



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

(11) PI 0718835-8 B1



(22) Data do Depósito: 22/11/2007

(45) Data de Concessão: 03/07/2018

**(54) Título:** ARTIGO DE ÓPTICA E PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE UM ARTIGO DE ÓPTICA

**(51) Int.Cl.:** G02B 1/10; G02B 1/04

**(30) Prioridade Unionista:** 23/11/2006 FR 0655085

**(73) Titular(es):** ESSILOR INTERNATIONAL (COMPAGNIE GENERALE D'OPTIQUE)

**(72) Inventor(es):** FABIEN BERIT-DEBAT; CHRISTIAN BOVET; JEAN-PAUL CANO; AMÉLIE KUDLA;  
YVES LECLAIRE

## “ARTIGO DE ÓPTICA E PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE UM ARTIGO DE ÓPTICA”

A presente invenção se refere a um artigo de óptica, tal como uma lente oftálmica em vidro orgânico, revestido por um revestimento bicamada à base notadamente de composições polissiloxanos termoendurecíveis; que lhe conferem simultaneamente desempenhos em termos de resistência à abrasão e às ranhuras próximas daquelas do vidro mineral, e um processo de fabricação deste artigo de óptica.

As lentes oftálmicas em material orgânico transparente, ou vidro orgânico, mais leve do que o vidro mineral, são agora de um uso bastante amplo. Os vidros orgânicos apresentam, no entanto o inconveniente de serem mais sensíveis às ranhuras e a abrasão que não o são os vidros minerais clássicos.

É clássico revestir uma lente oftálmica de diversos revestimentos a fim de conferir a esta lente propriedades mecânicas e/ou ópticas melhoradas. Assim, de modo clássico, se forma sobre uma lente oftálmica sucessivamente revestimentos tais como revestimentos anti-choques, anti-abrasão e/ou anti-ranhuras e anti-reflexos.

Os revestimentos anti-abrasão e/ou anti-ranhuras utilizados para proteger a superfície dos vidros orgânicos são geralmente revestimentos duros monocamadas de natureza poli(met)acrílica ou à base de hidrolisados de silanos.

Uma técnica conhecida para formar revestimentos anti-abrasão consiste em polimerizar alcoxissilanos na presença de catalisadores de endurecimento tais como derivados do alumínio. A título de exemplo de literatura sobre esta técnica, pode-se citar a patente US 4211823, que descreve composições que contêm um hidrolisado de um silano que possui um grupamento epóxi; e não menos de dois grupamentos alcoxi diretamente ligadas ao átomo de silício, de finas partículas de sílica, certos quelatos de

alumínio, em um meio solvente que contém mais de 1% em massa de água, e que são utilizados para revestir substratos plásticos.

A patente US 5916669 descreve um revestimento bicamada cuja camada superior, de natureza poli(uretano-acrilato) é uma camada dura, 5 mais frágil que a camada inferior, que é uma camada mais flexível de natureza acrilato. A camada superior é uma camada que confere uma proteção contra as ranhuras, enquanto que a camada inferior permite aumentar a resistência à abrasão da camada superior sem prejudicar as propriedades de resistência às ranhuras desta. A patente indica que a combinação destas duas 10 camadas permite obter simultaneamente uma boa resistência à abrasão e às ranhuras.

As patentes US 5254395 e US 51 14783 descrevem igualmente revestimentos anti-abrasão e anti-ranhuras bicamada, 15 compreendendo uma camada superior dura à base de um copolímero acrílico altamente reticulado, aderente a uma camada inferior flexível formada a partir de uma mistura de um copolímero uretano-acrilato alifático reticulado e de uma mais fraca proporção de um monômero acrílico multifuncional.

A patente US 6808812 descreve uma composição de revestimento anti-abrasão ou anti-ranhuras, compreendendo o produto da reação entre o ácido oxálico e um derivado organo-metálico, de preferência, 20 um titanato tal como o tetra-isopropoxititanio, um epóxialcoxissilano tal como o  $\gamma$ -glicidoxipropiltrimetoxissilano (GLYMO) e opcionalmente um segundo alcoxissilano tal como o dimetildietoxissilano (DMDES).

De acordo com um modo de realização descrito nesta patente, 25 esta composição pode ser depositada sobre um substrato já revestido de um revestimento anti-abrasão de natureza (met)acrílica ou polissiloxano, por exemplo, à base de um hidrolisado de epoxialcoxissilano e de sílica coloidal. Tal revestimento bicamada apresenta uma combinação de excelentes propriedades de resistência à abrasão e às ranhuras.

A patente FR 2721720 divulga um revestimento bicamada que compreende uma camada superior de primário anti-choques de natureza polissiloxano (metil-GLYMO ou GLYMO) e uma camada inferior anti-abrasão igualmente de natureza polissiloxano, compreendendo uma matriz de metil-GLYMO ( $\gamma$ -glicidoxipropilmetildimetoxissilano) na qual é dispersa a sílica coloidal.

É desejável melhorar as propriedades anti-ranhuras destes revestimentos.

A presente invenção tem consequentemente por objetivo fornecer um artigo de óptica transparente, notadamente uma lente oftálmica, compreendendo um substrato de vidro mineral ou orgânico e um revestimento que lhe confere propriedades de resistência às ranhuras e à abrasão significativamente melhoradas, a obtenção de uma destas duas propriedades não devendo ser feita em detrimento de outra, e isto mesmo quando o referido revestimento estiver associado a um revestimento anti-reflexos.

A presente invenção tem igualmente por objetivo fornecer um revestimento anti-ranhuras e anti-abrasão tal como acima, que não fragiliza o substrato sobre o qual é aplicado. O revestimento anti-ranhuras e anti-abrasão deve possuir a transparência requerida para a aplicação ao domínio óptico e apresentar uma boa aderência aos substratos, notadamente esses em material orgânico. Além disso, as camadas que o compõe devem apresentar uma boa aderência uma às outras.

Outro objetivo da invenção é fornecer um processo de preparação de tais artigos de óptica, que se integra facilmente no processo clássico de fabricação dos artigos de óptica.

Os objetivos fixados acima são atingidos de acordo com a invenção por um artigo de óptica que compreende um substrato que tem pelo menos uma superfície principal revestida por um revestimento anti-abrasão e anti-ranhuras, o referido revestimento sendo composto, partindo do substrato,

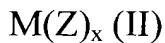
de uma camada inferior e uma camada superior aderente entre elas, a camada superior sendo uma camada de composição de camada superior endurecida e a camada inferior sendo uma camada de composição de camada inferior endurecida, a referida composição de camada superior compreendendo:

- 5 - pelo menos um composto organossilano, ou hidrolisado deste último, de fórmula:



na qual os grupos R, idênticos ou diferentes, são grupos orgânicos monovalentes ligados ao silício por um átomo de carbono e 10 contendo pelo menos uma função epóxi, os grupos X, idênticos ou diferentes, são grupos hidrolisáveis, Y é um grupo orgânico monovalente ligado ao silício por um átomo de carbono, n e m sendo inteiros tais como n = 1 ou 2 com n + m = 1 ou 2, e

- 15 - pelo menos um composto, ou hidrolisado deste último, de fórmula:



na qual M designa um metal ou um metalóide, os grupos Z, idênticos ou diferentes, são grupos hidrolisáveis e x, igual ou superior a 4, é a valência do metal ou metalóide M, a proporção:

$$R_S = \frac{\text{massa do extrato seco teórico em compostos I na composição de camada superior}}{\text{massa do extrato seco teórico em compostos II na composição de camada superior}}$$

20 Sendo inferior ou igual a 2,3, e a referida composição de camada inferior compreendendo:

- pelo menos um composto organossilano, ou hidrolisado deste último, de fórmula:



25 no qual os grupos R', idênticos ou diferentes, são grupos orgânicos monovalentes ligados ao silício por um átomo de carbono e contendo pelo menos uma função epóxi, os grupos X', idênticos ou diferentes, são grupos hidrolisáveis, Y' é um grupo orgânico monovalente ligado ao

silício por um átomo de carbono, n' e m' sendo inteiros tais como = 1 ou 2 com n' + m' = 1 ou 2, e

- opcionalmente, pelo menos um composto, ou hidrolisado deste último, de fórmula:

$$5 \quad M'(Z')_y \text{ (IV)}$$

na qual M' designa um metal ou um metalóide, os grupos Z', idênticos ou diferentes, são grupos hidrolisáveis e y, igual ou superior a 4, é a valência do metal ou metalóide M', a proporção:

$$R_i = \frac{\text{massa do extrato seco teórico em compostos III na composição de camada inferior}}{\text{massa do extrato seco teórico em compostos IV na composição de camada inferior}}$$

sendo superior a 2,3.

10 No presente pedido, quando um artigo de óptica compreende um ou vários revestimentos em sua superfície, a expressão “depositar uma camada ou um revestimento sobre o artigo” significa que uma camada ou um revestimento é depositado sobre a superfície a descobrir (exposta) do revestimento externo do artigo, ou seja, seu revestimento mais afastado do  
15 substrato.

Um revestimento que está “sobre” um substrato ou que foi depositado “sobre” um substrato é definido como um revestimento que (i) está posicionado acima do substrato, (ii) não necessariamente em contato com o substrato, ou seja, que um ou vários revestimentos intermediários podem 20 estar dispostos entre o substrato e o revestimento em questão, e (iii) não recobre necessariamente o substrato completamente.

O artigo de óptica da invenção compreende um substrato, de preferência transparente, em vidro orgânico ou mineral, tendo faces principais frontal e posterior, uma pelo menos das referidas faces principais que comportam um revestimento anti-abrasão e anti-ranhuras bicamada, de preferência as duas faces principais. No resto do pedido, o revestimento anti-abrasão e anti-ranhuras da invenção será, de modo geral, simplesmente nomeado “revestimento anti-abrasão” ou “revestimento bicamada”.

De modo geral, o revestimento anti-abrasão do artigo de óptica de acordo com a invenção pode ser depositado sobre qualquer substrato, e de preferência sobre substratos de vidro orgânico, por exemplo, um material plástico termoplástico ou termoendurecível.

5 Dentre os materiais termoplásticos que convêm para os substratos, pode-se citar os (co)polímeros (met)acrílicos, em particular o poli(metacrilato de metila) (PMMA), os (co)polímeros tio(met)acrílicos, o polivinilbutiral (PVB), os policarbonatos (PCES), os poliuretanos (PU), os poli(tiouretanos), os (co)polímeros de alilcarbonatos polióis, os copolímeros 10 termoplásticos etileno/acetato de vinila, os poliésteres tais como o poli(tereftalato de etileno) (PET) ou o poli(tereftalato de butileno) (PBT), os poliepissulfetos, os poliepóxidos, os copolímeros policarbonatos/poliésteres, os copolímeros de cicloolefinas tais como os copolímeros etileno/norborneno ou etileno/ciclopentadieno e suas combinações.

15 Por (co)polímero, entende-se um copolímero ou um polímero. Por (met)acrilato, entende-se um acrilato ou metacrilato.

Dentre os substratos preferidos de acordo com a invenção, pode-se citar substratos obtidos por polimerização de (meta)acrilatos de alquila, em particular (met)acrilatos de alquila em C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>, tais como o 20 (met)acrilato de metila e o (met)acrilato de etila, os (met)acrilatos aromáticos polietoxilados tais como os di(met)acrilatos de bisfenóis polietoxilados, derivados alilas tais como os alilcarbonatos de polióis alifáticos ou aromáticos, lineares ou ramificados, tio(met)acrilatos, epissulfetos e misturas precursoras politiôis/poliisocianatos (para a obtenção de politiouretanos).

25 Por policarbonato (PCES), entende-se na acepção da presente invenção tanto os homopolicarbonatos quanto os copolicarbonatos e os copolicarbonatos sequenciados. Os policarbonatos estão disponíveis no comércio, por exemplo, junto às empresas GENERAL ELECTRIC COMPANY sob a marca LEXAN®, TEIJIN sob a marca PANLITE®,

BAYER sob a marca BAYBLEND®, MOBAY CHEMICAL Corp. sob a marca MAKROLON® e DOW CHEMICAL Co. sob a marca CALIBRE®.

Como exemplos de (co)polímeros de alil carbonatos de polióis, pode-se citar os (co)polímeros de etilenoglicol bis (alil carbonato), dietilenoglicol bis 2-metil carbonato, dietilenoglicol bis (alil carbonato), etilenoglicol bis (2-cloro alil carbonato), trietenoglicol bis (alil carbonato), 1,3-propanodiol bis (alil carbonato), propilenoglicol bis (2-etil alil carbonato), 1,3-butenodiol bis (alil carbonato), 1,4-butenodiol bis (2-bromo alil carbonato), dipropilenoglicol bis (alil carbonato), trimetenoglicol bis (2-etil alil carbonato), pentametenoglicol bis (alil carbonato), isopropileno bisfenol bis (alil carbonato).

Os substratos particularmente recomendados são os substratos obtidos por (co)polimerização do bis alil carbonato do dietilenoglicol, vendido, por exemplo, sob a denominação comercial CR-39® pela empresa PPG Indústrias (lentes ORMA® ESSILOR).

Dentre os substratos igualmente, de modo particular, recomendados, pode-se citar os substratos obtidos por polimerização dos monômeros tio(met)acrílicos,tais como esses descritos no pedido de patente francesa FR 2734827.

Obviamente, os substratos podem ser obtidos por polimerização de misturas dos monômeros acima, ou podem ainda compreender misturas destes polímeros e (co)polímeros.

De acordo com um modo de realização da invenção, o substrato compreende uma face frontal e posterior, o revestimento anti-abrasão podendo ser aplicado sobre pelo menos uma das duas. De preferência é aplicado sobre as faces frontal e posterior do substrato.

Por face posterior (geralmente côncava) do substrato, entende-se a face que, durante a utilização do artigo, está mais próxima do olho do usuário. Inversamente, por face frontal (geralmente convexa) do substrato,

entende-se a face que, durante a utilização do artigo, é a mais afastada do olho do usuário.

Antes do depósito do revestimento anti-abrasão sobre o substrato eventualmente revestido, por exemplo, de uma camada de primário anti-choques, é corrente submeter a superfície do referido substrato eventualmente revestido a um tratamento destinado a aumentar a adesão da camada anti-abrasão inferior, que é conduzido geralmente a vácuo, tal como um bombardeamento com espécies energéticas, por exemplo, um feixe de íons (“Ion Pre-Cleaning” ou “IPC”), um tratamento por descarga corona, por estilhaçamento ou um tratamento por plasma a vácuo. Graças a estes tratamentos de limpeza, a higiene da superfície do substrato é otimizada. Um tratamento por bombardeamento iônico é preferido, que utiliza de preferência como gases ionizantes o argônio, o oxigênio, ou suas misturas, sob uma tensão de aceleração que vai geralmente de 50 a 200 V.

Por espécies energéticas, entende-se espécies que têm uma energia que vai de 1 a 150 eV, de preferência de 10 a 150 eV, e melhor de 40 a 150 eV. As espécies energéticas podem ser espécies químicas tais como íons, radicais, ou espécies tais como fôtons ou elétrons.

