



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 309 208**

51 Int. Cl.:
G02B 5/23 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02778793 .6**

96 Fecha de presentación : **08.11.2002**

97 Número de publicación de la solicitud: **1461644**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **29.09.2004**

54 Título: **Artículo óptico fotocromo.**

30 Prioridad: **27.12.2001 US 344167 P**
28.08.2002 US 229773

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.12.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.12.2008

73 Titular/es: **TRANSITIONS OPTICAL, Inc.**
9251 Belcher Road
Pinellas Park, Florida 33782, US

72 Inventor/es: **Blackburn, William, P.;**
Levesque, Michael, B.;
Seybert, Kevin, W.;
Conklin, Jeanine, A. y
Gruchacz, Nancyanne

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 309 208 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Artículo óptico fotocromo.

5 Esta solicitud reivindica prioridad a la solicitud provisional n°. serial 60/344.167 presentada el 27 de diciembre de 2001.

Descripción de la invención

10 La presente invención se refiere a artículos fotocromos que comprenden un sustrato orgánico, por ejemplo, sustratos plásticos usados para aplicaciones ópticas. En particular, la presente invención se refiere a artículos fotocromos usados para aplicaciones oftálmicas, por ejemplo, lentes. Más en particular, la presente invención se refiere a artículos fotocromos que comprenden un sustrato polímero transparente que tiene un revestimiento orgánico fotocromo transparente añadido a al menos una superficie del sustrato, y una película delgada transparente basada en acrilato, curada por irradiación, añadida al mencionado revestimiento fotocromo. De acuerdo con la presente invención, la película basada en acrilato curada por irradiación es resistente a soluciones acuosas inorgánicas cáusticas, se adhiere firmemente al revestimiento polímero fotocromo, es compatible con revestimientos resistentes a la abrasión que contienen organosilanos que se pueden aplicar a su superficie expuesta, y es en sí resistente a la formación de rasguños en comparación con el revestimiento fotocromo. Aún más en particular, la presente invención se refiere a artículos fotocromos, tales como lentes oftálmicas de plástico, en una de cuyas superficies al menos se ha aplicado secuencialmente una primera capa de un revestimiento polímero fotocromo transparente, preferiblemente ópticamente claro, y una segunda capa de la mencionada película transparente basada en acrilato, curada por irradiación, descrita antes. En otra realización de la presente invención, se contemplan artículos fotocromos que tienen una tercera capa que comprende al menos un revestimiento resistente a la abrasión que se aplica a la segunda capa. En otra realización más, a la tercera capa de revestimiento resistente a la corrosión se aplica una cuarta capa, por ejemplo, un revestimiento antirreflectante. Se pueden aplicar capas adicionales a la cuarta capa para tener capas funcionales o protectoras adicionales.

30 Para una variedad de aplicaciones tales como vidrios solares, lentes de moda, lentes que requieren prescripción o no la requieren, gafas para deporte, protecciones para la cara y parasoles se necesitan artículos oftálmicos de plástico claros que proporcionan una buena calidad de imagen a la vez que reducen la transmisión de la luz incidente al ojo. En respuesta a esa necesidad, se ha prestado una considerable atención a artículos plásticos fotocromos usados en aplicaciones ópticas. En particular, han sido de interés lentes plásticas oftálmicas fotocromas a causa de la ventaja que tienen en cuanto al peso respecto a las lentes de vidrio.

35 El fotocromatismo es un fenómeno que implica un cambio reversible del color en un material orgánico o inorgánico, por ejemplo, un cromeno o una sal haluro, o un artículo que comprende tal material, después de exposición a la radiación ultravioleta. Entre las fuentes de radiación que contienen rayos ultravioleta están incluidas, por ejemplo, la luz solar y la luz de una lámpara de mercurio. Cuando el material fotocromo se expone a la luz ultravioleta, experimenta un cambio de color y, cuando se interrumpe la radiación ultravioleta, el material fotocromo vuelve a tener el color original o queda en estado incoloro. Los artículos oftálmicos que tienen materiales fotocromos aplicados sobre ellos o incorporados dentro de ellos presentan este cambio de color y un consecuente cambio reversible en la transmisión de luz.

45 Se ha descrito el mecanismo que se cree que es responsable del cambio reversible del color, esto es, el cambio en el espectro de absorción en el espectro electromagnético de la luz visible (400-700 nm), que es característico de diferentes tipos de compuestos fotocromos orgánicos. Véase, por ejemplo, John C. Crano, *Chromogenic Materials (Photochromic)*, Kirk-Othmer *Encyclopedia of Chemical Technology*, 4ª edición, 1993, págs. 321-332. Se cree que el mecanismo responsable del cambio reversible de color para compuestos orgánicos fotocromos, tales como indoloespiranos e indoloespirooxazinas, implica un mecanismo electrocíclico. Cuando se exponen estos compuestos orgánicos fotocromos a la radiación ultravioleta, se transforman desde una forma incolora de anillo cerrado a una forma coloreada de anillo abierto. A diferencia, el mecanismo electrocíclico responsable del cambio reversible de color de compuestos fulgidas fotocromos se cree que implica una transformación desde una forma incolora de anillo abierto a una forma coloreada de anillo cerrado.

