

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 929 943**

51 Int. Cl.:

C08K 9/10 (2006.01)

G02B 1/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.12.2017** **E 17306976 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.09.2022** **EP 3505562**

54 Título: **Proceso de fabricación de una matriz polimérica absorbente de luz**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
05.12.2022

73 Titular/es:

ESSILOR INTERNATIONAL (100.0%)
147, rue de Paris
94220 Charenton-le-Pont, FR

72 Inventor/es:

BITEAU, JOHN;
BERZON, RONALD y
FROMENTIN, PIERRE

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 929 943 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

Proceso de fabricación de una matriz polimérica absorbente de luz

5 La presente invención se refiere al campo de los coloides para su uso en artículos ópticos.

La mayor parte de los colorantes fotocromáticos presentan varios grados de reducción del rendimiento dependiendo de la matriz en la que se utilicen.

10 Cuando se utilizan en recubrimientos, se necesitan polímeros de recubrimiento específicos para proporcionar un microentorno adecuado para que el colorante fotocromático incluido en estos recubrimientos funcione adecuadamente.

Como tal, cuando un colorante fotocromático determinado debe combinarse con una tecnología preexistente y debe incorporarse a un sustrato polimérico, proporcionar una matriz óptima en el momento de la fabricación del sustrato para garantizar su rendimiento generalmente representa un desafío.

15 Para evitar el problema, los colorantes se introducen normalmente en el sustrato por imbibición después de la polimerización. No obstante, se produce aún un problema de compatibilidad con la matriz, y son necesarias matrices diseñadas especialmente, por ejemplo, con monómero alílico que tenga dominios lineales extendidos.

20 Además, las propiedades de la matriz que garantizan un rendimiento óptimo de los colorantes no suelen ser compatibles con las propiedades de un buen sustrato. Los polímeros que son adecuados para la imbibición directa de un colorante fotocromático generalmente presentan rendimientos termomecánicos más bajos. De hecho, las matrices apropiadas para colorantes deben estar ligeramente reticuladas, lo que da lugar a una relativa blandura del sustrato final. Este hecho representa generalmente un problema, dado que se requiere que los sustratos sean duros para soportar todas las restricciones mecánicas asociadas a su conformidad.

25 Para asegurar una buena compatibilidad entre una matriz dada y un colorante fotocromático, o cualquier agente absorbente de luz, se puede encapsular, tal como se sabe, el agente absorbente de luz en una nanopartícula.

30 El documento WO2015200714 divulga nanopartículas orgánicas que se van a dispersar en matrices orgánicas.

El documento US2008251772 divulga un procedimiento de encapsulación de colorantes fotocromáticos mediante adsorción en sílice mesoporosa, y su uso en matrices acrílicas y de policarbonato.

35 El estado de la técnica pertinente también incluye los documentos US 4367170, US2015/378181 y US2011/189462.

Las ventajas de la encapsulación son numerosas. La más importante es que proporciona una protección química del compuesto fotocromático que permite su utilización en cualquier matriz.

40 Por lo tanto, los agentes absorbentes de luz generalmente se adsorben en un núcleo preformado y se protegen con una cubierta en una etapa posterior, lo que da lugar a un proceso de fabricación complejo y añade requerimientos sobre las propiedades mecánicas del sustrato, que generalmente debe ser lo suficientemente poroso como para permitir que el agente absorbente de luz penetre en el mismo.

45 La adsorción es una etapa complicada que no se puede realizar con todos los agentes absorbentes de luz y que complica sistemáticamente el proceso de fabricación general.

Además, la encapsulación del agente absorbente de luz puede dañarlo, ya que estos son generalmente muy delicados y no resisten las condiciones de polimerización.

50 En el campo oftalmológico, se deben considerar restricciones adicionales, ya que es preciso que la matriz presente una alta transparencia y las propiedades del agente absorbente de luz no deben verse alteradas por la nanopartícula en la que está encapsulado.

55 Existe la necesidad de un proceso simplificado para fabricar una lente oftálmica que comprenda una matriz polimérica transparente en la que se encuentren dispersadas nanopartículas que encapsulan un compuesto fotocromático.

60 En un primer aspecto, la presente invención es una lente oftálmica que comprende una matriz polimérica transparente y nanopartículas de núcleo/cubierta que se encuentran dispersadas en la matriz polimérica transparente, en la que:

- el núcleo de las nanopartículas de núcleo/cubierta resulta de la polimerización de una composición que comprende precursores de núcleo de nanopartículas y al menos un compuesto fotocromático,
- la cubierta de las nanopartículas de núcleo/cubierta comprende un compuesto mineral,

en la que la cantidad de compuesto fotocromico en las nanopartículas de núcleo/cubierta es del 0,0001 al 90% en peso, en particular del 0,01 al 50% en peso, más particularmente de 0,1 a 10% en peso, con respecto al peso total de las nanopartículas de núcleo/cubierta, y en la que el índice de refracción de las nanopartículas de núcleo/cubierta varía de 1,47 a 1,74.