Um pré-tratamento de superfície químico ácido, básico ou através de um solvente ou mistura de solventes pode igualmente ser empregado.

De acordo com a presente invenção, o revestimento anti-abrasão e anti-ranhuras bicamada pode ser depositado diretamente sobre um substrato nu. Em certas aplicações, é preferível que a superfície principal do substrato seja revestida de um ou vários revestimentos funcionais previamente ao depósito do revestimento anti-abrasão da invenção. Estes revestimentos funcionais podem ser, sem limitação, uma camada de primário anti-choques, um revestimento polarizado, um revestimento fotocrômico, um revestimento antiestático, um revestimento anti-abrasão e/ou anti-ranhuras adicional ou um

revestimento colorido.

O revestimento anti-abrasão bicamada da invenção de preferência é depositado sobre um substrato nu, sobre um substrato revestido de um revestimento anti-abrasão e/ou anti-ranhuras adicional que é de preferência mono camada, ou sobre um substrato revestido de uma camada de primário que melhora a resistência aos choques e/ou a adesão das camadas posteriores no produto final.

Este revestimento pode ser qualquer camada de primário anti-choques classicamente utilizada para os artigos de material polímero transparente, tal como lentes oftálmicas.

Dentre as composições de primário preferidas, pode-se citar as composições à base de poliuretanos termoplásticos, tais como estas descritas nas patentes japonesas JP 63-141001 e JP 63-87223, as composições de primário poli(met)acrílicas, tais como estas descrita na patente US 5,015,523, as composições à base de poliuretanos termoendurecíveis, tais como estas descritas na patente EP 0404111 e as composições à base de látex poli(met)acrílicos ou látex de tipo poliuretano, tais como estas descritas nas patentes US 5,316,791 e EP 0680492.

As composições de primário preferidas são as composições à base de poliuretanos e as composições à base de látex, em particular os látex de poliuretano.

Os látex poli(met)acrílicos são látex de copolímeros constituídos principalmente por um (met)acrilato, tal como por exemplo o (met)acrilato de etila, de butila, de metoxietila ou de etoxietila, com uma proporção geralmente menor de pelo menos um outro comonômero, tal como por exemplo o estireno.

Os látex poli(met)acrílicos preferidos são os látex de copolímeros acrilato-estireno. Tais látex de copolímeros acrilato-stireno estão comercialmente disponíveis junto a empresa ZENECA RESINS sob a

denominação NEOCRYL®.

Os látex de poliuretano são igualmente conhecidos e disponíveis no comércio. Por exemplo, pode-se citar os látex de poliuretano que contêm motivos poliésteres. Tais látex são igualmente comercializados pela empresa ZENECA RESINS sob a denominação NEOREZ® e pela empresa BAXENDEN CHEMICALS sob a denominação WITCOBOND®

Dentre as composições de primário comerciais que convêm para a invenção, pode-se citar as composições Witcobond® 232, Witcobond® 234, Witcobond® 240, Witcobond® 242, Neorez® R-962, Neorez® R-972, Neorez® R-986 e Neorez® R-9603.

Pode-se igualmente utilizar nas composições de primário das misturas destes látex, em particular látex poliuretano e látex poli(met)acrilico.

A composição de primário comprehende de preferência cargas, que são geralmente nanopartículas, a fim de aumentar a dureza e/ou o índice de refração do revestimento endurecido, e igualmente geralmente impedir uma difusão eventual da camada imediatamente depositada sobre o primário. As nanopartículas podem ser orgânicas ou inorgânicas. Uma mistura de nanopartículas orgânicas e inorgânicas pode igualmente ser utilizada.

De preferência, nanopartículas inorgânicas são utilizadas, em particular nanopartículas de natureza óxido metálica ou metalóide, nitreto ou fluoreto, ou suas misturas.

Exemplos de nanopartículas que convêm para a invenção são, por exemplo, nanopartículas dos seguintes compostos: SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZnO<sub>2</sub>, óxido de estanho, óxido de índio, óxido cério, WO<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e suas misturas.

As cargas de preferência são utilizadas sob a forma de colóides, ou seja, sob forma de finas partículas, cujo diâmetro (ou a maior dimensão) é inferior a 1 µm, de preferência inferior a 150 nm, melhor inferior a 100 nm, ainda melhor de 10 a 80 nm, dispersadas em um meio dispersante

tal como a água, um álcool, uma cetona, um éster ou suas misturas, de preferência um álcool.

As cargas são de preferência colóide de alto índice de refração (ou precursores destes), ou seja, colóide constituídos de um material que tem um índice de refração superior a 1,55. Em particular, as cargas podem ser colóide de  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $Sb_2O_5$ ,  $SnO_2$ ,  $WO_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ ,  $Ta_2O_5$  e suas misturas. A composição de primário compreende de preferência de 5% a 65%, de preferência de 5 a 50% em massa de cargas.

As cargas podem igualmente ser partículas compósitos, de preferência, colóides de partículas compósitos, por exemplo à base dos seguintes óxidos:  $SiO_2/TiO_2$ ,  $SiO_2/ZrO_2$ ,  $SiO_2/TiO_2/ZrO_2$ ,  $TiO_2/SiO_2/ZrO_2/SnO_2$ . Tais colóides de partículas compósitos estão disponíveis junto à empresa Catalysts and Chemical.

Partículas compósitas particularmente recomendadas são descritas nas patentes EP 730168, JP 1 1310755, JP 200204301 e JP 2002363442.

Estas composições de primário podem ser depositadas sobre as faces do artigo por têmpera ou centrifugação e depois secas a uma temperatura de pelo menos 70°C e podendo ir até a 100°C, de preferência da ordem de 90°C, durante uma duração de 2 minutos a 2 horas, geralmente da ordem de 15 minutos, para formar camadas de primário que têm espessuras, após cozedura, de 0,2 a 2,5  $\mu m$ , de preferência de 0,5 a 1,5  $\mu m$ .

O revestimento opcional anti-abrasão e/ou anti-ranhuras sobre o qual pode ser depositado o revestimento anti-abrasão e anti-ranhuras bicamada da invenção será geralmente nomeado “revestimento anti-abrasão e/ou anti-ranhuras adicional.” Este revestimento anti-abrasão e/ou anti-ranhuras adicional é de preferência um revestimento monocamada.

Pode ser formado de qualquer camada classicamente utilizada como revestimento anti-abrasão e/ou anti-ranhuras no domínio das lentes

oftálmicas. Trata-se de preferência de um revestimento duro à base de poli(met)acrilatos ou de silicones que compreendem geralmente uma ou várias cargas minerais destinadas a aumentar a dureza e/ou o índice de refração do revestimento uma vez endurecido. Dentre os revestimentos duros 5 anti-abrasão e/ou anti-ranhuras adicionais recomendados na presente invenção, pode-se citar os revestimentos obtidos a partir de composições que compreendem pelo menos um silano, de preferência um alcoxissilano e/ou um hidrolisado deste, obtido, por exemplo, por hidrólise com uma solução de ácido clorídrico e opcionalmente de catalisadores de condensação e/ou de 10 endurecimento.

Os revestimentos anti-abrasão e/ou anti-ranhuras adicionais preferidos na presente invenção são os revestimentos à base de hidrolisados de epoxissilanos, em particular esses descritos no pedido de patente francesa FR 2702486 e as patentes US 4,211,823 e US 5,015,523, ou os revestimentos 15 à base de poli(met)acrilatos como esses descritos no pedido WO 2007/051841.

A composição de revestimento anti-abrasão e/ou anti-ranhuras adicional pode ser depositada sobre a face principal do substrato por témpera ou centrifugação. Ela é em seguida endurecida pela via apropriada (de 20 preferência térmica, ou UV).

No artigo de óptica final, a espessura deste revestimento anti-abrasão e/ou anti-ranhuras adicional varia geralmente de 2 a 10 µm, de preferência de 2 a 5 µm.

O revestimento resistente à abrasão e às ranhuras da invenção 25 é composto de duas camadas adjacentes que têm características diferentes e apresentando muito boa adesão uma a outra. As composições que servem à preparação das duas camadas, a composição de camada anti-abrasão superior e a composição de camada anti-abrasão inferior são formuladas de modo que o referido revestimento apresente um gradiente de dureza, a camada superior

sendo mais dura do que a camada inferior.

Por camada superior do revestimento anti-abrasão, que se chamará simplesmente “camada superior,” entende-se a camada do revestimento anti-abrasão mais afastada do substrato.

5 Por camada inferior do revestimento anti-abrasão, que se chamará simplesmente “camada inferior,” entende-se a camada do revestimento anti-abrasão o mais próximo possível do substrato.

As duas composições de revestimento anti-abrasão da invenção são composições termoendurecíveis que conduzem, após aplicação 10 sobre uma superfície principal do substrato do artigo de óptica e depois endurecimento, a um revestimento anti-abrasão e anti-ranhuras bicamada, de preferência de natureza polissiloxano.

A composição de camada superior compreende necessariamente um agente reticulante de fórmula II, enquanto que a presença 15 do agente reticulante de fórmula IV é apenas opcional na composição de camada inferior. Sua quantidade é limitada voluntariamente a fim de obter uma camada inferior mais flexível do que a camada superior que possui quanto a ela, devido a sua taxa de reticulação mais elevada, uma dureza superior.

20 No presente pedido, as características e preferências indicadas para os compostos de fórmulas I a IV são aplicáveis igualmente a seus hidrolisados.

Os compostos epoxissilanos de fórmulas I e III irão primeiramente ser descritos simultaneamente. Naturalmente, a natureza do 25 composto I presente na camada superior e aquela do composto III presente na camada inferior são independente. Isto significa, por exemplo, que os valores dos inteiros n e m são independentes daqueles inteiros n'e m'.

Os compostos de fórmulas I ou III comportam dois ou três grupos X ou X' hidrolisáveis diretamente ligados aos átomos de silício que

conduzem cada um a um grupo OH após hidrólise, um ou dois grupos orgânicos R ou R' monovalentes ligados ao silício por um átomo de carbono e contendo pelo menos uma função epóxi, e zero ou um grupo orgânico monovalente Y ou Y' ( $m$  e  $m' = 0$  ou 1). É necessário notar que funções Si-OH podem estar inicialmente presentes nos compostos de fórmulas I ou III, neste caso são considerados como hidrolisados.

- Os inteiros  $n$  e  $m$  tais como foram definidas acima definem três categorias de compostos I. Os compostos de fórmula  $Y\text{Si}(X)_2$ , os compostos de fórmula  $\text{R}_2\text{Si}(X)_2$ , e por fim os compostos de fórmula  $\text{RSi}(X)_3$ .
- Dentre estes, os epoxissilanos de fórmula  $\text{RSi}(X)_3$ , que comportam três grupos hidrolisáveis ligados ao átomo de silício, são preferidos. As mesmas conclusões se aplicam aos compostos de fórmula III definidos pelos inteiros  $n$  e  $m'$ .

Os grupos hidrolisáveis X ou X' pode designar, independentemente uns dos outros e sem limitação, grupos alcoxi -O-R<sup>1</sup>, onde R<sup>1</sup> designa de preferência um grupo alquila linear ou ramificado, de preferência em C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, ou um grupo alcoxialquila, grupos aciloxi -O-C(O)R<sup>3</sup> onde R<sup>3</sup> é um grupo alquila, de preferência em C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, de preferência metila ou etila, os halogênios tais como Cl e Br, os grupos amino eventualmente substituídos por um ou dois grupos funcionais tais como um grupo alquila ou silano, por exemplo o grupo -NHSiMe<sub>3</sub>.

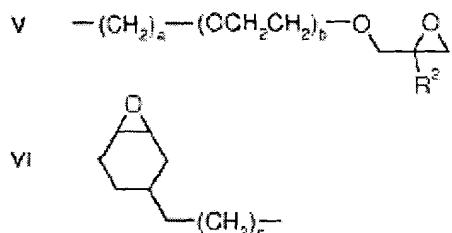
De preferência, os grupos X ou X' são grupos alcoxi, e em particular metóxi, etóxi, propoxi ou butoxi, melhor metóxi ou etóxi, que faz compostos de fórmulas I ou III dos epoxialcoxissilanos.

Os grupos R ou R' monovalentes ligados ao silício por um átomo de carbono são grupos orgânicos na medida em que contêm pelo menos uma função epóxi, de preferência só uma função epóxi.

Por função epóxi, entende-se um grupo de átomos cujo átomo de oxigênio está diretamente ligado a dois átomos de carbono adjacentes ou

não adjacentes de uma cadeia carbonada ou de um sistema carbonado cílico. Dentre as funções epóxi, as funções oxiranos são preferidas, ou seja, os grupos éteres cílicos saturados com três cadeias.

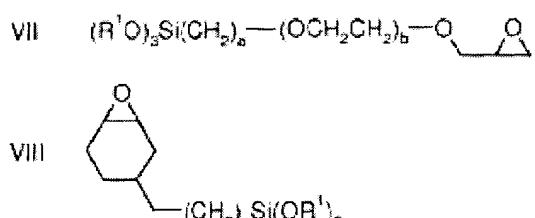
Os grupos R ou R' preferidos respondem às fórmulas V e VI  
5 seguintes:



nas quais  $R^2$  é um grupo alquila, de preferência um grupamento metila, ou um átomo de hidrogênio, idealmente um átomo de hidrogênio, a e c são números inteiros que vão de 1 a 6, e b representa 0, 1 ou 2.

10 O grupo de fórmula V preferido é o grupo  $\gamma$ -glicidoxipropila ( $R^2 = H$ ,  $a = 3$ ,  $b = 0$ ) e o grupo (3,4-epoxiciclohexil)alquila de fórmula VI preferido é o grupo  $\beta$ -(3,4-epoxiciclohexil)etila ( $c = 1$ ). O grupo  $\gamma$ -glicidoxietoxipropila pode igualmente ser empregado ( $R^2 = H$ ,  $a = 3$ ,  $b = 1$ ).

Os epoxissilanos de fórmula I ou III preferidos são os epoxialcoxissilanos, comportando de preferência um grupo R ou R' e três grupos alcoxi, estes estando diretamente ligados ao átomo de silício. Os epoxitrialcoxissilanos particularmente preferidos respondem às fórmulas VII e VIII seguintes:



na qual R<sup>1</sup> é um grupamento alquila que tem de 1 a 6 átomos de carbono, de preferência um grupamento metila ou etila, e a, b e c tais como são definidos acima.

Exemplos de tais epoxissilanos são o  $\gamma$ -glicidoxipropil trietoxissilano, o  $\gamma$ - glicidoxipropil trimetoxissilano, o 2(3,4-epoxiciclo-hexil) etiltrimetoxissilano, o 2(3,4-epoxiciclohexil) etiltrietoxissilano. Outros exemplos de epoxitrialcoxissilanos utilizáveis são dados na patente US 5 4294950. Dentre estes, o  $\gamma$ -glicidoxipropiltrimetoxissilano (GLYMO) é preferido.