55 Los artículos plásticos fotocromos se han preparado incorporando el material fotocromo en el sustrato de plástico por técnicas de embebido superficial. Véase, por ejemplo, patentes U.S. n°. 5.130.353 y n°. 5.185.390, que describen la inclusión de colorantes fotocromos en una zona de la subsuperficie de un artículo plástico, tal como una lente, aplicando primeramente uno o más compuestos fotocromos a la superficie del artículo plástico, sea como un colorante/compuesto fotocromo neto o sea disuelto en un vehículo polímero u otro disolvente orgánico, y aplicando luego calor a la superficie revestida para causar que el colorante/compuesto fotocromo se difunda a la zona subsuperficial de la lente (un procedimiento que comúnmente se denomina "embebido"). Los sustratos plásticos de tales artículos plásticos fotocromos se cree que tienen un volumen libre dentro de la matriz del polímero suficiente para permitir que compuestos fotocromos tales como las espirooxazinas, los espiropiranos y fulgidas antes mencionados se transformen desde la forma incolora a la forma coloreada y vuelvan luego a su forma original incolora. Hay, sin embargo, ciertas matrices polímeras que no se cree que tengan un volumen libre suficiente para permitir que se realice suficientemente el mecanismo electrocíclico descrito para que se puedan usar como sustrato para materiales fotocromos embebidos (o incorporados internamente) para aplicaciones fotocromas comercialmente aceptables. Entre tales sustratos están incluidos, por ejemplo, matrices de polímeros termoendurecibles, tales como los preparados a partir de

ES 2 309 208 T3

monómeros poliol(carbonato de alilo), monómeros tales como monómeros de carbonato de alildiglicol, por ejemplo, bis(alilcarbonato) de dietilenglicol, y sus copolímeros, los comúnmente conocidos policarbonatos de bisfenol A de alilo termoplásticos y polímeros ópticos altamente reticulados.

5 Para poder usar como sustratos para artículos fotocromos polímeros termodendurecibles, policarbonatos termo-
plásticos y materiales polímeros ópticos altamente reticulados, se ha propuesto aplicar revestimientos fotocromos
orgánicos a la superficie de tales sustratos plásticos. Véase, por ejemplo, patente U.S. n°. 6.187.444 B1, que describe
la aplicación de un revestimiento fotocromo de poliuretano a un sustrato plástico. También se ha propuesto aplicar un
10 revestimiento resistente a la abrasión sobre la superficie expuesta del revestimiento fotocromo para proteger la super-
ficie del revestimiento fotocromo de rasguños y otros defectos cosméticos similares resultantes de la manipulación, la
limpieza y la exposición del revestimiento al ambiente. Véase, por ejemplo, patente U.S. n°. 6.268.055 B1.

El documento US.-A-5.624.757 describe una composición de revestimiento para la preparación de revestimientos
15 resistentes a la abrasión que esencialmente está constituida por una mezcla de un silano monómero, un poli(alcohol
de vinilo) parcialmente hidrolizado, un alcohol alifático inferior, un ácido soluble en agua, un tensioactivo no iónico y
agua en cantidades suficientes para formar hidrolizados de los monómeros de silano. Además, se describen artículos
transparentes y artículos fotocromos que comprenden un material hospedante revestido con un revestimiento curado
resistente a la abrasión preparado a partir de la composición.

20 En ciertas circunstancias que implican lentes plásticas fotocromas que tienen un revestimiento polímero fotocromo
y una capa de cobertura de un revestimiento resistente a la abrasión se ha observado que, cuando tales lentes se rasgu-
ñan severamente, la limpieza de tales capas rasguñadas con soluciones de limpieza disponibles comercialmente que
contienen un alcohol, por ejemplo, alcohol isopropílico, puede causar imperfecciones en el revestimiento fotocromo.
Además, no es raro encontrar que un revestimiento resistente a la abrasión que se aplica al revestimiento fotocromo, o
25 un revestimiento antirreflectante que se aplica al revestimiento resistente a la abrasión, no cumple con requerimientos
del producto o, en el caso de lentes oftálmicas, no cumple con “estándares cosméticos” comercialmente aceptables.
Entre los defectos cosméticos en una lente revestida pueden estar manchas, rasguños, inclusiones, grietas y fisuras.
Cuando ocurre esto, económicamente es deseable eliminar el revestimiento defectuoso, por ejemplo, por tratamiento
químico con una solución cáustica acuosa y aplicar luego un revestimiento nuevo. En el proceso de eliminación quími-
30 ca del revestimiento inaceptable, los revestimientos subyacentes, por ejemplo, el revestimiento fotocromo, se pueden
dañar, con lo que se destruye el valor del artículo, por ejemplo, la lente. Como es fácilmente evidente para los expertos
en la técnica, la aplicación secuencial de los revestimientos resistente a la abrasión y antirreflectante al revestimiento
fotocromo de una lente oftálmica es una de las últimas de una serie de etapas de fabricación, cada una de las cuales
añade valor y aumenta el coste de la lente que se está produciendo. El desecho de la lente en esta etapa próxima al final
35 del proceso de producción porque un revestimiento aplicado no cumple con los requerimientos del producto aumenta
los costes de producción y aumenta el coste final de la lente producto. Por tanto, económicamente es deseable evitar
tales pérdidas de producto.

Además, algunos fabricantes de lentes fotocromas desean poner sus propios revestimientos resistentes a la abrasión
40 y antirreflectantes, de los que tienen derecho de protección, sobre las lentes fotocromas revestidas preparadas por otro
fabricante. Es posible que el revestimiento fotocromo quede con rasguños o imperfecciones como consecuencia del
embalaje, transporte, desembalaje, limpieza u otra manipulación física de la lente al prepararla para aplicar en ella
tales revestimientos resistentes a la abrasión o antirreflectantes. Consecuentemente, es deseable que la lente que se
envía a tales fabricantes sea resistente a rasguños u otras imperfecciones cosméticas que se puedan causar al embalar,
45 desembalar, transportar, limpiar y/o manipular la lente fotocroma revestida, esto es, que sea resistente a los rasguños.

Se ha descubierto ahora que aplicando una película orgánica apropiada entre el revestimiento polímero fotocromo
y el revestimiento resistente a la abrasión se pueden atenuar sustancialmente los problemas descritos antes. Más en
particular, se ha descubierto que tales problemas se pueden atenuar sustancialmente aplicando una película delgada
50 basada en acrilato, curada por radiación, al revestimiento fotocromo, película de acrilato que se adhiere al revestimien-
to fotocromo, es resistente a la formación de rasguños en comparación con el revestimiento fotocromo, es resistente a
la eliminación como resultado de un tratamiento con solución acuosa cáustica inorgánica y es compatible con revesti-
mientos resistentes a la abrasión que comprenden un material organosilano.

