

(11) Número de Publicação: **PT 2398862 E**

(51) Classificação Internacional:
C09D 4/00 (2013.01) **G02B 1/04** (2013.01)

(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

(22) Data de pedido: **2010.02.02**

(30) Prioridade(s): **2009.02.17 US 372134**

(43) Data de publicação do pedido: **2011.12.28**

(45) Data e BPI da concessão: **2013.04.03**
090/2013

(73) Titular(es):

**ESSILOR INTERNATIONAL (COMPAGNIE
GÉNÉRALE D'OPTIQUE)
147 RUE DE PARIS 94220 CHARENTON LE
PONT**

FR

(72) Inventor(es):

ROBERT VALERI

US

(74) Mandatário:

**ALBERTO HERMÍNIO MANIQUE CANELAS
RUA VÍCTOR CORDON, 14 1249-103 LISBOA**

PT

(54) Epígrafe: **REVESTIMENTO TINGÍVEL RESISTENTE À ABRASÃO**

(57) Resumo:

A PRESENTE INVENÇÃO PROPORCIONA UMA COMPOSIÇÃO CURÁVEL PARA REVESTIMENTO, COMPREENDENDO: A) PELO MENOS UM MONÓMERO ESCOLHIDO ENTRE MONÓMEROS DE POLI(MET)ACRILATO DE POLIOL POSSUINDO DE 3 A 6 FUNÇÕES (MET)ACRILATO, B) PELO MENOS UM MONÓMERO ESCOLHIDO ENTRE ÉTERES POLIGLICIDÍLICOS DE POLIOL, POSSUINDO PELO MENOS TRÊS FUNÇÕES EPOXI, C) PELO MENOS UM MONÓMERO DIFUNCIONAL, D) PELO MENOS UM FOTOINICIADOR COM RADICAL LIVRE E E) PELO MENOS UM FOTOINICIADOR CATIÓNICO, EM QUE A RELAÇÃO MOLAR ENTRE OS EQUIVALENTES ACRILATO E OS EQUIVALENTES EPOXI NA COMPOSIÇÃO, SE SITUA ENTRE 3:1 E 4:1, E EM QUE A COMPOSIÇÃO NÃO CONTÉM SÍLICA NEM MONÓMEROS COM A FUNÇÃO SILANO. É TAMBÉM PROPORCIONADO UM MÉTODO PARA REVESTIMENTO DE UM SUBSTRATO, COMO UMA LENTE OFTÁLMICA, COM ESTA COMPOSIÇÃO, E COM O SUBSTRATO REVESTIDO ASSIM OBTIDO.

RESUMO**"REVESTIMENTO TINGÍVEL RESISTENTE À ABRASÃO"**

A presente invenção proporciona uma composição curável para revestimento, compreendendo: a) pelo menos um monómero escolhido entre monómeros de poli(met)acrilato de poliol possuindo de 3 a 6 funções (met)acrilato, b) pelo menos um monómero escolhido entre éteres poliglicidílicos de poliol, possuindo pelo menos três funções epoxi, c) pelo menos um monómero difuncional, d) pelo menos um foto-iniciador com radical livre e e) pelo menos um foto-iniciador catiónico, em que a relação molar entre os equivalentes acrilato e os equivalentes epoxi na composição, se situa entre 3:1 e 4:1, e em que a composição não contém sílica nem monómeros com a função silano. É também proporcionado um método para revestimento de um substrato, como uma lente oftálmica, com esta composição, e com o substrato revestido assim obtido.

DESCRIÇÃO

"REVESTIMENTO TINGÍVEL RESISTENTE À ABRASÃO"

A presente invenção relaciona-se com uma composição que proporciona um revestimento colorível, resistente à abrasão, sobre um termoplástico ou sobre um substrato termoendurecível, como uma lente oftálmica.

Sabe-se que os materiais plásticos transparentes, como as lentes oftálmicas em policarbonato ou as placas frontais de ecrãs se podem tornar sombrios e translúcidos devido a riscos e abrasão durante a utilização.

Tem-se tentado ultrapassar este problema. As soluções técnicas propostas no passado, envolvendo a aplicação de um revestimento curável por UV, geralmente utilizavam uma composição em solvente, geralmente dependente do substrato. Quer dizer que as composições para revestimento eram formuladas para cada material específico para lentes oculares, como o CR-39 ou termoplásticos, como o policarbonato. As poucas composições sem solventes ou substancialmente sem solventes encontradas na literatura são, ou dependentes do substrato ou continham um silano parcialmente hidrolisado ou totalmente hidrolisado, utilizado tanto para a adesão como para a resistência à abrasão.

Adicionalmente, deve também ser possível colorir os revestimentos para as lentes oftálmicas, por incorporação de um corante. Contudo, a resistência à abrasão e ao risco, por um lado, e a possibilidade de ser tingido, por outro lado, são frequentemente consideradas como propriedades dificilmente compatíveis.

