

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0620389-2 A2**

(22) Data de Depósito: 15/12/2006
(43) Data da Publicação: 16/11/2011
(RPI 2132)



(51) *Int.Cl.:*
B05D 1/40
G02C 7/10

(54) **Título:** MÉTODO DE REVESTIMENTO POR ROTAÇÃO

(30) **Prioridade Unionista:** 21/12/2005 JP 2005-368561

(73) **Titular(es):** Tokuyama Corporation

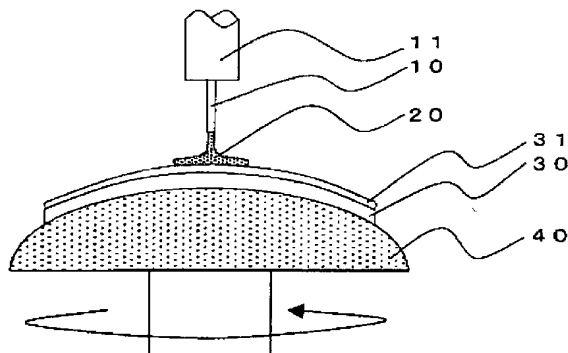
(72) **Inventor(es):** Katsuhiro Mori, Noriyuki Fukada

(74) **Procurador(es):** Orlando de Souza

(86) **Pedido Internacional:** PCT JP2006325041 de 15/12/2006

(87) **Publicação Internacional:** WO 2007/072754de
28/06/2007

(57) **Resumo:** MÉTODO DE REVESTIMENTO POR ROTAÇÃO. A presente invenção tem por objetivo reduzir ou evitar a incorporação de bolhas num filme de revestimento formado por revestimento por rotação de uma superfície de um substrato com um líquido de revestimento tendo uma alta viscosidade a uma velocidade de descarga relativamente alta. O método de revestimento por rotação referente à presente invenção compreende as etapas de descarregar um líquido de revestimento a partir da ponta de um bocal e gotejar sobre uma superfície de um substrato em rotação para formar um filme de revestimento uniforme sobre a superfície do substrato, caracterizado pela distância entre a ponta do bocal e a superfície do substrato durante a descarga do líquido de revestimento ser de 2,5 mm ou menor.



**PI0620389-2****MÉTODO DE REVESTIMENTO POR ROTAÇÃO****Campo Técnico da Invenção**

A presente invenção se refere a um método de revestimento por rotação para formar um filme de revestimento uniforme sobre uma superfície de um substrato. Em maiores detalhes, a presente invenção se refere a um método de revestimento por rotação, através do qual, ao se formar uma camada fotocromática em um substrato de lentes de óculos tendo uma camada de iniciador (camada primer) sobre a superfície, a incorporação de bolhas na camada fotocromática pode ser evitada.

Fundamentos da Técnica

Os óculos fotocromáticos são óculos cujas lentes se tornam rapidamente coloridas em um ambiente ao ar livre irradiado com luz contendo raios UV, tal como a luz solar, para funcionar como óculos contra o sol e que se descolorem em um ambiente interno irradiado sem tal luz para funcionar como óculos transparentes comuns, e a demanda para os mesmos cresceu muito no últimos anos.

Como um método para produzir uma lente plástica, tendo propriedades fotocromáticas, já se conhece um método no qual um composto fotocrômico é absorvido sobre uma superfície de uma lente não tendo propriedades fotocromáticas (método de absorção), um método em que um composto fotocrômico é dissolvido em um monômero e a solução obtida é polimerizada até se obter diretamente uma lente fotocromática (método em massa), e um método no qual uma camada tendo propriedades fotocromáticas (aqui a seguir, referida também como camada de revestimento fotocromática) é formada sobre uma superfície de uma lente

plástica pelo uso de um líquido de revestimento contendo um composto fotocromico (aqui a seguir, referido também como agente de revestimento fotocromico ou, simplesmente, como líquido de revestimento) (método de revestimento). Dentre
5 estes métodos, o método de revestimento tem uma vantagem, comparado aos outros dois métodos, que é o fato de que ele pode facilmente conferir propriedades fotocromáticas, a princípio, a qualquer substrato de lente. Por exemplo, no método de absorção, é necessário usar, como uma lente de
10 substrato, um substrato macio, no qual o composto fotocromico se difunde facilmente, e no método de massa, é necessário usar uma composição monomérica especial a fim de se conseguir propriedades fotocromáticas excelentes. Por outro lado, no método de revestimento, não há nenhuma
15 restrição quanto aos substratos.

No método de revestimento, em geral, tem sido adotado o método de revestimento por rotação, no qual, pelo gotejamento de um líquido de revestimento sobre uma superfície de um substrato de lente, e enquanto o substrato
20 é girado ao longo de um eixo central, o líquido de revestimento é espalhado pela força centrífuga durante a rotação para formar um filme de revestimento uniforme.

No método de revestimento por rotação, é necessário ser ter sempre uma alimentação estável do agente de
25 revestimento fotocromico em uma quantidade mínima requerida a fim de se evitar variação na espessura do filme de revestimento entre os produtos, bem como para diminuir o custo de produção.

Ao se formar uma camada de revestimento fotocromática
30 sobre uma superfície de um substrato de lente, embora o

substrato de lente possa ser diretamente revestido com o líquido de revestimento, para se melhorar a adesão entre o substrato de lente de tipos variados, e a camada de revestimento fotocromática, é preferível que a camada de revestimento fotocromática seja formada após a formação de uma camada de iniciador sobre a superfície do substrato de lente. Neste caso, embora a camada de revestimento fotocromática esteja dissolvendo a camada de iniciador, a adesão entre o substrato de lente e a camada de revestimento fotocromática é conseguida. No entanto, quando um agente de revestimento fotocromático não-curado e a camada de iniciador estão em contato entre si por um período de tempo longo, a camada de iniciador é dissolvida de tal forma que a adesão entre o substrato de lente e a camada de revestimento fotocromática é reduzida e a uniformidade da camada de iniciador fica também prejudicada. A fim de evitar tais inconvenientes, é necessário que a etapa de gotejamento e espalhamento do agente de revestimento fotocromático seja completada em um período de tempo pré-determinado. Por esta razão, é desejável que as operações desde o gotejamento de aproximadamente 1 g de líquido de revestimento até a cura sejam completadas durante 10 a 120 segundos por substrato de lente.

Em outras palavras, é necessário gotejar uma quantidade predeterminada do líquido de revestimento durante um período de tempo predeterminado em vista da produção industrial. Conseqüentemente, o gotejamento manual usando um gotejador, etc. não deveria ser adotado na produção industrial.

A fim de gotejar uma quantidade predeterminada do líquido de revestimento durante um período de tempo predeterminado, em geral, adota-se um método no qual o líquido de revestimento colocado num barril é descarregado de um bocal ligado à ponta do barril por um período de tempo predeterminado usando ar (nitrogênio, etc.) com uma pressão constante. (Faz-se aqui referência ao documento de pedido de patente japonês publicado sob o No. JP 013873/2005.)