55 De acuerdo con una realización de la presente invención, se contempla un artículo fotocromo según se define en la
reivindicación 1.

Se ha descubierto que hay un aumento mensurable de la resistencia a la abrasión del revestimiento resistente a la
abrasión, medida por los ensayos de abrasión con lana de acero o de Bayer, ensayos que se describen más adelante en
60 esta memoria, en comparación con revestir directamente con este revestimiento el revestimiento fotocromo. En otra
realización de la presente invención, se contempla un artículo fotocromo que tiene un revestimiento antirreflectante
aplicado al revestimiento resistente a la abrasión. Al revestimiento antirreflectante se pueden aplicar también otros
revestimientos tales como revestimientos antiestáticos y antihumectantes.

65 En la presente invención se contempla un artículo oftálmico fotocromo que comprende, en combinación:

- (a) un sustrato orgánico plástico transparente, tal como un sustrato termoendurecible preparado a partir de una composición polimerizable que comprende un carbonato de alildiglicol, tal como bis(akikarbonato)

ES 2 309 208 T3

de dietilenglicol, un sustrato preparado de un policarbonato termoplástico, un sustrato preparado de un poliureametano, o un sustrato preparado de composiciones que comprenden el producto de reacción de isocianato(s) polifuncional(es) y monómero(s) de politioles o poliepisulfuros;

- 5 (b) un revestimiento fotocromo polímero orgánico ópticamente claro, tal como un revestimiento basado en un acrílico, basado en poliuretano o basado en poliepóxido, aplicado a como mínimo una superficie del mencionado sustrato plástico, comprendiendo el mencionado revestimiento fotocromo polímero una cantidad fotocroma de como mínimo un material fotocromo orgánico;
- 10 (c) una película basada en acrilato, curada por radiación, ópticamente clara, según se ha definido antes, adherida coherentemente al mencionado revestimiento fotocromo, y
- 15 (d) opcionalmente un revestimiento resistente a la abrasión, tal como un revestimiento duro que contiene un organosilano, adherido a la mencionada película basada en acrilato, siendo la superficie de la mencionada película basada en acrilato, curada por irradiación (1) resistente a su eliminación como resultado de un tratamiento con soluciones acuosas inorgánicas cáusticas diluidas tales como soluciones de hidróxido de un metal alcalino, (2) compatible con un revestimiento resistente a la abrasión que contiene un organosilano y más resistente a la formación de rasguños que el revestimiento polímero fotocromo, esto es, más duro que el revestimiento polímero fotocromo. En otra realización contemplada, se adhiere un revestimiento antirreflectante al mencionado revestimiento resistente a la abrasión, suponiendo que esté presente el revestimiento resistente a la abrasión.
- 20

Como se ha indicado, se ha descrito la aplicación de un(os) revestimiento(s) resistentes a la abrasión a un revestimiento polímero fotocromo fijado a un sustrato plástico. Véanse, por ejemplo, patentes U.S. nº. 6.187.441 B1 y nº. 6.268.055 B1. La patente U.S. nº. 4.405.679 describe un artículo conformado de resina de tipo policarbonato que tiene un revestimiento de imprimación que se adhiere a la superficie de policarbonato y un posterior revestimiento de resina de tipo de silicona. La patente U.S. nº. 4.756.973 describe un miembro de lente de una resina orgánica y una capa fotocroma aplicada sobre al menos una cara del miembro de lente, capa fotocroma que puede contener una resina fenólica y/o un compuesto fenólico. El compuesto fotocromo usado en la capa fotocroma es un compuesto de espirooxazina de fórmula específica. La patente U.S. nº. 4.756.973 describe también la colocación de una capa de revestimiento duro sobre la superficie de la capa fotocroma.

25

30

La patente U.S. nº. 5.910.375 describe revestimientos resistentes a la formación de rasguños, teñibles, para lentes oftálmicas plásticas. La patente U.S. nº. 5.910.375 describe un revestimiento de dos capas que incluye una capa depósito de colorante que se forma sobre la superficie del material a teñir y una capa dura de revestimiento que se forma sobre la capa depósito de colorante. La patente U.S. nº. 5.918.669 describe un artículo resistente a la abrasión de (1) un sustrato plástico, (2) una capa que intensifica la resistencia a la abrasión que incluye un oligómero acrilado o una mezcla de oligómero acrilado/acrilato depositada sobre una superficie del sustrato plástico y (3) una capa de revestimiento de cobertura que incluye un uretano poliacrilado que está depositado sobre la capa que refuerza la resistencia a la abrasión.

35

40

El documento WO 97/22894 describe un artículo óptico laminar de una oblea delantera o trasera de una lente óptica, una capa interior de una película polímera que tiene propiedades ópticas deseables tales como propiedades proporcionadas por materiales que polarizan la luz, inhibidores de la radiación ultravioleta, materiales fotocromos y otros pigmentos y colorantes, y la capa exterior que forma un revestimiento protector para la capa interior. La solicitud de patente japonesa HEI 3[1991]-269507 describe una lente de plástico de un material de base plástico, una capa de imprimación fotocroma constituida por poliuretano termoendurecible, y una capa de revestimiento duro constituida por una resina de silicona que cubre la capa de imprimación. Las solicitudes de patente japonesa HEI 3[1991]-35236 y SHO 64[1989]-30744 describen un artículo fotocromo laminar compuesto por un material plástico de base y una secuencia de revestimientos que son: una película de un polímero orgánico que contiene un compuesto fotocromo, una película de revestimiento duro, una(s) capa(s) de película antirreflectante que tiene(n) características antiestáticas y una película orgánica que repele el agua.