Entre as soluções propostas para reconciliar estas propriedades, a US 5 614 321 sugere uma composição para revestimento curável compreendendo sílica coloidal, conjuntamente com um composto (met)acrilato capaz de reagir com a referida sílica, um monómero (preferencialmente um alcoxisilano) possuindo grupos (met)acriloxi, um iniciador com radical livre e um aditivo orgânico colorido. A US 2002/0193479 revela uma composição compreendendo um alcoxisilano com epoxi funcional, tanto hidrolisado como não hidrolisado, conjuntamente com um agente de cura e um monómero acrílico, preferencialmente possuindo não mais de duas funções acrílico. De igual modo, a US 6 100 313 revela uma composição compreendendo um alcoxisilano com epoxi funcional, um éter glicidílico, um foto-iniciador catiónico, um monómero acrílico e um foto iniciador com radical livre. A US 5 246 728 propõe uma solução para revestimento por rotação, contendo pelo menos noventa por cento de tri- e tetra-acrilatos num solvente butanol. A US 2007/238804 propõe uma composição para revestimento curável por UV, compreendendo um monómero acrílico, um monómero epoxi e uma sílica coloidal modificada com acrilato/vinilsilano, misturada num sistema solvente aquoso/orgânico. O WO01/18128 propõe uma composição para revestimento colorível, resis-

tente à abrasão, com base em alcoxi silanos funcionais com epoxi pelo menos parcialmente hidrolisado.

Foi observado que as composições que utilizam monómeros de silano, apesar de tingíveis e resistentes à abrasão, são hidroliticamente instáveis e possuem um bastante curto tempo de vida no depósito de um aparelho de revestimento desenhado para recircular o revestimento, porque absorvem humidade atmosférica e/ou de lentes que não estão completamente secas (após lavagem automática com água), durante o processo de revestimento. Isto provoca um aumento da viscosidade e produz revestimentos com defeitos de fluidez nas lentes revestidas. O silano hidrolizado pode também provocar o aparecimento de partículas de sílica no aparelho de revestimento, resultando em defeitos de revestimento por partículas.

Verificou-se agora que era possível formular bases de composição para revestimento com silano e sem sílica, numa combinação específica de monómeros epoxi e acrílicos. Esta composição, quando curada, proporciona, com bom rendimento de revestimento, um revestimento que proporciona uma adesão excelente tanto em substratos termoendurecíveis e termoplásticos (especialmente com os revestimentos anti-reflexo comerciais para deposição por vácuo), é tingível com um uniformidade excelente, resistente à abrasão e ao risco e que é hidroliticamente estável, tanto num frasco resistente aos UV como quando utilizado em aparelhagem de revestimento que recircule o revestimento.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

A presente invenção proporciona uma composição curável para revestimento, compreendendo:

a) pelo menos um monómero escolhido entre monómeros de poliol poli(met)acrilato possuindo de 3 a 6 funções (met)acrilato,

b) pelo menos um monómero escolhido entre éteres de poliol poliglicidílicos possuindo pelo menos três funções epóxi,

c) pelo menos um monómero difuncional,

d) pelo menos um foto-iniciador com radical livre, e

e) pelo menos um foto-iniciador catiónico,

em que a relação molar entre os equivalentes acrilato e os equivalentes epoxi, na composição, se situa entre 3:1 e 4:1,

em que os referidos equivalentes acrilato e epoxi são equivalente em peso, medido em gramas/equivalente,

e em que a composição não contém sílica nem monómeros possuindo funções silano.

A presente invenção também proporciona um método para revestimento de um substrato compreendendo o passo de revestimento do referido substrato com uma composição como descrita acima.

Esta invenção também proporciona um método para manufatura de um artigo, compreendendo:

a) a aplicação da composição de acordo com a Reivindicação 1a pelo menos uma superfície de um substrato,

b) a cura da referida composição para formar uma superfície revestida sobre o referido substrato, e

c) opcionalmente, a absorção de pelo menos um corante pela referida superfície revestida.

Adicionalmente, a presente invenção proporciona um artigo obtível de acordo com o método referido.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

A composição para revestimento de acordo com esta invenção compreende pelo menos cinco constituintes, incluindo um poli(met)acrilato de poliol, um éter poliglicidílico de poliol e um monómeo difuncional, de modo tal que a relação molar entre os equivalentes acrilato e os equivalentes epoxi na composição se situa entre 3:1 e 4:1.

"Equivalentes acrilato" ou AEW e "equivalentes epoxi" ou EEW, pretende significar um equivalente em peso, medido em gramas/equivalente, O EEW é calculado utilizando um método de titulação. De acordo com este método, são utilizados ácido perclórico e brometo de tetraetilamónio para produzir brometo de hidrogénio, que reage quantitativamente com os grupos epoxi, para determinar a quantidade de epoxi presente na solução. O resultado é indicado em gramas de composto epoxi contendo um equivalente de grupos epoxi. De modo semelhante, o peso dos equivalentes acrílico é medido em gramas/equivalente. Este valor é calculado dividindo o peso molecular do composto acrílico pelo número de funções acrilato por molécula. Calculam-se depois as moles de equivalente epoxi, dividindo a massa de cada epoxi pelo respectivo EEW e fazendo a soma. De igual modo, as moles de equivalente acrilato são calculadas dividindo a massa de cada acrilato pelo respectivo AEW e calculando a soma.

Os diversos componentes desta composição serão descritos em seguida, com detalhes adicionais.

Monómero poli(met)acrilato de poliol

O primeiro componente na composição de acordo com esta invenção é um monómero poli(met)acrilato de poliol, possuindo de 3 a 6 funções acrilato. Este termo destina-se a designar monómeros tendo pelo menos três funções acrílico ou ácido metacrílico que reagiram com funções álcool.