No entanto, se a descarga for continuamente conduzida para uma grande quantidade de substratos de lente, o líquido de revestimento retido na ponta do bocal algumas vezes pinga. A fim de evitar o excesso gotejamento, é eficaz instalar uma válvula de verificação no bocal e reduzir o diâmetro do bocal.

Descrição da Invenção

Problemas a serem resolvidos pela invenção

Para se gotejar uma quantidade predeterminada do líquido de revestimento de um bocal tendo um diâmetro menor por um período de tempo predeterminado, a velocidade de descarga (velocidade linear) do líquido de revestimento é inevitavelmente aumentada, quando comparada para o caso de se usar um bocal tendo um diâmetro maior. No entanto, verificou-se que são freqüentemente geradas bolhas no filme de revestimento que se forma se a velocidade linear for aumentada.

Como uma razão deste fenômeno, embora não sendo teoricamente restritiva, pode ser considerada a seguinte possibilidade: quando uma gota descarregada do bocal estiver caindo, a parte de ponta é deformada pela

influência da pressão de ar nas vizinhanças e suga o ar para formar bolhas, e as bolhas aprisionadas no líquido de revestimento permanecem mesmo após a gota atingir a superfície do substrato. Se a molhabilidade do líquido de revestimento à superfície do substrato é alta, mesmo quando as bolhas tiverem sido aprisionadas no líquido de revestimento, vez que o líquido de revestimento imediatamente se espalha sobre a superfície do substrato, as bolhas são desespumados por escoamento do líquido de revestimento em muitos casos. No entanto, para a camada de iniciador e o agente de revestimento fotocromico, não se pode esperar que tal desespumação ocorra devido à molhabilidade baixa.

Além disso, a camada de revestimento fotocromática acima mencionada é relativamente espessa e tipicamente formada para ter uma espessura de aproximadamente 40 μm . Para se formar um filme de revestimento tendo tal espessura, um líquido de revestimento tendo uma viscosidade relativamente alta é usado como o agente de revestimento fotocromico. Se o líquido de revestimento tem tal viscosidade alta, a sucção das bolhas, acima mencionada, ocorre mais freqüentemente durante a descarga.

Tais bolhas têm um diâmetro de aproximadamente 10 μm , e a presença delas pode ser confirmada a olho nu. Conseqüentemente, particularmente para uma lente de óculos, o valor comercial é significativamente diminuído se as bolhas são incorporadas na camada fotocromática.

Por esta razão, há a necessidade de se ter uma técnica para reduzir ou para evitar a incorporação de bolhas no filme de revestimento formado no método de revestimento por

rotação de uma superfície de um substrato com um líquido de revestimento tendo uma alta viscosidade a uma velocidade de descarga relativamente alta.

Meios para solucionar os problemas:

5 Os meios para solucionar os problemas acima mencionados, os quais a presente invenção fornece, são os seguintes:

(1) um método de revestimento por rotação compreendendo a descarga de um líquido de revestimento a
10 partir da ponta de um bocal e o gotejamento sobre uma superfície de um substrato em rotação para formar um filme de revestimento uniforme sobre a superfície do substrato, em que a distância entre a ponta do bocal e a superfície do substrato durante a descarga do líquido de revestimento é
15 de 2,5 mm ou menor;

(2) o método de revestimento por rotação de acordo com (1), em que a velocidade linear durante o gotejamento do líquido de revestimento é de 1 cm/s ou maior;

(3) o método de revestimento por rotação de acordo com
20 (1) ou (2), em que a viscosidade do líquido de revestimento está na faixa de 50 cP a 500 cP, a 25°C;

(4) o método de revestimento por rotação de acordo com qualquer um dentre (1) a (3), em que o substrato é uma lente de óculos tendo uma camada de iniciador sobre a
25 superfície e o líquido de revestimento compreende uma composição curável contendo um composto fotocrômico; e

(5) um método para produção de um substrato com um filme curado, compreendendo a cura de um filme de revestimento sobre um substrato obtido pelo método de
30 revestimento por rotação de acordo com qualquer um dentre

(1) a (4) acima.

Efeitos da Invenção

De acordo com a presente invenção, é fornecido um método de revestimento por rotação através do qual um filme
5 de revestimento uniforme pode ser formado sobre uma superfície de um substrato. Em particular, quando um agente de revestimento fotocromico tendo uma viscosidade relativamente alta é descarregado a uma velocidade alta sobre um substrato de lente de óculos tendo uma camada de
10 iniciador sobre a superfície para formar uma camada de revestimento fotocromática, a incorporação de bolhas na camada fotocromática pode ser evitada.

Breve Descrição dos Desenhos

A Figura 1 é uma vista em corte mostrando uma
15 realização representativa do método de revestimento de acordo com a presente invenção.

Descrição dos Símbolos

- 10 - bocal
- 11- barril
- 20 20 - líquido de revestimento
- 30 - substrato
- 31 - camada de iniciador (ou camada primer)
- 40 - dispositivo de suporte

Melhor Modo de Conduzir a Invenção

25 Daqui em diante, as realizações da presente invenção são especificamente explicadas com referência aos desenhos.

No método de revestimento por rotação, como mostrado na Fig. 1, o líquido de revestimento 20 é descarregado da ponta do bocal 10 e o líquido de revestimento é gotejado
30 sobre a superfície do substrato 30 que está em rotação. O

substrato 30 é suportado sobre o dispositivo de suporte rotacional 40.

O bocal 10 é conectado ao barril 11 enchido com o líquido de revestimento 20. É fornecida uma estrutura na qual a pressão de ar (nitrogênio, etc.) é aplicada ao barril 11 para descarga de uma quantidade predeterminada de líquido de revestimento 20 a uma velocidade constante. Nesta estrutura, conseqüentemente, uma quantidade predeterminada de líquido de revestimento 20 pode ser gotejada sobre a superfície do substrato por um período de tempo predeterminado pelo controle aberto e fechado da pressão de ar. Uma válvula de verificação pode ser instalada na parte de conexão do barril 11 e bocal 10 a fim de evitar o excesso de gotejamento do líquido.

O bocal 10 não tem nenhuma limitação particular de sua forma e ele pode ter qualquer forma dentre os chamados bocal pontudo, bocal curvado, bocal estreitado e bocal chanfrado. Em particular, um bocal curvado e um bocal chanfrado são preferidos. Do ponto de vista de evitar o excesso de gotejamento do líquido de revestimento 20, o diâmetro interno do bocal 10 é preferencialmente 3,0 mm ou menor, mais preferencialmente 2,0 mm ou menor, e especialmente e preferencialmente na faixa de 1,6 a 0,5 mm. Se o diâmetro interno é muito grande, o excesso de gotejamento provavelmente ocorrerá mesmo numa situação em que nenhuma pressão de ar é aplicada após completar a descarga. Entretanto, se o diâmetro interno é muito pequeno, quando uma quantidade predeterminada do líquido de revestimento é descarregada durante um período de tempo predeterminado, a pressão de descarga do líquido de

revestimento torna-se maior e, conseqüentemente, a velocidade linear no momento da descarga aumenta, aumentando dessa forma a possibilidade de incorporação de bolhas no filme de revestimento.

