

(22) Data de pedido: **2004.03.03**

(30) Prioridade(s): **2003.03.03 AU 2003900960**

(43) Data de publicação do pedido: **2005.11.30**

(45) Data e BPI da concessão: **2014.06.25**
148/2014

(73) Titular(es):

CARL ZEISS VISION AUSTRALIA HOLDINGS LTD.

SHERRIFFS ROAD LONSDALE, SA 5160 AU

(72) Inventor(es):

DAVID ROBERT DIGGINS

AU

(74) Mandatário:

ANTÓNIO JOÃO COIMBRA DA CUNHA FERREIRA
RUA DAS FLORES, Nº 74, 4º AND 1249-235 LISBOA

PT

(54) Epígrafe: **TINGIMENTO DE SUBSTRATOS ÓPTICOS**

(57) Resumo:

PRESENTE INVENTO PROPORCIONA UM MÉTODO PARA TINGIMENTO DE UM SUBSTRATO ÓPTICO. O MÉTODO INCLUI OS PASSOS DE APLICAR UMA COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO CONTENDO: UM MONÓMERO POLIMERIZÁVEL POSSUINDO UMA CADEIA PRINCIPAL DE POLIOXIALQUILENO CONTENDO PELO MENOS QUATRO UNIDADES OXIALQUILENO CONTÍGUAS, E UM AGENTE RESISTENTE À ABRASÃO E/OU UM MONÓMERO POLIMERIZÁVEL DE RETICULAÇÃO ELEVADA, AO SUBSTRATO ÓPTICO, POLIMERIZAR A COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO PARA FORMAR UMA CAMADA DE REVESTIMENTO RESISTENTE À ABRASÃO, E INTRODUIZIR UM COMPOSTO DE TINGIMENTO NA CAMADA DE REVESTIMENTO PARA DESSE MODO TINGIR O SUBSTRATO ÓPTICO. O INVENTO PROPORCIONA TAMBÉM UMA COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO E UM SUBSTRATO ÓPTICO QUE ESTÁ TINGIDO DE ACORDO COM O MÉTODO DO INVENTO.

RESUMO

"Tingimento de substratos ópticos"

O presente invento proporciona um método para tingimento de um substrato óptico. O método inclui os passos de aplicar uma composição de revestimento contendo: um monómero polimerizável possuindo uma cadeia principal de polioxialquileno contendo pelo menos quatro unidades oxialquileno contíguas, e um agente resistente à abrasão e/ou um monómero polimerizável de reticulação elevada, ao substrato óptico, polimerizar a composição de revestimento para formar uma camada de revestimento resistente à abrasão, e introduzir um composto de tingimento na camada de revestimento para desse modo tingir o substrato óptico. O invento proporciona também uma composição de revestimento e um substrato óptico que está tingido de acordo com o método do invento.

DESCRIÇÃO**"Tingimento de substratos ópticos"**

O presente invento refere-se a métodos para revestimento de substratos ópticos com um revestimento tingido ou colorido. O invento refere-se também a composições que podem ser utilizadas para revestir substratos ópticos tais como lentes oftálmicas com um revestimento tingido ou colorido, e a substratos ópticos que foram revestidos utilizando os métodos e/ou composições do invento.

ANTECEDENTES DO INVENTO

Resinas opticamente transparentes são actualmente de uso generalizado para o fabrico de substratos ópticos tais como lentes de óculos. Estas resinas são vantajosas pelo facto de serem leves, robustas e processadas facilmente.

Para o fabrico de substratos ópticos utilizam-se resinas tanto termoplásticas como termoendurecíveis. Resinas termoendurecíveis particulares que têm sido utilizadas incluem polímeros de bis(alilcarbonato) de dietilenoglicol tais como CR-39™ (uma marca comercial da PPG Industries) que proporcionam substratos ópticos que têm uma boa transparência e resistência térmica e uma aberração cromática mínima. Outra vantagem destas resinas particulares é que estas são relativamente fáceis de tingir por introdução de um agente de tingimento na resina. No fabrico de lentes de óculos é moda tingir ou pigmentar as lentes para conferir às lentes uma tonalidade colorida.

Uma resina termoplástica popular que é utilizada no fabrico de substratos ópticos é um polycarbonato de bisfenol A. Esta resina de polycarbonato tem boa transparência, resistência ao impacto e resistência ao calor, e tem um índice de refração relativamente elevado. No entanto, os polycarbonatos são mais difíceis de pigmentar do que algumas das resinas termoendurecíveis acima mencionadas tais como a CR-39.

Um problema associado com ambos os substratos ópticos termoendurecíveis e termoplásticos, e especialmente com

substratos de policarbonato, é a sua pobre resistência à abrasão. De modo a ultrapassar esta pobre resistência à abrasão, têm sido desenvolvidos revestimentos resistentes à abrasão ("revestimentos duros"). Infelizmente, os revestimentos duros são muitas vezes não tingíveis.

Uma classe de revestimentos duros são os revestimentos duros de organossiloxano. Os revestimentos de organossiloxano são muitas vezes aplicados a materiais de lentes termoendurecíveis. Contudo, constata-se que quanto mais resistente à abrasão é o revestimento de organossiloxano, menos tingível ele é. Em geral, as resinas de organossiloxano não podem elas mesmas ser tingidas. Em vez disso, actuam como um meio através do qual as moléculas de pigmento podem passar. Por conseguinte, independentemente de o revestimento de organossiloxano ser tingível ou não, este ainda requer que o substrato subjacente seja tingível.

Outra classe de revestimentos duros são os revestimentos à base de acrilato. Estes revestimentos são frequentemente utilizados para revestir termoplásticos tais como policarbonato. Revestimentos de acrilato resistentes à abrasão são também geralmente não tingíveis. Até agora, revestimentos de acrilato tingíveis têm uma resistência à abrasão muito pobre.

Um método que pode ser utilizado para aplicar um revestimento a substratos termoendurecíveis é por revestimento dentro do molde. Isto envolve aplicar um revestimento a uma superfície do molde, curar parcialmente o revestimento, montar as partes do molde, encher o molde com um monómero de substrato e depois curar o substrato como normal. Um substrato revestido é depois removido da montagem. O revestimento dentro do molde é um modo muito eficaz em termos de custo para revestir um substrato óptico. Para substratos ópticos tais como lentes acabadas, é necessário aplicar um revestimento tanto à parte da frente como à parte de trás da lente. De modo a tingir uma lente acabada é necessário ter um revestimento tingível aplicado a uma ou a ambas as superfícies. Infelizmente, até agora não existem quaisquer sistemas conhecidos adequados como um revestimento tingível dentro do molde.