En un segundo aspecto, la presente invención subsana las deficiencias del estado de la técnica proporcionando un proceso de preparación de una lente oftálmica, que comprende las etapas siguientes:

- a) proporcionar precursores de núcleo de nanopartículas mezclados con un compuesto fotocromico;
- b) polimerizar los precursores de núcleo de nanopartículas para obtener núcleos de nanopartículas que encapsulen dicho compuesto fotocromico;
- c) formar una cubierta mineral sobre los núcleos de nanopartículas que encapsulan dicho compuesto fotocromico para obtener nanopartículas de núcleo/cubierta que encapsulan dicho compuesto fotocromico, en el que la cantidad de compuesto fotocromico en las nanopartículas de núcleo/cubierta es del 0,0001 al 90% en peso, en particular del 0,01 al 50% en peso, más particularmente del 0,1 al 10% en peso, con respecto al peso total de las nanopartículas de núcleo/cubierta, y en el que el índice de refracción de las nanopartículas de núcleo/cubierta varía de 1,47 a 1,74;
- d) proporcionar un precursor de matriz polimérica transparente polimerizable;
- e) mezclar el precursor de matriz polimérica transparente y las nanopartículas de núcleo/cubierta;
- f) curar la mezcla obtenida en la etapa e) para obtener una matriz polimérica transparente en la que se encuentran dispersadas nanopartículas de núcleo/cubierta que encapsulan dicho compuesto fotocromico.

El compuesto fotocromico queda así atrapado en el núcleo de las nanopartículas de núcleo/cubierta durante la polimerización de los precursores de núcleo de nanopartículas.

Tal como se utiliza en el presente documento, el término *polimerización* abarca tanto la polimerización orgánica clásica, tal como adición o reacciones radicalarias, como la polimerización inorgánica, tal como olación, oxolación o, más generalmente, reacciones sol-gel.

En particular, la incorporación de un compuesto fotocromico en el núcleo de las nanopartículas de núcleo/cubierta mediante un proceso de aglomeración sin reacción química (tal como precipitación o coacervación o secado por pulverización) o por migración de dicho compuesto fotocromico a un núcleo sólido (tal como imbibición o adsorción) no debe considerarse una *polimerización*. Los núcleos de nanopartículas de núcleo/cubierta obtenidos mediante dichos procesos no son satisfactorios y presentan limitaciones intrínsecas en la carga de compuesto fotocromico incluido en los núcleos, o en la baja reticulación del núcleo, que permiten la fuga del compuesto fotocromico fuera del núcleo.

A menos que se indique explícitamente lo contrario, la palabra "o" es equivalente a "y/o". De forma similar, la palabra "uno" o "un/una" es equivalente a "al menos uno", a menos que se indique lo contrario.

Como el compuesto fotocromico se incorpora a la composición que produce los núcleos de nanopartículas, es más fácil procesar la matriz sin degradar el compuesto fotocromico en las etapas posteriores de preparación. La estructura de núcleo/cubierta aísla el material fotocromico de las especies químicas durante el procesamiento químico posterior.

La incorporación del compuesto fotocromico antes de la solidificación de la matriz facilita todo el proceso ya que evita una modificación posterior del sólido por impregnación o interacciones sólido-solución. De hecho, el mezclado del colorante fotocromico con un líquido requiere un equipo de fabricación convencional, mientras que la modificación de un sólido suele requerir procesos específicos y complejos.

Además, la encapsulación permite controlar el entorno inmediato de cada compuesto fotocromico, lo que permite, por ejemplo, una alta concentración local de agentes estabilizantes tales como HALS o antioxidantes, manteniéndolos mientras en un nivel general bajo en la matriz. Una mayor concentración de estos agentes inhibiría la polimerización de la matriz y, como tal, se evitaba en el estado de la técnica. Por lo tanto, las nanopartículas proporcionadas en la etapa b) presentan generalmente una alta concentración local de agentes estabilizantes tales como HALS o antioxidantes.

Nanopartículas de núcleo/cubierta

Los precursores de núcleo de nanopartículas comprenden preferentemente monómeros, oligómeros o una mezcla de los mismos. Los monómeros y oligómeros pueden ser de un tipo o, en otra forma de realización, se pueden mezclar diferentes tipos de monómeros u oligómeros entre sí para generar un copolímero.

Los precursores de núcleo de nanopartículas compuestos por monómeros pueden seleccionarse del grupo que consiste en un monómero (met)acrílico, un monómero vinílico, un monómero alílico, monómeros de uretano y mezclas de los mismos. Los monómeros pueden ser monofuncionales, difuncionales, polifuncionales o una mezcla de los mismos.

Preferentemente, los precursores de núcleo de nanopartículas comprenden un monómero (met)acrílico, de forma más preferida (met)acrilatos de butilo, etilo o metilo, diacrilatos de bisfenol-A etoxilados (BPA(EO)DA), diacrilatos de polietilenglicol (PEGDA). La polimerización de los precursores de núcleo de nanopartículas puede estar inducida por iniciadores tales como un compuesto azoico orgánico, una sal de peroxodisulfato, un iniciador UV o un peróxido orgánico.

Una característica preferida del polímero resultante es la temperatura de transición vítrea (T_g) o la blandura del polímero. El cambio de configuración molecular del material fotocromico, que da como resultado el oscurecimiento deseado, no debe verse obstaculizado por un polímero demasiado duro. Es deseable que si se usa un iniciador UV, el iniciador UV o sus fragmentos no absorban en la misma región de longitud de onda que los materiales fotocromicos para que no compitan con la activación fotocromica.

Los precursores de núcleo de nanopartículas compuestos por oligómeros pueden seleccionarse del grupo que consiste en (di)acrilato de uretano, (di)acrilato de uretano alifático, (di)acrilato de poliéter-poliuretano, (di)acrilato de poliéster-uretano, (di)acrilato de uretano aromático, (di)acrilato de uretano, oligómeros acrílicos acrilados, oligómeros alílicos o mezclas de los mismos.