Exemplos de tais monómeros podem ser escolhidos entre triacrilato de pentaeritritol, triacrilato de trimetilolpropano, trimetacrilato de trimetilolpropano, tetra-acrilato de pentaeritritol, triacrilato de glicerol, trimetacrilato de 1,2,4-butanotriol, triacrilato de trimetilolpropano propoxilado, triacrilato de glicerilo propoxilado, triacrilato de tris(2-hidroxietil)isocianurato, triacrilato de trimetilolpropano etoxilado, tetra-acrilato de di-trimetilolpropano, penta-acrilato de dipentaeritritol, penta-acrilato de dipentaeritritol etoxilado, hexa-acrilato de dipentaeritritol modificado com caprolactona, hexa-acrilato de dipentaeritritol e suas misturas.

Mais especificamente, os monómeros de poli(met)-acrilato de poliol podem ser escolhidos entre: tri- e/ou tetra-acrilato de pentaeritritol, hexa-acrilato de dipentaeritritol e suas misturas.

Estes monómeros são preferencialmente empregues numa concentração, em peso, entre 15% e 40%, por exemplo, de 20 a 35%, com base no peso total da composição (com base nos sólidos).

Éteres poliglicidílicos de poliol

O segundo componente na composição de acordo com esta invenção, é um éter poliglicidílico de poliol. Exemplos de tais compostos, são: éter triglicidílico de trimetilolmetano, éter triglicidílico de trimetiloletano, éter triglicidílico de trimetilolpropano, éter triglicidílico de

trifenilolmetano, éter triglicidílico de trisfenol, éter triglicidílico de tetrafenilol etano, éter tetraglicidílico de tetrafenilol etano, éter triglicidílico de p-aminofenol, éter triglicidílico de 1,2,6-hexanotriol, éter triglicidílico de glicerol, éter triglicidílico de diglicerol, éter tetraglicidílico de dipentaeritritol, éter triglicidílico de glicerol etoxilado, éter triglicidílico de glicerol propoxilado, éter poliglicidílico de sorbitol, éter poliglicidílico de poliglicerol, éter poliglicidílico de pentaeritritol, tal como éter tetraglicidílico de pentaeritritol, poli(acrilato de glicidilo), poli(metacrilato de glicidilo), ácidos gordos modificados poli-insaturados modificados com epoxi, éter triglicidílico de óleo de rícino e suas misturas.

Um tipo preferido de éter poliglicidílico de poliol é um éter triglicidílico de poliol. Numa realização desta invenção, o éter triglicidílico de poliol é o éter triglicidílico de trimetilolpropano.

Os éteres poliglicidílicos de poliol são preferencialmente empregues numa concentração, em peso, de 15% a 35%, por exemplo, de 20 a 30%, com base no peso total da composição (com base nos sólidos).

Monómeros difucionais

O terceiro componente na composição de acordo com esta invenção, é um monómero difuncional, como um di(met)-

acrilato de poliol, um éter diglicidílico de poliol ou suas misturas.

Exemplos de di(met)acrilatos de poliol incluem: diacrilato de neopentilglicol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, diacrilato de tetraetilenoglicol, diacrilato de 1,3-butilenoglicol, dimetacrilato de etilenoglicol, dimetacrilato de tetraetilenoglicol, dimetacrilato de 1,6-hexanodiol, diacrilato de etilenoglicol, diacrilato de dietilenoglicol, diacrilato de glicerol, diacrilato de 1,3-propanodiol, dimetacrilato de 1,3-propanodiol, diacrilato de 1,4-ciclo-hexanodiol, dimetacrilato de 1,4-ciclo-hexanodiol, diacrilato de pentaeritritol, dimetacrilato de 1,5-pentanediol e suas misturas.

Numa realização desta invenção, o monómero difuncional é seleccionado do grupo que consiste em di(met)acrilatos de poliol. Numa realização específica, o monómero difuncional compreende dois di(met)acrilatos de poliol, sendo pelo menos um deles um di(met)acrilato de alkanediol e pelo menos um deles um di(met)acrilato de polietilenoglicol. O monómero difuncional pode, assim, incluir uma mistura de diacrilato de 1,6-hexanodiol com pelo menos um di(met)acrilato de polietilenoglicol, possuindo pelo menos três unidades etilenoglicol, como o diacrilato de tetraetilenoglicol.

Alternativamente, ou adicionalmente, os monómeros difuncionais podem incluir pelo menos um éter diglicidílico

de poliol. Exemplos de tais compostos, incluem: éter diglicidílico de etilenoglicol, éter diglicidílico de propilenoglicol, éter diglicidílico de butilenoglicol, éter diglicidílico de neopentilglicol, éter diglicidílico de 1,4-butanodiol, éter diglicidílico de 1,6-hexanodiol, éter diglicidílico de ciclo-hexanodimetanol, éter diglicidílico de polietilenoglicol, éter diglicidílico de polipropilenoglicol, éter diglicidílico de politetrametileneglicol, éter diglicidílico de resorcinol e suas misturas. Numa realização desta invenção, o éter diglicidílico pode ser o éter diglicidílico de 1,4-butanodiol.

Contudo, é preferido que a composição não inclua nenhum éter diglicidílico de poliol.

Os monómeros difuncionais são preferencialmente empregues numa concentração, em peso, entre 25 e 50%, por exemplo, de 30% a 45%, com base no peso total da composição (com base nos sólidos).