5 Na presente invenção, a distância entre a ponta do bocal 10 e a superfície do substrato 30 durante a descarga do líquido de revestimento é de 2,5 mm ou menor, e preferencialmente 2,0 mm ou menor, e ela é preferencialmente 0,3 mm ou maior, e ainda mais
10 preferencialmente 0,5 mm ou maior. Conseqüentemente, quando o líquido de revestimento é gotejado, a distância entre a ponta do bocal 10 e a superfície de substrato 30 é preferencialmente ajustada na faixa de 1,5 a 0,5 mm, e especialmente na faixa de 1,2 mm a 0,8 mm. Se a distância
15 entre a ponta do bocal 10 e a superfície do substrato 30 exceder 2,5 mm, o líquido de revestimento aprisiona bolhas durante o gotejamento, causando provavelmente a incorporação de bolhas no filme de revestimento. Se a ponta do bocal 10 e a superfície do substrato 30 estão muito
20 próximas uma da outra, a ponta do bocal pode tocar e danificar a superfície do substrato ou pode tocar a superfície do filme de revestimento, prejudicando dessa forma a uniformidade do filme revestido. Além disso, durante o gotejamento do líquido de revestimento, a rotação
25 do substrato 30 é preferencialmente mantida relativamente baixa (200 rpm ou menor, preferencialmente em cerca de 100 rpm). Se a rotação do substrato 30 for muito alta, as gotículas irão provavelmente aprisionar bolhas quando entrarem em contato com a superfície do substrato 30,
30 fazendo com que, possivelmente, o produto fique danificado.

A fim de controlar a distância entre a ponta do bocal 10 e a superfície do substrato 30, um deles, ou ambos, o dispositivo de alimentação (incluindo barril 11 e bocal 10) do líquido de revestimento e o dispositivo de suporte 40
5 são presos em um mecanismo capaz de se mover para baixo e para cima. Além disso, um dispositivo para medir automaticamente a distância entre a ponta do bocal 10 e a superfície do substrato 30 pode ser instalado. Além disso, o bocal 10 pode ser mantido de tal maneira que ele se
10 movimente na direção radial do substrato 30.

Descarregando o líquido de revestimento 20 a partir da ponta do bocal 10 para gotejá-lo sobre o substrato 30 em rotação nas condições acima, o líquido de revestimento gotejado sobre a superfície do substrato 30 é uniformemente
15 espalhado sobre a superfície do substrato 30 pela força centrífuga causada pela rotação do substrato 30, e um filme de revestimento tendo uma espessura uniforme é obtido sobre a superfície do substrato 30. Se a molhabilidade entre o líquido de revestimento 20 e a superfície do substrato 30 é
20 baixa, o líquido de revestimento 20 fica, algumas vezes, retido nas vizinhanças das partes onde ele foi gotejado. Neste caso, o líquido de revestimento pode ser espalhado por rotação do substrato 30, contatando ao mesmo tempo uma escova ou pincel ou um filme macio (filme de PET, etc.) com
25 o líquido de revestimento 20. Além disso, após completar o gotejamento do líquido de revestimento, ou após o espalhamento do líquido de revestimento, é preferível que a rotação do substrato 30 seja aumentada a fim de se obter a espessura do filme de revestimento uniforme. A rotação
30 desta vez, a qual depende da viscosidade do líquido de

revestimento e de outras condições, é tipicamente de 300 rpm ou maior, e preferencialmente de aproximadamente 600 rpm. Rotação em alta velocidade do substrato 30, por vezes, causa vibração do mesmo. Em tal situação, se a distância entre a ponta do bocal 10 e a superfície do substrato 30 for mantida em 0,7 mm ou menor, a ponta do bocal pode tocar e danificar a superfície do substrato ou pode tocar a superfície do filme revestido, prejudicando dessa forma a uniformidade do filme revestido. Conseqüentemente, antes da rotação em velocidade alta do substrato, a distância entre a ponta do bocal 10 e a superfície do substrato 30 é preferencialmente aumentada para 0,7 mm ou maior. Conforme mencionado acima, um deles, ou ambos, o dispositivo de alimentação (incluindo o barril 11 e o bocal 10) do líquido de revestimento e o dispositivo de suporte 40 são mantidos com um mecanismo capaz de se mover para baixo e para cima, fazendo com que seja possível ajustar a distância entre a ponta do bocal e a superfície do substrato quando apropriado. Além disso, o bocal 10 pode ser preso de tal maneira que ele fique móvel na direção radial do substrato 30, e antes da rotação em alta velocidade do substrato, o bocal 10 pode ser deslocado para cima do substrato 30 de tal modo que a ponta do bocal possa se mover para a posição onde ela não possa tocar a superfície do substrato.

Conforme mencionado acima, em geral, quando a velocidade de descarga (velocidade linear) do líquido de revestimento aumenta, a possibilidade de incorporação de bolhas no filme de revestimento aumenta. No entanto, adotando-se as condições acima mencionadas da presente invenção, mesmo que a velocidade de descarga do líquido de

revestimento aumente, a incorporação de bolhas no filme de revestimento pode ser evitada. Conseqüentemente, os métodos da presente invenção são, preferencialmente, adotados, particularmente, sob uma condição em que a velocidade linear do líquido de revestimento no momento do gotejamento seja de 1 cm/s ou maior, ainda preferencialmente de 5 cm/s ou maior, e especialmente de 10 a 70 cm/s. Não seria preciso dizer, de acordo com a presente invenção, a incorporação de bolhas pode ser também evitada sob uma
 5 condição em que a velocidade linear do líquido de revestimento no momento do gotejamento seja menor do que 1 cm/s.

Aqui, a velocidade de descarga do líquido de revestimento se refere à velocidade de descarga do líquido de revestimento na posição de saída do bocal e pode ser calculada a partir do diâmetro interno do bocal, da quantidade de descarga para um revestimento e do tempo de descarga para revestir uma vez. A equação de velocidade de descarga usada na presente invenção pode ser expressa da
 15 seguinte maneira:

Equação 1:

Velocidade de descarga (cm/s) = quantidade de descarga (cm³) / [(diâmetro interno do bocal (mm)/2)² x π x tempo de descarga (s)]

A velocidade de descarga pode ser ajustada conforme adequado pela variação do diâmetro interno do bocal 10, da pressão de ar aplicada ao barril 11 ou similar. Por exemplo, se o diâmetro interno do bocal é reduzido, a velocidade de descarga é aumentada para o caso em que a
 25 pressão de ar for a mesma. Se a pressão de ar é aumentada,
 30

a velocidade de descarga é aumentada no caso do diâmetro interno do bocal ser o mesmo.