En otra forma de realización, los precursores de núcleo de nanopartículas pueden seleccionarse de entre monómeros que experimentan reacciones conocidas como sol-gel. Estos monómeros son derivados del silicio. Puede utilizarse alquilalcoxisilano, tal como tetraetiloxisilano (TEOS), tetrametiloxisilano (TMOS), metiltrietoxisilano (MTES), dimetildietoxisilano (DMDES) y mezclas de los mismos. Pueden utilizarse alcoxisilanos modificados orgánicamente, en particular epoxisilano, epoxidialcoxisilanos, epoxitrialcóxisilanos, aminosilanos y mezclas de los mismos. La polimerización se puede realizar mediante síntesis de Stöber o microemulsión inversa.

La cubierta mineral proporciona una protección muy adecuada al compuesto absorbente de luz y permite que la etapa posterior, en particular la polimerización de la matriz transparente, tenga lugar sin alterar las propiedades ópticas del mismo.

La cubierta de las nanopartículas de núcleo/cubierta puede comprender un óxido mineral, tal como SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , ZnO , MgO o mezclas de los mismos. La cubierta puede obtenerse por polimerización en la superficie del núcleo de nanopartículas de un precursor seleccionado de entre alcoxisilanos, alcoxilato de titanio, alcoxilato de zirconio, alcóxido de aluminio, hidróxido de zinc, hidróxido de magnesio y mezclas de los mismos. Los precursores preferidos son tetraetiloxisilano (TEOS), ortotitanato de tetrabutilo (TBOT), ortozirconato de tetrabutilo (TBOZ).

Dichos óxidos evitan la difusión del compuesto fotocromico hacia el exterior de las partículas y la difusión de productos químicos hacia el interior del núcleo de las nanopartículas de núcleo/cubierta que podrían destruir el compuesto fotocromico dentro de la partícula.

La cubierta de las nanopartículas de núcleo/cubierta preferentemente no comprende ningún compuesto orgánico. De hecho, se ha demostrado que las capas orgánicas ocasionan la difusión de productos químicos desde la matriz hacia el núcleo o desde el núcleo hacia la matriz, lo que puede provocar daños en el compuesto fotocromico y, en consecuencia, alterar sus propiedades ópticas.

El índice de refracción de las nanopartículas de núcleo/cubierta varía de 1,47 a 1,74, medido según la norma ISO 489:1999.

El tamaño de las nanopartículas de núcleo/cubierta es, por ejemplo, de 1 nm a 10 μm , preferentemente de 10 nm a 5 μm , medido según el procedimiento de dispersión dinámica de la luz.

Las nanopartículas de núcleo/cubierta pueden soportar cualquier modificación de superficie adecuada para mejorar la compatibilidad con la matriz huésped, en particular para reducir la turbidez y mejorar su dispersabilidad. Una de dichas modificaciones de superficie puede incluir la adición de grupos funcionales tales como (met)acrílicos, vinílicos, alílicos, amina, glicidol o tiol/mercapto. La nanopartícula de núcleo/cubierta se puede exponer a silanos funcionales tales como trietoxisilanos, trimetoxisilanos, dietoxisilanos, dimetoxisilanos o incluso monoetoxisilanos o monometoxisilanos. Los materiales preferidos pueden incluir 3-(met)acriloxipropiltrimetoxisilano, 3-(met)acriloxipropiltriethoxisilano, 3-acriloxipropilmetildimetoxisilano, 3-acriloxipropilmetildietoxisilano, 3-acriloxipropildimetilmetoxisilano, 3-acriloxipropildimetiletoxisilano o viniltrimetoxisilano, viniltriethoxisilano o aliltrimetoxisilano, aliltriethoxisilano, 3-aliloxipropiltrimetoxisilano, 3-aliloxipropiltriethoxisilano, alilmetildimetoxisilano, alilmetildietoxisilano, alildimetilmetoxisilano, alildimetiletoxisilano o γ -aminopropiltrimetoxisilano, γ -aminopropiltriethoxisilano, 3-(glicidiloxipropil)trimetoxisilano, 3-(glicidiloxipropil)triethoxisilano, 3-mercaptopropiltrimetoxisilano y 3-mercaptopropiltriethoxisilano.

El compuesto fotocromático puede ser de un solo tipo o, alternativamente, puede consistir en una mezcla de compuestos fotocromáticos de diferentes tipos. En este último caso, cada nanopartícula de núcleo/cubierta puede comprender diferentes tipos de compuestos fotocromáticos o puede haber nanopartículas de núcleo/cubierta que comprendan solo un tipo de compuesto fotocromático. Cada nanopartícula de núcleo/cubierta puede ser, pero no necesariamente, similar a las otras nanopartículas de núcleo/cubierta. Ambas configuraciones pueden ser de interés y darán lugar a diferentes propiedades ópticas.

Si todas las nanopartículas de núcleo/cubierta no encapsulan los mismos compuestos fotocromáticos, habrá diferentes tipos de nanopartículas de núcleo/cubierta con diferentes propiedades ópticas. De esta forma, será posible ajustar las propiedades ópticas de la matriz incorporando diferentes cantidades de cada tipo de nanopartícula de núcleo/cubierta.

Los compuestos fotocromáticos normalmente pueden alternarse entre varias configuraciones tridimensionales cuando se exponen a una determinada radiación de longitud de onda (normalmente UV), absorbiendo cada configuración radiaciones de diferentes longitudes de onda. Por ejemplo, el compuesto fotocromático puede presentar una forma coloreada, es decir, una configuración que absorbe radiaciones de longitud de onda visible, y una forma transparente, que absorbe fuera del espectro visible.