Os epoxissilanos I ou III podem opcionalmente compreender um grupo orgânico monovalente Y ou Y' vinculado diretamente ao átomo de silício por uma ligação Si-C. Estes grupos podem ser grupos hidrocarbonetos saturados ou não, de preferência em C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> e melhor C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, por exemplo, um grupo alquila, de preferência em C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tal como metila ou etila, um grupo alcenila tal como o grupo vinila, um grupo arila em C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, por exemplo, fenila, eventualmente substituídos, notadamente por um ou vários grupos alquilas em C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>, um grupo (met)acriloxialquila, ou representam os grupos 10 análogos fluorados ou perfluorados dos grupos hidrocarbonetos precitados, por exemplo, dos grupos fluoroalquilas ou perfluoroalquilas, ou os grupos 15 (poli)fluoro ou perfluoro alcoxi[(poli)alquilenoxi]alquila.

De preferência, os grupos Y (ou Y') não comportam função susceptíveis de reagir com silanos hidrolisados presentes na composição de 20 camada superior (ou inferior), e notadamente com os grupamentos SiOH e/ou epóxi destes silanos. Idealmente, Y (ou Y') representa um grupo alquila, de preferência em C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, e melhor um grupo metila.

Os epoxissilanos I ou III preferidos comportando um grupo Y ou Y' são epoxidialcoxissilanos tais como o  $\gamma$ -glicidoxipropil(metil)dimetoxissilano, o  $\gamma$ -glicidoxipropil(metil)dietoxissilano e o  $\gamma$ -glicidoxietoxipropil(metil)dimetoxissilano. Quando são empregados, os epoxidialcoxissilanos são de preferência combinados aos epoxitrialcoxissilanos tais como estes descritos acima, e são então de 25

preferência utilizados com teores mais fracos do que os referidos epoxitrialcoxissilanos.

Os compostos de fórmulas II e IV irão agora ser descritos simultaneamente. Naturalmente, a natureza do composto II presente na camada superior e aquela do composto IV presente na camada inferior são independentes. Isto significa, por exemplo, que a natureza dos grupos Z é independente daquela dos grupos Z'.

Os grupos Z ou Z' são grupos hidrolisáveis que podem ser escolhidos, independentemente uns dos outros, dentre os grupos hidrolisáveis precedentemente citados no quadro da descrição dos grupos X e X'. É necessário notar que funções M-OH ou M'-OH podem estar inicialmente presentes nos compostos de fórmulas II ou IV, neste caso são considerados como hidrolisados.

M ou M' representam, independentemente um do outro, metais ou metalóides, cujas valências respectivas x ou y são iguais ou superiores a 4, e variam geralmente de 4 a 6. Eles são de preferência tetravalentes ou pentavalentes. De preferência, os compostos II ou IV são espécies tetravalentes ( $x = 4$ ,  $y = 4$ ). Dentre os átomos representados por M ou M', pode-se citar metais tais como Sn, metais de transição tais como Zr, Hf, Nb, Cr, TA, W ou Ti ou metalóides tais como o silício ou o germânio. O antimônio sob sua forma pentavalente pode igualmente convir. M ou M' representam de preferência o silício, o zircônio, o alumínio ou o titânio, idealmente o silício.

Assim, o composto II preferido é um composto de fórmula Si(Z)<sub>4</sub>, no qual os grupos Z, idênticos ou diferentes, são grupos hidrolisáveis, e o composto IV preferido é um composto de fórmula Si(Z')<sub>4</sub>, nas quais os grupos Z', idênticos ou diferentes, são grupos hidrolisáveis.

Dentre estes, os compostos II ou IV preferidos são os ortossilicatos de tetraalquila (ou tetraalcoxissilanos). Utiliza-se

vantajosamente o tetraetoxissilano (ou ortossilicato de tetraetila)  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  notado TEOS, o tetrametoxissilano  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$  notado TMOS, o tetra(n-propoxi)silano, o tetra(i-propoxi)silano, o tetra(n-butoxi)silano, o tetra(sec-butoxi)silano ou o tetra(t-butoxi)silano, e de preferência o TEOS.

5 De maneira surpreendente, os inventores encontraram que o emprego de um precursor de uma matriz de sílica tal como o TEOS seria preferível ao emprego de sílica coloidal, o que aparecerá claramente na leitura dos exemplos. Os revestimentos à base de uma composição que compreende uma mistura de um epoxialcoxissilano e de sílica coloidal, largamente empregados na técnica anterior, conduzem a revestimentos cujos desempenhos em termos de resistência à abrasão e/ou às ranhuras, em particular à abrasão, são inferiores àquelas dos revestimentos anti-abrasão de acordo com a invenção.  
10

Nas composições de camada superior ou inferior da invenção,  
15 os compostos I a IV podem ser hidrolisados, parcial ou totalmente. Vantajosamente, são completamente hidrolisados. Prefere-se utilizar para a hidrólise uma quantidade de água pelo menos estequiométrica, ou seja, uma quantidade molar de água que corresponde pelo menos ao número de moles de grupos hidrolisáveis.

20 Os hidrolisados são preparados de maneira conhecida em si. As técnicas expostas nas patentes FR 2702486 e US 4,211,823 podem notadamente serem empregadas.

Os hidrolisados dos compostos I a IV podem ser preparados acrescentando nas composições a água ou um solvente orgânico ou uma  
25 mistura de água e de solvente orgânico e de preferência um catalisador de hidrólise dos grupos X, X', Z ou Z', tal como um ácido mineral, tipicamente uma solução aquosa de ácido clorídrico, sulfúrico, nítrico ou fosfórico ou um ácido orgânico tal como o ácido acético, de preferência HCl ou  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Os solventes orgânicos ou a mistura de solventes orgânicos

que convêm para a etapa de hidrólise são de preferência solventes polares, notadamente os alcanóis como o metanol, o etanol, o isopropanol, o isobutanol, o n-butanol, os éteres metílicos do propileno glicol e suas misturas. Outros solventes podem ser empregados, por exemplo, cetonas tais como a acetona, éteres tais como o tetraidrofurano ou o 1,4-dioxano, a acetonitrila, solventes aromáticos tais como o tolueno ou xileno ou cloretos de alquila. O solvente orgânico preferido é o metanol.

As composições de revestimento anti-abrasão de acordo com a invenção compreendem, após hidrólise, de preferência pelo menos 1% em massa de água em relação à massa da referida composição. Esta água pode provir de uma hidrólise incompleta de silanos de partida, da reação de condensação dos silanos formados durante esta hidrólise ou da utilização de um excesso de água.

Após a etapa de hidrólise dos compostos precursores I a IV, cuja duração é compreendida geralmente entre 1h e 24h, de preferência entre 2h e 6h, pelo menos um catalisador de condensação e/ou pelo menos um catalisador de endurecimento podem opcionalmente ser acrescentados nas composições de camada anti-abrasão inferior e/ou superior a fim de diminuir a temperatura e a duração da condensação e do endurecimento. Numerosos exemplos de catalisadores de condensação e/ou de endurecimento utilizáveis são dados nas obras “Chemistry and Technology of the Epoxy Resins”, B. Ellis (Ed.) Chapman Hall, New York, 1993 e “Epoxy Resins Chemistry and Technology” 2<sup>a</sup> edição, C. A. May (Ed.), Marcel Dekker, New York, 1988.

Dentre os catalisadores de condensação dos compostos I a IV hidrólises utilizáveis, pode-se citar os ácidos ou anidridos de ácidos polifuncionais saturados ou insaturados. Por ácido ou anidrido polifuncional, entende-se um ácido ou um anidrido de ácido que contém várias funções ácido ou anidrido de ácido. Estes são de preferência compostos de natureza carboxílica, dentre os quais pode-se citar os ácidos maleicos, cloromaleico,

fumárico, itacônico, citracônicos, tetraidroftálico, trimelítico, oxálico, clorêndico (ácido 1,4,5,6,7,7-hexaclorobiciclo[2.2.1]-hept-5-eno-2,3-dicarboxílico) e os anidridos maleicos, itacônico, ftálicos, hexa-hidroftálico, hexahidro-4-metilftálico, tetracloroftálico, citracônicos, 1,2-trimelítico (1,2,4-benzenotricarboxílico), 1,2-ciclo-hexanedicarboxílico, biciclo[2.2.1]hept-5-eno-2,3-dicarboxílico, metilbiciclo[2.2.1]hept-5-eno-2,3-dicarboxílico, biciclo[2.2.1]hept-5-eno-2,3-dicarboxílico, dodecenilsucínico, dicloromaleico, o dianidrido piromelítico, e suas misturas. Ácidos ou anidridos não carboxílicos tais como o anidrido vanádico podem igualmente ser empregados. Os catalisadores de condensação preferidos são o ácido maleico, o ácido itacônico, o ácido trimelítico e o anidrido trimelítico.

Os catalisadores de endurecimento agem notadamente no nível da polimerização das funções epóxi e facilitam a ação dos catalisadores de condensação. Dentre os compostos utilizáveis, pode-se citar os derivados de imidazol e seus sais de imidazólio, a N-cianoguanidina ( $\text{H}_2\text{NC}(=\text{NH})\text{NHCN}$ , dímero da cianamida), que é igualmente conhecido sob o nome de diciandiamida, os sais metálicos de acetilacetona que têm por fórmula  $\text{M}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_n$ , nas quais M representa um íon metálico, de preferência  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{CO}_3^{+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  ou  $\text{CR}^{3+}$ , e n um inteiro que vai geralmente de 1 a 3, de preferência igual ao grau de oxidação do metal M, o tetratiocianatodiaminacromato(III) de amônio  $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]$ , que é igualmente conhecido sob o nome de sal de Reinecke, os compostos à base de alumínio, os carboxilatos de metais tais como o zinco, o titânio, o zircônio, o estanho ou o magnésio, por exemplo, o octoato de zinco ou o octoato estanoso, os sais de iodônio tais como os hexafluoroantimonatos e tetracis (pentafluorofenil)borato de diariiodônio, os sais de sulfônio tais como os hexafluorofosfatos e hexafluoroantimonatos de triarilsulfônio e suas misturas.

Exemplos não limitativos de derivados do imidazol utilizáveis como catalisadores de endurecimento são os 2-alquilimidazóis tais como o 2-

metilimidazol, 2-fenil-4-metilimidazol ou o 2-propil-4-metilimidazol, o 1-cianoalquilimidazóis tais como o 1-cianoetil-2-metilimidazol, o 1-cianoetil-2,4-dimetilimidazol ou o 1-cianoetil-2-fenil-4,5-dicianoetoximetilimidazol, e os 5-hidroxialquilimidazóis tais como o 2-fenil-4-metil-5-hidroximetilimidazol ou o 2-fenil-4,5-di-hidroximetilimidazol. Outros exemplos destes compostos são dados na patente US 4294950.

Exemplos não limitativos de compostos à base de alumínio utilizáveis como catalisadores de endurecimento são os quelatos de alumínio e os acilatos e alcoolatos de alumínio (III) que têm por fórmulas gerais preferidas  $\text{Al}(\text{OC(O)R})_n(\text{OR}')_{3-n}$  e  $\text{al}(\text{OSiR''}_3)_n(\text{OR}')_{3-n}$ , nas quais R e R' são grupos alquila com cadeia linear ou ramificada tendo de 1 a 10 átomos de carbono, R'' é um grupo alquila com cadeia linear ou ramificada tendo de 1 a 10 átomos de carbono, um grupamento fenila, um grupamento acilato de fórmula  $\text{OC(O)R}$  onde R tem o significado indicado acima, e n é um número inteiro de 1 a 3. De preferência, R' é um grupo isopropila ou etila, R e R'' são grupos metila.

Os quelatos de alumínio podem ser formados fazendo reagir um alcoolato ou um acilato de alumínio com agentes quelantes isentos de nitrogênio e enxofre, contendo oxigênio como átomo de coordenação, por exemplo, a acetilacetona, o acetoacetato de etila ou o malonato de dietila. Eles podem ser escolhidos dentre o acetilacetonato de alumínio notado  $\text{Al(acac)}_3$ , o bisacetilacetonato de alumínio mono(acetoacetato de etila), o monoacetilacetonato de alumínio bis(acetoacetato de etila), o di-n-butoxi alumínio mono(acetoacetato de etila) e o di-i-propoxi alumínio mono(acetoacetato de etila). Outros exemplos destes compostos são dados na patente EP 0614957. Quando o catalisador de endurecimento é um quelato de alumínio, a composição de revestimento compreende de preferência um solvente orgânico cuja temperatura de ebulição à pressão atmosférica é compreendida entre 70 e 140°C, por exemplo, o etanol, o isopropanol, o

acetato de etila, o metilatilcetona ou o tetraidropirano.

De preferência, utilizam-se como sistemas catalíticos nas composições de revestimento anti-abrasão da invenção uma combinação ácido itacônico/N-cianoguanidina ou ainda um quelato de alumínio tal como o acetilacetonato de alumínio. As composições de revestimento anti-abrasão que compreendem uma mistura de compostos I/II ou III/IV, por exemplo as composições de camadas superiores, assim como as composições de camadas inferiores, compreendem de preferência uma combinação ácido itacônico/N-cianoguanidina como sistema catalítico.

Sem querer ser limitados por qualquer teoria, os inventores pensam que para além de um certo teor em agentes reticulantes de natureza II ou IV, o emprego de um sistema catalítico também ativo que um quelato de alumínio conduz a uma camada endurecida cuja taxa de reticulação é muito elevada.

É consequentemente preferível que as composições de camadas inferiores que compreendem mais de 10% em massa de compostos IV em relação à massa da composição, não compreendem quelato de alumínio.

Os catalisadores de endurecimento e de condensação são utilizados em proporções clássicas que permitem obter a condensação o endurecimento das composições de acordo com a invenção em uma duração da ordem de algumas horas à temperaturas da ordem de 100°C. Os catalisadores de endurecimento são utilizados geralmente em uma proporção de 0 a 5% em massa em relação à massa total da composição de camada superior (ou inferior), de preferência de 0,1 a 3%. Os catalisadores de condensação são utilizados geralmente em uma proporção de 0 a 10% em massa em relação à massa total da composição de camada superior (ou inferior), de preferência de 0 a 8%.

As duas composições de revestimento anti-abrasão da

invenção podem conter aditivos classicamente empregados nas composições de revestimento anti-abrasão e/ou anti-ranhuras, tais como tensoativos que favorecem a qualidade óptica do depósito, de preferência tensoativos fluorados ou siliconados, estabilizadores, por exemplo, aditivos para prolongar a duração de armazenamento das composições tais como agentes quelantes de natureza  $\beta$ -dicetona ou  $\beta$ -cetoéster como a acetilacetona ou o acetoacetato de etila, cargas, pigmentos, corantes, absorvedores de UV, antioxidante, agentes de reticulação adicionais e eventualmente fotoiniciadores se eles contêm compostos fotopolimerizáveis.

As composições de camada superior ou inferior da invenção podem conter cargas em baixa proporção, geralmente uma ou várias cargas minerais destinadas a aumentar a dureza e/ou o índice de refração do revestimento uma vez endurecido.