45

50

Descripción detallada de la invención

55 De acuerdo con la presente invención, se proporcionan artículos fotocromos que comprenden, en combinación, un sustrato polímero, un revestimiento polímero fotocromo fijado a como mínimo una superficie del sustrato; y una película basada en acrilato, curada por irradiación, según se ha definido antes adherida al revestimiento fotocromo, siendo la película basada en acrilato (a) resistente a la formación de rasguños, (b) resistente al tratamiento con soluciones acuosas cáusticas inorgánicas diluidas y (c) compatible con revestimientos resistentes a la abrasión que contienen organosilano. Se aplica un revestimiento resistente a la abrasión, por ejemplo un revestimiento duro de organosilano, a la película de base basada en acrilato, curada por irradiación. En otra realización contemplada, al revestimiento resistente a la abrasión se aplican revestimientos adicionales. Tales revestimientos adicionales pueden incluir, no limitativamente, revestimientos antirreflectantes, revestimientos antiestáticos, revestimientos que repelen el agua y combinaciones de tales revestimientos.

60

65

Con la excepción de los ejemplos operativos, o cuando se indica lo contrario, todos los valores e intervalos de valores, tales como los que expresan índices de refracción, longitudes de onda, cantidad de los componentes, intervalos

ES 2 309 208 T3

datos de varios ingredientes descritos o condiciones de reacción, usados en la descripción y las reivindicaciones que se acompañan ha de entenderse que en todos los casos están modificados por el término “aproximadamente”.

5 Los sustratos orgánicos polímeros que se pueden usar en la preparación de los artículos fotocromos de la presente invención son cualesquier materiales plásticos conocidos (o descubiertos posteriormente) que son químicamente compatibles con un revestimiento polímero fotocromo aplicado a la superficie del sustrato. Se contemplan particularmente los polímeros conocidos en la técnica que son útiles como sustratos ópticos, por ejemplo, resinas orgánicas ópticas que se usan para preparar piezas coladas ópticamente claras para aplicaciones ópticas tales como lentes oftálmicas.

10 Son ejemplos no limitativos de sustratos orgánicos que se pueden usar como sustratos polímeros orgánicos, polímeros, esto es, homopolímeros y copolímeros, preparados a partir de los monómeros y mezclas de monómeros descritos en la patente U.S. n.º. 5.962.617 y la patente U.S. n.º. 5.658.501 desde la columna 15 línea 28 a columna 16, línea 17. Tales sustratos orgánicos pueden ser sustratos polímeros termoplásticos o termoendurecibles, por ejemplo, sustratos transparentes, preferiblemente ópticamente claros, que tienen un índice de refracción preferiblemente en el intervalo de 1,48 a 1,74, por ejemplo, de 1,50 a 1,67.

Entre los ejemplos de tales monómeros y polímeros descritos están incluidos monómeros de (alilcarbonato) de poliol, por ejemplo, carbonatos de alildiglicol tales como bis(alilcarbonato) de dietilenglicol, monómero que se vende bajo la marca comercial CR-39 por PPG Industries, Inc; polímeros poliurea-poliuretano (poliureauretano), que se preparan, por ejemplo, por reacción de un prepolímero de poliuretano y un agente de curado diamina, vendiéndose una composición de este tipo bajo la marca comercial TRIVEX por PPG Industries, Inc.; monómero carbonato con terminal poliol(met)acrilolo, monómeros dimetacrilato de dietilenglicol; monómeros metacrilato de fenol etoxilado; monómeros de diisopropenilbenceno; monómeros de triacrilato de trimetilolpropano etoxilados; monómeros de bis-metacrilato de etilenglicol; monómeros de bismetacrilato de polietilenglicol; monómeros de acrilato de uretano; poli (dimetacrilato de bisfenol A polietoxilado); poli(acetato de vinilo); poli(alcohol de vinilo); poli(cloruro de vinilo); poli(cloruro de vinileno); polietileno; polipropileno; poliuretanos; politiuretanos; policarbonatos termoplásticos tales como la resina unida por carbonato derivada de bisfenol A y fosgeno, una de las cuales se vende bajo la marca comercial LEXAN; poliésteres tales como el material vendido bajo la marca comercial MYLAR; poli(tereftalato de etileno); polivinilbutiral; poli(metacrilato de metilo), tal como el material vendido bajo la marca comercial PLEXI-GLAS, y polímeros preparados por reacción de isocianatos polifuncionales con politioles o poliepisulfuros, monómeros, homopolimerizados o co- y/o-terpolimerizados con politioles, poliisocianatos, poliisotiocianatos y opcionalmente monómeros etilénicamente insaturados o monómeros de vinilo que contienen aromáticos halogenados. También se contemplan copolímeros de tales monómeros y mezclas de los polímeros y copolímeros descritos con otros polímeros, por ejemplo, para formar productos de redes interpenetradas. La naturaleza exacta del sustrato orgánico no es crítica para la presente invención. Sin embargo, el sustrato polímero orgánico debe ser químicamente compatible con el revestimiento polímero fotocromo aplicado a la superficie del sustrato. Para aplicaciones ópticas, el sustrato debe ser transparente, preferiblemente, ópticamente claro.