O presente invento pretende proporcionar um método e/ou composição para tingimento de substratos ópticos de plástico, incluindo substratos ópticos de policarbonato e termoendurecíveis, o que mitiga alguns dos problemas com métodos e composições da especialidade anterior.

Ao longo deste fascículo pode ser feita referência a documentos para o propósito de descrever os antecedentes do invento ou para descrever aspectos do invento. No entanto, não se admite de modo algum que qualquer referência, incluindo qualquer patente ou documento patente, citada neste fascículo constitua especialidade anterior. Em particular, a não ser que afirmado de outro modo, será entendido que a referência aqui a qualquer documento não constitui uma admissão de que qualquer destes documentos forma parte do conhecimento geral comum da especialidade na Austrália ou em qualquer outro país. A discussão das referências declara o que os seus autores reivindicam, e o requerente reserva-se o direito de desafiar a exactidão e a pertinência de qualquer dos documentos aqui citados.

A US-A-5827923 revela uma composição que pode ser utilizada para formar um revestimento duro tingível sobre um substrato. A composição contém: (A) sílica coloidal; (B) um monómero de acrilato ou metacrilato que é capaz de reagir com a sílica coloidal; (C) um monómero contendo dois ou mais grupos acriloxi ou metacriloxi; (D) um iniciador radicalar; e (E) um aditivo de tingimento.

SUMÁRIO DO INVENTO

O presente invento proporciona um método para tingir um substrato óptico de acordo com a reivindicação 1.

O presente invento proporciona também uma composição de revestimento, que é adequada para formar uma camada de revestimento tingível resistente à abrasão sobre um substrato óptico de acordo com a reivindicação 23.

O presente invento proporciona também um substrato óptico tingido que é tingido de acordo com o método do invento.

Num aspecto preferido, as quantidades relativas do agente resistente à abrasão (y) como uma percentagem p/p de sólidos e do monómero de reticulação elevada (x) como uma percentagem p/p de monómeros está entre $y = -0,75x + 60$ e $y = -0,60x + 30$, e mais preferivelmente entre $y = -0,67x + 50$ e $y = -0,60x + 30$.

O substrato óptico pode ser qualquer substrato que funciona para transmitir ou reflectir luz. Por conseguinte, o termo inclui artigos ópticos tais como lentes oftálmicas, e qualquer outro artigo óptico que possa requerer um revestimento tingível.

O método e composição do presente invento podem ser particularmente adequados para tingir substratos ópticos que são formados a partir de um polycarbonato aromático tal como o polycarbonato de bisfenol A, ainda que seja de referir que o invento não está necessariamente limitado a essa aplicação particular.

O passo de revestimento do substrato óptico pode envolver aplicar a composição de revestimento a um substrato óptico preformado ou pode envolver aplicar o revestimento durante a formação do substrato óptico, tal como num processo de revestimento dentro do molde.

O composto de tingimento pode ser um ou mais dos pigmentos fixados que são conhecidos na especialidade. Alternativamente, o composto de tingimento pode ser um ou mais pigmentos fotocrómicos.

As unidades oxialquileno do monómero possuindo pelo menos quatro unidades oxialquileno contíguas podem ser unidades oxietileno. O monómero pode ser um monómero de di(met)acrilato com uma cadeia principal de polioxietileno de cadeia longa. Como aqui utilizado o termo "(met)acrilato" refere-se quer a um grupo acrilato quer a um grupo metacrilato. Também como aqui utilizado o termo "oxialquileno" refere-se a grupos de fórmula $-(CH_2)_n-O-$ onde n é maior ou igual a dois. Exemplos não limitantes de grupos oxialquileno incluem oxietileno, oxipropileno e oxibutileno.

Numa forma do invento o agente resistente à abrasão é uma espécie coloidal acrilada tal como sílica coloidal, dióxido de titânio, dióxido de zircónio ou outro óxido inorgânico. Muito preferivelmente, o agente resistente à abrasão é sílica coloidal acrilada que promove a durabilidade de adesão e a resistência á abrasão do revestimento.

BREVE DESCRIÇÃO DA FIGURA

O presente invento será agora descrito em relação a várias concretizações ilustradas na figura apensa. No entanto é de notar que a descrição seguinte não está limitada à generalidade da descrição acima.

A Figura 1 mostra um gráfico da concentração de sílica coloidal vs. concentração de monómero de reticulação elevada (tris[(2-acriloiloxi)etil]isocianurato) e mostra o efeito da concentração de cada um sobre a capacidade de tingimento da composição do invento. Os dados para a Figura 1 foram obtidos utilizando um sistema no qual o revestimento foi curado sob uma cobertura de azoto.

DESCRIÇÃO DETALHADA DO INVENTO

Numa forma preferida do presente invento o substrato óptico é uma lente oftálmica. No entanto será de notar que, numa forma mais ampla, o invento não está limitado a este e a composição e métodos podem ser utilizados para revestir qualquer substrato óptico transparente.

A composição de revestimento do invento inclui um monómero possuindo uma cadeia principal de polioxialquileno contendo pelo menos quatro unidades oxialquileno, um agente resistente à abrasão e um monómero de reticulação elevada. A composição pode ser revestida sobre uma lente preformada ou sobre uma superfície de molde antes do vazamento de uma lente num processo de revestimento dentro do molde. O processo de revestimento básico dentro do molde é similar ao descrito no pedido de patente internacional W001/21375, que é aqui incorporado somente com o propósito de exemplificar processos de revestimento dentro do molde.

O processo de revestimento dentro do molde envolve tipicamente o revestimento da face de vazamento de uma secção de molde com a composição do invento, opcionalmente num solvente adequado. A composição pode ser aplicada por uma variedade de técnicas incluindo pulverização, imersão, escovagem, revestimento de fluxo (*flow coating*), revestimento rotativo (*spin coating*) e outros. A composição pode depois ser parcialmente ou completamente curada, por exemplo por polimerização parcial iniciada por UV. O grau de polimerização pode ser controlado como descrito em W001/21375.

Após revestimento da secção do molde com a composição e cura parcial e/ou remoção do solvente, as peças do molde são montadas em conjunto para formar uma cavidade de molde revestida. O monómero de lente é depois vertido dentro do molde e o plástico é curado do modo usual.