As cargas minerais podem ser escolhidas dentre os óxidos ou fluoretos de metais ou metalóides tais como Si, Sb, Ti, Ta, Zr, Al, Ce, Sn, In, W e suas misturas, de preferência a sílica, o dióxido de titânio,  $Sb_2O_5$ ,  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$  e/ou óxidos mistos tais como  $TiO_2/ZrO_2$ ,  $TiO_2/ZrO_2/SiO_2$ , e  $TiO_2/Fe_2O_3$  (partículas compósitos destes óxidos). De preferência, as cargas minerais são empregadas sob forma coloidal, ou seja, sob a forma finas de partículas cujo diâmetro (ou a maior dimensão) é, de preferência, inferior a 1  $\mu m$ , melhor inferior a 150 nm e melhor ainda inferior a 100 nm, em dispersão em um meio dispersante, tal como a água, álcool, uma cetona, um éster ou suas misturas, de preferência um álcool. Um exemplo de tal carga é a sílica coloidal, por exemplo, a sílica Nissan Sun Colloid Mast que contém 30% em massa de matéria sólida  $SiO_2$  em suspensão no metanol.

De acordo com um modo de realização preferencial, a composição de camada superior e/ou a composição de camada inferior da invenção compreendem menos de 10% em massa de cargas (materiais sólidos) em relação à massa total da composição, melhor não compreenderem.

Em particular, é desejável que a composição de camada superior e/ou a composição de camada inferior da invenção compreendam menos de 10% em massa de sílica coloidal em relação à massa total da composição, melhor não compreenderem.

5 De preferência, a massa total das cargas presentes na composição de camada superior e/ou a composição de camada inferior, dito de outra forma, a massa do extrato seco teórico em cargas representa menos de 30% da massa do extrato seco teórico da composição, melhor menos de 20% e melhor ainda menos 10%. Estas preferências se aplicam igualmente à  
10 massa do extrato seco teórico de sílica coloidal.

Por “massa do extrato seco teórico em um constituinte de uma composição,” entende-se a massa teórica de matéria sólida representada por este constituinte na referida composição, ou seja, sua contribuição em massa para a massa do extrato seco teórico da composição.

15 A massa do extrato seco teórico de uma composição é definida como a soma da massa do extrato seco teórico em cada um dos seus constituintes.

Por “massa do extrato seco teórico compondo I, II, III ou IV” entende-se:

20 - para os compostos I e III, a massa dos referidos compostos calculada em unidades  $R_n Y_m Si(O)_{(4-n-m)/2}$  ou  $R'_n Y'_m Si(O)_{(4-n'-m')/2}$  na qual R, Y, n, m, R', Y', n' e m' são tais como definidos precedentemente;  
25 - para os compostos II e IV, a massa dos referidos compostos calculada em unidades  $M(O)_{x/2}$  ou  $M'(O)_{y/2}$  onde M, M', x e y são tais como definidos precedentemente .

A massa do extrato seco teórico compondo I, II, III ou IV é mais fraca que a massa de componente I, II, III ou IV realmente utilizada. A massa do extrato seco teórico de catalisadores ou de cargas minerais é geralmente igual à massa de compostos realmente utilizada.

As composições de camada anti-abrasão superior e inferior da invenção podem conter em certos modos de realização as mesmas categorias de compostos, mas se distinguem pelos seus teores em constituintes.

Assim, a proporção Rs é inferior ou igual a 2,3, de preferência inferior ou igual a 2,0, melhor inferior ou igual a 1,5, melhor ainda inferior ou igual a 1,25, e de maneira ótima é inferior ou igual 1,1, Rs sendo definido da seguinte maneira:

$$Rs = \frac{\text{massa do extrato seco teórico composto de I na composição de camada superior}}{\text{massa do extrato seco teórico em compostos II na composição de camada superior}}$$

Esta definição da proporção Rs implica que uma composição de camada superior que não comprehende componente II não responde à definição da invenção. Rs é de preferência superior ou igual 0,85, melhor superior ou igual a 0,9, melhor ainda superior ou igual a 0,95.

A massa do extrato seco teórico em compostos I representa de preferência de 30 a 60% da massa do extrato seco da composição de camada superior, melhor de 40 a 55%. A massa do extrato seco teórico em compostos II representa de preferência de 30 a 60% da massa do extrato seco da composição de camada superior, melhor de 40 a 55%. A soma da massa dos extratos secos teóricos em compostos I e II representa de preferência pelo menos 75% da massa do extrato seco da composição de camada inferior, melhor pelo menos 80%, melhor ainda de pelo menos 85%.

O extrato seco teórico da composição de camada superior representa de preferência de 5 a 40%, melhor de 15 a 25% em massa, em relação à massa total da composição.

A composição de camada superior contém de preferência de 5 a 30% em massa de compostos I em relação à massa da composição, de preferência de 10 a 25%, melhor de 10 a 20%. A composição de camada superior contém de preferência de 15 a 50% em massa de compostos II em relação à massa da composição, de preferência de 20 a 40%, melhor de 25 a 40%.

A soma da massa dos compostos I e II representa de preferência de 25 a 65% da massa da composição de camada superior, de preferência de 30 a 60%, melhor de 35 a 55%. A proporção da massa de compostos I sobre a massa de compostos II nesta composição vai de preferência de 0,25 a 0,60, melhor de 0,30 a 0,60, e melhor ainda de 0,35 a 0,45.

A proporção  $R_i$  é superior a 2,3, de preferência superior ou igual a 3,0, melhor superior ou igual a 3,5, melhor ainda superior ou igual a 4,5, e de maneira ótima é superior ou igual a 10,  $R_i$  sendo definido da seguinte maneira:

$$R_i = \frac{\text{massa do extrato seco teórico em compostos III na composição de camada inferior}}{\text{massa do extrato seco teórico em compostos IV na composição de camada inferior}}$$

Esta definição da proporção  $R_i$  implica que uma composição de camada inferior que não compreende componente IV responde à definição da invenção,  $R_i$  tendendo, com efeito, para um valor infinito.

A massa do extrato seco teórico em compostos III representa de preferência mais de 40% da massa do extrato seco da composição de camada inferior, melhor mais de 50%, melhor ainda mais de 60% e de maneira ótima mais de 65%. A massa do extrato seco teórico em compostos IV representa de preferência menos de 30% da massa do extrato seco da composição de camada inferior, melhor menos de 25%, melhor ainda menos de 20% e maneira ótima menos de 10%. A soma da massa dos extratos secos teóricos em compostos III e IV representa de preferência pelo menos 70% da massa do extrato seco da composição de camada inferior, melhor pelo menos 75%, melhor ainda de pelo menos 80%.

O extrato seco teórico da composição de camada inferior representa de preferência de 10 a 50%, melhor de 25 a 40% em massa, em relação à massa total da composição.

A composição de camada inferior contém de preferência de 15 a 70% em massa de compostos III em relação à massa da composição, de

preferência de 20 a 60%, melhor de 25 a 55%. A composição de camada inferior contém de preferência de 0 a 35% em massa de compostos IV em relação à massa da composição, de preferência de 0 a 25%, melhor de 0 a 15% e melhor ainda 0 a 10%. De acordo com um modo de realização particular, a composição de camada inferior não compreende compostos de fórmula IV ou hidrolisado de compostos de fórmula IV.

A soma da massa dos compostos III e IV representa de preferência de 25 a 75% da massa da composição de camada inferior, de preferência de 30 a 70%, melhor de 35 a 65%. A proporção da massa de compostos III sobre a massa de compostos IV nesta composição é de preferência superior ou igual 1,25, melhor superior ou igual a 1,50, melhor ainda superior ou igual a 1,75. De acordo com um modo de realização particular, esta proporção é superior ou igual a 4.

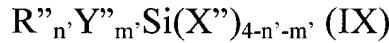
No artigo de óptica final, a espessura do revestimento anti-abrasão e anti-ranhuras da invenção varia geralmente de 1 a 15  $\mu\text{m}$ , de preferência de 1 a 10  $\mu\text{m}$ , melhor de 2 a 8  $\mu\text{m}$ , e melhor ainda de 3 a 6  $\mu\text{m}$ . A espessura da camada inferior do revestimento anti-abrasão varia de preferência de 1 a 6  $\mu\text{m}$ , melhor de 2 a 5  $\mu\text{m}$ , e melhor ainda de 3 a 5  $\mu\text{m}$  e a espessura da camada superior do revestimento anti-abrasão varia, independentemente, de preferência de 0,5 a 4  $\mu\text{m}$ , melhor de 0,7 a 2  $\mu\text{m}$  e melhor ainda de 0,7 a 1,5  $\mu\text{m}$ . A proporção da espessura da camada inferior sobre a espessura da camada superior é de preferência superior ou igual a 1,5, melhor superior ou igual a 2,0, e melhor ainda superior ou igual a 3,0.

Uma camada suplementar de revestimento anti-abrasão e/ou anti-ranhuras pode opcionalmente ser depositadas sobre a camada superior do revestimento bicamada da invenção. Ela será nomeada geralmente “camada suplementar anti-abrasão e/ou anti-ranhuras.” Esta camada suplementar e a referida camada superior são de preferência adjacente, ou seja, diretamente em contato e aderente entre elas.

A camada suplementar anti-abrasão e/ou anti-ranhuras é uma camada de composição de camada suplementar anti-abrasão e/ou anti-ranhuras endurecida, que compreende:

- pelo menos um composto organossilano, ou hidrolisado deste

5 último, de fórmula:

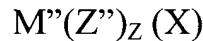


na qual os grupos  $R''$ , idênticos ou diferentes, são grupos orgânicos monovalentes ligados ao silício por um átomo de carbono e contendo pelo menos uma função epóxi, os grupos  $X''$ , idênticos ou diferentes, são grupos hidrolisáveis,  $Y''$  é um grupo orgânico monovalente ligado ao silício por um átomo de carbono, de  $n''$  e de  $m''$  sendo inteiros tais como  $n'' = 1$  ou  $2$  com  $n'' + m'' = 1$  ou  $2$ , e

- pelo menos um composto, ou hidrolisado deste último, de

fórmula:

15



na qual  $M''$  designa um metal ou um metalóide, os grupos  $Z''$ , idênticos ou diferentes, são grupos hidrolisáveis e  $z$ , igual ou superior a  $4$ , de preferência de  $4$  a  $6$  é a valência do metal ou metalóide  $M''$ , a proporção:

$$R_{SS} = \frac{\text{massa do extrato seco teórico em compostos IX na composição de camada suplementar}}{\text{massa do extrato seco teórico em compostos X na composição de camada suplementar}}$$

20

sendo inferior ou igual a  $2,3$  e estritamente inferior à

proporção  $Rs$  precedentemente definido, a massa do extrato seco teórico em

compostos  $X$  que representa pelo menos  $45\%$  da massa do extrato seco da composição de camada suplementar anti-abrasão e/ou de anti-ranhuras e a espessura da camada suplementar anti-abrasão e/ou anti-ranhuras sendo inferior àquela da camada superior do revestimento bicamada da invenção.

25

As características estruturais da camada suplementar anti-abrasão e/ou anti-ranhuras, e aquelas relativas à sua preparação, podem ser escolhidas dentre aquelas que foram precedentemente descritas no caso da camada superior do revestimento bicamada da invenção, e não serão por esta

razão repetidas, à exceção, todavia de características relativas à proporção Rss, à espessura desta camada e à proporção da massa do extrato seco teórico em epoxissilanos de fórmula X em relação à massa do extrato seco da composição, que diferem.

5 Assim, por exemplo, os epoxissilanos de fórmula IX podem ser escolhidos dentre os compostos precedentemente citados no quadro da descrição dos compostos de fórmula I, e os compostos de fórmula X podem ser escolhidos dentre os compostos precedentemente citados no quadro da descrição dos compostos de fórmula II.

10 De preferência, a massa do extrato seco teórico em compostos X representa pelo menos 50% da massa do extrato seco da composição de camada suplementar anti-abrasão e/ou anti-ranhuras, e de preferência 65% ou menos, melhor 60% ou menos, a gama ideal sendo 55-60%.

No artigo de óptica final, a espessura da camada suplementar  
15 anti-abrasão e/ou anti-ranhuras, ao mesmo tempo sendo inferior àquela da camada superior do revestimento bicamada da invenção, varia de preferência de 0,5 a 2 µm, melhor de 0,5 a 1,5 µm.

A proporção Rss é estritamente inferior à proporção Rs, o que permite obter um gradiente de dureza por aumento da taxa de compostos de  
20 tipo II/IV/X da camada anti-abrasão inferior à camada suplementar anti-abrasão e/ou anti-ranhuras. Rss é de preferência inferior ou igual a 2,0, melhor inferior ou igual a 1,5, melhor ainda inferior ou igual a 1,25, e de maneira ótima é inferior ou igual a 1,1. Rss é de preferência superior ou igual a 0,85, melhor superior ou igual a 0,9, melhor ainda superior ou igual a 0,95.

25 De preferência, o artigo de óptica da invenção comporta 4 camadas ou menos de revestimento anti-abrasão e/ou anti-ranhuras, melhor 3 camadas ou menos de revestimento anti-abrasão e/ou anti-ranhuras e melhor ainda duas camadas de revestimento anti-abrasão e anti-ranhuras, ou seja, que não comporta outras camadas anti-abrasão e/ou anti-ranhuras que aquelas do

revestimento bicamada da invenção.

Um revestimento anti-reflexo pode opcionalmente ser depositado sobre o revestimento anti-abrasão e anti-ranhuras, ou seja, sobre a camada superior deste, ou sobre a camada suplementar anti-abrasão e/ou anti-ranhuras. Um revestimento anti-reflexos se define como um revestimento, depositado à superfície de um artigo de óptica, que melhora as propriedades anti-reflexivas do artigo de óptica final. Ele permite reduzir a reflexão da luz à interface artigo-ar sobre uma porção relativamente ampla do espectro visível.

Os revestimentos anti-reflexos são bem conhecidos e compreendem classicamente um empilhamento monocamada ou multicamadas de materiais dielétricos tais como SiO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgF<sub>2</sub>, LiF, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, HfO<sub>2</sub>, Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ou suas misturas.

Como é igualmente conhecido, os revestimentos anti-reflexos são, de preferência, revestimentos multicamadas que compreendem alternativamente camadas de elevado índice de refração (HI) e camadas de baixo índice de refração (BI). Vantajosamente, as camadas BI do revestimento anti-reflexos compreendem uma mistura de SiO<sub>2</sub> e de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

No presente pedido, uma camada de um empilhamento anti-reflexos é dita camada de elevado índice de refração quando seu índice de refração é superior a 1,55, de preferência superior ou igual a 1,6, melhor superior ou igual a 1,8 e melhor ainda superior ou igual a 2,0. Uma camada de um empilhamento anti-reflexos é dita camada de baixo índice de refração quando o seu índice de refração é inferior ou igual a 1,55, de preferência inferior ou igual a 1,50, melhor inferior ou igual a 1,45.

Salvo indicação contrária, os índices de refração aos quais é feito referência na presente invenção são expressos a 25°C para um comprimento de onda de 550 nm.

De preferência, a espessura física total do revestimento anti-reflexos é inferior a 1 micrômetro, melhor inferior ou igual a 500 nm e melhor

ainda inferior ou igual a 250 nm. A espessura física total do revestimento anti-reflexos é geralmente superior a 100 nm, de preferência superior a 150 nm.

