144 y 2,0 % de Tinuvin 765. Posteriormente, se mezclan 9,1 g de agente de endurecimiento adhesivo de uretano Hysol® U-10FL para formar un adhesivo líquido.

5 Se revistió el adhesivo con una barra de extracción directamente sobre una lámina de policarbonato (espesor de 0,3 mm, disponible en Teijin como 1151) para formar una película colada de 38 micrómetros. Se laminó otra lámina de policarbonato sobre el adhesivo a través de un laminador de rodillos de sobremesa. Parte del adhesivo se escurrió. Se permitió el curado del laminado a temperatura ambiente durante la noche, y posteriormente se sometió a pos curado a 65 °C durante 10 horas.

10 Cuando se activó el laminado fotocromico, se observaron puntos finos (ligeramente activados debido a los puntos finos en la capa de poliuretano) y no uniformidad de activación debida al gradiente de espesor a lo largo del laminado.

Ejemplo de Comparación 2

15 Se siguió el Ejemplo 4, exceptuando que se rechazó el prepolímero de isocianato. La capa de poliuretano fotocromica fue de un espesor de 38 micrómetros. El laminado mostró una activación fotocromica uniforme. No se observaron defectos de laminado. No obstante, cuando se produce el moldeo en una lente de policarbonato como en el Ejemplo 4, se observa un sangrado de poliuretano intenso en el borde del laminado.

20 Se ha proporcionado la descripción detallada anterior de las realizaciones preferidas de la invención con fines de ilustración y descripción. No se pretende que sea exhaustiva o que limite la invención a las realizaciones concretas divulgadas. Muchas modificaciones y variaciones resultarán evidentes para los expertos en la técnica a la cual pertenece la invención. Se escogen las realizaciones y se describen con el fin de explicar los principios de la invención y su aplicación práctica, permitiendo de este modo que otros expertos en la técnica comprendan la invención para diversas realizaciones y con diversas modificaciones que se adaptan al uso particular contemplado. Se pretende que el alcance de la invención venga definido por medio de las reivindicaciones siguientes y sus equivalentes.

REIVINDICACIONES

1.- Un laminado de poliuretano fotocromico que comprende:

- una primera lámina de resina;
- una segunda lámina de resina;

5 una capa de poliuretano fotocromica, incluyendo dicha capa de poliuretano fotocromica un compuesto fotocromico disuelto en el interior de la misma, presentando dicha capa de poliuretano fotocromica un lado superior y un lado inferior, dicha capa superior ligada a dicha primera lámina de resina y dicho lado inferior ligado a dicha segunda lámina de resina;

y

10 en el que dicha capa de poliuretano fotocromica se forma por medio de curado de una mezcla de poliuretano termoplástico y al menos un prepolimero de poliuretano de isocianato y al menos un compuesto fotocromico.

2.- Un laminado de poliuretano fotocromico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho poliuretano termoplástico, que tiene un peso molecular dentro del intervalo de aproximadamente 9.000 a 100.000 g/mol, se obtiene haciendo reaccionar

- 15 a) un poliol seleccionado entre un grupo que consiste en poli(poliol de éster) y poli(poliol de éter), que tiene un peso molecular dentro del intervalo de aproximadamente 500 a 6.000 g/mol, y una funcionalidad de 2;
- b) un diisocianato alifático o un diisocianato cicloalifático, o ambos, en una proporción equivalente de diisocianato con respecto a poliol dentro del intervalo de aproximadamente 1,2:1,0 a 8,0:1,0;
- 20 c) con un diol como expansor de cadena que tiene un peso molecular dentro del intervalo de aproximadamente 62 a 499 g/mol, siendo el índice NCO teórico calculado multiplicando por 100 la proporción equivalente de grupos isocianato con respecto a la suma de grupos hidroxilo de poliol y diol de aproximadamente 90 a 105.

25 3.- Un laminado de poliuretano fotocromico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho prepolimero de poliuretano de isocianato, que tiene un peso molecular dentro del intervalo de aproximadamente 1.000 a 6.000 g/mol, se obtiene haciendo reaccionar

- a) un poliol seleccionado entre un grupo que consiste en poli(poliol de éster) y poli(poliol de éter), que tiene un peso molecular dentro del intervalo de 500 a 3000 g/mol y funcionalidad de 2;
- 30 b) con un diisocianato alifático, un diisocianato cicloalifático, o ambos, en una proporción equivalente de diisocianato con respecto a poliol dentro del intervalo de aproximadamente 1,2:1,0 a 8,0:1,0;

4.- Un laminado de poliuretano fotocromico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el compuesto fotocromico está seleccionado entre el grupo que consiste esencialmente en benzopiranos, naftopiranos, espirobenzopiranos, espiroaftopiranos, espirobencoxazinas, espiroaftoxazinas, fulgidas y fulgimidias.