Adicionalmente, a relação em peso, entre a quantidade total de monómeros de poli(met)acrilato de poliol (incluindo o monómero de di(met)acrilato de poliol, quando presente) e os monómeros epoxi (incluindo os monómeros epoxi difuncionais, quando presentes), na composição, situa-se preferencialmente entre 2:1 e 3:1, mais preferencialmente entre 2,4:1 e 2,6:1.

Foto-iniciadores

A composição desta invenção inclui quantidades catalítica tanto de iniciadores com radical livre como de iniciadores catiónicos.

Como iniciadores com radical livre, podem mencionar-se os foto-iniciadores foto-activados e os activados termicamente.

Foto-iniciadores com radical livre úteis são cetonas aromáticas haloalquiladas, como as clorometilbenzofenonas; alguns éteres de benzoína, como o éter etílico de benzoína e o éter isopropílico de benzoína; dialcoxiacetofenonas, como a dietoxiacetofenona e α,α -dimetoxi- α -fenilacetofenona; hidroxicetonas, como (1-[4-(2-hidroxietoxi)-fenil]-2-hidroxi-2-metil-1-propan-1-ona) (Irgacure® 2959 da CIBA), 1-hidroxi-ciclo-hexil-fenil-cetona (Irgacure® 184 da CIBA) e 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona (tal como Darocur® 1173 da CIBA); alfa amino cetonas, particularmente as contendo um grupo benzoílo, também chamadas alfa-aminoacetofenonas, por exemplo, 2-metil 1-[4-fenil]-2-morfolino-propan-1-ona (Irgacure® 907 da CIBA), (2-benzil-2-dimetil amino-1-(4-morfolinofenil)-butan-1-ona (Irgacure® 369 da CIBA); óxidos de monoacil e bisacilfosfina e sulfitos, tais como óxido de fenilbis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fosfina (Irgacure® 819, comercializado por CIBA); óxido de triacil-fosfina; e suas misturas.

Também podem ser utilizadas misturas de foto-iniciadores com radical livre para atingir tanto a cura de superfície de cura como a espessura da cura. Uma mistura que pode ser utilizada numa realização desta invenção compreende Darocur® 1173 com Irgacure® 819, numa relação em peso entre Darocur® 1173 e Irgacure® 819 que pode situar-se entre 75:25 e 85:15, por exemplo, 80:20. Noutra realização, podem ser utilizadas misturas de iniciadores com radical livre, como a Genocure® LTM, comercializada por RAHN USA CORP.

Iniciadores catiônicos úteis para a finalidade desta invenção incluem os sais onio aromáticos, incluindo sais dos elementos do Grupo Va, tais como os sais fosfónio, e.g., hexafluorofosfato de trifenil fenacilfosfónio, sais de elementos do Grupo VIA, como os sais de fosfónio, e.g., tetrafluoroborato de trifenilsulfónio, hexafluorofosfato de trifenilsulfónio (tal como CyraCure® UVI-6992 comercializado por DOW CHEMICALS) e hexafluoroantimonato de trifenil-fosfónio (tal como CyraCure® UVI-6976 comercializado por DOW CHEMICALS) e sais de elementos do Grupo VIIa, como os sais iodónio, e.g., cloreto de difeniliodónio. Também podem ser utilizados outros iniciadores catiônicos, além dos referidos acima; por exemplo, os hexafluorofosfatos de fenildiazónio contendo radicais alcoxi ou benziloxi como substituintes no radical fenilo, como descrito na Pat. U.S. N°. 4 000 115. Os iniciadores catiônicos preferidos para utilização nas composições desta invenção são os sais de elementos do Grupo VIA, e especialmente os sais sulfónio.

Também podem ser utilizadas misturas de foto-iniciadores catiónicos para atingir tanto a superfície de cura como a espessura da cura. Uma mistura preferida compreende Cyracure® UVI-6992 com Cyracure® UVI-6976, numa relação, em peso, entre UVI®-6976 e UVI®-6992 que pode situar-se entre 70:30 e 80:20, por exemplo, 75:25.

O técnico experiente será capaz de escolher as quantidades adequadas de foto-iniciadores com radical livre e catiónico, de modo a curar adequadamente os monómeros acrilato e epoxi na composição desta invenção. Adicionalmente, a concentração de foto-iniciador(es) com radical livre deve ser ajustada de modo a curar os monómeros epoxi numa extensão semelhante à cura dos monómeros acrilato. De outro modo, os revestimentos curados podem não ser completamente transparentes ou não uniformemente tingidos.

A relação em peso entre os foto-iniciadores catiónicos e os foto-iniciadores com radical livre, deve ser superior a 1:1 e pode ser, por exemplo, de 2:1 a 4:1, preferencialmente, de 2,5:1 a 3,8:1 e mais preferencialmente de 2,8:1 a 3,5:1.

A quantidade total de foto-iniciadores com radical livre pode situar-se, por exemplo, entre 1,0 e 2,2 por cento em peso da composição, enquanto que os iniciadores catiónicos podem ser utilizados numa concentração em peso de 5% a 10%, por exemplo, de 6% a 8% em relação ao peso total da composição.

A composição de acordo com esta invenção também pode incluir diversos aditivos, tais como aditivos de controlo de fluxo, sequestrantes de radicais, aceleradores de cura, sinergistas da foto-iniciação, agentes de volume, pigmentos, solventes e misturas destes.