É possível intercolocar uma subcamada, geralmente em SiO<sub>2</sub>, entre o revestimento anti-reflexos e o revestimento subjacente, que é geralmente o revestimento anti-abrasão e anti-ranhuras, com o objetivo de melhorar a resistência à abrasão e/ou às ranhuras do revestimento anti-reflexos e de melhorar sua adesão ao revestimento subjacente.

O revestimento anti-reflexos é aplicado geralmente por depósito a vácuo de acordo com um dos métodos seguintes: i) por evaporação, eventualmente assistida por um feixe iônico; ii) por pulverização por feixe de íon; iii) por pulverização catódica; iv) por depósito químico em fase vapor assistido por plasma.

Além dos métodos de depósito a vácuo, é possível depositar um revestimento anti-reflexos multicamadas por via úmida, notadamente por depósito centrífugo de composições líquidas que contêm um hidrolisado de silanos e os materiais coloidais de alto ou baixo índice de refração. Tais revestimentos cujas camadas compreendem uma matriz híbrida orgânica/inorgânica à base de silanos na qual são dispersos materiais coloidais que permitem ajustar o índice de refração de cada camada são descritos, por exemplo, na patente FR 2858420.

No entanto, um revestimento anti-reflexos que comprehende unicamente um empilhamento de camadas dielétricas minerais é preferido. Ele comprehende de preferência um empilhamento de pelo menos três camadas dielétricas que apresentam uma alternância de camadas HI e BI.

O artigo de óptica de acordo com a invenção pode igualmente comportar revestimentos formados sobre o revestimento anti-reflexos e capazes de modificar suas propriedades de superfície, tais como revestimentos hidrófobos e/ou oleófobos (top coat anti-sujeira). Estes revestimentos são de preferência depositados sobre a camada externa do revestimento anti-reflexos.

Sua espessura é em geral inferior ou igual a 10 nm, de preferência de 1 a 10 nm, melhor de 1 a 5 nm.

Trata-se geralmente de revestimentos de tipo fluorossilano ou de fluorossilazano. Eles podem ser obtidos por depósito de um fluorossilano ou fluorossilazano precursor, compreendendo de preferência pelo menos dois grupos hidrolisáveis por molécula. Os fluorossilanos precursores contêm de preferência grupamentos fluoropoliéteres e melhor grupamentos perfluoropoliéteres. Estes fluorossilanos são bem conhecido e são descritos, entre outros, nas patentes US 5,081,192, US 5,763,061, US 6,183, 872, US 10 5,739, 639, US 5,922,787, US 6,337,235, US 6,277,485 e EP 0933377.

Uma composição de revestimento hidrófobo e/ou oleófobo preferida é comercializada por Shin-Etsu Chemical sob a denominação KP 801 M®. Uma outra composição de revestimento hidrófobo e/ou oleófobo preferida é comercializada por Daikin Industries sob a denominação 15 OPTOOL DSX®. Trata-se de uma resina fluorada que compreende grupos perfluoropropileno.

Tipicamente, um artigo de óptica de acordo com a invenção compreende um substrato sucessivamente revestido de uma camada de primário anti-choques, do revestimento anti-abrasão e anti-ranhuras bicamada 20 da invenção, de um empilhamento anti-reflexos e de um revestimento hidrófobo e/ou oleófobo. O artigo de acordo com a invenção é de preferência uma lente óptica, melhor uma lente oftálmica para óculos, ou um protótipo de lente óptica ou oftálmica. A lente pode ser uma lente polarizada ou uma lente fotocrômica.

25 A invenção se refere igualmente a um processo de preparação de um artigo de óptica resistente à abrasão e às ranhuras tais como definidas acima, compreendendo pelo menos as seguintes etapas:

a) fornecer um artigo de óptica que compreende um substrato que tem pelo menos uma superfície principal;

- b) depositar sobre uma superfície principal do substrato uma camada de composição de camada inferior tal como definida precedentemente;
- 5 c) endurecer pelo menos parcialmente a referida composição de camada inferior por via térmica;
- d) depositar sobre a camada resultante da etapa precedente uma camada de composição de camada superior tal como definida precedentemente;
- e) endurecer a referida composição de camada superior por via térmica;
- 10 f) recuperar um artigo de óptica que compreende um substrato que tem uma superfície principal revestida por um revestimento anti-abrasão e anti-ranhuras compostos de uma camada inferior aderente a uma camada superior.
- 15 A composição de camada inferior pode ser depositada sobre o substrato do artigo de óptica de acordo com qualquer técnica apropriada, por exemplo, por têmpera, centrifugação, pulverização, irrigação ou aplicação à escova ou ao rolo, de preferência por têmpera ou centrifugação.
- De acordo com uma primeira variante do processo, a  
20 composição de camada inferior é completamente endurecida por via térmica antes do depósito da composição de camada superior, ao longo da etapa c). Seu endurecimento é empregado de maneira preferencial a uma temperatura de 80 a 150°C, de preferência 90-120°C, durante geralmente 30 minutos a 4 horas.
- 25 De preferência, a superfície do artigo de óptica resultante da etapa c), ou seja, a camada inferior, sujeito um tratamento de preparação de superfície antes da etapa d) de depósito em sua superfície da composição de camada superior.

Este tratamento de ativação física ou química, destinado a

aumentar a adesão da camada superior, é geralmente conduzido a vácuo. Pode-se tratar de um bombardeamento com as espécies energéticas precedentemente definidas, por exemplo, um feixe de íons (“Íon Pre-Cleaning” ou “IPC”) ou um feixe de elétrons, um tratamento por descarga corona, por estilhaçamento, um tratamento UV, um tratamento por plasma a vácuo, geralmente um plasma de oxigênio ou de argônio, um tratamento ácido ou básico e/ou por solventes (água ou solvente orgânico). Vários destes tratamentos podem ser combinados.

A etapa intermediária de preparação de superfície é de preferência um tratamento por uma solução básica, que compreende tipicamente um ataque químico de alguns minutos (1-3 minutos) à temperaturas próximas de 40-50°C em um banho de soda a 5% mássico eventualmente na presença de agentes tensoativos.

A composição de camada superior pode ser depositada sobre a camada inferior do revestimento anti-abrasão de acordo com as mesmas técnicas que a composição de camada inferior e pode ser endurecida por via térmica nas mesmas condições que ela.

De acordo com uma segunda variante do processo, a composição de camada inferior é somente parcialmente endurecida por via térmica antes do depósito da composição de camada superior, durante a etapa c). Esta etapa, que pode ser qualificada de pré-polimerização ou pré-cozedura, é efetuada geralmente a uma temperatura de 70 a 120°C, de preferência 80 a 120°C, melhor 85-110°C, melhor ainda 90-100°C, durante um tempo relativamente curto, tipicamente 1 a 30 minutos, melhor 3 a 20 minutos e melhor ainda 5-10 minutos.

De maneira inesperada, os presentes inventores constataram que um tempo de cozedura muito elevado poderia provocar uma diminuição das propriedades de resistência à abrasão do revestimento final.

A segunda variante do processo da invenção permite se livrar

de maneira surpreendente da etapa de preparação de superfície intermediária precedentemente descrita entre o depósito da camada inferior e este da camada superior, o que é particularmente vantajoso em termos de emprego no plano industrial. Apesar da supressão da etapa intermediária de preparação da 5 superfície da camada inferior, uma aderência muito boa é obtida no produto final entre as duas camadas do revestimento anti-abrasão.

Assim, de acordo com a segunda variante do processo, a superfície do artigo resultante da etapa c) não é submetida antes da etapa d) a um tratamento de preparação de superfície e a composição de camada 10 superior pode ser depositada diretamente sobre a camada inferior do revestimento anti-abrasão resultante da etapa c), de acordo com as mesmas técnicas expostas precedentemente.

A composição de camada superior pode então ser endurecida por via térmica de maneira preferencial a uma temperatura de 80 a 150°C, de 15 preferência 90-120°C, durante geralmente 30 minutos a 4 horas, o que atinge igualmente o endurecimento da composição de camada inferior.

Quando uma camada suplementar de revestimento anti-abrasão e/ou anti-ranhuras deve ser depositada sobre a camada superior do revestimento bicamada da invenção, as etapas e) e f) do processo de acordo 20 com a invenção passam a ser:

e) endurecer pelo menos parcialmente a referida composição de camada superior por via térmica;

e1) depositar sobre a camada resultante da etapa precedente uma camada de composição de camada suplementar anti-abrasão e/ou anti-ranhuras tais como foram definidas precedentemente;

e2) endurecer a referida composição de camada suplementar por via térmica;

f) recuperar um artigo de óptica que compreende um substrato que tem uma superfície principal revestida por um revestimento anti-abrasão e

anti-ranhuras compostos de uma camada inferior aderente a uma camada superior, e revestido de uma camada suplementar de revestimento anti-abrasão e/ou de anti-ranhuras aderente à referida camada superior.

A referida camada superior pode ser submetida a um tratamento de preparação de superfície antes da etapa de depósito em sua superfície da composição de camada suplementar. Este tratamento de ativação físico ou químico, destinado a aumentar a adesão da camada suplementar, pode ser escolhido, sem limitação, dentre os tratamentos de ativação da camada inferior descritos acima.

De acordo com uma primeira variante, a composição de camada superior é completamente endurecida por via térmica antes do depósito da composição de camada suplementar anti-abrasão e/ou anti-ranhuras. Seu endurecimento é empregado de maneira preferencial a uma temperatura de 80 a 150°C, de preferência 90-120°C, durante geralmente 30 minutos a 4 horas.

De acordo com uma segunda variante, a referida composição de camada superior pode ser apenas endurecida parcialmente por via térmica antes do depósito da composição de camada suplementar. Esta etapa, que pode ser qualificada de pré-polimerização ou pré-cozedura, é efetuada geralmente a uma temperatura de 80 a 120°C, de preferência 85-110°C, melhor 90-100°C, durante um tempo relativamente curto, tipicamente 1 a 30 minutos, melhor 3 a 20 minutos e melhor ainda 5-10 minutos. De acordo com esta segunda variante, a superfície da camada superior do revestimento bicamada da invenção não é, de preferência, submetido antes da etapa de depósito da camada suplementar anti-abrasão e/ou anti-ranhuras a um tratamento de preparação de superfície e a composição de camada suplementar pode ser depositada diretamente sobre a camada superior do revestimento bicamada.

Apesar da supressão da etapa intermediária de preparação da

superfície da camada inferior, uma aderência muito boa é obtida no produto final entre a camada superior do revestimento anti-abrasão e a referida camada suplementar.

A composição de camada suplementar pode então ser endurecida por via térmica de maneira preferencial a uma temperatura de 80 a 150°C, de preferência 90-120°C, durante geralmente 30 minutos a 4 horas, o que atinge igualmente o endurecimento das composições de camada superior e eventualmente inferior.

A composição de camada suplementar anti-abrasão e/ou anti-ranhuras pode ser depositada de acordo com qualquer técnica apropriada, por exemplo, por témpera, centrifugação, pulverização, irrigação ou aplicação à escova ou ao rolo, de preferência por témpera ou centrifugação.

O artigo de óptica que compreende um substrato sobre o qual é formado o revestimento anti-abrasão e anti-ranhuras da invenção pode igualmente ser um suporte temporário, sobre o qual o referido revestimento é armazenado, a espera de uma transferência sobre um outro substrato, que é geralmente o substrato definitivo, tal como um substrato de lente oftálmica. Neste caso, a camada inferior e a camada superior do revestimento bicamada devem ser depositadas sobre o suporte temporário na ordem inversa em relação à ordem do empilhamento desejado sobre o suporte definitivo.

A invenção se refere assim igualmente a um processo de preparação de um artigo de óptica resistente à abrasão e às ranhuras tais como definidas acima, compreendendo pelo menos as seguintes etapas:

- a) fornecer um suporte temporário que tem pelo menos uma superfície principal;
- b) depositar sobre uma superfície principal do suporte uma camada de composição de camada superior tal como definida precedentemente;
- c) endurecer pelo menos parcialmente a referida composição

de camada superior por via térmica;

d) depositar sobre a camada resultante da etapa precedente uma camada de composição de camada inferior tal como definida precedentemente;

5 e) endurecer a referida composição de camada inferior por via térmica;

f) transferir as camadas presentes sobre a superfície principal do suporte temporário para uma superfície principal do substrato de um artigo de óptica;

10 g) recuperar um artigo de óptica que compreende um substrato que tem uma superfície principal revestida por um revestimento anti-abrasão e anti-ranhuras composto de uma camada inferior aderente a uma camada superior.

O referido suporte temporário pode ser rígido ou flexível, de 15 preferência flexível. Trata-se de um suporte removível, ou seja, que é destinado a ser retirado uma vez efetuada a transferência do revestimento anti-abrasão e anti-ranhuras da invenção sobre o suporte que é geralmente o suporte definitivo.

O suporte temporário pode ser empregado tendo sido 20 previamente revestido por uma camada de agente de desmoldagem destinada a facilitar a transferência. Esta camada pode eventualmente ser eliminada no fim da etapa de transferência.

Os suportes temporários flexíveis são geralmente elementos finos de alguns milímetros de espessura, de preferência de 0,2 a 5 mm, melhor 25 de 0,5 a 2 mm, feitos de um material plástico, de preferência um material termoplástico.

Filmes mais finos podem igualmente ser utilizados como suportes temporários.

Exemplos de (co)polímeros termoplásticos que podem ser

empregados para a fabricação do suporte temporário são as polissulfonas, os poli(met)acrilatos alifáticos, tais como o poli(met)acrilato de metila, o polietileno, o polipropileno, o poliestireno, os copolímeros com blocos SBM (estireno-butadieno-metacrilato de metila), o sulfeto de polifenileno (PS), os 5 polióxidos de arileno, as poliimidas, os poliésteres, os policarbonatos tais como o policarbonato de bisfenol A, o policloreto de vinila, as poliamidas tais como os nylons, seus copolímeros e suas misturas. O material termoplástico preferido é o policarbonato.

A superfície principal do suporte temporário pode 10 compreender um empilhamento de um ou vários revestimentos funcionais (já descritos) que serão transferidos ao mesmo tempo em que o revestimento anti-abrasão e anti-ranhuras da invenção sobre o suporte definitivo, em particular uma camada suplementar anti-abrasão e/ou anti-ranhuras tais como foram definidas precedentemente. Obviamente, os revestimentos que devem 15 ser transferidos foram depositados sobre o suporte temporário na ordem oposta em relação à ordem de empilhamento desejado sobre o suporte definitivo.

Além disso, outros revestimentos funcionais podem ser formados sobre a camada inferior do revestimento bicamada antes de 20 proceder à transferência.

A invenção se refere igualmente a um processo de transferência do revestimento anti-abrasão e anti-ranhuras da invenção (ou de um empilhamento de revestimentos que compreendem o referido revestimento anti-abrasão e anti-ranhuras) do suporte temporário para um 25 substrato definitivo.