Dicho compuesto fotocromático se elige preferentemente de entre benzopiranos, naftopiranos, espirobenzopiranos, espiro-naftopiranos, espirobenzoxinas, espiro-naftoxinas, fulgidas o fulgimidas.

Un coeficiente de absorción molar de dicho compuesto fotocromático en forma coloreada puede ser superior a $5000 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, preferentemente $20000 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

La cantidad de compuesto fotocromático en las nanopartículas de núcleo/cubierta es del 0,0001 al 90% en peso, en particular del 0,01 al 50% en peso, más particularmente del 0,1 al 10% en peso, con respecto al peso total de las nanopartículas de núcleo/cubierta.

La cantidad de compuesto fotocromático determinará la coloración general de la matriz final. En función de la coloración deseada, del coeficiente de absorción y de la cantidad de compuesto fotocromático por nanopartícula de núcleo/cubierta, se podrá adaptar la cantidad de nanopartícula de núcleo/cubierta en la matriz.

Matriz polimérica transparente

El precursor de matriz polimérica transparente preferentemente comprende monómeros, oligómeros o una mezcla de los mismos. Los monómeros y oligómeros pueden ser de un tipo o, en otra forma de realización, se pueden mezclar diferentes tipos de monómeros u oligómeros para generar un copolímero.

La matriz polimérica transparente se elige de entre una resina termoplástica, tal como poliamida, poliimida, polisulfona, policarbonato, poliéster, poli(tereftalato de etileno), poli(met)acrilato, PMMA, copolímero de olefina policíclica, elastómeros termoplásticos, uretanos termoplásticos, poli(triacetato de celulosa) o copolímeros de los mismos, o la matriz polimérica transparente se elige de entre una resina termoendurecible, tal como un homopolímero o copolímero de ésteres dialílicos, un homopolímero o copolímero de dialilcarbonatos de polioles alifáticos o aromáticos lineales o ramificados, un homopolímero o copolímero de (met)acrilatos, un homopolímero o copolímero de ácido (met)acrílico y ésteres del mismo, un homopolímero o copolímero de ácido tio(met)acrílico y ésteres del mismo, un homopolímero o copolímero de uretano y tiouretano, un homopolímero o copolímero epoxi, un homopolímero o copolímero de sulfuro, un homopolímero o copolímero de disulfuro, un homopolímero o copolímero de episulfuro, un homopolímero o copolímero de politiol y poliisocianato, y combinaciones de los mismos.

Tal como se utiliza en el presente documento, un (co)polímero se pretende que signifique un copolímero o un polímero. Tal como se utiliza en el presente documento, un (met)acrilato se pretende que signifique un acrilato o un metacrilato. Tal como se utiliza en el presente documento, un policarbonato (PC) se pretende que signifique homopolicarbonatos o copolicarbonatos y copolicarbonatos de bloque.

Como clases especialmente preferidas de materiales de sustrato se pueden mencionar policarbonatos, poliamidas, poliimidas, polisulfonas, copolímeros de poli(tereftalato de etileno) y policarbonato, poliolefinas tales como polinorbornenos, resinas resultantes de la polimerización o (co)polimerización de bis(alilcarbonatos) de alquilenglicol tales como polímeros y copolímeros de bis(alilcarbonato) de dietilenglicol (comercializados, por ejemplo, con la denominación comercial CR 39® por PPG), policarbonatos tales como los derivados de bisfenol-A, polímeros y copolímeros (met)acrílicos o tio(met)acrílicos tales como polimetacrilato de metilo (PMMA), polímeros y copolímeros de uretano y tiouretano, polímeros y copolímeros epoxi, polímeros y copolímeros de episulfuro.

En particular, un bis(alilcarbonato) de dietilenglicol, tal como CR39®, en particular con un índice de refracción de 1,5, comercializado por PPG Industries, copolímeros alílicos y (met)acrílicos, que tienen un índice de refracción de entre 1,54 y 1,58, un politiouretano, tal como la serie MR proporcionada por Mitsui Chemicals: MR6®, MR7®, MR8®, MR10®, MR174®, o incluso policarbonato, son materiales adecuados para sustratos.

Preferentemente, el índice de refracción de las nanopartículas de núcleo/cubierta es idéntico al índice de refracción de la matriz polimérica transparente, medido según la norma ISO 489:1999. Si el índice de refracción del núcleo es diferente del índice de refracción de la cubierta, el índice de refracción de las nanopartículas de núcleo/cubierta es el índice de refracción promedio medido según la norma ISO 489:1999. En este caso, las propiedades ópticas de la matriz polimérica transparente son más fáciles de adaptar al uso oftalmológico.

La cantidad de nanopartículas de núcleo/cubierta en la matriz polimérica transparente puede ser del 0,001 al 2% en peso, preferentemente del 0,0025 al 1% en peso, con respecto al peso de la matriz polimérica transparente.

Tal como se ha mencionado anteriormente, la cantidad de nanopartículas de núcleo/cubierta tendrá un efecto sobre las propiedades ópticas generales de la matriz, junto con las propiedades del compuesto fotocromático y con la cantidad de compuesto fotocromático por nanopartícula de núcleo/cubierta.

La matriz polimérica transparente es preferentemente un sustrato óptico o un recubrimiento depositado sobre un sustrato óptico.