Além disso, conforme mencionado acima, em geral, quando a viscosidade do líquido de revestimento aumenta, a possibilidade de incorporação de bolhas no filme de revestimento aumenta. No entanto, adotando-se as condições acima mencionadas da presente invenção, mesmo que a viscosidade do líquido de revestimento aumente, a incorporação de bolhas no filme de revestimento pode ser evitada. Conseqüentemente, os métodos da presente invenção podem ser preferencialmente adotados, particularmente, no revestimento por rotação com um líquido de revestimento tendo uma viscosidade de 50 cP e 500 cP, e mais preferencialmente de 60 cP a 400 cP, e especialmente e preferencialmente de 70 cP a 300 cP, a 25°C.

No presente caso, a viscosidade do líquido de revestimento foi medida a 25°C, usando um viscosímetro Cannon-Fenske. A medição foi conduzida de acordo com a Norma JISK2283, e a viscosidade do líquido de revestimento foi calculada a partir da viscosidade cinemática obtida, e a densidade específica da amostra foi determinada antes usando a equação, Viscosidade (cP) = Viscosidade cinética (cSt) x Densidade específica.

A viscosidade do líquido de revestimento pode ser ajustada selecionando-se o tipo de composição e a razão de composição usada na preparação do líquido de revestimento. Se uma composição tendo uma baixa viscosidade é adicionada em maior quantidade, a viscosidade do líquido de revestimento diminui.

Conforme descrito acima, o método de revestimento da

presente invenção pode ser preferencialmente empregado, particularmente, no revestimento por rotação com um líquido de revestimento tendo uma viscosidade relativamente alta a uma velocidade de descarga alta.

5 Conseqüentemente, por exemplo, em um método para produzir uma lente de óculos fotocromática, no qual uma camada fotocromática espessa precisa ser formada, o método de revestimento da presente invenção é especialmente preferível. A partir daqui, o método de revestimento da
10 presente invenção será mais especificamente explicado para o caso de aplicação à produção de uma lente de óculos fotocromática, como um exemplo.

 Neste caso, um substrato em forma de disco feito de vidro ou resina, que é tipicamente usado como uma lente,
15 pode ser adequadamente usado como substrato 30. Em geral, uma lente de óculos plástica tem uma superfície curvada e sua superfície convexa freqüentemente tem um formato curvado complexo devido ao avanço do modelo ótico nos últimos anos. No entanto, na presente invenção, tal lente
20 de óculos pode ser usada como substrato 30 sem qualquer problema.

 Além disso, a adesão ao substrato 30 pode ser ainda melhorada modificando-se sua superfície a ser revestida, usando um método publicamente conhecido para revestimento
25 com um líquido de revestimento. O método para modificação não é particularmente limitado, e pode ser mencionado, por exemplo, uma modificação por tratamento de descarga, tal como tratamento de descarga por plasma e tratamento corona, uma modificação no polimento da superfície usando um agente
30 de polimento ou similar, e uma modificação pela imersão em

uma solução tal como uma solução alcalina.

Além disso, particularmente, a fim de se melhorar a adesão da camada fotocromática, a superfície do substrato 30 é preferivelmente dotada de uma camada de iniciador 31.

5 A camada de iniciador 31 pode ser formada por uma série de resinas de base usadas em tal tipo de aplicação. Se um agente de revestimento fotocromático (vi) descrito abaixo for usado, uma resina de base à base de uretano é particularmente e preferencialmente usada sob o ponto de vista da adesão a este agente de revestimento. Tal resina
10 de base à base de uretano está descrita em detalhes no pedido de patente WO 2004/078476.

Como o agente de revestimento fotocromático, podem ser usados vários agentes de revestimento usados neste campo
15 técnico. Especificamente, podem ser mencionados, por exemplo, os seguintes:

(i) um agente de revestimento fotocromático compreendendo um composto fotocromático dissolvido num oligômero de uretano (referência ao pedido WO 1998/37115),
20 (ii) um agente de revestimento fotocromático compreendendo um composto fotocromático dissolvido em uma composição de monômero polimerizável, que é uma combinação de monômeros monofuncionais, bifuncionais e multifuncionais polimerizáveis via radical (referência à patente
25 US 5 914 174),

(iii) um agente de revestimento fotocromático compreendendo um composto fotocromático dissolvido em uma composição de monômero composta de uma combinação de apenas dois ou mais tipos de monômeros (meta)acrílicos
30 bifuncionais (referência ao pedido de patente

WO 2001/02449),

(iv) um agente de revestimento fotocromico compreendendo N-alcóximetil-(met)acrilamida, um catalisador (preferencialmente um catalisador ácido) e um composto
5 fotocromico (referência ao pedido de patente WO 2000/36047),

(v) um agente de revestimento fotocromico compreendendo um monômero polimerizável via radical tendo um grupo silanol ou um grupo que gere um grupo silanol por
10 hidrólise, um composto de amina e um composto fotocromico em quantidades específicas respectivamente (WO 2003/011967, resumo),

(vi) um agente de revestimento fotocromico compreendendo um componente de monômero polimerizável via
15 radical, um tensoativo à base de silicone ou à base de flúor e um composto fotocromico (referência ao pedido de patente WO 2004/078476), e similares.

Dentre estes, em particular, o agente de revestimento fotocromico (vi) é preferencialmente usado sob o ponto de
20 vista da adesão à resina de base à base de uretano mencionada acima.

No entanto, quando a superfície de um substrato de lente tendo a camada de iniciador à base de uretano é revestida com o agente de revestimento fotocromico (vi), o
25 agente de revestimento fotocromico dissolve excessivamente a camada de iniciador durante longo período de contato entre um agente de revestimento fotocromico não curado e a camada de iniciador, prejudicando dessa forma a uniformidade da camada de iniciador. A fim de evitar tal
30 inconveniente, é necessário que a operação de gotejamento e

de espalhamento da solução de revestimento se complete durante um período constante. Por este motivo, na produção industrial em massa, aproximadamente 1 g do líquido de revestimento é gotejada durante 5 s a 30 s por substrato de lente. Um bocal de descarga tendo um diâmetro pequeno é usado para evitar o excesso de gotejamento do líquido, e a fim de gotejar uma quantidade predeterminada do líquido de revestimento do bocal tendo tal diâmetro pequeno durante um período de tempo predeterminado, a velocidade de descarga (velocidade linear) do líquido de revestimento é inevitavelmente aumentada quando comparada ao caso em que se usa um bocal tendo um diâmetro maior, e como um resultado, as bolhas, por vezes, se incorporam no filme de revestimento.

Mesmo em tal caso, entretanto, a incorporação de bolhas no filme de revestimento pode ser evitada adotando-se o método de revestimento da presente invenção.