A transferência do ou dos revestimentos trazidos pelo suporte temporário pode ser realizada de acordo com qualquer técnica apropriada conhecida do especialista.

É igualmente possível, ao invés de transferi-lo, colar sobre o

substrato definitivo o revestimento anti-abrasão e anti-ranhuras que foi formado sobre um suporte temporário, o suporte sendo então integrado sobre o substrato definitivo.

As variantes do processo de depósito clássico podem ser adaptadas ao processo que inclui uma etapa de transferência. Assim, por exemplo, a composição de camada superior pode ser endurecida completamente por via térmica antes do depósito da composição de camada inferior, a camada superior pode ser submetida a um tratamento de preparação de superfície antes da etapa de depósito em sua superfície da composição de camada inferior, e a composição de camada superior pode ser apenas endurecida parcialmente por via térmica antes do depósito da composição de camada inferior.

Além disso, as duas camadas do revestimento anti-abrasão e anti-ranhuras bicamada da invenção podem ser transferidas separadamente para um substrato, assim como qualquer outro revestimento tal como uma camada suplementar anti-abrasão e/ou anti-ranhuras.

Os exemplos seguintes ilustram a invenção de maneira mais detalhada, mas não limitativa. Salvo indicação contrária, todas as porcentagens expressas são porcentagens mássicas.

## 20 EXEMPLOS

### 1. Procedimentos gerais

Os artigos de óptica empregados nos exemplos 1-8 e 11-15 compreendem um substrato de lente ORMA® ESSILOR de 65 mm de diâmetro de potência -2,00 dioptrias e espessura 1,2 mm, cuja face convexa é sucessivamente revestida:

- opcionalmente de uma camada de 1 µm de espessura de um primário anti-choques de natureza poliuretano à base de Witcobond® 234 eventualmente carregado (exemplos 15,19, 21, 22);
- opcionalmente de uma camada de 2,5 µm de espessura de um

revestimento monocamada anti-abrasão e/ou anti-ranhuras adicional à base de um hidrolisado de epoxissilano (unicamente o exemplo 18). A constituição e o modo de preparação deste revestimento são descritos mais em detalhe abaixo;

- 5                    - de um revestimento anti-abrasão e anti-ranhuras bicamada de acordo com a invenção, cujo gradiente de dureza é obtido por aumento da taxa de TEOS entre a camada anti-abrasão inferior e a camada anti-abrasão superior;
- 10                  - opcionalmente de uma camada suplementar de revestimento anti-abrasão e/ou anti-ranhuras (exemplo 20); e
- opcionalmente de um revestimento anti-reflexos composto de um empilhamento de quatro camadas  $ZrO_2 /SiO_2 /ZrO_2 /SiO_2$  formadas por evaporação a vácuo, de espessuras respectivas 27, 21, 80 e 81 nm (unicamente os exemplos 1, 2, 4, 5).

15                  Os exemplos 9, 10, 16 e 17 são exemplos comparativos que põem em jogo composições de camada inferior e/ou superior não-conforme a invenção.

a) Preparação das composições de camadas anti-abrasão inferiores

Composição de camada inferior A:

20                  Faz-se cair gota a gota 180g de ácido clorídrico 0,1 N em uma solução que contém 280g de Glymo e 150g de tetraetoxissilano (TEOS). Durante a hidrólise, a temperatura sobe até 45°C. A solução hidrolisada é agitada 24 horas à temperatura ambiente e depois se acrescenta 45g de ácido itacônico, 14g de N-cianoguanidina, 330g de metanol e 1,5g de tensoativo FC 25 430 a fim de melhorar a capacidade de expansão desta formulação. O extrato seco teórico (EST) desta composição é da ordem de 30% em massa.

Composição de camada inferior A1:

Faz-se cair gota a gota 102,8g de ácido clorídrico 0,1 N em um béquer que contém 385,8g de Glymo. Durante a hidrólise, a temperatura sobe

até 40-42°C. A solução hidrolisada é agitada 24 horas à temperatura ambiente e depois se acrescenta 61,6g de ácido itacônico, 15,4g de N-cianoguanidina, 432,9g de metanol e 1,5g de tensoativo FC 430. O extrato seco teórico (EST) desta composição é de cerca de 35% em massa.

5 Composição de camada inferior A2:

Faz-se cair gota a gota 101,8g de ácido clorídrico 0,1 N em um bêquer que contém 445,2g de Glymo. Durante a hidrólise, a temperatura sobe até 43°C. A solução hidrolisada é agitada 24 horas à temperatura ambiente e depois se acrescenta 18,9g de acetilacetonato de alumínio, 333g de metanol e 1,5g de tensoativo FC 430. O extrato seco teórico (EST) desta composição é de cerca de 35% em massa.

Composição de camada inferior A3:

Faz-se cair gota a gota 151,5g de ácido clorídrico 0,1 N em uma solução que contém 365g de Glymo e 196,6g de tetraetoxissilano (TEOS). Durante a hidrólise, a temperatura sobe até 42°C. A solução hidrolisada é agitada 24 horas à temperatura ambiente e depois se acrescenta 18,9g de acetilacetonato de alumínio, 166,6g de metanol e 1,35g de tensoativo FC 430. O extrato seco teórico (EST) desta composição é da ordem de 35% em massa.

20 Composição de camada inferior A4 (composição comparativa):

Faz-se cair gota a gota 64g de ácido clorídrico 0,1 N em 183g de Glymo sob agitação. Durante a hidrólise, a temperatura sobe até 46°C. Ao final de 30 minutos, a temperatura do hidrolisado é abaixada a 28 °C, e se acrescenta então gota a gota 91 g de DMDES (dimetildietoxissilano). Esta adição é levemente exotérmica (29 °C).

A solução hidrolisada é agitada 24 horas à temperatura ambiente e depois se acrescenta 583,3g de dispersão de sílica coloidal Suncolloid MAST da empresa NISSAN, a 30% de extrato seco no metanol, 10,5g de acetilacetonato de alumínio, de 31,5g de metila etil cetona, 35,2g de

metanol e 1,5g de tensoativo FC 430. O extrato seco teórico (EST) desta composição é de 35% em massa.

Composição de camada inferior A5:

Faz-se cair gota a gota 2,15 g de ácido fosfórico (pureza: 99%)  
5 em uma solução que contém 271,3g de Glymo e 166,4g de TEOS. Durante a hidrólise, a temperatura sobe até 45°C. A solução hidrolisada é agitada 24 horas à temperatura ambiente e depois se acrescenta 9,6g de N-cianoguanidina, 239,3g de água deionizada, 110,4 g de 1-metoxipropan-2-ol comercializado sob o nome DOWANOL PM® por Dow Chemical e 0,8g de tensoativo EFKA® 3034 (Ciba Specialty Chemicals) a fim de melhorar a capacidade de expansão desta formulação. O extrato seco teórico (EST) desta 10 composição é de 31,2% em massa.

Observação: no ensaio comparativo 16, a composição A5 foi empregada como composição de camada superior.

15 Composição de camada inferior A6:

Faz-se cair gota a gota 77,6g de ácido clorídrico 0,1 N em um béquer que contém 339,2g de Glymo. Durante a hidrólise, a temperatura sobe até 40-42°C. A solução hidrolisada é agitada 24 horas à temperatura ambiente e depois se acrescenta 10,8g de ácido itacônico, 3,4g de N-cianoguanidina, 20 367,9g de metanol e 1,2g de tensoativo EFKA® 3034 (Ciba Specialty Chemicals). O extrato seco teórico (EST) desta composição é de 31,35% mássicos.

Composição de camada inferior A7:

Faz-se cair gota a gota 102,4g de ácido clorídrico 0,1 N em um béquer que contém 224g de Glymo e 120g de TEOS. Durante a hidrólise, a temperatura sobe até 45°C. A solução hidrolisada é agitada 24 horas à temperatura ambiente e depois se acrescenta 36g de ácido itacônico, 11,2g de N-cianoguanidina, 264g de metanol e 0,8g de tensoativo EFKA® 3034 (Ciba Specialty Chemicals). O extrato seco teórico (EST) desta composição é de

30% mássico.

Composição de camada inferior A8:

A composição é obtida misturando os componentes que figuram na tabela seguinte. A camada resultante apresenta um índice de refração elevado em função da presença do colóide de titânio.

5

Constituintes	Em grama
Glymo	174,88
TEOS	95,36
HCl 0,1N	71,99
Colóide de partículas compostas de TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> (20% de massa, société CCIC)	609,61
Al(Acac) <sub>3</sub>	9,08
Metil etil cetona	27,23
Metanol	9,36
EFKA® 3034	1,50

b) Preparação das composições de camadas anti-abrasão superiores

Composição de camada superior B:

Faz-se cair gota a gota 130,5g de ácido clorídrico 0,1 N em uma solução que contém 126,1g de Glymo e 294,4g de TEOS. Durante a hidrólise, a temperatura sobe até 49°C. A solução hidrolisada é agitada 24 horas à temperatura ambiente e depois se acrescenta 20,8g de ácido itacônico, 5g de N-cianoguanidina, 423,1g de metanol e 1,5g de tensoativo FC 430 a fim de melhorar a capacidade de expansão desta formulação. O extrato seco teórico (EST) desta composição é da ordem de 20% em massa.

10  
15

Composição de camada superior B1:

Faz-se cair gota a gota 152,3g de ácido clorídrico 0,1 N em uma solução que contém 141,3g de Glymo e 346,7g de TEOS. Durante a hidrólise, a temperatura sobe até 47°C. A solução hidrolisada é agitada 24 horas à temperatura ambiente e depois se acrescenta 12g de acetilacetônato de alumínio, 346g de metanol e 1,5g de tensoativo FC 430 a fim de melhorar a capacidade de expansão desta formulação. O extrato seco teórico (EST) desta composição é de 20% em massa.

Composição de camada superior B2 (composição comparativa):

Faz-se cair gota a gota 29,1g de ácido clorídrico 0,1 N em uma

solução que contém 127,2g de Glymo. Durante a hidrólise, a temperatura sobe até 45°C. A solução hidrolisada é agitada 24 horas à temperatura ambiente e depois se acrescenta 366,7g de dispersão de sílica coloidal Suncolloid MAST da empresa NISSAN, a 30% de extrato seco no metanol, 6,3g de acetilacetona de alumínio, 18,9g de metila etil cetona, 450,4g de metanol e 1,5g de tensoativo FC 430. O extrato seco teórico (EST) desta composição é de 20% em massa.

Composição de camada superior B3:

Faz-se cair gota a gota 2,43g de ácido fosfórico (pureza: 99%) em uma solução que contém 169,6g de Glymo e 277,4g de TEOS. Durante a hidrólise, a temperatura sobe até 45°C. A solução hidrolisada é agitada 24 horas à temperatura ambiente e depois se acrescenta 9,6g de N-cianoguanidina, 269,5g de água deionizada, 72,3 g de 1-metoxipropan-2-ol comercializado sob o nome DOWANOL PM® por Dow Chemical e 0,8g de tensoativo EFKA® 3034 (Ciba Specialty Chemicals) a fim de melhorar a capacidade de expansão desta formulação. O extrato seco teórico (EST) desta composição é de 26% em massa.

Observação: no ensaio comparativo 17, a composição B3 foi empregada como composição de camada inferior.

20 Composição de camada superior B4 (composição comparativa):

Faz-se cair gota a gota 2,45g de ácido fosfórico (pureza: 99%) em uma solução que contém 90,4g de Glymo e 332,9g de TEOS. Durante a hidrólise, a temperatura sobe até 45°C. A solução hidrolisada é agitada 24 horas à temperatura ambiente e depois se acrescenta 9,6g N-cianoguanidina, 271,7g de água deionizada, 95,3 g de 1-metoxipropan-2-ol comercializados sob o nome DOWANOL PM® por Dow Chemical e 0,8g de tensoativo EFKA® 3034 (Ciba Specialty Chemicals) a fim de melhorar a capacidade de expansão desta formulação. O extrato seco teórico (EST) desta composição é de 20,8% em massa.

Composição de camada superior B5:

Faz-se cair gota a gota 1,92g de ácido fosfórico (pureza: 99%) em uma solução que contém 102,4g de Glymo e 249,6g de TEOS. Durante a hidrólise, a temperatura sobe até 45°C. A solução hidrolisada é agitada 24 horas à temperatura ambiente e depois se acrescenta 5,6g de N-cianoguanidina, 219,2g de água deionizada, 220,5 g de 1-metoxipropan-2-ol comercializado sob o nome DOWANOL PM® por Dow Chemical e 0,8g de tensoativo EFKA® 3034 (Ciba Specialty Chemicals) a fim de melhorar a capacidade de expansão desta formulação. O extrato seco teórico (EST) desta composição é de 18% em massa.

c) Procedimentos de depósito do revestimento anti-abrasão bicamada

Modo operatório 1

Um substrato de lente oftalmica ORMA® (eventualmente revestido de uma camada de primário, exemplo 15) é revestido por têmpera com uma composição de camada inferior. Regula-se a velocidade de desmoldagem destas lentes de modo que a espessura depositada seja de 3,5µm. A composição de camada inferior é então polimerizada em estufa durante 3h a 100°C.

Após esta polimerização, a lente revestida da camada anti-abrasão inferior é submetida a um tratamento de preparação de superfície intermediária que tem por objetivo ativar a superfície da camada anti-abrasão inferior a fim de facilitar o acoplamento da camada anti-abrasão superior.

Seguidamente a lente é revestida por dip-coating com uma composição de camada superior, regulando a velocidade de desmoldagem de forma a obter uma espessura depositada de 1 µm. Esta composição de camada superior é em seguida polimerizada em estufa durante 3h a 100°C.

Modo operatório 2

Um substrato de lente oftalmica ORMA® é revestido por têmpera com uma composição de camada inferior. Regula-se a velocidade de

desmoldagem destas lentes de modo que a espessura depositada seja de 3,5µm. A composição de camada inferior é então polimerizada em estufa durante 10 min a 90°C.

- Em seguida a lente resfria durante 15 minutos à temperatura ambiente e então é diretamente revestida por dip-coating com uma composição de camada superior regulando a velocidade de desmoldagem de forma a obter uma espessura depositada de 1 µm.

- Esta composição de camada superior é em seguida polimerizada em estufa durante 3h a 100°C o que termina igualmente a polimerização da composição de camada inferior.

#### Modo operatório 3

Idêntico ao modo operatório 2, com exceção da etapa de pré-polimerização da camada inferior que é efetuada durante 15 min a 90°C.

#### Modo operatório 4

- Idêntico ao modo operatório 2, com exceção da etapa de pré-polimerização da camada inferior que é efetuada durante 5 min a 100°C.

#### Modo operatório 5

Idêntico ao modo operatório 2, com exceção da etapa de pré-polimerização da camada inferior que é efetuada durante 10 min a 100°C.

#### Modo operatório 6

- Idêntico ao modo operatório 2, com exceção da etapa de pré-polimerização da camada inferior que é efetuada à 100°C durante 30 min, e a etapa de polimerização que é conduzida a 100°C durante 30 minutos. Além disso, a velocidade de desmoldagem das lentes é regulada de modo que a espessura de composição de camada inferior depositada seja de 3 µm e que a espessura de composição de camada superior depositada seja de 1.5 µm.