El sustrato polímero orgánico usado para preparar los artículos fotocromos de la presente invención puede tener un revestimiento protector, por ejemplo, un revestimiento resistente a la abrasión, sobre su superficie. Por ejemplo, las lentes ópticas de policarbonato termoplástico disponibles comercialmente típicamente se venden con un revestimiento resistente a la abrasión, por ejemplo, un revestimiento duro, ya aplicado a su(s) superficie(s) porque la superficie tiende a formar rasguños, desgastarse o raspase fácilmente. Un ejemplo de tales artículos es la lente de policarbonato Gentex (adquirible de Gentex Optics) que se vende con un revestimiento duro ya aplicado a la superficie del policarbonato. Tal como se usa en esta memoria descriptiva y las reivindicaciones, los términos “sustrato orgánico polímero” (o reivindicaciones de significado similar) o “superficie” de tal sustrato, significan e incluyen el propio sustrato orgánico polímero o tal sustrato con un revestimiento sobre el sustrato. Así, cuando se hace referencia en esta memoria o las reivindicaciones a la aplicación de un revestimiento de imprimación o un revestimiento polímero fotocromo a la superficie del sustrato, tal referencia incluye la aplicación de un revestimiento de imprimación o un revestimiento fotocromo al sustrato orgánico polímero *per se* o a un revestimiento, por ejemplo, un revestimiento resistente a la abrasión, sobre la superficie del sustrato. Por ello, el término “sustrato” incluye sustratos que tienen un revestimiento sobre su superficie. El revestimiento puede ser cualquier revestimiento adecuado y no está limitado a un revestimiento resistente a la abrasión (revestimiento duro), por ejemplo, cualquier revestimiento protector o un revestimiento para proporcionar propiedades funcionales adicionales al artículo del que es parte el sustrato.

Se ha descrito el uso de revestimientos orgánicos fotocromos sobre sustratos plásticos, particularmente sustratos plásticos tales como policarbonatos termoplásticos. De acuerdo con la presente invención, se puede usar cualquier material orgánico polímero que se pueda usar como revestimiento con el sustrato orgánico escogido y que actuará como material hospedante para los materiales/compuestos orgánicos fotocromos seleccionados para uso. Preferiblemente, el revestimiento orgánico polímero hospedante tiene un volumen interno libre suficiente para que el material fotocromo funcione eficientemente, por ejemplo, para cambiar de una forma incolora a una forma coloreada que sea visible a simple vista en respuesta a la radiación ultravioleta (UV) y volver a la forma incolora cuando se elimina la radiación UV. De otra manera, la naturaleza química precisa del revestimiento orgánico que se usa como material hospedante para el (los) material(es) fotocromos no es crítica.

Entre los ejemplos no limitativos de tales materiales orgánicos polímeros están incluidos revestimientos basados en poliuretano, tales como los descritos en las patentes U.S. n.º. 6.107.395 y n.º. 6.187.444 B1 y en la publicación internacional WO 01/55269; revestimientos basados en epóxidos tales como los descritos en la patente U.S. n.º. 6.268.055

ES 2 309 208 T3

B1; revestimientos basados en monómeros acrílicos/metacrílicos, tales como los descritos en la publicación de patente internacional WO 01/02449 A3 (solicitud de patente U.S. n.º. serial 09/345.028, presentada el 2 de julio de 1999), titulada *Poly(Meth)Acrylic Photochromic Coating*; publicaciones de patentes internacionales WO 96/37593 y WO 97/06944 y patentes U.S. n.º. 5.621.017 y n.º. 5.776.376; resinas aminoplast, por ejemplo, resinas de tipo melamina, tales como las descritas en la publicación de patente internacional WO 00/30648 (solicitud de patente U.S. n.º. serial 09/449.099, presentada el 24 de noviembre de 1999), titulada *Aminoplast Resin Photochromic Coating Composition and Photochromic Articles*; revestimientos que comprenden componentes hidroxifuncionales y componentes polímeros anhídrido-funcionales, esto es, revestimientos de polianhídrido, tales como los descritos en la publicación de patente internacional WO 00/34410 solicitud de patente U.S. n.º. serial 09/209.731, presentada el 11 de diciembre de 1998), titulada *Polyanhydride Photochromic Coating Composition and Photochromic Articles*; y revestimientos que comprenden polímeros con funcionalidad de N-alcoximetil(met)acrilamida, tales como los descritos en la solicitud de patente U.S. n.º. serial 09/211.1249, presentada el 14 de diciembre de 1998, actualmente patente U.S. n.º. 6.060.001, titulada *Alcoxyacrylamide Photochromic Coating Composition and Photochromic Articles*. Se incorporan aquí por referencia las descripciones de cada una de las patentes y solicitudes antes descritas respecto a revestimientos fotocromos polímeros.

Tienen un interés particular, los revestimientos fotocromos basados en poliuretano, los revestimientos fotocromos basados en poliacrílicos o polimetacrílicos (denominados colectivamente revestimientos basados en poli(met)acrílicos) y revestimientos fotocromos basados en resinas epoxídicas. Son de interés especial los revestimientos fotocromos ópticamente claros de basados en poliuretano, los basados en epóxidos y en poli(met)acrílicos para uso en sustratos transparentes, por ejemplo, sustratos plásticos ópticamente claros, para aplicaciones oftálmicas tales como lentes plano y correctoras de visión, lentes solares y protectoras, ventanas comerciales y residenciales, parabrisas de automóviles y aviones, pantacascos plásticos, hojas de plástico, películas transparentes, etc. El término "transparente", tal como se usa en esta memoria y las reivindicaciones en relación a un sustrato, una película o un revestimiento, significa que el indicado revestimiento, película o material, tal como el sustrato de plástico, el revestimiento fotocromo no activado, la película basada en acrilato curada por irradiación, y los revestimientos sobrepuestos o superpuestos sobre la película de base de acrilato curada por irradiación, tienen una transmitancia de la luz de como mínimo 70%, preferiblemente como mínimo de 80% y, más preferiblemente, de como mínimo 85%. El término "ópticamente claro", tal como se usa en esta memoria y las reivindicaciones, significa que el objeto especificado tiene una transmitancia de la luz que satisface valores comercialmente aceptados y regulados para artículos ópticos, por ejemplo, oftálmicos.