Subseqüentemente, um substrato com um filme curado pode ser obtido pela cura do filme de revestimento formado sobre o substrato por um meio apropriado. Um meio para curar o filme de revestimento variará dependendo da composição do filme de revestimento. Por exemplo, no caso do agente de revestimento fotocrômico (vi) descrito acima, a cura é preferencialmente conduzida em combinação com a cura com raio ultravioleta e termofixação.

Aplicação Industrial

A presente invenção fornece um método de revestimento por rotação através do qual um filme de revestimento uniforme sem bolhas pode ser formado sobre uma superfície de um substrato. Particularmente, ao se revestir por

rotação um substrato de lente de óculos, tendo uma camada de iniciador sobre a superfície, com um agente de revestimento fotocromico, tendo uma viscosidade relativamente alta, a uma velocidade de descarga alta, para
5 formar uma camada de revestimento fotocromática, a incorporação de bolhas na camada de revestimento fotocromática pode ser eficientemente evitada. Sendo assim, o método da presente invenção pode contribuir para a melhoria da produtividade de uma lente de óculos
10 fotocromática.

Exemplos

Daqui em diante, a presente invenção será descrita com referência aos exemplos e aos exemplos comparativos, mas a presente invenção não deve ficar restrita a estes exemplos.

15 Os substratos de lente e os ingredientes de iniciador usados nos presentes exemplos são mostrados abaixo.

Substrato de lente:

·CR (lentes plásticas de resina alílica; índice de refração = 1,5)

20 ·MRA (lentes plásticas de resina à base de tiouretano; índice de refração = 1,60)

·MRB (lentes plásticas de resina à base de tiouretano; índice de refração = 1,67)

25 ·TE (lentes plásticas de resina à base de tioepóxido; índice de refração = 1,71)

·SPL (lentes plásticas de resina metacrílica; índice de refração = 1,54)

·SE (lentes de resina metacrílica + resina vinílica; índice de refração = 1,60)

30 Ingrediente de iniciador:

·iniciador de cura com umidade, "Take seal PFR402TP-4",
fabricado por Takebayashi Chemical Industry Co., Ltd.

·iniciador de cura com umidade, "Take seal PFR4",
fabricado por Takebayashi Chemical Industry Co., Ltd.

5 ·iniciador de cura com umidade, "Urethane Primer 06",
fabricado por ALPS Chemicals Mfg. Co., Ltd.

·iniciador de cura com umidade, "Takenate M-402P",
fabricado por Mitsui Takeda Chemicals Inc.

10 ·iniciador de cura com umidade, "Barnock DM652",
fabricado por Dainippon Ink and Chemicals, Incorporated.

Monômero Polimerizável via Radical

·TMPT: trimetacrilato de trimetilolpropano.

·U6A: hexaacrilato de oligômero de uretano (Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd.: U-6ha).

15 ·EB6A: hexaacrilato de oligômero de poliéster (Daicel-UCB Company Ltd.: EB-1830).

·GMA: metacrilato de glicidila.

·BPE: 2,2-bis(4-metacriloilóxipentaetóxfenil)
propano.

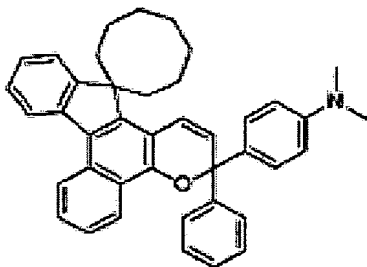
20 ·9GDA: diacrilato de polietileno glicol (peso
molecular médio : 532).

·BPE-Oligo: 2,2-bis(4-acriloilóxipolietilenoglicol
fenil)propano tendo um peso molecular médio de 776.

Composto Fotocrômico:

25 ·PC1

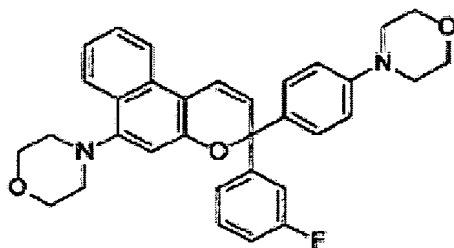
Fórmula 1



·PC2

Fórmula 2

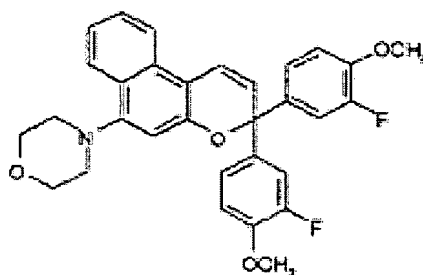
5



·PC3

Fórmula 3

10



15

Iniciador de polimerização

·CGI1800: mistura de 1-hidróxiciclohexilfenilcetona e óxido de bis (2,6-dimetóxiбензоил)-2,4,4-trimetilpentil fosfina (razão ponderal: 3:1)

·CGI1870: mistura de 1-hidróxiciclohexilfenilcetona e
20 óxido de bis (2,6-dimetóxiбензоил)-2,4,4-trimetilpentil fosfina (razão ponderal: 3:7)

Estabilizador:

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

25

Agente de nivelamento:

·SiL1: agente tensoativo à base de silicone "L7001", fabricado por Dow-Toray Corning Co., Ltd.

·SiL2: agente tensoativo à base de silicone "FZ2104", fabricado por Dow-Toray Corning Co., Ltd.

30

Agente de Acoplamento de Silano:

.TSL: γ -metacriloilóxi-propil-trimetóxi-silano

Exemplo 1:

CR (lente plástica de resina alílica; índice de refração = 1,50) foi usada como um substrato de lente. Este substrato de lente foi completamente desengordurado com acetona. Um líquido de mistura foi preparado misturando-se 50 partes, em peso, de cada um dentre um iniciador de cura com umidade "Take Seal PFR402TP-4", fabricado por Takebayashi Chemical Industry Co., Ltd., como um componente de base e o acetato de etila. Ao líquido misturado resultante, uma quantidade de 0,03 parte, em peso, de um agente de nivelamento "FZ2104", fabricado por Dow-Toray Corning Co., Ltd. foi ainda adicionada, e a solução resultante foi completamente agitada sob uma atmosfera de nitrogênio até se tornar uniforme para se obter uma composição de iniciador (A). A superfície do substrato CR foi revestida por rotação com esta composição usando um revestidor de rotação 1H-DX2 fabricado por MIKASA Co., Ltd. A lente foi submetida à cura em temperatura ambiente, durante 15 minutos para se preparar um substrato de lente tendo uma camada de agente de iniciador.