35 5.- Un laminado de poliuretano fotocromico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el material de resina para dichas láminas de resina transparente está seleccionado entre un grupo que consiste en policarbonatos, (co)polimeros de cicloolefina, polimeros de derivados de acrilato, butirato de acetato de celulosa y triacetato de celulosa.

6.- Un laminado de poliuretano fotocromico de acuerdo con la reivindicación 2, en el que dicho poli(poliol de éster) está seleccionado entre un grupo que consiste en poli(poliol de caprolactona) y poli(poliol de adipato de butileno).

40 7.- Un laminado de poliuretano fotocromico de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el poli(poliol de éter) está seleccionado entre un grupo que consiste en polipropilen glicol y politetrametilen glicol.

8.- Un laminado de poliuretano fotocromico de acuerdo con la reivindicación 2, en el que dicho diisocianato está seleccionado entre un grupo que consiste en diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona, diisocianato de ciclohexano, diisocianato de metilciclohexano y diisocianato de dicitlohexilmetano.

45 9.- Un laminado de poliuretano fotocromico de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el dicho diol está seleccionado entre un grupo que consiste en propanol diol, butanol diol, pentano diol, hexano diol, dietilen glicol, dipropilen glicol y ciclohexano diol.

10.- Un laminado de poliuretano fotocromico de acuerdo con la reivindicación 3, en la que dicho poli(poliol de éster) está seleccionado entre un grupo que consiste en poli(poliol de caprolactona) y poli(poliol de adipato de butileno).

50 11.- Un laminado de poliuretano fotocromico de acuerdo con la reivindicación 3, en el que dicho poli(poliol de éter) está seleccionado entre un grupo que consiste en polipropilen glicol y politetrametilen glicol.

- 12.- Un laminado de poliuretano fotocromico de acuerdo con la reivindicación 3, en el que dicho diisocianato está seleccionado entre un grupo que consiste en diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona, diisocianato de ciclohexano, diisocianato de metilciclohexano y diisocianato de dicitlohexilmetano.
- 5 13.- Un laminado de poliuretano fotocromico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha capa de poliuretano fotocromica tiene un espesor dentro del intervalo de aproximadamente 10 μm a aproximadamente 100 μm .
- 14.- Un laminado de poliuretano fotocromico de acuerdo con la reivindicación 4, en el que dicho compuesto fotocromico está seleccionado entre el grupo que consiste esencialmente en nafto[2,1b]piranos y nafto[1,2b]piranos.
- 10 15.- Un laminado de poliuretano fotocromico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la proporción de mezcla de dicho poliuretano termoplástico con respecto a dicho prepolimero de isocianato está dentro del intervalo de aproximadamente 9:1 a 1:9 en peso.
- 16.- Un proceso para producir un laminado de poliuretano fotocromico transparente, que comprende:
- 15 a) preparar una disolución de colada de disolvente disolviendo un poliuretano termoplástico sólido, al menos un prepolimero de poliuretano de isocianato, al menos un compuesto fotocromico y estabilizadores opcionales en un disolvente apropiado;
 - b) colar la disolución sobre una película de revestimiento desprendible;
 - c) secar el disolvente a partir de la película colada hasta un estado sustancialmente sólido para formar una película de poliuretano fotocromica;
 - 20 d) laminar por transferencia la película de poliuretano fotocromica entre dos láminas de resina transparentes;
 - e) someter a curado la película de poliuretano fotocromica, formando de este modo un laminado de poliuretano fotocromico.
- 17.- Un proceso para producir un laminado de poliuretano fotocromico transparente de acuerdo con la reivindicación 16, en el que la etapa d) se lleva a cabo a través de un proceso secuencial.
- 25 18.- Un proceso para producir un laminado de poliuretano fotocromico transparente de acuerdo con la reivindicación 16, en el que la etapa d) se lleva a cabo a través de un proceso en línea.