O monómero possuindo uma cadeia principal de polioxialquileno contendo pelo menos quatro unidades oxialquileno pode estar presente na composição de revestimento numa quantidade de cerca de 10 a cerca de 100% em percentagem em peso do monómero total (*i.e.* monómero de polioxialquileno e monómero de reticulação elevada). O monómero possuindo uma cadeia principal de polioxialquileno contendo pelo menos quatro unidades oxialquileno pode ser um monómero contendo uma cadeia principal de polioxietileno de cadeia longa e é preferivelmente um monómero de di(met)acrilato com uma cadeia principal de polioxietileno de cadeia longa. Di(met)acrilatos de polioxietileno adequados incluem di(met)acrilato de polietilenoglicol (200), di(met)acrilato de polietilenoglicol (400) e di(met)acrilato de polietilenoglicol (600).

O agente resistente à abrasão é sílica coloidal acrilada ainda que se possam também utilizar outras espécies coloidais acriladas tais como dióxido de titânio, dióxido de zircónio ou outros óxidos inorgânicos. O agente resistente à abrasão promove a durabilidade de adesão e a resistência à abrasão do revestimento. Preferivelmente, a sílica coloidal acrilada não contém quaisquer quantidades significativas de diacrilato de hexanodiol. O diacrilato de hexanodiol (HDDA) é habitualmente utilizado como um dispersante em preparações comerciais de sílica coloidal acrilada. A quantidade de sílica coloidal

acrilada que está presente na composição pode variar até cerca de 70% (p/p de sólidos) no entanto, como descrito em mais detalhe depois, a quantidade utilizada dependerá da quantidade de monómero de reticulação elevada que está presente na composição.

Como aqui utilizado, o termo "monómero de reticulação elevada" refere-se a um monómero que tem uma cadeia principal rígida ou uma cadeia principal flexível ligada a um núcleo rígido (tal como um anel aromático) onde a polimerização do monómero de reticulação elevada proporciona um polímero possuindo um nível elevado de resistência à abrasão. O nível de resistência à abrasão do revestimento polimerizado pode ser determinado utilizando testes padrão, cujos detalhes são proporcionados nos exemplos aqui fornecidos.

O monómero de reticulação elevada pode ser tris[2-(met)acrilóiloxi]etil]isocianurato, di(met)acrilato de tris(2-hidroxietil)isocianurato, N,N',N"-tris(met)acril-hexa-hidro-s-triazina, tetra(met)acrilato de pentaeritritol, hexa(met)acrilato de dipentaeritritol, tetra(met)acrilato de pentaeritritol, tri(met)acrilato de tris(2-hidroxietil)isocianurato, tri(met)acrilato de trimetilolpropilo, hexa(met)acrilato de dipentaeritritol, 2,2,4,4,6,6-hexa-hidro-2,2,4,4,6,6-hexaquis(2-((2-metil-1-oxo-2-propenil)oxi)etoxi)-1,3,5,2,4,6-triazatrifosforina, (met)acrilatos de uretano tetra-, penta- e hexa-funcional e di(met)acrilato de triciclododecanodimetanol. Monómeros de reticulação elevada com cadeias centrais polares tais como tris[2-(met)acrilóiloxi]etil]isocianurato, e di(met)acrilato de tris(2-hidroxietil)isocianurato e N,N',N"-tris(met)acril-hexa-hidro-s-triazina são muito preferíveis na medida em que a sua polaridade melhora a capacidade de tingimento inerente da composição de revestimento. A utilização de tris[2-(met)acrilóiloxi]etil]isocianurato, e di(met)acrilato de tris(2-hidroxietil)isocianurato e N,N',N"-tris(met)acril-hexa-hidro-s-triazina na composição de revestimento possibilita também que o substrato óptico revestido seja acabado com revestimentos duros.

O monómero de reticulação elevada pode estar presente na composição de revestimento numa quantidade até cerca de 80%

p/p do monómero total (*i.e.* monómero de reticulação elevada e monómero de polioxiálquilenos de cadeia longa). Outra vez, a quantidade utilizada dependerá da quantidade de agente resistente à abrasão que está presente na composição.

O regime de formulação para a composição de revestimento é melhor representado pelo diagrama que se mostra na Figura 1 e pela Equação (I). As regiões preenchidas do gráfico representam a região tingível. A região tracejada mais escura (■) representa a região mais preferível em termos de taxa de tingimento e desempenho da propriedade. As regiões a tracejado mais claras (▨ e ▩) indicam um desempenho similar da propriedade mas taxas de tingimento mais baixas. A região a negro representa resistência à abrasão inaceitável. A região a branco é a região não tingível. A partir do diagrama, pode-se observar que a proporção de monómero preferível está dependente do nível de sílica. Se o nível de sílica for baixo, serão necessários níveis mais elevados de tris[2-(acrilóiloxi)etil]isocianurato. Se o nível de sílica for elevado, serão necessários níveis mais elevados de di(met)acrilato de polietilenoglicol (400).

Quando os dados da Figura 1 são representados algebricamente, as quantidades relativas do agente resistente à abrasão (*y*) como percentagem p/p de sólidos e do monómero de reticulação elevada (*x*) como percentagem p/p de monómeros estão entre:

- $y = -0,76x + 68$ e $y = -0,60x + 30$
(*i.e.* a área sombreada ▨ ▩ ▪)
- preferivelmente entre $y = -0,75x + 60$ e $y = -0,60x + 30$
(*i.e.* a área sombreada ▨ ▩);
- e mais preferivelmente entre $y = -0,67x + 50$ e $y = -0,60x + 30$
(*i.e.* a área sombreada ▩).

A partir do diagrama apresentado na Figura 1, para um extremo axial, quando não está presente sílica acrilada (ainda que um agente resistente à abrasão seja requerido na composição de revestimento do presente invento), a percentagem em peso de tris[2-(acrilóiloxi)etil]isocianurato está preferivelmente entre cerca de 50 e cerca de 90%. Muito preferivelmente, quando

não está presente sílica acrilada (ainda que um agente resistente à abrasão seja requerido na composição de revestimento do presente invento), a percentagem em peso de tris[2-(acriloiloxi)etil]isocianurato está entre cerca de 50 e cerca de 75%. Para o outro extremo axial, quando não está presente tris[2-(acriloiloxi)etil]isocianurato (ainda que um monómero de reticulação elevada seja requerido na composição de revestimento do presente invento), a percentagem em peso de sílica coloidal acrilada está preferivelmente entre cerca de 30 e cerca de 68%. Muito preferivelmente, quando não está presente tris[2-(acriloiloxi)etil]isocianurato (ainda que um monómero de reticulação elevada seja requerido na composição de revestimento do presente invento), a percentagem em peso de sílica coloidal acrilada está entre cerca de 30 e cerca de 50%.