Em seguida, a superfície do substrato de lente mencionado acima, tendo a camada de iniciador, foi revestida por rotação com aproximadamente 1 g de uma composição polimerizável fotocrômica. As condições de revestimento por rotação nesta ocasião foram as seguintes. A rotação do substrato de lente foi mantida a 100 rpm, por cerca de 25 segundos. Durante este período, a composição polimerizável fotocrômica, enquanto estava sendo descarregada durante 13 segundos, foi impelida e expandida

em direção ao lado interno do substrato de lente usando um filme de PET (ETAPA 1). Em seguida, a rotação foi aumentada de 100 rpm até 600 rpm, durante 6 segundos (ETAPA 2), e foi mantida a 600 rpm durante 10 segundos (ETAPA 3), e depois
5 ela foi diminuída de 600 rpm até 0 rpm, durante 2 segundos (ETAPA 4). A distância entre o substrato de lente e o bocal de descarga foi inicialmente ajustada para 1 mm, e após completar a descarga da composição polimerizável fotocrômica, o bocal dispensador foi movido do centro do
10 substrato de lente para fora do substrato de lente enquanto a distância foi mantida a 1mm. Este movimento do bocal dispensador foi feito no decorrer da ETAPA 1.

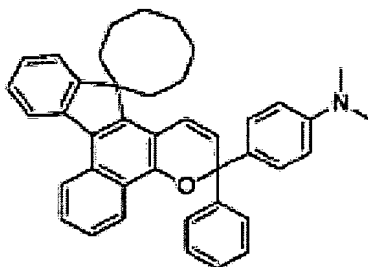
Aqui, como um bocal dispensador, foi empregado um bocal curvado fabricado por SAN-EI TECH Ltd., tendo um
15 diâmetro interno de 0,84 mm, através do qual aproximadamente 1 g do líquido de revestimento foi descarregado sobre a superfície do substrato de lente mencionado acima, tendo a camada de iniciador durante 13 segundos. A velocidade de descarga do líquido de
20 revestimento nesta ocasião foi de 14 cm/s.

A Composição (I) mostrada abaixo foi usada como a composição polimerizável fotocrômica. Uma mistura foi preparada misturando-se monômeros polimerizáveis via radical, 2,2-bis(4-metacriloilóxipentaetóxifenil)propano/
25 diacrilato de polietileno glicol (peso molecular médio = 532)/trimetacrilato de trimetilolpropano/ hexaacrilato de oligômero de poliéster (Daicel-UCB Company, Ltd.: EB-1830)/metacrilato de glicidila na razão de 40/15/25/10/10 partes por peso, respectivamente. A 100 partes desta
30 mistura de monômeros polimerizáveis via radical, foram

adicionadas 2,0 partes por peso de um composto fotocrômico (PC1), tendo uma estrutura representada pela seguinte fórmula:

Fórmula 4

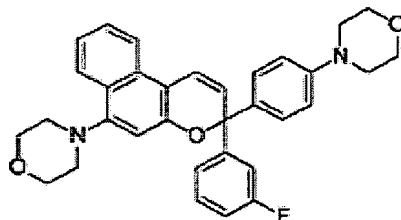
5



10 0,6 parte, em peso, de um composto fotocrômico (PC2), tendo uma estrutura representada pela seguinte fórmula:

Fórmula 5

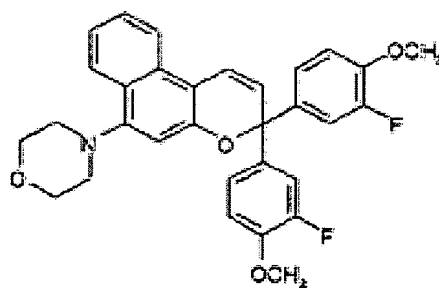
15



0,4 parte, em peso, de um composto fotocrômico (PC3), tendo uma estrutura representada pela seguinte fórmula.

Fórmula 6

20



25 Em seguida, a mistura resultante foi completamente misturada, e foi adicionada 0,5 parte, em peso, de um iniciador de polimerização, CGI 1800 [mistura de 1-hidróxiciclohexilfenilcetona e óxido de bis(2,6-dimetóxi-benzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfina; (razão em
30 peso: 3:1)], 5 partes, em peso, de um estabilizador,

sebacato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidila, 7 partes, em peso, de um agente de ligação de silano, δ -metacriloilóxi-propil-trimetóxi-silano e 0,1 parte, em peso, de um agente de nivelamento (agente tensoativo à base de silício), "L-7001", fabricado por Dow-Toray Corning Co., Ltd., e a mistura foi completamente misturada. A composição polimerizável fotocromica resultante tinha uma viscosidade de 130 cP, a 25°C.

A superfície desta lente revestida foi irradiada com o uso de uma lâmpada de halogeneto de metal, cuja potência a 405 nm foi ajustada de tal forma a ser 130 mW/cm² sobre a superfície da lente para curar o filme de revestimento durante 3 min, em uma atmosfera gasosa de nitrogênio, e depois foi ainda submetida a um tratamento de aquecimento em um termostato a 120°C para se obter um filme delgado curado fotocromático. A espessura do filme espesso obtida pode ser ajustada dependendo da condição do revestimento por rotação. Na presente invenção, a espessura do filme delgado curado fotocromático foi ajustada para ser 40 ± 1 μ m. O aspecto do substrato de lente tendo tal filme curado fotocromático preparado foi avaliado como se segue: o substrato de lente tendo o filme curado foi irradiado com luz de uma lâmpada de mercúrio de alta pressão, a superfície de projeção foi mostrada no papel branco, e a superfície de projeção no centro da lente (onde a composição fotocromica foi primeiramente dispensada) foi observada. Os critérios de avaliação estão descritos abaixo.

Bom: nenhum defeito foi observado.

30 Fraco: Defeitos tais como bolhas foram observados,

O aspecto do substrato de lente preparado pelo método acima mencionado foi avaliado como sendo "bom".

Além disso, para avaliar as propriedades fotocromáticas do substrato de lente, tendo o filme fotocromático curado, a concentração do desenvolvimento (revelação) de cor foi medida pelo seguinte método.

A lente tendo a camada de revestimento fotocromática obtida foi irradiada com uma lâmpada de xenon L-2480 (300 W) SHL-100, fabricada por Hamamatsu Photonics K. K., através de um filtro de transmissão de luz ultravioleta UV22 e um filtro de absorção de raio de luz quente ("raio de calor") HA50 (ambos são fabricados por Hoya Corporation) com resistências de feixe de $2,4 \text{ mW/cm}^2$, a 365 nm, e $24 \text{ }\mu\text{W/cm}^2$, a 245 nm, sobre a superfície do polímero, a $20^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$, durante 120 segundos para desenvolver (revelar) a coloração. O comprimento de onda de adsorção máxima foi medido para a lente com coloração desenvolvida aqui em um espectrofotômetro (Fotodetector multicanal instantâneo MCPD 3000), fabricado por Otsuka Electronics Co., Ltd. A diferença, $\varepsilon(120) - \varepsilon(0)$ entre a absorbância, $\varepsilon(120)$, no comprimento de onda de absorção máximo medida acima e a absorbância, $\varepsilon(0)$, no mesmo comprimento de onda do filme curado no estado não-irradiado foi determinada, e este valor foi referenciado como a concentração de desenvolvimento das cores (revelação de cor). Pode-se considerar que um valor maior significa uma propriedade fotocromática extremamente excelente.