Los poliuretanos que se pueden usar para preparar un revestimiento fotocromo de poliuretano son los producidos por reacción de un componente orgánico polioliol y un componente isocianato, como se describe más detalladamente en la columna 3, líneas 4 a columna 6, línea 22, de la patente U.S. n.º. 6.187.444 B1, cuya descripción se incorpora a esta memoria por referencia. Más en particular, los poliuretanos se producen a partir de una combinación de como mínimo un polioliol orgánico que produce un segmento duro y como mínimo un polioliol orgánico que produce un segmento blando. Generalmente, el segmento duro resulta de la reacción del isocianato y un extensor de cadena, esto es, un polioliol de cadena corta tal como dioles y trioles de bajo peso molecular; y el segmento blando resulta de la reacción del isocianato con un componente de esqueleto de polímero tal como un carbonatopolioliol, un poliesterpolioliol o un polieterpolioliol, o mezclas de tales polioliol. La relación ponderal de polioliol que producen segmento duro a polioliol que producen segmento blando puede variar de 10:90 a 90:10.

Las cantidades relativas de los componentes que comprenden la mezcla de reacción de poliuretano se pueden expresar como una relación del número de grupos isocianato reactivos disponible al número de grupos hidroxilo reactivos disponible, por ejemplo, una relación de grupos NCO:OH de 0,3:1,0 a 3,0:1,0.

El componente isocianato puede ser un isocianato alifático, aromático, cicloalifático o heterocíclico, o una mezcla de tales isocianatos. Típicamente, el componente isocianato se selecciona entre isocianatos alifáticos o cicloalifáticos bloqueados o no bloqueados, o mezclas de tales isocianatos.

Como se describe más en la patente U.S. n.º. 6.107.395, se pueden preparar poliuretanos adecuados como material fotocromo hospedante a partir de una mezcla reactiva de isocianato que comprende (i) de 40 a 85% en peso de uno o más polioliol que tienen una funcionalidad nominal de 2 a 4 peso moleculares de 500 a 6000 g/mol; (ii) de 15 a 60% en peso de uno o más dioles o trioles, o mezclas de ellos que tienen una funcionalidad de 2 a 3 y pesos moleculares de 62 a 499; y (iii) un poliisocianato alifático que tiene una funcionalidad de menos de 3, por ejemplo, 2.

La publicación de patente internacional WO 01/02449 A3, antes mencionada, describe mezclas de reacción para materiales hospedantes poli(met)acrílicos para materiales fotocromos que comprenden como mínimo dos monómeros (met)acrilato difuncionales que pueden tener desde más de 3 a menos de 15 unidades alcoxi. En una realización, un (met)acrilato difuncional tiene los grupos acrilato reactivos conectados por un grupo alquileo de cadena lineal o ramificada, que usualmente contiene de 1 a 8 átomos de carbono; mientras que un segundo (met)acrilato difuncional tiene los grupos acrilato reactivos conectados por grupos óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o mezclas de tales grupos óxido en orden al azar o en bloque. Tal descripción se incorpora a esta memoria por referencia.

Los revestimientos basados en resinas epoxídicas descritos en la patente U.S. n.º. 6.268.055 B1 son los preparados por reacción de una composición que comprende una resina epoxídica o poliepóxido, por ejemplo, poliglicidil éteres de alcoholes alifáticos y fenoles, polímeros acrílicos que contienen epóxido, éteres de poliglicidilo de ácidos carboxílicos y mezclas de tales materiales que contienen epóxido, con un agente de curado, por ejemplo, un poliácido que

ES 2 309 208 T3

comprende un semiestér formado por reacción de un anhídrido de ácido con un poliol orgánico. Tal descripción se incorpora a esta memoria por referencia.

5 El nivel de revestimiento fotocromo aplicado a como mínimo una superficie del sustrato plástico es una cantidad que es suficiente para proporcionar una cantidad suficiente de material orgánico fotocromo, que produce un revestimiento que exhibe un cambio deseado de la densidad óptica (ΔOD) cuando el revestimiento curado se expone a la radiación ultravioleta (UV), esto es, una cantidad fotocroma. Preferiblemente, el cambio de la densidad óptica medida a 22°C después de 30 segundos de exposición a la radiación UV es como mínimo de 0,05, preferiblemente de como mínimo 0,15 y, más preferiblemente, de como mínimo 0,20. Preferiblemente, el cambio de la densidad óptica después
10 de 15 minutos de exposición a la radiación UV es como mínimo de 0,10, preferiblemente de como mínimo 0,50 y, más preferiblemente, de como mínimo 0,70.

La velocidad de blanqueo del revestimiento fotocromo, expresada en términos de la semivida frente al desvanecimiento ($1/2T$), preferiblemente no es de más de 500 segundos, preferiblemente de no más de 190 segundos y, más preferiblemente, de no más de 115 segundos. La velocidad de semivida frente al blanqueo es el intervalo de tiempo en segundos para el cambio de la densidad óptica (ΔOD) de la forma activada del revestimiento fotocromo hasta alcanzar la mitad de la ΔOD más alta después de eliminar la fuente de luz activante. Los valores descritos para el cambio de la densidad óptica y la velocidad de blanqueo se miden a 22°C.

20 Planteado de forma diferente, la cantidad de material fotocromo activo usada en el revestimiento fotocromo puede variar de 0,5 a 40,0% en peso, en relación al peso total de monómero(s)/resina(s) usado(s) para producir el revestimiento. Las cantidades relativas de material(es) fotocromo(s) usadas variará(n) dependiendo en parte de las intensidades relativas del color de la forma activada del (los) compuesto(s), el color final deseado y la solubilidad o capacidad de dispersión del (los) material(es) fotocromo(s) del revestimiento polímero. Se debe tener cuidado de evitar el uso de
25 una cantidad de material fotocromo que causara que se formaran dentro del revestimiento cristales del (los) material(es) fotocromo(s). Preferiblemente, la concentración del (los) material(es) fotocromo(s) activo(s) dentro del revestimiento fotocromo está en el intervalo de 1,0 a 30% en peso, más preferiblemente en el intervalo de 3 a 20% en peso y, muy preferiblemente, en el intervalo de 3 a 10% en peso (en relación al peso total del (los) monómero(s) usado(s) para producir el revestimiento). La cantidad de material fotocromo en el revestimiento puede variar entre cualquier
30 combinación de estos valores, inclusive los valores dados.