#### Modo operatório 7

Idêntico ao modo operatório 6, excluído que antes do depósito da composição de camada inferior, o substrato de lente oftálmica ORMA® é

revestido por témpera monocamada de revestimento anti-abrasão e/ou anti-ranhuras adicional (velocidade de desmoldagem da lente regulada de modo que a espessura depositada seja de 2,5 µm), que é pré-polimerizada em estufa durante 30 min a 100°C.

5           Além disso, a velocidade de desmoldagem das lentes é regulada de modo que a espessura de composição de camada inferior depositada seja de 2 µm e que a espessura de composição de camada superior depositada seja de 1,5 µm.

10          O referido revestimento anti-abrasão e/ou anti-ranhuras monocamada adicional é formado a partir de uma composição obtida da seguinte maneira:

15          Faz-se cair gota a gota 77,6g de ácido clorídrico 0,1 N em um bêquer que contém 339,2g de Glymo. Durante a hidrólise, a temperatura sobe até 40-42°C. A solução hidrolisada é agitada 24 horas à temperatura ambiente e depois se acrescenta 10,8g de ácido itacônico, 3,4g de N-cianoguanidina, 367,9g de metanol e 1,2g de tensoativo EFKA® 3034 (Ciba Specialty Chemicals). O extrato seco teórico (EST) desta composição é de 31,35% mássicos.

#### Modo operatório 8

20          Idêntico ao modo operatório 2, excluído que antes do depósito da composição de camada inferior, o substrato de lente oftalmica ORMA® é revestido por témpera por uma camada de primário anti-choques de 0,8µm de espessura, pré-polimerizada durante 30 minutos a 90°C.

25          A camada de primário é formada a partir de uma composição preparada misturando sucessivamente 225,7g látex poliuretano Witcobond® 234,774,4g de água desmineralizada, 370,8g de cargas coloidais HX305 W1 (colóide de SnO<sub>2</sub>) comercializadas pela empresa CCIC, e 3g do tensoativo Silwet L-77®. O extrato seco teórico desta composição de primário é de 20%.

              Além disso, a velocidade de desmoldagem das lentes é

regulada de modo que a espessura de composição de camada inferior depositada seja de 3 $\mu\text{m}$  e a etapa de pré-polimerização da camada inferior é efetuada a 90°C durante 30 min

#### Modo operatório 9

5 Um substrato de lente oftálmica ORMA® é revestido por témpera com uma composição de camada inferior. Regula-se a velocidade de desmoldagem destas lentes de modo que a espessura depositada seja de 2,5 $\mu\text{m}$ . A composição de camada inferior é então polimerizada em estufa durante 30 min a 100°C.

10 Em seguida a lente resfria durante 15 minutos à temperatura ambiente e então é diretamente revestida por témpera com uma composição de camada superior regulando a velocidade de desmoldagem de forma a obter uma espessura depositada de 1,5  $\mu\text{m}$ . A composição de camada superior é em seguida pré-polimerizada em estufa durante 30 min a 90°C.

15 A lente é resfriada durante 15 minutos à temperatura ambiente e então é diretamente revestida por témpera de uma camada suplementar de revestimento anti-abrasão e/ou anti-ranhuras (velocidade de desmoldagem da lente regulada de modo que a espessura depositada seja de 1  $\mu\text{m}$ ), este depósito sendo seguido de uma etapa final de polimerização do conjunto  
20 conduzida a 90°C durante 30 minutos.

A camada suplementar de revestimento anti-abrasão e/ou anti-ranhuras monocamada é formada a partir de uma composição obtida da seguinte maneira:

25 Faz-se cair gota a gota 2,45g de ácido fosfórico (pureza: 99%) em uma solução que contém 90,4g de Glymo e 332,9g de TEOS. Durante a hidrólise, a temperatura sobe até 45°C. A solução hidrolisada é agitada 24 horas à temperatura ambiente e depois se acrescenta 9,6g N-cianoguanidina, 271,7g de água deionizada, 95,3 g de 1-metoxipropan-2-ol comercializados sob o nome DOWANOL PM® por Dow Chemical e 0,8g de tensoativo

EFKA® 3034 (Ciba Specialty Chemicals) a fim de melhorar a capacidade de expansão desta formulação. O extrato seco teórico (EST) desta composição é de 20,8% em massa.

#### Modo operatório 10:

5                  Idêntico ao modo operatório 8, excluído que a camada de primário é formada a partir de uma composição preparada misturando sucessivamente 171,81g do látex poliuretano Witcobond® 234, 201,8g de água desmineralizada, 196,98 g de cargas coloidal de sílica LUDOX H540 (a 40% de teor mássico de sílica), 531,2g de água desmineralizada e 1,844g do 10 tensoativo Silwet L-77®. O extrato seco teórico desta composição de primário é de 15%.

d) Procedimentos pré-tratamento da superfície da camada anti-abrasão inferior

#### Preparação de superfície sódica

15                As lentes revestidas da camada anti-abrasão inferior são imersas em um banho de soda a 5% mássica à temperatura de 50°C (exceto ensaios 1 e 15, 40°C), equipado de ultra-sons, durante 1 minuto. Elas são em seguida enxaguadas em água desmineralizada e depois secas.

#### Preparação de superfície plasma

20                As lentes revestidas da camada anti-abrasão inferior são submetidas a um tratamento plasma oxigênio (potência 1200W durante 4,5 minutos, vazão O<sub>2</sub>: 200 ml/min, pressão 0,2 bar).

#### Preparação de superfície corona

As lentes revestidas da camada anti-abrasão inferior são submetidas a um 25 tratamento corona (distância entre o vidro e o eletrodo 1cm a 2cm, tempo de tratamento 10 segundos, potência do emissor 100W).

#### 2. Caracterizações

Para a apreciação das propriedades dos vidros revestidos obtidos nos exemplos, mediu-se a resistência à abrasão, pelo valor obtido ao

teste BAYER ISTM, a resistência às ranhuras pelo teste da palha de ferro, e pela aderência do revestimento anti-abrasão através de um “cross-hatch test”.

Um valor elevado ao teste BAYER ISTM indica um grau elevado de resistência à abrasão, enquanto que um valor baixo ao teste da palha de ferro indica um grau elevado de resistência às ranhuras.

Os três testes praticados são descritos abaixo.

a) Caracterização da resistência à abrasão: Teste Bayer ISTM (Bayer alumina)

A resistência à abrasão foi avaliada por determinação de valores BAYER ISTM sobre substratos revestidos do revestimento anti-abrasão da invenção ou de um revestimento anti-abrasão comparativo, sobre substratos revestidos do revestimento anti-abrasão da invenção e um revestimento anti-reflexos (exemplos 1, 2, 4, 5), sobre substratos revestidos de um revestimento de primário e do revestimento anti-abrasão da invenção (exemplos 15, 19, 21, 22), sobre substratos revestidos de um revestimento anti-abrasão e/ou anti-ranhuras adicional e do revestimento anti-abrasão bicamada da invenção (exemplo 18), ou sobre substratos revestidos do revestimento anti-abrasão bicamada da invenção e de uma camada suplementar de revestimento anti-abrasão e/ou de anti-ranhuras (exemplo 20).

A determinação deste valor BAYER foi estabelecida seguindo a norma ASTM F735- 81, com as seguintes modificações: 300 ciclos foram realizados ao invés de 200 e o pó abrasivo não é areia, mas de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ZF 152412 fornecida pela empresa Ceramic Grains (antigamente Norton Materials, New Bond Street, PO Box 15137 Worcester, Mass. 01615-00137).

Este teste consiste em agitar simultaneamente um vidro amostra e um vidro padrão com um movimento alternativo determinado em uma cuba que contém o pó abrasivo (aproximadamente 500 g) de granulometria definida a uma frequência de 100 ciclos/minuto durante 3 minutos. A medida de difusão H “antes/após” do vidro amostra é comparada

àquela de um vidro padrão, na ocorrência um vidro nu à base de CR-39®, para o qual o valor BAYER ISTM é fixado em 1. O valor Bayer ISTM é  $R = H_{\text{padrão}}/H_{\text{vidro amostra}}$ .

As medidas de difusão foram efetuadas utilizando um sistema  
5 Hazeguard modelo XL-211 produzido por Pacific Scientific.

O valor Bayer ISTM é qualificado de bom quando  $R$  é superior ou igual a 3 e inferior a 4,5, e de excelente para valores de 4,5 e mais.

b) Caracterização da dureza - resistência às ranhuras (teste Pdf manual)

A resistência às ranhuras foi medida graças ao teste com palha  
10 de ferro (pdf, ou teste com lã de aço), que consiste em efetuar 5 idas e voltas friccionando manualmente com uma amplitude de 4 a 5 cm a face de um vidro revestida de acordo com a invenção com uma palha de ferro, no sentido das fibras, ao mesmo tempo aplicando uma pressão constante sobre a palha de ferro durante esta operação (5 Kg durante a ida, 2,5 Kg durante a volta). Aqui,  
15 um pedaço de cerca de 3 cm sobre 3 cm de lã de aço extra fina STARWAX (grau 000) dobrado sobre elo mesma foi empregado.

O vidro é em seguida limpo com um pano seco, enxaguado ao álcool, e depois inspecionado visualmente. Atribui-se uma notação em função da graduação seguinte (que comporta 3 notas: 1,3 ou 5):

20 1: nenhuma ranhura observada ou vidro muito pouco arranhado (1 a 10 ranhuras)

3: vidro bastante arranhado (11 a 50 ranhuras)

5: vidro muito arranhado (número de ranhuras superior a 50)

c) Caracterização da aderência do revestimento anti-abrasão (“cross-hatch test”)

O teste de aderência foi efetuado seguindo a norma ASTM D3359-93 e conduzido a uma classificação qualitativa que vai de 0 a 5, 0 sendo o melhor resultado.

Ele consiste em cortar o revestimento anti-abrasão bicamada

da invenção depositado sobre um substrato através de um estilete, de acordo com uma malha quadriculada de linhas de incisão, aplicar uma tira adesiva sobre o revestimento assim quadriculado e tentar arrancá-lo com ajuda dela. 5 Os resultados são considerados como bons ao grau zero quando as bordas das incisões praticadas permanecem perfeitamente lisos, e que nenhum dos quadrados que elas delimitam se destacou.

Este teste de aderência pode igualmente ser realizado após o substrato de lente revestido do revestimento anti-abrasão bicamada da invenção ter sido mergulhado em um banho de água fervente durante 30 10 minutos.

### 3. Resultados

Os desempenhos em termos de resistência à abrasão e às ranhuras dos diferentes artigos de óptica preparados são apresentados na tabela 1. Os resultados dos ensaios comparativos aparecem em negrito.

Exemplo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15*	16	17	18	19*	20	21*	22*
Composição de camada inferior	A	A	A	A1	A2	A3	A	A1	A	A4	A	A	A	A	A6	B3	A7	A7	A5	A7	A8	
Preparação de superfície intermediária	S	P	C	S	S	S	S	S	S	—	—	—	—	S	—	—	—	—	—	—	—	
Composição de camada superior	B	B	B	B	B	B1	B1	B2	B2	B	B	B	B	B	A5	B4	B5	B5	B3	B5	B5	
Revestimento	sim	sim	não	sim	sim	não	não	não	não	não	não											
Ar	4,7	4,7	4,7	+∞	+∞	4,6	4,7	+∞	4,7	+∞	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7	+∞	1,5	4,6	4,6	4	4,6	4,5
Ri	1,05	1,05	1,05	1,05	1,05	1,05	1,05	1,05	1,05	1,05	1,05	1,05	1,05	1,05	1,05	1,05	4	0,67	1	1	1,5	1
Rs	Modo operatório de depósito do revestimento anti-abrasão	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	3	4	5	1	6	6	7
Teste Bayer ISTM sem revestimento AR	19,2	12,6	9,8	15,8	17,1	8,1	7,6	9,1	6,4	5,2	16,5	13,5	18,2	14,2	19,4	0,9	6,6	12,5	12,2	11,7	12,7	9,7
Teste Pdf sem revestimento AR	1	1	1	1	1	1	1	3	1	3	1	1	1	1	1	1	1	1	3	3	3	
Teste Bayer ISTM com revestimento AR	11,2	4,8			6,1	5,8													10			

S = sódico, P = plasma, C = corona. AR = anti-reflexos. \* Substrato previamente revestido por uma camada de primário anti-choques.

Os revestimentos anti-abrasão de acordo com a invenção apresentam desempenhos muito superiores àqueles que se teriam obtido se tivesse utilizado um revestimento monocamada. Após o depósito de um revestimento anti-reflexos sobre o revestimento anti-abrasão, os desempenhos 5 são igualmente muito superiores àqueles que se teriam obtido se tivesse utilizado um revestimento monocamada.

Os exemplos 1-3 mostram que uma preparação intermediária de superfície sódica é preferível a um tratamento plasma ou corona.

As composições A e B, que contêm uma mistura de GLYMO e 10 de TEOS e utilizam o sistema catalítico ácido itacônico/N-cianoguanidina, são mais eficientes do que as composições A3 e B1, no qual o catalisador Al(acac)<sup>3</sup> é utilizado.

Os resultados dos exemplos comparativos 9 e 10, que utilizam 15 sílica coloidal no lugar do TEOS, são muito inferiores em termos de resistência à abrasão e à ranhura. Do mesmo modo, os artigos dos exemplos comparativos 16 e 17, que não possuem proporções Rs e/ou Ri de acordo com esses da invenção, apresentam uma baixa resistência à abrasão.

Os testes de aderência praticados (cross hatch test) revelam 20 uma aderência muito boa (contagem de zero) entre as camadas, mesmo após uma passagem dos vidros testados de 30 minutos na água a 100°C, e, que se utiliza a primeira variante do processo da invenção (exemplos 1-8 e 15, com preparação de superfície intermediária) ou a segunda variante do processo da invenção (exemplos 11-14, sem preparação de superfície intermediária). No último caso, a aderência entre as duas camadas do revestimento anti-abrasão é 25 obtida por pré-polimerização da camada inferior.

A introdução de um revestimento de primário não modifica as propriedades de resistência à abrasão e às ranhuras dos artigos de óptica (resultados dos exemplos 1, 15, 19, 21 e 22).

A introdução de um revestimento anti-abrasão suplementar

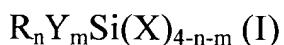
entre o substrato e o revestimento bicamada da invenção conduz também à artigos que possuem uma resistência muito boa à abrasão (exemplo 18), assim como a introdução de uma camada suplementar de revestimento anti-abrasão e/ou anti-ranhuras ao contato da camada superior do revestimento bicamada da invenção (exemplo 20).

Os exemplos 19, 21 e 22 ilustram a invenção para um empilhamento que contém um primário carregado em colóide ( $\text{SiO}_2$  para o exemplo 21 e  $\text{SnO}_2$  para os exemplos 19 e 22) e a camada inferior do revestimento bicamada propriamente dita carregada em colóide (exemplo 22).