A concentração de desenvolvimento de coloração do substrato de lente tendo o filme fotocromático curado preparado pelo método acima mencionado foi de 1,05 no

comprimento de onda de absorção máxima de 588 nm, apresentando propriedades fotocromáticas excelentes.

Em seguida, a adesão da lente tendo o filme fotocromático curado foi avaliada. Como o método de
5 avaliação, o substrato de lente tendo o filme fotocromático curado foi imerso em água em ebulição, a 100°C, durante 1 hora, depois foi resfriado até a temperatura ambiente, e o teste de descamação transversal foi conduzido durante 30 minutos. Os critérios de avaliação estão descritos abaixo.

10

A: Sem descamação.

B: Descamação menor do que 5%.

C: Descamação maior que 5% e menos que 15%.

D: Descamação de 15% ou maior.

A adesão do substrato de lente preparado pelo método
15 acima mencionado foi A.

Exemplos 2 a 15:

Por um método similar ao de preparação da composição de iniciador (A) no Exemplo 1, os ingredientes listados na Tabela 1 foram misturados para se obter as composições de
20 iniciador (B) a (G). Depois, por um método similar ao de preparação da composição fotocromática (I) no Exemplo 1, os ingredientes listados na Tabela 2 foram misturados para se preparar as composições fotocrômicas (II) a (V). Depois, usando-se os substratos de lente, as composições de
25 iniciador, e as composições polimerizáveis fotocrômicas listadas na Tabela 4, foram preparados filmes fotocromáticos curados e o aspecto, as propriedades fotocrômicas e a adesão foram avaliados por um método similar ao do Exemplo 1, exceto que a condição de
30 revestimento, as distâncias entre o substrato de lente e o

bocal de descarga durante o revestimento com a composição polimerizável fotocrômica e a velocidade de descarga foram alteradas, como mostrado na Tabela 3. Os resultados estão resumidos na Tabela 4.

5 Exemplos Comparativos 1 a 5:

Usando-se os substratos de lente, as composições de iniciador e as composições polimerizáveis fotocrômicas listadas na Tabela 4, foram preparados os filmes fotocromáticos curados, e a aparência, as propriedades
10 fotocromáticas e a adesão foram avaliadas por um método similar ao do Exemplo 1, exceto que a condição de revestimento, as distâncias entre o substrato de lente e o bocal de descarga durante o revestimento com a composição fotocrômica e a velocidade de descarga foram alteradas,
15 como mostrado na Tabela 3. Os resultados estão resumidos na Tabela 4.

Tabela 1

Número do iniciador	iniciador comercialmente disponível (partes em peso)	Solvente de diluição (partes em peso)	Agente de Nivelamento (partes em peso)
A	Take seal PFR402TP-4 50	Acetato de etila 50	FZ-2104 0,03
B	Take seal PFR402TP-4 70	Acetato de etila 30	FZ-2104 0,015
C	Take seal PFR402TP-4 60	Acetato de etila/acetato de butila 15/15	L-7001 0,03
D	Take seal PFR4	Acetato de	L-7001

	80	etila 20	0,03
E	Takenate M-402P 50	Acetato de etila 50	FZ-2104 0,03
F	Barnock DM652 75	Acetato de etila 25	FZ-2104 0,03
G	iniciador de uretano 06 80	Acetato de etila 20	L-7001 0,03

Tabela 2

Exemplo No.	Monômero polimerizável via radical (partes por peso)	Composto Fotocrômico (partes por peso)	iniciador de polimerização (partes por peso)	Estabilizador (partes por peso)	Agente de ligação de silano (partes por peso)	Agente de Nivelamento (partes por peso)	Viscosidade a 25°C (cP)
I	BPE/9GDA/TMPT /EB6A/GMA 40/15/25/10/1 0	PC1/PC2/PC3 2,0/0,6/0,4	CGI1800 0,5	LS765 5	TSL 7	L-7001 0,1	130
II	BPE.Oligo/9GD A/TMPT/EB6A/G MA 40/20/20/10/1 0	PC1/PC2 2,1/0,5	CGI1800 0,4	LS765 5	TSL 7	L-7001 0,1	156
III	BPE.Oligo/9GD A/TMPT/U6A/ GMA	PC1/PC2/PC3 2,0/0,6/0,3	CGI1800 0,4	LS765 5	TSL 7	FZ-2104 0,15	110

	20/40/10/20/1 0									
IV	BPE/9GDA/TMPT /EB6A/U6A/ GMA 30/20/20/10/1 0/10	PC1/PC2/PC3 1,7/0,5/0,5 0,4	CGI1800	LS765 5	TSL 7	L-7001 0,1	125			
V	BPE.Oligo/ BPE/9GDA/TMPT /EB6A/GMA 30/20/10/20/1 5/5	PC1 2,3	CGI1800 0,3	LS765 5	TSL 7	L-7001 0,1	142			

Tabela 3

ETAPA 1				ETAPA 2		ETAPA 3	ETAPA 4
Velocidade de descarga (cm/s)	Rotação (rpm)	Tempo de retenção de rotação descrito de	Distância (1) (mm)	Distância (2) (mm)	Rotação (rpm)	Tempo de Atingir a rotação de descrita de	Tempo de rotação da ETAPA 3 até 0

				permanência (s)					permanência (s)	da 2 (s)	rpm (s)
Exemplo 1	14	100	25	1,0	1,0	600			6	10	2
Exemplo 2	14	100	25	0,5	1,0	600			6	10	2
Exemplo 3	13	100	25	1,5	1,5	600			6	10	2
Exemplo 4	15	100	25	2,0	2,0	600			6	10	2
Exemplo 5	14	100	25	2,5	2,5	600			6	10	2
Exemplo 6	13	100	25	2,0	2,0	600			6	10	2
Exemplo 7	18	100	25	0,3	1,5	600			6	10	2
Exemplo 8	20	100	25	1,5	1,5	600			6	10	2
Exemplo 9	23	100	25	2,3	2,3	600			6	10	2
Exemplo 10	14	100	25	1,2	1,2	600			6	10	2
Exemplo 11	18	100	25	2,1	2,1	600			6	10	2
Exemplo 12	35	100	25	2,0	2,0	600			6	10	2
Exemplo 13	14	100	25	1,0	3,0	600			5	10	2
Exemplo 14	14	80	28	1,0	2,0	700			5	8	2
Exemplo 15	14	100	25	0,4	3,5	550			6	11	2
Exemplo	14	100	25	3,0	3,0	600			6	10	2

Comparativo 1												
Exemplo Comparativo 2	23	100	25	5,0	5,0	600	6	10	2			
Exemplo Comparativo 3	18	100	25	0,1	0,1	600	6	10	2			
Exemplo Comparativo 4	42	100	25	3,5	3,5	600	6	10	2			
Exemplo Comparativo 5	17	100	25	3,2	3,2	600	6	10	2			

* Distância (1): a distância entre o substrato de lente e o bocal de descarga durante a descarga da composição fotocromica polimerizável.