Numa realização, a composição da invenção inclui pelo menos um surfactante, pelo menos um agente deslizante ou uma mistura destes.

A composição para revestimento compreende, preferencialmente, pelo menos um surfactante. Estes surfactantes podem ser solúveis em água, insolúveis em água ou dispersíveis em água. Podem incluir polímeros polialquilenoglicol) modificados, com base em polidimetsilosoxanos ou poliheptametsilosoxanos.

A composição desta invenção pode também vantajosamente incluir pelo menos um agente deslizante, como polisilosoxanos modificados contendo fluorocarbono, tal como Efka®, comercializado pela CIBA, ou Ebecryl 1360, comercializado pela CYTEC.

A composição para revestimento também pode incluir, em algumas realizações, um promotor de adesão, como um aduto de éter diglicidílico de bisfenol A e um elastómero de butadieno-acrilonitrilo. Um exemplo de tal composto é o vendido por CVC THERMOSET SPECIALTIES, sob a designação comercial Hypox® RA1340.

Contudo, a composição para revestimento não inclui qualquer sílica (tal como sílica coloidal). Também não inclui qualquer monómero contendo silano, como um monómero contendo alcoxisilano, incluindo alcoxisilanos modificados com epoxialquilo ou acriloxialquilo.

Além disso, esta composição é, preferencialmente, substancialmente livre de solventes.

Processo de revestimento

A composição desta invenção pode ser aplicada a um substrato, de modo a protegê-lo de riscos e/ou abrasão e assim manufacturar um artigo revestido.

Um método típico de manufactura de tal artigo, compreende:

- a) a aplicação da composição como descrita acima, a pelo menos uma superfície de um substrato,
- b) cura da referida composição, para formar uma superfície revestida sobre o substrato referido, e
- c) opcionalmente, absorção de pelo menos um corante pela referida superfície revestida.

O substrato pode ser constituído por qualquer

polímero orgânico, metal ou vidro. Exemplos de tais substratos incluem polímeros acrílicos, como o poli(metilmetacrilato), poliesteres, tais como poli(tereftalato de etileno) e poli(tereftalato de butileno), poliamidas, poliimidas, copolímeros de acrilonitilo-estireno, copolímeros de estireno-acrilonitrilo-butadieno, cloreto de polivinilo, butiratos e polietileno. As composições para revestimento desta invenção são especialmente úteis como revestimento para policarbonatos, como o poli(bisfenol-A carbonato e os policarbonatos conhecidos como Lexan®, vendidos pela GENERAL ELECTRIC COMPANY, e como revestimentos presentes como revestimentos protectores, são também eficazes em metais brilhantes e baços, como alumínio e superfícies brilhantes metalizadas, como ligas com deposição catódica de crómio. Outros substratos sólidos aqui contemplados incluem madeira, superfícies pintadas, couro, vidro, cerâmicas e têxteis.

Exemplos típicos de tais substratos são lentes oftálmicas acabadas ou semi-acabadas. Numa realização, a superfície a ser revestida pode ser uma superfície côncava. Contudo, noutra realização, ambas as superfícies do substrato podem ser revestidas com a composição desta invenção. Outros substratos úteis incluem as placas frontais de receptores de televisão e monitores de computador.

Apesar de não ser necessário, antes da composição revestir um substrato, pode, opcionalmente, ser incluído um

passo de preparação, em que um primário, como uma emulsão acrílica termoconsolidável, pode ser aplicado sobre o substrato.

Depois de a composição de revestimento ser aplicada sobre o substrato ou sobre o substrato com o primário, o revestimento pode ser curado com uma quantidade eficaz de radiação UV, que pode ser obtida, por exemplo, a partir de uma lâmpada Hanovia de 550 watts ou de um PPG Processor, Modelo QC1202.

As composições para revestimento da presente invenção podem ser aplicadas ao substrato seleccionado por métodos convencionais, tais como escoamento, pulverização ou mergulho, para formar uma película contínua sobre a superfície. Numa realização preferida, a composição desta invenção é aplicada sobre o substrato segundo um método de revestimento por rotação.

Efeito da composição

A composição de acordo com esta invenção proporciona um revestimento que é capaz de se tingir uniformemente a um ritmo elevado, possuindo boa retenção do corante após tingimento, boa adesão tanto a termoplásticos como a termo endurecíveis e boa resistência ao risco e/ou à abrasão. Adicionalmente, esta composição tem, preferencialmente, uma viscosidade compatível com os equipamentos convencionais de revestimento por rotação.

As propriedades acima podem ser avaliadas utilizando os critérios que se seguem.

1. Tintabilidade do revestimento

A percentagem de transmissão de luz dos substratos policarbonato e CR-39 tingidos com corantes BPI deve ser igual ou inferior à das lentes revestidas com UVNV® comercial, vendido por ULTRA OPTICS. O policarbonato revestido deve, preferencialmente, tingir até 30% de transmissão ou menos em preto 96C BPI, após 15 minutos e o CR-39 deve tingir até 30% de transmissão ou menos em preto 96C BPI, após 15 minutos, quando medido por meio de um espectrofotómetro.

2. Uniformidade da tintagem

A uniformidade da tintagem deve ser pelo menos igual à de outros revestimentos tintáveis comerciais, como o UVNV® (sem grumos ou padrões desiguais de cura), como observado sobre papel branco com uma fonte superior de luz, em transmissão, após a tintagem.