Tal como se usa en el presente documento, un recubrimiento que se dice que recubre la superficie de un sustrato se define como un recubrimiento que (i) está dispuesto sobre el sustrato, (ii) no está necesariamente en contacto con el sustrato, es decir, pueden estar dispuestas una o más capas intermedias entre el sustrato y el recubrimiento en cuestión, y (iii) no cubre necesariamente completamente el sustrato.

Tal como se utiliza en el presente documento, se entiende que un sustrato óptico significa un sustrato polimérico sin recubrir, generalmente con dos superficies principales correspondientes en la lente oftálmica acabada a las caras delantera y trasera de la misma. La mayor parte de un sustrato polimérico transparente está fabricado de un polímero ópticamente transparente, generalmente elegido de entre polímeros transparentes de grado oftálmico utilizados en la industria oftálmica, y conformado con la forma de un dispositivo óptico.

La lente oftálmica de la invención puede comprender recubrimientos funcionales utilizados clásicamente en óptica tales como una imprimación resistente al impacto y/o de adherencia, un recubrimiento resistente a la abrasión y/o resistente al rayado, un recubrimiento antirreflectante, un recubrimiento antiestático, un recubrimiento antisuciedad, un recubrimiento antimanchas, un recubrimiento antipolvo, un recubrimiento antivaho, un recubrimiento repelente al agua, un filtro interferencial, un recubrimiento tintado, un recubrimiento de espejo y una combinación de cualquiera de los recubrimientos compatibles anteriores, especialmente un recubrimiento de imprimación resistente al impacto recubierto con un recubrimiento resistente a la abrasión y/o al rayado.

La lente oftálmica se define en el presente documento como una lente que está diseñada para adaptarse a una montura de gafas para proteger el ojo y/o corregir la vista. Dicha lente oftálmica puede ser una lente oftálmica no correctora (denominada también lente plana o afocal) o una lente oftálmica correctora. Los lentes correctoras pueden ser unifocales, bifocales, trifocales o progresivas.

Proceso

El proceso de preparación de una lente oftálmica según la invención comprende las etapas siguientes:

- a) proporcionar precursores de núcleo de nanopartículas mezclados con un compuesto fotocromático;
- b) polimerizar los precursores de núcleo de nanopartículas para obtener núcleos de nanopartículas que encapsulen dicho compuesto fotocromático;
- c) formar una cubierta mineral sobre los núcleos de nanopartículas que encapsulan dicho compuesto fotocromático para obtener nanopartículas de núcleo/cubierta que encapsulan dicho compuesto fotocromático, en el que la cantidad de compuesto fotocromático en las nanopartículas de núcleo/cubierta es del 0,0001 al 90% en peso, en particular del 0,01 al 50% en peso, más particularmente del 0,1 al 10% en peso, con respecto al peso total de las nanopartículas de núcleo/cubierta, y en el que el índice de refracción de las nanopartículas de núcleo/cubierta varía de 1,47 a 1,74;
- d) proporcionar un precursor de matriz polimérica transparente polimerizable;
- e) mezclar el precursor de matriz polimérica transparente y las nanopartículas de núcleo/cubierta;
- f) curar la mezcla obtenida en la etapa e) para obtener una matriz polimérica transparente en la que se encuentran dispersadas nanopartículas de núcleo/cubierta que encapsulan dicho compuesto fotocromático.

La matriz se polimeriza así en la etapa f), tras la incorporación de las nanopartículas de núcleo/cubierta que encapsulan un compuesto fotocromático. La etapa f) puede comprender la activación de un iniciador previamente incorporado. La polimerización se puede activar térmicamente y/o a través de agentes ionizantes tales como radiaciones UV.

La polimerización de la matriz se puede realizar en un molde para dar a la matriz una forma predeterminada.

El proceso según la presente invención puede comprender además una etapa e1 entre la etapa e y la etapa f, en el que la etapa e1 consiste en:

e1) depositar la mezcla obtenida en la etapa e) sobre un sustrato.

Dicha etapa permite formar un recubrimiento que comprende los compuestos fotocromicos sobre un sustrato. Dicho recubrimiento no podría formarse fácilmente si los compuestos fotocromicos fueran a incorporarse después de la polimerización, como en el estado de la técnica.

La etapa e1 puede realizarse por cualquier medio adecuado y preferentemente depositarse o formarse por medio de varios procedimientos, incluido el procesamiento en húmedo (recubrimiento por inmersión, deposición por pulverización o recubrimiento por rotación) y transferencia de película.

Las nanopartículas de núcleo/cubierta de la etapa c se proporcionan preferentemente en forma de un polvo que es dispersable en el precursor de matriz polimérica transparente, o en forma de una dispersión de nanopartículas de núcleo/cubierta en un líquido que es dispersable en el precursor de polímero transparente.

La presente invención se entenderá mejor a partir de la siguiente descripción detallada de las formas de realización de ejemplo de la misma, a las que, sin embargo, la invención no está limitada.

A los efectos de estas dos formas de realización de ejemplo, la matriz utilizada está fabricada de bis(alilcarbonato) de dietilenglicol que se denominará CR39®.

El CR39® se obtiene polimerizando bis(alilcarbonato) de dietilenglicol (ADC) en presencia de un peróxido orgánico tal como peroxidicarbonato de diisopropilo (IPP), peroxidicarbonato de di-sec-butilo u otros peróxidos adecuados conocidos por los expertos en la técnica. El ADC y el IPP corresponden a los precursores de matriz polimérica transparente polimerizable de la presente invención y se denominarán "precursores" en los ejemplos siguientes. Debido a los grupos alilo del ADC, el polímero se reticula de forma natural. La polimerización se activa térmicamente a una temperatura de aproximadamente 40 °C a 95 °C.