* Distância(2): a distância entre o substrato de lente e o bocal de descarga quando o bocal dispensador é movido para fora do substrato de lente após descarga da composição fotocromica

polimerizável.

Tabela 4

No.	Substrato de lente	Composição de iniciador	Composição fotocromica	Avaliação da aparência	Adesão	Propriedades fotocromáticas	
						λ máx. (nm)	Concentração do desenvolvimento da cor
Exemplo 1	CR	A	I	Bom	A	588	1,05
Exemplo 2	CR	A	I	Bom	A	588	1,03
Exemplo 3	CR	A	I	Bom	A	586	1,05
Exemplo 4	CR	A	I	Bom	A	584	1,05
Exemplo 5	CR	A	I	Bom	A	588	1,03
Exemplo 6	MRA	A	I	Bom	A	588	1,04
Exemplo 7	CR	B	I	Bom	A	588	1,07
Exemplo 8	MRB	C	II	Bom	A	586	1,08
Exemplo 9	TE	D	II	Bom	A	590	1,05
Exemplo 10	SE	E	III	Bom	A	588	1,08
Exemplo 11	SPL	F	IV	Bom	A	588	1,07
Exemplo 12	MRB	G	V	Bom	A	594	1,11

Exemplo 13	CR	A	I	Bom	A	588	1, 03
Exemplo 14	CR	A	I	Bom	A	588	1, 05
Exemplo 15	CR	A	I	Bom	A	586	1, 05
Exemplo Comparativo 1	CR	A	I	Ruim	A	588	1, 03
Exemplo Comparativo 2	CR	A	I	Ruim	A	588	1, 04
Exemplo Comparativo 3	CR	A	II	Ruim	A	588	1, 02
Exemplo Comparativo 4	MRA	B	III	Ruim	A	588	1, 02
Exemplo Comparativo 5	SE	D	V	Ruim	A	592	1, 09

Conforme é visto claramente nos exemplos acima, se a distância entre a lente tendo a camada de iniciador e o bocal de descarga da composição fotocrômica polimerizável é de 0,3 mm a 2,5 mm durante a descarga da composição fotocrômica, pode-se obter um substrato de lente tendo um filme curado fotocrômico excelente em relação ao aspecto, às propriedades fotocromáticas e à adesão.

Por outro lado, conforme mostrado nos exemplos comparativos, se a distância entre a lente tendo uma camada de iniciador e o bocal de descarga da composição fotocrômica polimerizável for de 3,0 mm ou maior, ou se ela for 0,1 mm ou menor, observou-se um aspecto ruim na área revestida com a composição fotocrômica polimerizável, ao passo que a propriedade fotocromática e a adesão ainda foram excelentes.

REIVINDICAÇÕES

1. Método de revestimento por rotação caracterizado pelo fato de que compreende a descarga de um líquido de revestimento a partir da ponta de um bocal e o gotejamento sobre uma superfície de um substrato em rotação para formar um filme de revestimento uniforme sobre a superfície do substrato, sendo que a distância entre a ponta do bocal e a superfície do substrato durante a descarga do líquido de revestimento é de 2,5 mm ou menor.

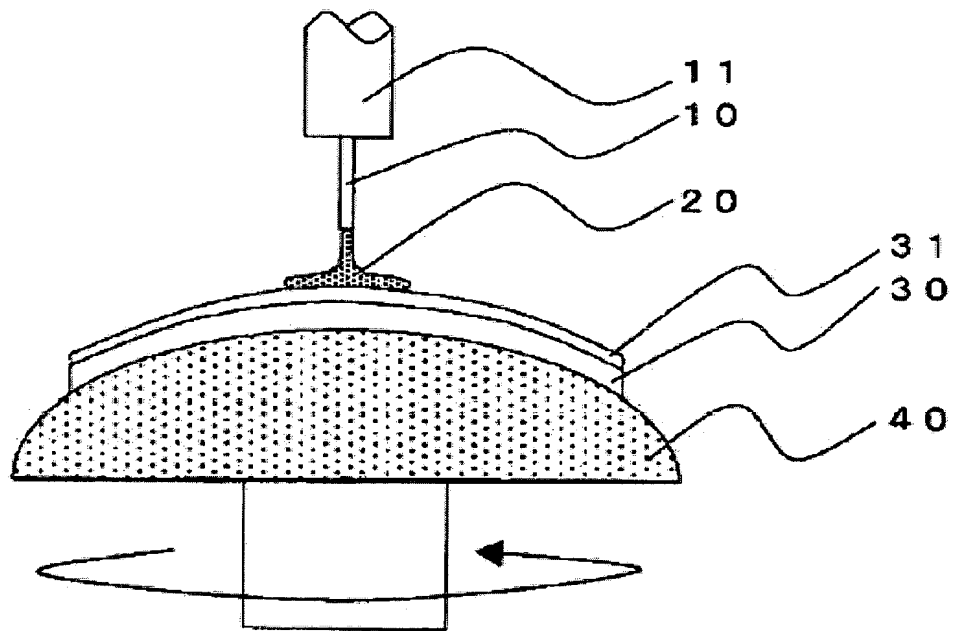
2. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a velocidade linear durante a descarga do líquido de revestimento é de 1 cm/s ou maior.

3. Método, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que a viscosidade do líquido de revestimento está na faixa de 50 a 500 cP, a 25°C.

4. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2 ou 3, caracterizado pelo fato de que o substrato é uma lente de óculos tendo uma camada de iniciador sobre a superfície e o líquido de revestimento compreende uma composição curável contendo um composto fotocrômico.

5. Método de produção de um substrato com um filme curado, caracterizado pelo fato de que compreende a cura de um filme de revestimento sobre um substrato obtido pelo método de revestimento por rotação das reivindicações 1, 2, 3 ou 4.

[Fig. 1]



MÉTODO DE REVESTIMENTO POR ROTAÇÃO

A presente invenção tem por objetivo reduzir ou evitar a incorporação de bolhas num filme de revestimento formado por revestimento por rotação de uma superfície de um substrato com um líquido de revestimento tendo uma alta viscosidade a uma velocidade de descarga relativamente alta.

O método de revestimento por rotação referente à presente invenção compreende as etapas de descarregar um líquido de revestimento a partir da ponta de um bocal e gotejar sobre uma superfície de um substrato em rotação para formar um filme de revestimento uniforme sobre a superfície do substrato, caracterizado pela distância entre a ponta do bocal e a superfície do substrato durante a descarga do líquido de revestimento ser de 2,5 mm ou menor.