3. Retenção de corante

Deve ser possível a remoção de uma quantidade mínima de corante em excesso, após tintagem, quando a lente tingida é lavada com IPA.

4. Resistência à abrasão

O nível de opacificação ASTM (Método D 1003) sobre um substratpo policarbonato deve ser de 0,5% ou inferior, medido com a utilização de um BYK Gardener Hazeguard®.

Abrasão Bayer: ISTM 02-002 e 02-008 (medicções de opacificação). A resistência à abrasão é medida utilizando o teste ISTM da Bayer. O ISTM 02-002 descreve o teste Bayer como um método para comparar a resistência à abrasão de uma lente de teste com a de uma lente padrão não revestida, de CR-39. A lente de teste e a padrão de CR-39, possuindo bases curvas convexas iguais são fixadas num recipiente que expõe o lado convexo de cada uma das lentes a 500 gramas de material abrasivo. O recipiente contendo o material abrasivo efectua um movimento lateral de vai-e-vem, realizando 600 ciclos em quatro (4) minutos. Depois das lentes serem limpas, mede-se a opacificação. A alteração da transparência da lente padrão e da lente de teste são expressas como uma relação em que $R =$ alteração da opacificação da lente padrão dividida pela alteração da opacificação da lente de teste. R é referido como o valor Bayer da lente. Adicionalmente, o valor da Abrasão Bayer deve ser cerca de 1,0, similar ao da CR-39 não revestida.

5. Resistência ao risco

O grau do teste de Lã de Aço Manual deve situar-se entre 3 e 5, ou seja, semelhante ao dos revestimentos UVNV®.

6. Adesão (ISTM 02-010)

O teste de adesão em grelha é realizado sobre lentes revestidas, cortando 25 quadrados com 1 mm de lado, utilizando um instrumento possuindo seis (6) lâminas paralelas separadas por 1 mm. A grelha deve ser cortada no revestimento da lente, 5 a 10 mm afastado do bordo da lente. Utiliza-se fita 3M 250, possuindo uma adesão nominal a aço = 710 cN/cm (D-3330). Aplica-se um pedaço de fita retirado do rolo e que não tenha sido exposto ao ar, uniformemente na grelha, utilizando uma espátula de plástico, deixando-se 15 a 20 mm de fita a ultrapassar o bordo da lente. A fita é removida de lente com um movimento contínuo, rápido e curto. Este procedimento é repetido 5 vezes na mesma grelha. Uma pontuação de 0 significa sem perda de revestimento. Uma pontuação de 1 significa que menos de metade de um quadrado perdeu revestimento. Qualquer perda de revestimento superior a metade de um quadrado é considerado falha. A Adesão à superfície de lentes transparentes 1,60 (MR8) e 1,67 (MR7) e após coloração em corante BPI durante 15 minutos, deve ser de 0 ou 1, opcionalmente após utilização de escovagem do CR.

Adicionalmente, a adesão à superfície de lentes transparentes de policarbonato e de CR-39 e pelo menos uma hora depois de coloração em corante BPI durante 15 minutos, deve ser igual a 0 ou 1 no teste da grelha, efectuado pelo menos uma hora após o revestimento.

7. Viscosidade

A composição 100% sólida (sem solvente) deve possuir uma viscosidade inferior a 60 centipoises e preferencialmente não superior a 50 centipoises, ou mesmo próxima de 40 centipoises, o que é compatível com o equipamento convencional de produção de revestimento por rotação.

EXEMPLOS

Esta invenção será adicionalmente ilustrada pelos exemplos não limitantes que se seguem, que são proporcionados com finalidade meramente ilustrativa.

Exemplo 1: Preparação das composições para revestimento de acordo com a invenção

Prepararam-se quatro composições, A a D, curáveis para revestimento, de acordo com esta invenção. A sua composição é dada na Tabela 1, que se segue.

Estas composições foram preparadas do modo que se segue. Misturaram-se os compostos epoxi e acrilato, um de cada vez, num recipiente à prova de luz, conjuntamente com os agentes deslizantes. Adicionaram-se os foto-iniciadores em último lugar, antes da mistura. Para lotes de um kg (tamanho de laboratório), misturou-se cada composição durante um mínimo de duas horas, utilizando um misturador de alta velocidade, seguindo-se a agitação até ao dia seguinte (16 horas) com barra magnética, para remoção de

bolhas. As composições foram depois armazenadas à temperatura ambiente, em frascos castanhos, resistentes aos UV.