## REIVINDICAÇÕES

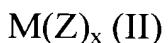
1. Artigo de óptica compreendendo um substrato que tem pelo menos uma superfície principal revestida por um revestimento anti-abrasão e anti-ranhuras, o referido revestimento sendo composto, partindo do substrato, 5 por uma camada inferior e uma camada superior aderente entre elas, a camada superior sendo uma camada de composição de camada superior endurecida e a camada inferior sendo uma camada de composição de camada inferior endurecida, caracterizado pelo fato de que a referida composição de camada superior compreende:

10 - pelo menos um composto organossilano, ou hidrolisado deste último, de fórmula:



na qual os grupos R, idênticos ou diferentes, são grupos orgânicos monovalentes ligados ao silício por um átomo de carbono e 15 contendo pelo menos uma função epóxi, os grupos X, idênticos ou diferentes, são grupos hidrolisáveis, Y é um grupo orgânico monovalente ligado ao silício por um átomo de carbono, n e m sendo inteiros tais como n = 1 ou 2 com n + m = 1 ou 2, e

20 - pelo menos um composto, ou hidrolisado deste último, de fórmula:



na qual M designa um metal ou um metalóide, os grupos Z, idênticos ou diferentes, são grupos hidrolisáveis e x, igual ou superior a 4, de preferência de 4 a 6 é a valência do metal ou metalóide M, a proporção:

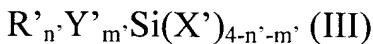
$$R_s = \frac{\text{massa do extrato seco teórico em compostos I na composição de camada superior}}{\text{massa do extrato seco teórico em compostos I na composição de camada superior}}$$

25 sendo inferior ou igual a 2,3,

e em que a referida composição de camada inferior compreende:

- pelo menos um composto organossilano, ou hidrolisado deste

último, de fórmula:

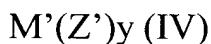


na qual os grupos R', idênticos ou diferentes, são grupos orgânicos monovalentes ligados ao silício por um átomo de carbono e contendo pelo

5 menos uma função epóxi, os grupos X', idênticos ou diferentes, são grupos hidrolisáveis, Y' é um grupo orgânico monovalente ligado ao silício por um átomo de carbono, n' e m' sendo inteiros tais como n' = 1 ou 2 com n'+m' = 1 ou 2, e

- opcionalmente, pelo menos um composto, ou hidrolisado

10 deste último, de fórmula:



na qual M' designa um metal ou um metalóide, os grupos Z', idênticos ou diferentes, são grupos hidrolisáveis e y, igual ou superior a 4, de preferência de 4 a 6 é a valência do metal ou metalóide M', a proporção:

$$R_i = \frac{\text{massa do extrato seco teórico em compostos III na composição de camada inferior}}{\text{massa do extrato seco teórico em compostos IV na composição de camada inferior}}$$

15 sendo superior a 2,3.

2. Artigo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o composto (II) responde à fórmula  $Si(Z)_4$ , na qual os grupos Z, idênticos ou diferentes, são grupos hidrolisáveis, e/ou pelo fato de que o composto (IV) responde à fórmula  $Si(Z')_4$ , na qual os grupos Z', idênticos ou 20 diferentes, são grupos hidrolisáveis.

3. Artigo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que  $R_s$  é inferior ou igual a 2,0, de preferência inferior ou igual a 1,5, melhor inferior ou igual a 1,25, e melhor ainda inferior ou igual a 1,1, e superior ou igual 0,85, melhor superior ou 25 igual a 0,9, melhor ainda superior ou igual a 0,95.

4. Artigo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que  $R_i$  é superior ou igual 3,0, de preferência superior ou igual a 3,5, melhor superior ou igual a 4,5, melhor

ainda superior ou igual a 10.

5. Artigo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que a massa do extrato seco teórico em compostos I representa de 30 a 60% da massa do extrato seco da composição de camada superior, melhor de 40 a 55%.

6. Artigo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que a massa do extrato seco teórico em compostos III representa mais de 40% da massa do extrato seco da composição de camada inferior, melhor mais de 50%, melhor ainda mais de 60% e de maneira ótima mais de 65%.

10 7. Artigo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que a massa do extrato seco teórico em compostos IV representa menos de 30% da massa do extrato seco da composição de camada inferior, melhor menos de 25%, melhor ainda menos de 20% e de maneira ótima menos de 10%.

15 8. Artigo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que a espessura do revestimento anti-abrasão e anti-ranhuras varia de 1 a 15 µm, de preferência de 1 a 10 µm, melhor de 2 a 8 µm, e melhor ainda de 3 a 6 µm.

20 9. Artigo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que a proporção da espessura da camada inferior sobre a espessura da camada superior é superior ou igual a 1,5, melhor superior ou igual a 2,0, e melhor ainda superior ou igual a 3,0.

25 10. Artigo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que os grupos hidrolisáveis X, X', Z, Z' são escolhidos, independentemente uns dos outros, dentre os grupos alcoxi-O-R<sup>1</sup>, onde R<sup>1</sup> designa um grupo alquila linear ou ramificado, de preferência em C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, ou um grupo alcoxialquila, os grupos aciloxi -O-C(O)R<sup>3</sup> onde R<sup>3</sup> é um grupo alquila, de preferência em C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, de preferência

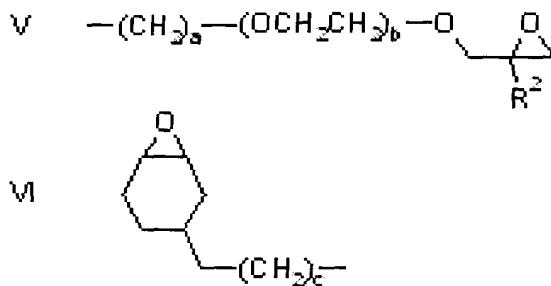
metila ou etila, os halogênios tais como Cl e Br e os grupos amino eventualmente substituídos por um ou dois grupos alquila ou silano.

11. Artigo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que os grupos Y ou Y' são escolhidos,

5 independentemente uns dos outros, dentre os grupos alquila C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcenila, arila em C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, metacriloxialquila, acriloxialquila, fluoroalquila, perfluoroalquila, (poli)fluoro alcoxi[(poli)alquilenoxi] alquila e perfluoro alcoxi[(poli)alquilanoxi]alquila.

12. Artigo de acordo com qualquer uma das reivindicações

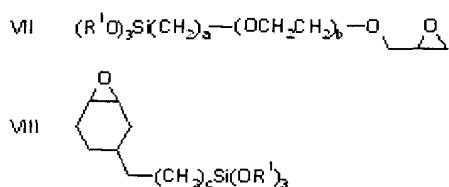
10 precedentes, caracterizado pelo fato de que os grupos R ou R' são escolhidos, independentemente uns dos outros, dentre os grupos de fórmulas V e VI:



nas quais R<sup>2</sup> é um grupo alquila, de preferência em um grupo metila, ou um átomo de hidrogênio, a e c são números inteiros que vão de 1 a 6, e b representa 0,1 ou 2.

15      13. Artigo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que os grupos R ou R' são escolhidos, independentemente uns dos outros, dentre os grupos  $\gamma$ -glicidoxipropila,  $\beta$ -(3,4-epóxiciclo-hexil)etila e  $\gamma$ -glicidoxietoxipropila, e representam de preferência o grupo  $\gamma$ -glicidoxipropila.

20      14. Artigo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que os compostos de fórmula I e/ou III são escolhidos, independentemente uns dos outros, dentre os compostos de fórmulas VII e VIII:



nas quais R<sup>1</sup> é um grupamento alquila que tem de 1 a 6 átomos de carbono, de preferência um grupamento metila ou etila, a e c são números inteiros que vão de 1 a 6, e b representa 0,1 ou 2.

15. Artigo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que os compostos de fórmula II e/ou IV são escolhidos, independentemente uns dos outros, dentre os tetraalcoxissilanos, de preferência dentre o tetraetoxissilano, o tetrametoxissilano, o tetra(n-propoxi)silano, o tetra(i-propoxi)silano, o tetra(n-butoxi)silano, o tetra(sec-butoxi)silano e o tetra(t-butoxi)silano.

10 16. Artigo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que as composições de camada inferior e/ou superior compreendem pelo menos um catalisador de condensação e/ou pelo menos um catalisador de endurecimento.

15 17. Artigo de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que o catalisador de condensação é escolhido dentre os ácidos ou anidridos de ácidos polifuncionais saturados ou insaturados, de preferência dentre o ácido maleico, o ácido itacônico, o ácido trimelítico e o anidrido trimelítico

20 18. Artigo de acordo com a reivindicação 16 ou 17, caracterizado pelo fato de que o catalisador de endurecimento é escolhido dentre os derivados imidazol e seus sais de imidazólio, a N-cianoguanidina, os sais metálicos de acetilacetona que têm por fórmula M(CH<sub>3</sub>COCHCOCH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>, nas quais M representa um íon metálico, de preferência Zn<sup>2+</sup>, CO<sub>3</sub><sup>+</sup>, Fe<sup>3+</sup> ou CR<sup>3+</sup>, e n é um inteiro que vai de 1 a 3, o tetratiocianatodiaminacromato (III) de amônio, os compostos à base de alumínio, carboxilatos de metais tais como o zinco, o titânio, o zircônio, o

estanho ou o magnésio, de preferência o octoato de zinco ou o octoato estanoso, os sais de iodônio e os sais de sulfônio.

19. Artigo de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato de que o composto à base de alumínio é escolhido dentre os quelatos de alumínio, os acilatos e alcoolatos de alumínio (III), de preferência dentre o acetilacetonato de alumínio, o bisacetilacetonato de alumínio mono (acetoacetato de etila), o monoacetilacetonato de alumínio bis(acetoacetato de etila), o di-n-butoxi alumínio mono(acetoacetato de etila) e o di-i-propoxi alumínio mono(acetoacetato de etila).

10 20. Artigo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 15, caracterizado pelo fato de que as composições de camada inferior e/ou superior compreendem um sistema catalítico composto de acetilacetonato de alumínio ou composto de ácido itacônico e de N-cianoguanidina.

15 21. Artigo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que as composições de camada inferior e/ou superior compreendem menos de 10% em massa de cargas em relação à massa total da composição, melhor não compreendendo.

20 22. Artigo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que compreende, partindo do substrato, uma camada de primário anti-choques revestida pelo referido revestimento anti-abrasão e anti-ranhuras, a referida camada de primário compreendendo de preferência cargas coloidais.

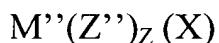
25 23. Artigo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que compreende uma camada suplementar de revestimento anti-abrasão e/ou anti-ranhuras ao contato da referida camada superior, a camada suplementar anti-abrasão e/ou anti-ranhuras sendo uma camada de composição de camada suplementar anti-abrasão e/ou anti-ranhuras endurecida, a referida composição de camada suplementar compreendendo:

- pelo menos um composto organossilano, ou hidrolisado deste último, de fórmula:



na qual os grupos R'', idênticos ou diferentes, são grupos orgânicos monovalentes ligados ao silício por um átomo de carbono e contendo pelo menos uma função epóxi, os grupos X'', idênticos ou diferentes, são grupos hidrolisáveis, Y'' é um grupo orgânico monovalente ligado ao silício por um átomo de carbono, n'' e m'' sendo inteiros tais como n'' = 1 ou 2 com n'' + m'' = 1 ou 2, e

- pelo menos um composto, ou hidrolisado deste último, de fórmula:



na qual M'' designa um metal ou um metalóide, os grupos Z'', idênticos ou diferentes, são grupos hidrolisáveis e z, igual ou superior a 4, de preferência de 4 a 6 é a valência do metal ou metalóide M'', a proporção:

$$R_{ss} = \frac{\text{massa do extrato seco teórico em compostos IX na composição de camada suplementar}}{\text{massa do extrato seco teórico em compostos X na composição de camada suplementar}}$$

sendo inferior ou igual 2,3 e estritamente inferior à proporção Rs, a massa do extrato seco teórico em compostos X representando pelo menos 45% da massa do extrato seco da composição de camada suplementar anti-abrasão e/ou anti-ranhuras e a espessura da camada suplementar anti-abrasão e/ou anti-ranhuras inferior àquela da referida camada superior.

24. Artigo de acordo com a reivindicação 23, caracterizado pelo fato de que Rss é inferior ou igual a 2,0, melhor inferior ou igual a 1,5, melhor ainda inferior ou igual a 1,25, e de maneira ótima inferior ou igual 1,1.

25. Artigo de acordo com a reivindicação 24, caracterizado pelo fato de que Rss é superior ou igual a 0,85, melhor superior ou igual a 0,9, melhor ainda superior ou igual a 0,95.

26. Artigo de acordo com qualquer uma das reivindicações

precedentes, caracterizado pelo fato de que um revestimento anti-reflexos é depositado sobre o revestimento anti-abrasão e anti-ranhuras.

27. Artigo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que é uma lente óptica, de preferência uma lente oftálmica.

28. Processo de fabricação de um artigo de óptica resistente à abrasão e às ranhuras que compreendem um substrato, caracterizado pelo fato de que compreende pelo menos as seguintes etapas:

a) fornecer um artigo de óptica que compreende um substrato

10 que tem pelo menos uma superfície principal;

b) depositar sobre uma superfície principal do substrato uma camada de composição de camada inferior tal como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 21;

c) endurecer pelo menos parcialmente a referida composição

15 de camada inferior por via térmica;

d) depositar sobre a camada resultante da etapa precedente uma camada de composição de camada superior tal como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 21;

e) endurecer a referida composição de camada superior por via

20 térmica;

f) recuperar um artigo de óptica que compreende um substrato que tem uma superfície principal revestida por um revestimento anti-abrasão e anti-ranhuras compostos de uma camada inferior aderente a uma camada superior.

25 29. Processo de acordo com a reivindicação 28, caracterizado pelo fato de que a composição de camada inferior é completamente endurecida por via térmica durante a etapa c) a uma temperatura que vai de 80 a 150°C, durante 30 minutos a 4 horas.

30. Processo de acordo com a reivindicação 28 ou 29,

caracterizado pelo fato de que a superfície do artigo resultante da etapa c) é submetido antes da etapa d) a um tratamento de preparação de superfície destinado a aumentar a adesão da camada superior.

31. Processo de acordo com a reivindicação 30, caracterizado pelo fato de que o tratamento de preparação de superfície é escolhido dentre um bombardeamento com as espécies energéticas, de preferência um feixe de íons ou um feixe de elétrons, um tratamento por descarga corona, por estilhaçamento, por UV, por plasma a vácuo, um tratamento ácido ou básico e/ou por solventes, ou uma combinação destes tratamentos, de preferência um tratamento por uma solução básica.

10  
15 32. Processo de acordo com a reivindicação 28, caracterizado pelo fato de que a composição de camada inferior é parcialmente endurecida por via térmica durante a etapa c) a uma temperatura que vai de 70 a 120°C, de preferência 80 a 120°C, durante 1 a 30 minutos, melhor 3 a 20 minutos e melhor ainda 5-10 minutos e pelo fato de que a superfície do artigo resultante da etapa c) não está submetido antes da etapa d) a um tratamento de preparação de superfície.