A camada de revestimento que é formada proporciona uma boa resistência à abrasão. Por exemplo, utilizando tris(2-(acriloiloxi)etil]isocianurato e di(met)acrilato de polietilenoglicol (400) é possível conseguir resistências à abrasão que são até 3 vezes mais resistentes à abrasão no teste Bayer padrão do que CR-39 não revestido, e até 20 vezes mais resistentes à abrasão no teste de palha-de-aço padrão do que CR-39 não revestido.

Uma diferença chave entre um revestimento utilizado como um revestimento dentro do molde em comparação com um revestimento utilizado tal como um revestimento de policarbonato é o solvente que é utilizado com a composição de revestimento. No caso do revestimento dentro do molde, a escolha do solvente não é crítica. No caso de um revestimento de policarbonato, a escolha de solvente é crítica. Quando o método é utilizado para tingimento de lentes ópticas de policarbonato a composição de revestimento inclui preferivelmente um solvente para promover a adesão do revestimento ao policarbonato. Se o solvente não for suficientemente agressivo para o policarbonato então o nível de adesão do revestimento ao substrato de lente de policarbonato não será suficiente. Alternativamente, se o solvente selecionado for demasiado agressivo então o revestimento tornar-se-á nebuloso. Solventes adequados incluem cetonas tais como metilisobutilcetona e ésteres tais como

acetato de etilo. No entanto, pode ser necessário moderar a agressividade destes solventes pela adição de um álcool tal como isopropanol ou n-butanol.

Surpreendentemente, constatou-se que a combinação de solvente seleccionada pode ter uma influência na taxa de tingimento do revestimento curado. Sem querer estar limitado pela teoria pode-se especular que os efeitos de gaiola de solvente podem afectar o mecanismo de cura e deste modo afectar a estrutura da matriz de polímero formada. A este respeito, constata-se que a utilização de ésteres era vantajosa em relação às cetonas em termos de aumentar a taxa de incorporação do tingimento.

Após uma lente de substrato ter sido revestida com a composição do invento preferivelmente a composição é totalmente ou parcialmente curada. Preferivelmente utilizam-se UV de alta intensidade e/ou fotoiniciadores de elevada eficiência para ultrapassar a inibição de oxigénio durante a polimerização da composição de revestimento. O fotoiniciador óptimo depende do espectro e da intensidade da fonte de luz irradiante. São adequadas lâmpadas UV de elevada intensidade disponíveis na Fusion Corporation e na Xenon Corporation.

Iniciadores de fotopolimerização adequados são a acrilóina e seus derivados, tais como benzoína, metiléter de benzoína, etiléter de benzoína, isopropiléter de benzoína, isobutiléter de benzoína, e -metilbenzoína; dicetonas tais como benzilo e diacetilo, etc; sulfuretos orgânicos tais como difenilmonossulfureto, difenildissulfureto, decilfenilsulfureto e tetrametiltiurão-monossulfureto; S-acilditiotiocarbamatos, tais como S-benzoil-N,N-dimetilditiotiocarbamato; fenonas tais como acetofenona, -tribromacetofenona, -dietoxiacetofenona, -dimetoxi-fenilacetofenona, o-nitro-, -tribromacetofenona, benzofenona e p,p'-bis(dimetilamino)benzofenona; sais de iodónio aromático e sulfónio aromático, halogenetos de sulfonilo tais como cloreto de p-toluenossulfonilo, cloreto de 1-naftalenossulfonilo, cloreto de 2-naftalenossulfonilo, cloreto de 1,3-benzenodissulfonilo, brometo de 2,4-dinitrobenzenossulfonilo e cloreto de p-acetamidobenzenossulfonilo.

Ainda que a escolha do fotoiniciador não esteja limitada a uma qualquer classe específica, tem de se ter em consideração de modo a que não seja conferida uma cor residual ao revestimento curado. Exemplos de fotoiniciadores disponíveis comercialmente incluem: Lucirin TPO, Irgacure 651, Irgacure 819, Irgacure 1800, Irgacure 500, Irgacure 907, Darocure 4043, Darocure 1664, Darocure 1116 e Vicure 55

Dependendo da escolha de fotoiniciador e da fonte de irradiação, pode ou não ser necessário realizar a cura num ambiente desprovido de oxigénio. No entanto, se forem seleccionadas fontes de irradiação e fotoiniciadores óptimos a diferença em desempenho entre resinas de revestimento curadas em ar *versus* as curadas num ambiente totalmente desprovido de oxigénio é marginal. A cura num ambiente desprovido de oxigénio também alarga a escolha de fontes de irradiação e fotoiniciadores.

Se a cura for realizada em ar, pode ser necessário aumentar a quantidade de agente resistente à abrasão e/ou de monómero de reticulação elevada de modo a obter uma resistência à abrasão satisfatória. Por esta razão a gama de revestimentos viáveis que pode ser obtida com um sistema de cura desprovido de oxigénio (e.g. um sistema com uma cobertura de azoto) é maior do que para um sistema de cura ao ar.

A composição pode também ser polimerizada por cura utilizando iniciadores térmicos. Pode também ser necessário ter em consideração um tal iniciador num ambiente desprovido de oxigénio. O iniciador pode ser qualquer dos iniciadores térmicos adequados conhecidos na especialidade. A natureza do iniciador utilizado na composição depende do material etilenicamente insaturado utilizado. Por exemplo, para aqueles materiais etilenicamente insaturados que sofrem polimerização por radicais livres, iniciadores adequados são compostos que libertam ou geram um radical livre para além de energia. Estes iniciadores incluem peróxido, azo e sistemas redox cada um dos quais bem conhecido e descrito na especialidade da polimerização.

Incluídos entre os iniciadores de radical livre estão os catalisadores convencionais activados por calor tais como peróxidos orgânicos e hidroperóxidos orgânicos. Exemplos destes catalisadores são peróxido de benzoilo, perbenzoato de terc-butilo, hidroperóxido de cumeno, azobis(isobutironitrilo) e outros.

Compostos de tingimento adequados incluem pigmentos que são tipicamente utilizados por laboratórios de óptica, tais como pigmentos BPI da Brain Power Incorporated, Perma Dyes da Inland, Shades Lens Dyes da Cerium Optical

O processo de tingimento envolve tipicamente a imersão de uma lente numa solução aquecida (geralmente de base aquosa) de pigmentos dissolvidos. No entanto, existe um procedimento de tingimento alternativo pelo qual as lentes podem ser imersas numa solução de pigmento que é subsequentemente aquecida num microondas.