El revestimiento fotocromo aplicado a la superficie del sustrato plástico típicamente tendrá un espesor de 3 micrómetros como mínimo, preferiblemente de 5 micrómetros como mínimo, más preferiblemente de 10 micrómetros como mínimo, por ejemplo, de 20 o 30 micrómetros. Usualmente, el revestimiento fotocromo aplicado tendrá un espesor de
35 no más de 200 micrómetros, preferiblemente de no más de 100 micrómetros y, muy preferiblemente, de no más de 50 micrómetros, por ejemplo, de 40 micrómetros. El espesor del revestimiento fotocromo puede variar entre cualesquier combinaciones de estos valores, inclusive de los valores dados. Por ejemplo, el espesor del revestimiento fotocromo puede estar en el intervalo de 10 a 50 micrómetros, por ejemplo, entre 20 y 40 micrómetros. Preferiblemente, el revestimiento fotocromo está exento de defectos cosméticos tales como rasguños, picaduras, manchas, grietas, inclusiones,
40 etc.

Típicamente, el término "revestimiento" se considera por los que conocen la técnica de los revestimientos que es una capa que tiene un espesor de no más de aproximadamente 100 micrómetros. Sin embargo, tal como se usa en esta memoria descriptiva y las reivindicaciones, el término revestimiento se define como que tiene un espesor que se
45 ha definido antes en esta solicitud. Además, tal como se usa en esta memoria descriptiva y las reivindicaciones, el término "superficie del sustrato polímero" o términos similares, esto es, la superficie a la que se aplica el revestimiento polímero (y la película basada en acrilato que se aplica al revestimiento fotocromo) incluyen la realización en la que se reviste sólo una porción de la superficie del sustrato. Por tanto, el revestimiento fotocromo (y la película basada en acrilato que se aplica al revestimiento fotocromo) puede cubrir sólo una porción de una superficie del polímero, pero típicamente se aplica a la superficie total de como mínimo una superficie.

La dureza del revestimiento fotocromática no es crítica pero, después de aplicación y curado, preferiblemente debe ser suficientemente dura para poder ser manipulado física/mecánicamente sin causar daños, por ejemplo rasguños en el revestimiento. La dureza del revestimiento fotocromo preferiblemente es menor que la de la película de base acrilato, curada por irradiación, aplicada al revestimiento fotocromo que, a su vez, preferiblemente es más blanda que el revestimiento resistente a la abrasión (revestimiento duro) aplicado a la película basada en acrilato curada por irradiación. Así, los revestimientos principales aplicados al sustrato plástico (sin incluir cualquier capa de imprimación que pueda ser aplicada al sustrato) aumentan la dureza en la dirección del revestimiento resistente a la abrasión. Este gradiente de la dureza para los anteriores revestimientos/película pueden cuantificarse realizando el Ensayo Bayer de Abrasión (descrito más adelante) en cada uno de los revestimientos. Los valores obtenidos en el Ensayo Bayer de Abrasión son una relación (relación de ganancia de la turbiedad) que indica la cantidad relativa de turbiedad desarrollada en el revestimiento en comparación con un patrón. El gradiente de dureza se puede evidenciar por un aumento de la relación de Bayer que se inicia en el revestimiento fotocromo interior y acaba en el revestimiento exterior resistente a la abrasión, siendo la relación de Bayer de la película basada en acrilato intermedia entre la
65 relación de Bayer del revestimiento fotocromo y el revestimiento resistente a la abrasión.

La microdureza Fischer de revestimientos orgánicos fotocromos se ha descrito en la bibliografía de patentes publicadas que típicamente es de como mínimo 40 o 50 Newtons por mm², preferiblemente de como mínimo 60 o 70

ES 2 309 208 T3

5 Newtons por mm^2 y típicamente inferior a 150 Newtons por mm^2 , preferiblemente inferior a 130 Newtons por mm^2 , más preferiblemente inferior a 120 Newtons por mm^2 , por ejemplo de 120 Newtons por mm^2 . De acuerdo con la presente invención, la microdureza Fischer del revestimiento fotocromo del revestimiento fotocromo puede ser menor que 40, por ejemplo de 15, y puede estar en la porción inferior de los intervalos descritos antes, por ejemplo, de 15 a 80. Este intervalo inferior de durezas permite que tenga lugar el mecanismo electrocíclico discutido antes en esta memoria en relación a materiales fotocromos con una mayor eficiencia que para valores más altos de la dureza, y da por resultado unos valores más bajos de la velocidad de blanqueo para los materiales fotocromos en comparación con los valores de la velocidad de blanqueo observados con revestimientos fotocromos cuya dureza tiene valores más altos. La microdureza Fischer de revestimientos fotocromos puede variar entre cualesquiera combinaciones de los valores indicados, inclusive los valores dados. La microdureza Fischer se mide con un aparato Fischerscope HCV modelo H-100 (adquirible de Fischer Technology, Inc.) haciendo 3 mediciones en la zona central de la muestra de ensayo en condiciones de una carga de 100 milinewtons, 30 etapas de carga y pausas de 0,5 s entre las etapas de carga con una profundidad del punzón (pluma de diamante Vickers) de 2 micrómetros (2 μm).