TABELA 1 - Composições para revestimento

NOME QUÍMICO	DESIGNAÇÃO COMERCIAL	EXEMPLO 1A	EXEMPLO 1B	EXEMPLO 1C	EXEMPLO 1D
		% em peso	% em peso	% em peso	% em peso
ÉTER TRIMETILOLPROPANO	ERYSIS				
TRIGLICIDÍLICO	GE-30	25,305	26,729	25,171	25,249
TRI- E TETRA-ACRILATO DE PENTAERITRITOL	PETIA	23,056	—	33,231	28,055
HEXA-ACRILATO DE DIPENTAERITRITOL	MIRAMER M-600	—	22,787	—	—
DIACRILATO DE 1,6 HEXANODIOL	SR238	26,430	32,871	20,14	27,83
DIACRILATO DE TETRAETILENOGLICOL	SR268	15,858	7,962	12,084	9,651
SAIS HEXAFLUOROANTIMONADOS DE TRIARILSULFÓNIO	CYRACURE UVI-6976	4,695	4,960	4,67	4,684
SAIS HEXAFLUOROFOSFATADOS DE TRIARILSULFÓNIO	CYRACURE UVI-6992	1,565	1,653	1,557	1,561
2-HIDROXI-2-METIL-1-FENILPROPANO- 1-ONA	DAROCUR 1173	—	—	1,55	—
ÓXIDO DE FENILBIS (2,4,6 TRIMETILBENZOÍL) -FOSFINA	IRGACURE 819	—	—	0,517	—
MISTURA LÍQUIDA DE FOTOINICIADOR COM RADICAL LIVRE	GENOCURE LTM	2,009	2,038	—	1,889
SURFACTANTE POLISILOXANO MODIFICADO COM FLUOROCARBONO	EFKA 3034	0,425	0,427	0,423	0,424
HEXA-ACRILATO DE SILICONE	EBECRYL 1360	0,659	0,574	0,655	0,656
Viscosidade		40,8 cps	44,5 cps	63,9 cps	48,9 cps
Moles de equivalentes epoxi/moles de equivalentes acrilato		21,39%/ 78,60%	24,50%/ 75,50%	20,45%/ 79,55%	20,53% 79,46%
Relação molar entre os equivalentes acrilato e os equivalentes epoxi		3,67	3,08	3,89	3,87

Estas composições foram avaliadas quanto aos seis critérios mencionados anteriormente e passaram com sucesso os testes descritos anteriormente.

A composição do Exemplo 1A tinha, particularmente, uma baixa viscosidade combinada com uma rápida capacidade de coloração. O revestimento obtido a partir dela atingiu 20% de transmissão em corante preto BPI em apenas 15 minutos.

Este exemplo demonstra que as composições de acordo com esta invenção, possuindo uma relação molar entre as funções acrilato (sem silício) e as funções epoxi entre 3,0 e 4,0, são úteis como composições para revestimento de substratos termoplásticos e termoendurecíveis.

Exemplo 2: Preparação de composições para comparação de revestimentos

As composições de comparação 2A a 2E foram preparadas de forma semelhante à das Composições 1A a 1D, acima. Os seus constituintes estão indicados na Tabela 2 seguinte.

TABELA 2 - Composições comparativas para revestimento

	EXEMPLO 2A	EXEMPLO 2B	EXEMPLO 2C	EXEMPLO 2D	EXEMPLO 2E
NOME QUÍMICO	% em peso				
ÉTER TRIMETILOLPROPANO TRIGLICIDÍLICO	19,9	19,485	19,42	20,332	30,390
ÉTER 1,4 BUTANODIOL DIGLICIDÍLICO	21,392	20,946	20,88	10,166	—
HEXA-ACRILATO DE DIPENTAERITRITOL	24,661	24,146	28,260	26,696	22,551
DIACRILATO DE 1,6 HEXANODIOL	25,832	25,293	2,179	20,332	26,339
DIMETACRILATO DE TETRAETILENOGLICOL	—	—	22,099	—	—
DIACRILATO DE TETRAETILENOGLICOL	—	—	—	12,199	10,130
SAIS HEXAFLUOROANTIMONADOS DE TRIARILSULFÓNIO	5,897	5,623	3,039	5,659	5,639
SAIS HEXAFLUOROFOSFATADOS DE TRIARILSULFÓNIO	—	1,874	1,032	1,886	1,839
2-HIDROXI-2-METIL-1-FENILPROPANO-1-ONA	1,059	1,323	1,682	1,390	1,731
ÓXIDO DE FENILBIS (2,4,6 TRIMETILBENZOÍL) -FOSFINA	0,265	0,337	0,420	0,347	0,346
SURFACTANTE POLISILOXANO MODIFICADO COM FLUOROCARBONO	0,417	0,408	0,417	0,424	0,422
HEXA-ACRILATO DE SILICONE	0,577	0,563	0,561	0,570	0,568
Viscosidade	40,6 cps	40,1 cps	59,7 cps	54,1 cps	55,5 cps
Moles de equivalentes epoxi/Moles de equivalentes acrilato	35,65%/ 64,35%	35,63%/ 64,37%	37,10%/ 62,90%	26,82%/ 73,18%	26,00%/ 74,00%
Relação molar entre os equivalentes acrilato e os equivalentes epoxi	1,8	1,9	1,7	2,7	2,8

O Exemplo 2A proporcionou uma composição para revestimento possuindo uma opacificação elevada sobre o policarbonato. Verificou-se que o aumento de fotoinici-

adores, que levou ao Exemplo 2B, permitiu diminuir esta opacificação que, contudo, se manteve a um nível não aceitável. A alteração da composição dos componentes acrilato foi então alterada, dando o Exemplo 2C que proporcionou uma menor opacificação. Contudo, esta composição para revestimento não possuía a adesão suficiente ao policarbonato. Foi então efectuada outra tentativa para modificar a formulação, o que conduzir ao Exemplo 2D. Contudo, a uniformidade da tintagem da composição resultante não era aceitável com esta composição para revestimento, que também perdeu corante depois da tintagem, quando limpas com IPA. Foi então tentada outra alteração da formulação, que levou ao Exemplo 2E. Esta composição também não proporcionou uma coloração uniforme.