Por lo tanto, el ejemplo proporcionará una síntesis detallada de nanopartículas de núcleo/cubierta que encapsulan compuestos fotocromicos que pueden soportar las condiciones de polimerización de CR39® conservando simultáneamente las propiedades ópticas de los compuestos fotocromicos.

El compuesto fotocromico utilizado en ambos ejemplos es 1,3,3-trimetilspiro[indolina-2,3'-[3H]naft[2,1-b][1,4]oxazina], 27333-47-7. Este colorante es muy adecuado ya que ha demostrado ser particularmente resistente a la polimerización por radicales.

Ejemplo 1: Núcleo híbrido orgánico-inorgánico y cubierta mineral

En este ejemplo, la nanopartícula de núcleo/cubierta posee un núcleo con una composición a base de metiltrietoxisilano (MTES) y dimetildietoxisilano (DMDDES), y una cubierta con una composición a base de tetraetoxisilano (TEOS).

Núcleo:

Se prepara una solución A añadiendo 4,0 g de DMDDES (precursor de núcleo de nanopartículas) y 1,6 g de MTEOS (precursor de núcleo de nanopartículas) para solubilizar 59 mg del colorante fotocromico 1,3-dihidro-1,3,3-trimetilspiro[2H-indol-2,3'-[3H]naft[2,1-b][1,4]oxazina] (número CAS: 27333-47-7). Se prepara una solución B añadiendo 23 ml de hidróxido de amonio (al 30% p/p en agua) a 172 ml de etanol, y después 0,92 g de tensioactivo PEL-SIL PEPG-1818, con agitación constante. Después, se vierte la solución A en la solución B con agitación vigorosa. La emulsión blanca resultante se mantiene en agitación permanente durante 24 h a temperatura ambiente.

En esta etapa se pueden separar algunas partículas obtenidas para su caracterización: la emulsión se divide en varios tubos y se somete a centrifugación durante 20 min a 5000 rpm. Después se desecha el sobrenadante y el material sedimentado blanco se vuelve a dispersar en etanol mediante agitación con vórtice y ultrasonidos. El tamaño típico de las partículas es de 150-200 nm. Estas partículas muestran propiedades fotocromicas.

Cubierta:

Se añaden gota a gota muy lentamente 83 g de TEOS a la emulsión blanca agitada vigorosamente, procedente de la etapa anterior, y se mantiene el mezclado durante 24 h adicionales a temperatura ambiente. La suspensión resultante se dializa. El retenido se concentra. El tamaño de las nanopartículas de núcleo/cubierta es de aproximadamente 210-

260 nm. Estas nanopartículas de núcleo/cubierta muestran propiedades fotocromáticas, lo que demuestra que el colorante fotocromático no se ha degradado durante la polimerización y la formación de la cubierta.

Funcionalización de superficie opcional:

La cubierta se puede funcionalizar adicionalmente con grupos reactivos colgantes. Los grupos reactivos pueden ser grupos (met)acrílicos, vinílicos, alílicos, amina, glicidol o tiol/mercapto. La partícula de núcleo/cubierta se puede exponer a silanos funcionales tales como trietoxisilanos, trimetoxisilanos, dietoxisilanos, dimetoxisilanos o incluso monoetoxisilanos o monometoxisilanos. Los ejemplos incluyen 3-acriloxipropiltrimetoxisilano, 3-acriloxipropiltriethoxisilano, 3-acriloxipropilmetildimetoxisilano, 3-acriloxipropilmetildietoxisilano, 3-acriloxipropildimetiletoxosilano, 3-acriloxipropildimetiletoxosilano, viniltrimetoxisilano, viniltriethoxisilano, aliltrimetoxisilano, aliltriethoxisilano, alilmetildimetoxisilano, alildimetiletoxosilano, alildimetiletoxosilano, 3-aliloxipropiltrimetoxisilano, 3-aliloxipropiltriethoxisilano, γ -aminopropiltrimetoxisilano, γ -aminopropiltriethoxisilano, 3-(glicidiloxipropil)trimetoxisilano, 3-(glicidiloxipropil)triethoxisilano, 3-mercaptopropiltrimetoxisilano y 3-mercaptopropiltriethoxisilano.

Mezcla maestra

Se mezclan y se dispersan bien 0,3 g del polvo anterior en aproximadamente 100 g de CR39®. La mezcla maestra está lista para utilizarla en la formulación de monómeros de lentes oftálmicas.

Ejemplo 2: Núcleo polimérico y cubierta mineral

En este ejemplo, la nanopartícula de núcleo/cubierta posee un núcleo que tiene una composición a base de poli(metacrilato de metilo) (PMMA) y una cubierta de TEOS.

El núcleo se puede polimerizar mediante activación con azobisisobutironitrilo (AIBN) o mediante activación con persulfato de potasio. Se utiliza bromuro de cetrimonio (CTAB) como tampón y como agente antiséptico para evitar la contaminación de la solución durante la reacción, que puede durar varios días.