Quando as moléculas de pigmento são pigmentos fotocromicos, os pigmentos podem ser incorporados num revestimento por aplicação de um segundo revestimento que contém pigmentos fotocromicos sobre o revestimento deste invento. A lente, em conjunto com os dois revestimentos é depois aquecida até uma temperatura elevada para permitir a difusão dos pigmentos fotocromicos a partir do revestimento contendo o pigmento fotocromico para o interior do revestimento deste invento. O revestimento original contendo o pigmento fotocromico é depois removido deixando o revestimento deste invento agora contendo pigmento fotocromico. Este processo é habitualmente conhecido como um processo de imbibição e é descrito na Patente dos Estados Unidos 5 130 353.

A natureza química de uma resina de revestimento requerida para aceitar moléculas de pigmento é similar à requerida para aceitar moléculas de pigmento fotocromico. No entanto, no caso de pigmentos fotocromicos a sua incorporação no interior de um revestimento é mais problemática do que com moléculas de pigmento. As moléculas de pigmento fotocromico são maiores e requerem também concentrações mais elevadas por unidade de volume de resina de revestimento para serem eficazes.

Pigmentos fotocromicos adequados podem ser seleccionados entre um ou mais do grupo consistindo de antraquinonas, ftalocianinas, espiro-oxazinas, cromenos, piranos e fulgidas.

Exemplos de pigmentos fotocromicos preferidos podem ser seleccionados entre o grupo consistindo de:

1,3-di-hidroespiro[2H-antra[2,3-d]imidazole-2,1'-ciclo-hexano]-5,10-diona,
 1,3-di-hidroespiro[2H-antra[2,3-d]imidazole-2,1'-ciclo-hexano]-6,11-diona,
 1,3-di-hidro-4-(feniltio)espiro[2H-antra-1',2-di-imidazole-2,1'-ciclo-hexano-6,11-diona,
 1,3-di-hidroespiro[2H-antra[1,2-d]imidazole-2,1'-ciclo-heptano]-6,11-diona,
 1,3,3-trimetilespiroindole-2,3'-[3H]nafto[2,1-b]-1,4-oxazina, 2-metil-3,3'-espiro-bi-[3H-nafto[2,1-bipiran](2-Me), 2-fenil-3-metil-7-metoxi-8'-nitroespiro[4H-1-benzopiran-4,3'-[3H]-nafto[2,1-b]pirano,
 espiro[2H-1-benzopiran-2,9'-xanteno],
 8-metoxi-1',3'-dimetilespiro(2H-1-benzopiran-2,2'-(1'H)-quinolina,
 2,2'-espiro-bi-[2H-1-benzopirano],
 5'-amino-1',3',3'-trimetilespiro[2H-1-benzopiran-2,2'-indolina,
 -metil- -(3',3'-dimetil-6-nitroespiro(2H-1-benzopiran-2,2'-indolin-1'-il)-propenoato de etilo,
 (1,3-propanodi-il)bis[3',3'-dimetil-6-nitroespiro[2H-1-benzopiran-2,2'-indolina],
 3,3'-dimetil-6-nitroespiro[2H-1-benzopiran-2,2'-benzoxazolina],
 6'-metiltio-3,3'-dimetil-8-metoxi-6-nitroespiro[2H-1-benzopiran-2,2'-benzotiozolina],
 (1,2-etanodi-il)bis[8-metoxi-3-metil-6-nitroespiro[2H-1-benzopiran-2,2'-benzotiozolina],
 N-N'-bis(3,3'-dimetil-6-nitroespiro[2H-1-benzopiran-2,2'(3'H)-benzotioazol-6'-il]decanodiamida],
 anidrido -(2,5-dimetil-3-furil)etilideno(Z)-etilideno-sucínico,
 -(2,5-dimetil-3-furil)-',-dimetilfulgida,
 2,5-difenil-4-(2'-clorofenil)imidazole,
 (2',4'-dinitrofenil)metil-1H-benzimidazole,
 N,N-dietil-2-fenil-2H-fenantro[9,10-d]imidazol-2-amina e

2-nitro-3-aminofluoren-2-amino-4-(2'-furanil)-6H-1,3-tiazina-6-tiona.

Um método de imbibição de pigmentos fotocromicos numa lente que é particularmente adequado para o revestimento deste invento é como descrito na Patente dos E.U.A. N.º 5 130 353.

De modo a proporcionar um sistema fotocromico de intensidade desejada, é necessário que esteja presente uma quantidade suficiente de pigmento fotocromico. Se se pretender embeber um elemento óptico revestido duro com pigmento fotocromico ou um revestimento fino facilmente imbebível é aplicado sobre um elemento facilmente imbebível ou o revestimento facilmente imbebível necessita de ter uma espessura suficiente para acomodar um nível suficiente de pigmento fotocromico. Geralmente é requerida uma profundidade de revestimento de cerca de 30 micron para ser embebida. Este revestimento facilmente imbebível pode ser aplicado quer através de um processo de revestimento dentro do molde quer através de um processo de revestimento convencional.

DESCRIÇÃO de CONCRETIZAÇÕES PREFERIDAS DO INVENTO

Será feita a gora referência a exemplos que concretizam os princípios gerais anteriores do presente invento. No entanto, deve ser entendido que os exemplos são concretizações preferidas do invento e que a descrição seguinte não serve para limitar a generalidade da descrição acima.

Exemplo 1

A composição seguinte foi utilizada num processo de revestimento rotativo para uma lente de policarbonato como aqui descrito.

Sílica coloidal acrilada é fornecida como um concentrado em diacrilato de polietilenoglicol (400). Na análise a constituição química do concentrado é como se segue:

Teor em sílica	56,6%
Teor em sólidos da sílica	80,6%
Isopropanol	10,0%
Metilisobutilcetona	7,1%
Água	2,3%

Formulação final desejada da resina:

tris[2-(acrilóiloxi)etil]isocianurato	20% (p/p de monómero)
di(met)acrilato de polietilenoglicol (400)	80% (p/p de monómero)
Sílica coloidal acrilada	20% (p/p de sólidos)
Irgacure 651	5% (p/p de sólidos)
BYK 300	0,8% (p/p de sólidos)
Sólidos	50% (p/p)
Acetato de etilo (mais solvente residual)*	50% (p/p)
*O solvente consiste principalmente do acetato de etilo adicionado. No entanto, existe metilisobutilcetona, isopropanol e água residuais presentes na sílica coloidal acrilada que contribuirão para a formulação final.	