Finalmente, nenhuma destas composições satisfez os critérios requeridos quanto à uniformidade da coloração do revestimento, à baixa opacidade e boa adesão ao substracto. Isto foi atribuído às baixas relações molares entre os equivalentes acrilato e epoxi.

Exemplo 3: Preparação de uma composição comparativa para revestimento

Preparou-se um lote por mistura de: 25,87 g de ERYSIS® GE-30, 21,32 g de ERYSIS® GE-21, 32,06 g de MIRAMER® M-600, 7,67 g de CYRACURE® UVI-6976, 1,73 g de DAROCUR® 1173 e IRGACURE® 819, 0,53 g de EFKA® 3034 e 0,75 g de EBECRYL® 1360.

Misturaram-se 13,84 g deste lote com 6,17 g de SR®268 para proporcionar cerca de 20 g de uma composição para revestimento.

A relação molar entre os equivalentes acrilato e os equivalentes epoxi era de 1,86.

Esta fórmula era transparente (sem opacificação), mas a adesão sobre o policarbonato não era boa.

Lisboa, 7 de maio de 2013

REIVINDICAÇÕES

1. Composição curável para revestimento, compreendendo:

a) pelo menos um monómero escolhido entre monómeros de poli(met)acrilato de poliol, possuindo de 3 a 6 funções (met)acrilato,

b) pelo menos um monómero escolhido entre éteres poliglicidílicos de poliol, possuindo pelo menos três funções epoxi,

c) pelo menos um monómero difuncional,

d) pelo menos um fotoiniciador com radical livre,

e

e) pelo menos um fotoiniciador catiónico,

em que a relação molar entre os equivalentes acrilato e os equivalentes epoxi, na composição, se situa entre 3:1 e 4:1, em que os referidos equivalentes acrilato e epoxi são equivalentes em peso, medidos em gramas/equivalente e em que a composição não contém sílica nem monómeros com função silano.

2. Composição de acordo com a Reivindicação 1,

em que o monómero de poli(met)acrilato de poliol é esco-
lhido entre tri- e/ou tetra-acrilato de pentaeritritol,
hexa-acrilato de dipentaeritritol ou suas misturas.

3. Composição de acordo com a Reivindicação 1,
em que o éter poliglicidílico de poliol é um éter trigli-
cidílico de poliol.

4. Composição de acordo com a Reivindicação 3,
em que o éter poliglicidílico de poliol é um éter
triglicidílico de trimetilolpropano.

5. Composição de acordo com a Reivindicação 1,
em que o monómero difuncional é um di(met)acrilato de
poliol, um éter diglicidílico de poliol ou uma mistura
destes.

6. Composição de acordo com a Reivindicação 5,
em que o monómero difuncional é seleccionado do grupo que
consiste em di(met)acrilatos de poliol.

7. Composição de acordo com a Reivindicação 6,
em que o monómero difuncional comprehende dois di(met)acri-
latos de poliol, sendo pelo menos um deles um di(met)acri-
lato de poliol e pelo menos um deles um di(met)acrilato de
polietilenoglicol.

8. Composição de acordo com a Reivindicação 7,
em que o monómero difuncional comprehende uma mistura de

diacrilato de 1,6-hexanodiol com pelo menos di(met)acrilato de polietileneglicol possuindo pelo menos três unidades etilenoglicol.

9. Composição de acordo com a Reivindicação 1, em que a relação, em peso, entre a quantidade total de monómeros de poli(met)acrilato de poliol, incluindo os monómeros di(met)acrilato de poliol, e os monómeros epoxi, incluindo os monómeros difuncionais epoxi, na composição, se situa entre 2:1 e 3:1, preferencialmente, entre 2,4:1 e 2,6:1.

10. Composição de acordo com a Reivindicação 1, que é substancialmente livre de solventes.

11. Composição de acordo com a Reivindicação 1, incluindo pelo menos um surfactante, pelo menos um agente deslizante ou uma sua mistura.

12. Método para manufactura de um artigo, compreendendo:

a) a aplicação da composição de acordo com a reivindicação 1 a pelo menos uma face de um substrato,

b) cura da referida composição para formar uma superfície revestida, sobre o referido substrato.

13. Método de acordo com a Reivindicação 12,

compreendendo também o passo de absorção de pelo menos um corante pela referida superfície revestida.

14. Método para revestimento de um substrato compreendendo o passo de revestimento do referido substrato com uma composição de acordo com a Reivindicação 1.

15. Método de acordo com as Reivindicações 12 ou 13, em que o substrato é uma lente oftálmica acabada ou semi-acabada.

16. Artigo obtível de acordo com o método da Reivindicação 12 ou 13.

Lisboa, 7 de maio de 2013

REFERÊNCIAS CITADAS NA DESCRIÇÃO

Esta lista de referências citadas pelo requerente é apenas para conveniência do leitor. A mesma não faz parte do documento da patente Europeia. Ainda que tenha sido tomado o devido cuidado ao compilar as referências, podem não estar excluídos erros ou omissões e o IEP declina quaisquer responsabilidades a esse respeito.

Documentos de patentes citadas na Descrição

- US 5614321 A
- US 20020193473 A
- US 6100313 A
- US 5246728 A
- US 2007238804 A
- WO 911812 A
- US 4000115 A