Núcleo (AIBN):

Se cargan 200 ml de una solución de CTAB en agua (al 6%) en el reactor. La solución se somete a una purga de nitrógeno para desplazar el oxígeno durante un mínimo de 30 minutos. El colorante fotocromático 1,3,3-trimetilspiro[indolina-2,3'-[3H]naft[2,1-b][1,4]oxazina], (número CAS: 27333-47-7, 40 mg) se solubiliza en monómero de metacrilato de metilo (MMA, precursor de núcleo de nanopartículas) (2 g) que contiene AIBN (200 mg). Después, el reactor se carga con la mezcla de monómeros de MMA y se agita durante 15 minutos para dispersar las gotas de monómero en la fase acuosa. A continuación, la mezcla de reacción se calienta a 80 °C para iniciar la polimerización. Se permite que la polimerización continúe durante 3 horas para completar la conversión de MMA a PMMA. Después de completar la polimerización, el látex de PMMA transparente se dializa para eliminar el tensioactivo y cambiar el disolvente a etanol. El tamaño de partícula es de aproximadamente 200 nm.

Núcleo (persulfato de K):

Se cargan 200 ml de una solución de CTAB en agua (al 6%) en el reactor. La solución se somete a una purga de nitrógeno para desplazar el oxígeno durante un mínimo de 30 minutos y simultáneamente se calienta a 80 °C. El colorante fotocromático 1,3,3-trimetilspiro[indolina-2,3'-[3H]naft[2,1-b][1,4]oxazina], 27333-47-7, (40 mg) se solubiliza en monómero MMA (precursor de núcleo de nanopartículas) (2 g). Después, el reactor se carga con el monómero MMA que contiene el colorante fotocromático y se agita durante 15 minutos para dispersar las gotas de monómero en la fase acuosa. Se añaden a la mezcla de reacción 200 mg de persulfato de potasio (KPS) o persulfato de amonio (APS) disueltos en 2 ml de agua desionizada para iniciar la polimerización. Se permite la polimerización que continúe durante 3 horas para completar la conversión de MMA a PMMA. Después de completar la polimerización, el látex de PMMA transparente se dializa para eliminar el tensioactivo y cambiar el disolvente a etanol. El tamaño de partícula es de aproximadamente 200 nm.

Cubierta:

Se añaden 200 ml de solución etanólica de polivinilpirrolidona (PVP) (10 g/l) a la dispersión madre anterior y se agita suavemente durante la noche a temperatura ambiente para asegurar la adsorción. Después, se añade una solución de hidróxido de amonio (10 ml de solución acuosa al 29%) y 20 ml de TEOS, y se mantiene el mezclado durante 24 horas adicionales a temperatura ambiente, después se dializa. Después, el retenido se concentra. El tamaño de las nanopartículas de núcleo/cubierta es de aproximadamente 300 nm. Estas nanopartículas de núcleo/cubierta muestran propiedades fotocromáticas, lo que demuestra que el colorante fotocromático no se ha degradado durante la polimerización y la formación de la cubierta.

También se puede hacer crecer una cubierta de sílice directamente a partir de una dispersión acuosa de partículas

sin recurrir a PVP ni al cambio de disolvente.

Transferencia a monómero:

- 5 Se añade lentamente CR39® (20 g) a la dispersión anterior. A continuación, se elimina por arrastre de vapor el etanol al vacío. Se obtiene así una mezcla maestra de CR39®.

Ejemplo 3: Preparación de lentes

10

Material	Partes en peso
CR39®	72,0
CR39E®	2,0
Mezcla maestra de Ej. 1 o Ej. 2	20,0
IPP	3,2

15

La mezcla de monómeros se fabrica pesando y mezclando los ingredientes en un vaso de precipitados a temperatura ambiente. En primer lugar se mezclan CR39® y CR39E®. Después se añaden nanopartículas de núcleo/cubierta en mezcla maestra y el contenido del vaso de precipitados se mezcla nuevamente hasta la dispersión completa. Finalmente, se añade IPP y la mezcla se agita a fondo, después se desgasifica y se filtra.

20

A continuación, se llenó un molde biplano de vidrio de 71 mm de diámetro con la composición utilizando una jeringa y se llevó a cabo la polimerización en un horno electrónico regulado en el que se aumentó gradualmente la temperatura de 45 °C a 85 °C en 15 horas y después se mantuvo constante a 85 °C durante 5 horas. A continuación, el molde se desmontó y la lente resultante tenía un espesor de 2 mm en su centro.

25

Se entiende que las formas de realización descritas en el presente documento no limitan el alcance de la presente invención y que es posible implementar mejoras sin salirse del alcance de la presente invención.

En particular, se pueden utilizar colorantes diferentes y precursores diferentes a los ejemplificados sin apartarse del alcance de la presente invención.

REIVINDICACIONES

1. Una lente oftálmica que comprende una matriz polimérica transparente y nanopartículas de núcleo/cubierta que están dispersadas en la matriz polimérica transparente, en la que:

- el núcleo de las nanopartículas de núcleo/cubierta resulta de la polimerización de una composición que comprende precursores de núcleo de nanopartículas y al menos un compuesto fotocromático,
- la cubierta de las nanopartículas de núcleo/cubierta comprende un compuesto mineral,

en la que la cantidad de compuesto fotocromático en las nanopartículas de núcleo/cubierta es del 0,0001 al 90% en peso, en particular del 0,01 al 50% en peso, más particularmente de 0,1 a 10% en peso, con respecto al peso total de las nanopartículas de núcleo/cubierta, y en la que el índice de refracción de las nanopartículas de núcleo/cubierta varía de 1,47 a 1,74.

2. La lente oftálmica según la reivindicación 1, en la que el compuesto fotocromático se elige de entre benzopiranos, naftopiranos, espirobenzopiranos, espiro-naftopiranos, espirobenzoxinas, espiro-naftoxinas, fulgidas o fulgimidas.