Procedimento

A um copo de 200 ml adicionam-se 22,0 g de diacrilato polietilenoglicol (400), 7,4 g de tris[2-(acrilóiloxi)etil]isocianurato, 21,9 g de sílica coloidal acrilada, 45,8 g de acetato de etilo, 0,4 g de Byk 300 e 2,5 g de benzofenona. Cobre-se o copo com película de alumínio para impedir que UV dispersa inicie a polimerização. Esta mistura produzirá a formulação exacta seguinte:

tris[2-(acrilóiloxi)etil]isocianurato	20% (p/p de monómero)
diacrilato de polietilenoglicol (400)	80% (p/p de monómero)
Sílica coloidal acrilada	20% (p/p de sólidos)
Irgacure 651	5% (p/p de sólidos)

BYK 300	0,8% (p/p de sólidos)
Acetato de etilo	45,8% (p/p)
Isopropanol	2,2% (p/p)
Metilisobutilcetona	1,6% (p/p)
Água	0,5% (p/p)
Sólidos	50% (p/p)

A composição foi aplicada por revestimento rotativo sobre uma lente de policarbonato utilizando procedimentos de revestimento padrão.

Modo de Cura

A composição foi curada por uma exposição de 15 segundos a uma lâmpada D da Fusion Corporation com uma cobertura de azoto.

Método de tingimento

Adicionam-se 100 ml de BPI Black (da Brain Power Incorporated) a 1 litro de água, mistura-se e aquece-se a 96°C. Mergulham-se as lentes na solução durante um período de tempo determinado e mede-se a transmissão. Este procedimento é repetido periodicamente até se atingir a transmissão desejada. Regista-se o tempo total que a lente está na solução de tingimento.

Propriedades

Palha-de-aço	★★★★★
Bayer	★★★★
Tempo até atingir 20%T	10 minutos

As pontuações de resistência à abrasão de Bayer e palha-de-aço são baseadas na resistência à abrasão de um material seleccionado em relação a CR-39. A resistência à abrasão é

quantificada em termos da quantidade de nebulosidade desenvolvida quando a lente sofre abrasão. Quanto mais elevado for o nível de nebulosidade menos resistente à abrasão é a lente. A pontuação de estrelas é baseada na relação entre o nível de nebulosidade para uma lente de amostra e o nível de nebulosidade para uma lente CR-39 não revestida. A pontuação de estrelas é baseada nas relações de nebulosidade seguintes.

Resistência à abrasão de palha-de-aço

<0,5	nenhuma estrela
0,5 1,0	★
1,0 1,5	★★
1,5 2,5	★★★
2,5 10	★★★★
>10	★★★★★

Resistência à abrasão Bayer

<0,5	nenhuma estrela
0,5 1,0	★
1,0 1,5	★★
1,5 2,5	★★★
2,5 5	★★★★
>5	★★★★★

Exemplo 2

A composição seguinte foi utilizada num processo de revestimento rotativo para uma lente de polycarbonato como aqui descrito.

tris[2-(acrilóiloxi)etil]isocianurato	30% (p/p de monómero)
diacrilato de polietilenoglicol (400)	70% (p/p de monómero)

Sílica coloidal acrilada	25% (p/p de sólidos)
Benzofenona	5% (p/p de sólidos)
BYK 300	0,8% (p/p de sólidos)
Sólidos	50% (p/p)
Acetato de etilo (mais solvente residual)	50% (p/p)

Modo de cura

A composição foi curada por uma exposição de 15 segundos a uma lâmpada D da Fusion Corporation.

Propriedades

Palha-de-aço	★★★★ - ★★★★★
Bayer	★★★
Tempo para atingir 20%T	40 min

Exemplo 3

A composição seguinte foi utilizada num processo de revestimento rotativo para uma lente de policarbonato como aqui descrito.

tris[2-(acrilóiloxi)etil]isocianurato	40% (p/p de monómero)
diacrilato de polietilenoglicol (400)	60% (p/p de monómero)
Sílica coloidal acrilada	20% (p/p de sólidos)
Benzofenona	5% (p/p de sólidos)
BYK 300	0.8% (p/p de sólidos)
Sólidos	50% (p/p)
Acetato de etilo mais solvente residual	50% (p/p)

Modo de cura

Exposição de 15 segundos a uma lâmpada D da Fusion Corporation em ar.

Propriedades

Palha-de-aço	★★★★★
Bayer	★★★
Tempo para atingir 50%T	15 min

Exemplo 4

A composição seguinte foi utilizada num processo de revestimento dentro do molde para uma lente CR-39 como aqui descrito.

tris[2-(acrilóiloxi)etil]isocianurato	20% (p/p de monómero)
diacrilato de polietilenoglicol (400)	80% (p/p de monómero)
Sílica coloidal acrilada	20% (p/p de sólidos)
Irgacure 651	5% (p/p de sólidos)
BYK 300	0.8% (p/p de sólidos)
Sólidos	14% (p/p)
Acetato de metilo mais solvente residual	86% (p/p)

Modo de cura

A composição foi aplicada à superfície traseira de um molde frontal e parcialmente curada com uma exposição de ~5 segundos a uma lâmpada D da Fusion Corporation em ar. As partes frontal e traseira do molde foram montadas e encheu-se o molde com monómero CR-39 e curou-se termicamente utilizando processos padrão.

Propriedades

Palha-de-aço	★★★★
Bayer	★★★★
Tempo para atingir 50%T (Superfície traseira coberta)	7 min

Exemplo 5

A composição seguinte foi utilizada num processo de revestimento spin para uma lente de policarbonato como aqui descrito.

diacrilato de polietilenoglicol (400)	100% (p/p de monómero)
Sílica coloidal acrilada	40% (p/p de sólidos)
Irgacure 651	5% (p/p de sólidos)
BYK 300	0,8% (p/p de sólidos)
Sólidos	50% (p/p)
Acetato de etilo mais solvente residual	50% (p/p)

Modo de cura

Exposição de 15 segundos a uma lâmpada D da Fusion Corporation em ar.

Propriedades

Palha-de-aço	★★★★★
Bayer	★★★
Tempo para atingir 50%T	10 min

Exemplo 6

A composição seguinte foi utilizada num processo de revestimento rotativo para uma lente de policarbonato como aqui descrito.

tris[2-(acrilóiloxi)etil]isocianurato	70% (p/p de monómero)
diacrilato de polietilenoglicol (400)	30% (p/p de monómero)
Sílica coloidal acrilada	0% (p/p de sólidos)
Irgacure 651	5% (p/p de sólidos)
BYK 300	0.8% (p/p de sólidos)
Sólidos	50% (p/p)
Acetato de etilo mais solvente residual	50% (p/p)

Modo de cura

Exposição de 15 segundos a uma lâmpada D da Fusion Corporation em ar.

Propriedades

Palha-de-aço	★★★★
Bayer	★★
Tempo para atingir 50%T	35 min

Finalmente, podem existir outras variações e modificações efectuadas às preparações e métodos aqui descritos que estão também dentro do âmbito do presente invento.

Lisboa, 2014-07-30

REIVINDICAÇÕES

1. Método para tingir um substrato óptico, o método incluindo os passos de:

- aplicar uma composição de revestimento contendo:
 - um monómero polimerizável possuindo uma cadeia principal de polioxialquileno contendo pelo menos quatro unidades oxialquileno contíguas, e
 - um agente resistente à abrasão e um monómero polimerizável de reticulação elevadaao substrato óptico,
- polimerizar a composição de revestimento para formar uma camada de revestimento resistente à abrasão, e
- introduzir um composto de tingimento na camada de revestimento para desse modo tingir o substrato óptico, onde as quantidades relativas do agente resistente à abrasão (y) como percentagem p/p de sólidos e do monómero de reticulação elevada (x) como percentagem p/p dos monómeros está entre $y = -0,76x + 68$ e $y = -0,60x + 30$.

2. Método para tingir um substrato óptico como na reivindicação 1 onde as quantidades relativas do agente resistente à abrasão (y) como percentagem p/p de sólidos e o monómero de reticulação elevada (x) como percentagem p/p de monómeros está entre $y = -0,75x + 60$ e $y = -0,60x + 30$.

3. Método para tingir um substrato óptico como na reivindicação 2 onde as quantidades relativas do agente resistente à abrasão (y) como percentagem p/p de sólidos e do monómero de reticulação elevada (x) como percentagem p/p de monómeros está entre $y = -0,67x + 50$ e $y = -0,60x + 30$.

4. Método para tingir um substrato óptico como na reivindicação 1 onde o monómero polimerizável possuindo uma cadeia principal de polioxialquileno tem uma cadeia principal de polioxietileno.

5. Método para tingir um substrato óptico como na reivindicação 4 onde o monómero polimerizável possuindo uma cadeia principal de polioxialquileno é um monómero de diacrilato.

6. Método para tingir um substrato óptico como na reivindicação 4 onde o monómero polimerizável possuindo uma cadeia principal de polioxialquileno é um monómero de dimetacrilato.

7. Método para tingir um substrato óptico como na reivindicação 4 onde o monómero possuindo uma cadeia principal de polioxialquileno é seleccionado entre o grupo consistindo de diacrilato de polietilenoglicol (200), diacrilato de polietilenoglicol (400), diacrilato de polietilenoglicol (600), dimetacrilato de polietilenoglicol (200), dimetacrilato de polietilenoglicol (400) e dimetacrilato de polietilenoglicol (600).

8. Método para tingir um substrato óptico como na reivindicação 7 onde o agente resistente à abrasão é uma espécie coloidal acrilada.

9. Método para tingir um substrato óptico como na reivindicação 8 onde a espécie coloidal acrilada é seleccionada entre o grupo consistindo de sílica coloidal, dióxido de titânio e dióxido de zircónio.

10. Método para tingir um substrato óptico como na reivindicação 9 onde o agente resistente à abrasão é sílica coloidal acrilada.

11. Método para tingir um substrato óptico como na reivindicação 10 onde o monómero de reticulação elevada é seleccionado entre a lista consistindo de tris[2-(met)acrilóiloxi]etil]isocianurato, di(met)acrilato de tris(2-hidroxi)etil]isocianurato, N,N',N"-tris(met)acril-hexa-hidro-s-triazina, tetra(met)acrilato de pentaeritritol, hexa(met)acrilato de dipentaeritritol, tetra(met)acrilato de pentaeritritol, tri(met)acrilato de tris(2-hidroxi)etil]isocianurato, tri(met)acrilato de trietilol-propilo, hexa(met)acrilato de dipentaeritritol, 2,2,4,4,6,6-hexa-hidro-2,2,4,4,6,6-hexaquis(2-((2-metil-1-oxo-2-propenil)oxi)etoxi)-1,3,5,2,4,6-triazatrilfosforina, (met)acrilatos de uretano tetra-, penta- e hexa-funcional e di(met)acrilato de triciclo-decanodimetanol.

12. Método para tingir um substrato óptico como na reivindicação 11 onde o monómero de reticulação elevada é tris[(2-acriloiloxi)etil]isocianurato.

13. Método para tingir um substrato óptico como na reivindicação 11 onde o monómero de reticulação elevada é diacrilato de tris(2-hidroxietil)isocianurato.

14. Método para tingir um substrato óptico como na reivindicação 1 onde o substrato óptico é uma lente oftálmica.

15. Método para tingir um substrato óptico como na reivindicação 1 onde o substrato óptico é formado a partir de um policarbonato aromático.

16. Método para tingir um substrato óptico como na reivindicação 15 onde a composição de revestimento inclui um solvente.

17. Método para tingir um substrato óptico como na reivindicação 16 onde o solvente é seleccionado entre o grupo consistindo de cetonas e ésteres.

18. Método para tingir um substrato óptico como na reivindicação 17 onde o solvente é metilisobutilcetona.

19. Método para tingir um substrato óptico como na reivindicação 17 onde o solvente é acetato de etilo.

20. Método para tingir um substrato óptico como na reivindicação 17 onde o solvente inclui também isopropanol ou n-butanol.

21. Método para tingir um substrato óptico como na reivindicação 1 onde o composto de tingimento é um pigmento fixado.

22. Método para tingir um substrato óptico como na reivindicação 1 onde o composto de tingimento é um pigmento fotocrómico.

23. Composição de revestimento que é adequada para formar uma camada de revestimento tingível resistente à abrasão sobre um substrato óptico, a composição de revestimento incluindo:

- um monómero polimerizável possuindo uma cadeia principal de polioxialquileno contendo pelo menos quatro unidades oxialquileno contíguas, e
- um agente resistente à abrasão e um monómero polimerizável de reticulação elevada,

onde a composição de revestimento é polimerizável para formar uma camada de revestimento resistente à abrasão sobre o substrato óptico dentro da qual pode ser introduzido um composto de tingimento, onde as quantidades relativas do agente resistente à abrasão (y) como percentagem p/p de sólidos e do monómero de reticulação elevada (x) como percentagem p/p de monómeros está entre $y = -0,76x + 68$ e $y = -0,60x + 30$.