3. La lente oftálmica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en la que el coeficiente de absorción molar del compuesto fotocromático en una forma coloreada es superior a $5000 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, preferentemente $20000 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

4. La lente oftálmica según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la matriz polimérica transparente se elige de entre una resina termoplástica, tal como poliamida, poliimida, polisulfona, policarbonato, poliéster, poli(tereftalato de etileno), poli(met)acrilato, PMMA, copolímero de olefina policíclica, elastómeros termoplásticos, uretanos termoplásticos, poli(triacetato de celulosa) o copolímeros de los mismos, o la matriz polimérica transparente se elige de entre una resina termoendurecible, tal como un homopolímero o copolímero de ésteres dialílicos, un homopolímero o copolímero de dialilcarbonatos de polioles alifáticos o aromáticos lineales o ramificados, un homopolímero o copolímero de (met)acrilatos, un homopolímero o copolímero de ácido (met)acrílico y ésteres del mismo, un homopolímero o copolímero de ácido tio(met)acrílico y ésteres del mismo, un homopolímero o copolímero de uretano y tiouretano, un homopolímero o copolímero epoxi, un homopolímero o copolímero de sulfuro, un homopolímero o copolímero de disulfuro, un homopolímero o copolímero de episulfuro, un homopolímero o copolímero de politiol y poliisocianato, y combinaciones de los mismos.

5. La lente oftálmica según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que la cubierta comprende un óxido mineral, tal como SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , ZnO , MgO o mezclas de los mismos.

6. La lente oftálmica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el índice de refracción de las nanopartículas de núcleo/cubierta es idéntico al índice de refracción de la matriz polimérica transparente.

7. La lente oftálmica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que la superficie de la cubierta está funcionalizada con grupos (met)acrílicos, vinílicos, alílicos, amina, glicidol o tiol/mercaptop.

8. La lente oftálmica según la reivindicación 7, en la que la superficie de la cubierta está funcionalizada con 3-acriloxipropiltrimetoxisilano, 3-acriloxipropiltriethoxisilano, 3-acriloxipropilmetildimetoxisilano, 3-acriloxipropilmetildietoxisilano, 3-acriloxipropildimetilmetoxisilano, 3-acriloxipropildimetiletoxosilano, viniltrimetoxisilano, viniltriethoxisilano, aliltrimetoxisilano, aliltriethoxisilano, alilmetildimetoxisilano, alildimetiletoxosilano, alildimetilmetoxisilano, alildimetiletoxosilano, 3-aliloxipropiltrimetoxisilano, 3-aliloxipropiltriethoxisilano, γ -aminopropiltrimetoxisilano, γ -aminopropiltriethoxisilano, 3-(glicidiloxipropil)trimetoxisilano, 3-(glicidiloxipropil)triethoxisilano, 3-mercaptopropiltrimetoxisilano o 3-mercaptopropiltriethoxisilano.

9. La lente oftálmica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que el tamaño de las nanopartículas de núcleo/cubierta es de 1 nm a 10 μm , preferentemente de 10 nm a 5 μm , medido según el procedimiento de dispersión dinámica de la luz.

10. La lente oftálmica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que la cantidad de nanopartículas de núcleo/cubierta en la matriz polimérica transparente es del 0,001 al 2% en peso, preferentemente del 0,0025 al 1% en peso, con respecto al peso de la matriz polimérica transparente.

11. La lente oftálmica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en la que la matriz polimérica transparente es un sustrato óptico o un recubrimiento depositado sobre un sustrato óptico.

12. Un proceso de preparación de una lente oftálmica, que comprende las etapas siguientes:

- a) proporcionar precursores de núcleo de nanopartículas mezclados con un compuesto fotocromático;

b) polimerizar los precursores de núcleo de nanopartículas para obtener núcleos de nanopartículas que encapsulen dicho compuesto fotocromico;

5 c) formar una cubierta mineral sobre los núcleos de nanopartículas que encapsulan dicho compuesto fotocromico para obtener nanopartículas de núcleo/cubierta que encapsulan dicho compuesto fotocromico, en el que la cantidad de compuesto fotocromico en las nanopartículas de núcleo/cubierta es del 0,0001 al 90% en peso, en particular del 0,01 al 50% en peso, más particularmente del 0,1 al 10% en peso, con respecto al peso total de las nanopartículas de núcleo/cubierta, y en el que el índice de refracción de las nanopartículas de núcleo/cubierta varía de 1,47 a 1,74;

10 d) proporcionar un precursor de matriz polimérica transparente polimerizable;

e) mezclar el precursor de matriz polimérica transparente y las nanopartículas de núcleo/cubierta;

15 f) curar la mezcla obtenida en la etapa e) para obtener una matriz polimérica transparente en la que se encuentran dispersadas nanopartículas de núcleo/cubierta que encapsulan dicho compuesto fotocromico.

13. El proceso según la reivindicación 12, que además comprende una etapa e1 entre la etapa e y la etapa f, en el que la etapa e1 consiste en:

20 e1) depositar la mezcla obtenida en la etapa e) sobre un sustrato.

14. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 12 o 13, en el que las nanopartículas de núcleo/cubierta de la etapa c se proporcionan en forma de un polvo que es dispersable en el precursor de matriz polimérica transparente, o en forma de una dispersión de nanopartículas de núcleo/cubierta en un líquido que es dispersable en el precursor de polímero transparente.

25