24. Composição de revestimento para tingimento de um substrato óptico como na reivindicação 23 onde as quantidades relativas do agente resistente à abrasão (y) como percentagem p/p de sólidos e do monómero de reticulação elevada (x) como percentagem p/p de monómeros estão entre $y = -0,75x + 60$ e $y = -0,60x + 30$.

25. Composição de revestimento para tingimento de um substrato óptico como na reivindicação 24 onde as quantidades relativas do agente resistente à abrasão (y) como percentagem p/p de sólidos e do monómero de reticulação elevada (x) como percentagem p/p de monómeros está entre $y = -0,67x + 50$ e $y = -0,60x + 30$.

26. Composição de revestimento como na reivindicação 23 onde o monómero polimerizável possuindo uma cadeia principal de polioxialquileno possui uma cadeia principal de polioxietileno.

27. Composição de revestimento como na reivindicação 26 onde o monómero possuindo uma cadeia principal de polioxialquileno é um monómero de diacrilato.

28. Composição de revestimento como na reivindicação 26 onde o monómero possuindo uma cadeia principal de polioxialquileno é um monómero de dimetacrilato.

29. Composição de revestimento como na reivindicação 26 onde o monómero possuindo uma cadeia principal de polioxialquileno é seleccionado entre o grupo consistindo de diacrilato de polietilenoglicol (200), diacrilato de polietilenoglicol (400), diacrilato de polietilenoglicol (600), dimetacrilato de polietilenoglicol (200), dimetacrilato de polietilenoglicol (400) e dimetacrilato de polietilenoglicol (600).

30. Composição de revestimento como na reivindicação 29 onde o agente resistente à abrasão é uma espécie coloidal acrilada.

31. Composição de revestimento como na reivindicação 30 onde a espécie coloidal acrilada é seleccionada entre o grupo consistindo de sílica coloidal, dióxido de titânio e dióxido de zircónio.

32. Composição de revestimento como na reivindicação 31 onde a espécie coloidal acrilada é sílica coloidal acrilada.

33. Composição de revestimento como na reivindicação 32 onde o monómero de reticulação elevada é seleccionado entre a lista consistindo de tris[2-(met)acrilóiloxi]etil]isocianurato, di(met)acrilato de tris(2-hidroxietil)isocianurato, N,N',N''-tris(met)acril-hexa-hidro-s-triazina, tetra(met)acrilato de pentaeritritol, hexa(met)acrilato de dipentaeritritol, tetra(met)acrilato de pentaeritritol, tri(met)acrilato de tris(2-hidroxietil)isocianurato, tri(met)acrilato de trietilol-propilo, hexa(met)acrilato de dipentaeritritol, 2,2,4,4,6,6-hexa-hidro-2,2,4,4,6,6-hexaquis(2-((2-metil-1-oxo-2-propenil)oxi)etoxi)-1,3,5,2,4,6-triazatrilfosforina, (met)acrilatos de uretano tetra-, penta- e hexa-funcional e di(met)acrilato de triciclododecanodimetanol.

34. Composição de revestimento como na reivindicação 33 onde o monómero de reticulação elevada é tris[(2-acrilóiloxi)etil]isocianurato.

35. Composição de revestimento como na reivindicação 33 onde o monómero de reticulação elevada é diacrilato de tris(2-hidroxietil)isocianurato.

36. Composição de revestimento como na reivindicação 33 onde a composição de revestimento inclui um solvente.

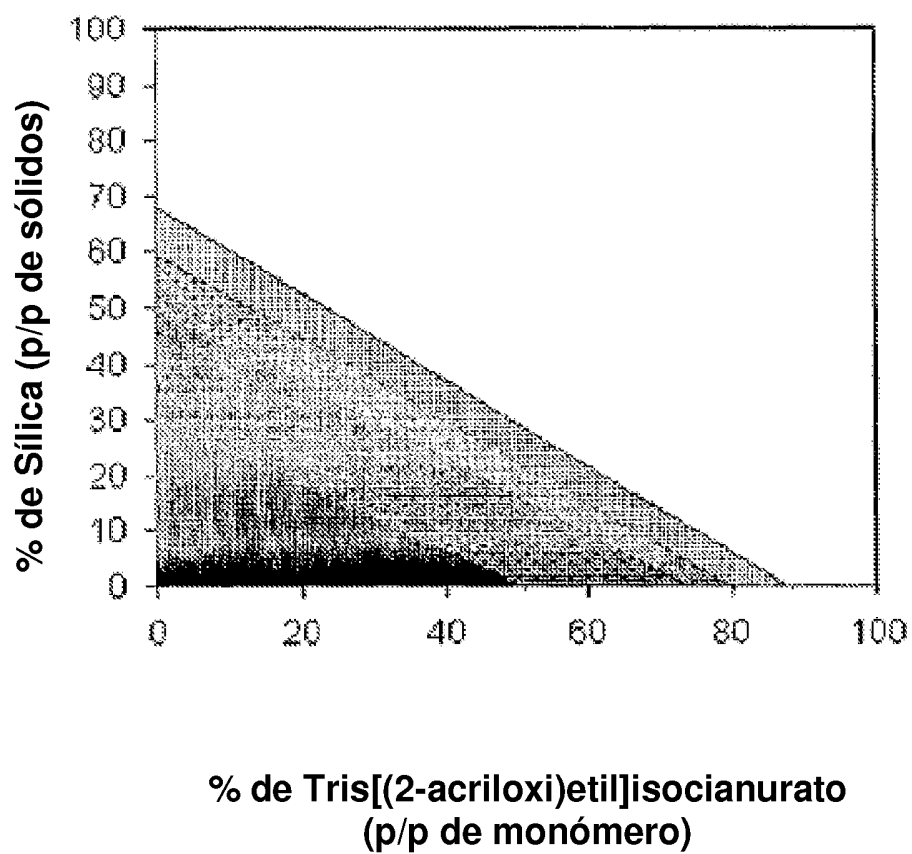
37. Composição de revestimento como na reivindicação 36 onde o solvente é seleccionado entre o grupo consistindo de cetonas e ésteres.

38. Composição de revestimento como na reivindicação 37 onde o solvente é metilisobutilcetona.

39. Composição de revestimento como na reivindicação 37 onde o solvente é acetato de etilo.

40. Composição de revestimento como na reivindicação 39 onde o solvente inclui também isopropanol ou n-butanol.

Lisboa, 2014-07-30

**Figura 1**