15 Los materiales fotocromos, por ejemplo colorantes/compuestos o composiciones que contienen tales colorantes/compuestos, que se pueden utilizar para el revestimiento fotocromo aplicado al sustrato plástico son compuestos orgánicos fotocromos o sustancias que contienen tales compuestos orgánicos fotocromos. El (los) material(es) fotocromo(s) particular(es) seleccionado(s) no es (son) crítico(s) y su selección dependerá de la aplicación última y del color o tonalidad deseada para esa aplicación. Cuando se usan en combinación dos o más compuestos fotocromos, generalmente se escogen para que se complementen entre sí para obtener un color o una tonalidad deseada. Los compuestos orgánicos fotocromos usados en el revestimiento comúnmente tienen como mínimo un máximo de absorción dentro del espectro visible entre 400 y 700 nanómetros. El (los) material(es) orgánico(s) fotocromo(s) se incorpora (n), por ejemplo, disuelto(s) o dispersado(s) en el revestimiento fotocromo y, cuando se activa(n), esto es, se expone (n) a la radiación ultravioleta, cambia(n) al color o tonalidad del material fotocromo que es característico de tal(es) material(es).

En una realización contemplada, el componente orgánico fotocromo del revestimiento fotocromo comprende:

- 30 (a) como mínimo un compuesto orgánico fotocromo que tiene un máximo λ visible de 400 a menos de 550, por ejemplo, de 400 a 525 nanómetros, y
- (b) como mínimo un compuesto orgánico fotocromo que tiene un máximo λ visible mayor que 525 o 550 nanómetros, por ejemplo, de 525 o 550 a 700 nanómetros.

35 Entre los ejemplos no limitativos de compuestos fotocromos que se pueden usar en el revestimiento fotocromo están incluidos benzopiranos, naftopiranos, por ejemplo, nafto[1,2-b]piranos, nafto[2,1-b]piranos, espiro-9-fluoreno [1,2-b]piranos, fenantropiranos, quinopiranos y naftopiranos condensados con indeno, tales como los descritos en la patente U.S. n.º. 5.645.767, benzoxazinas, naftooxazinas y espiro(indolin)piridobenzoxazinas. Entre los ejemplos específicos están incluidos los naftopiranos descritos en la patente U.S. n.º. 5.658.501 y las sustancias orgánicas fotocromas complementarias descritas en esa patente desde la columna 11, línea 57 a la columna 13, línea 36. Otras sustancias fotocromas contempladas para uso en este contexto son ditizonatos metálicos fotocromos, por ejemplo, ditizonatos de mercurio, descritos en, por ejemplo, la patente U.S. n.º. 3.361.706; fúlgidos y fulgimidas, por ejemplo, los 3-furil y 3-tienil fúlgidos y fulgimidas, descritas en la patente U.S. n.º. 4.931.220 en la columna 20, línea 5 a la columna 21, línea 38; y mezclas de cualquiera de los materiales/compuestos fotocromos antes mencionados.

45 Además, se contempla que en los revestimientos fotocromos se puedan usar materiales orgánicos fotocromos tales como pigmentos fotocromos y compuestos fotocromos encapsulados en óxidos metálicos Véanse, por ejemplo, los materiales descritos en las patentes U.S. n.º. 4.166.043 y n.º. 4.367.170.

50 El revestimiento fotocromo de la presente invención puede contener un compuesto fotocromo o una mezcla de dos o más compuestos fotocromos, según se desee. Se pueden usar mezclas de compuestos fotocromos para conseguir ciertos colores activados tales como gris casi neutro o marrón casi neutro. Véase, por ejemplo, patente U.S. n.º. 5.645.767, columna 12, línea 66 a columna 13, línea 19, que describe los parámetros que definen los colores neutros gris y marrón.

55 El (los) compuesto(s) fotocromo(s) descrito(s) en esta memoria se puede(n) incorporar a la composición de revestimiento curable añadiéndolo(s) a la composición de revestimiento o disolviéndolo(s) en un disolvente antes de añadirlo(s) a la composición curable. Alternativamente, aunque es menos preferido, el (los) compuesto(s) fotocromo(s) se puede(n) incorporar en el revestimiento polímero curado embebiendo con él (ellos) la composición, por penetración o difusión u otros procedimientos de transferencia, procedimientos que son conocidos en la técnica de transferencia de colorantes a materiales hospedantes.

65 Además de los materiales fotocromos, el revestimiento fotocromo (o formulación del precursor) puede contener coadyuvantes convencionales adicionales que imparten las propiedades o características deseadas al revestimiento, o que son requeridos por el procedimiento usado para aplicar y curar el revestimiento fotocromo sobre la superficie del sustrato plástico, o que intensifican el comportamiento del revestimiento. Entre tales coadyuvantes están incluidos, no limitativamente, estabilizadores frente a la luz, estabilizadores frente al calor, agentes de control de la reología, agentes igualadores, por ejemplo, tensioactivos, secuestradores de radicales y agentes promotores de la adherencia, tales como trialcóxidos de silicio, por ejemplo, silanos que tienen un radical alcoxi de 1 a 4 átomos de carbono, incluidos γ -glic-

ES 2 309 208 T3

doxipropiltrimetoxisilano, γ -aminopropiltrimetoxisilano, 3,4-epoxiciclohexiltrimetoxisilano, dimetildietoxisilano, aminoetiltrimetoxisilano y metacrilato de 3-(trimetoxisilil)propilo.

5 Entre los materiales coadyuvantes que se pueden incorporar en el revestimiento fotocromo para intensificar el comportamiento de los materiales fotocromos están incluidos, no limitativamente, absorbentes de la luz UV, estabilizadores frente a la luz tales como estabilizadores frente a la luz de amina con impedimento (HALS), compuestos asimétricos de diariloxalamida (oxanilida), agentes singlete extintores del oxígeno, por ejemplo, un complejo de ion cobre con un ligando orgánico, antioxidantes, por ejemplo antioxidantes polifenólicos, y mezclas de tales materiales coadyuvantes que intensifican el comportamiento fotocromo. Véanse, por ejemplo, los materiales descritos en las patentes U.S. n^{os}.
10 4.720.356, 5.391.327 y 5.770.115.

Se pueden añadir tintes, esto es, colorantes, compatibles (químicamente y por el color) a la formulación de revestimiento o aplicar al sustrato plástico por razones médicas o por razones de moda, por ejemplo, para conseguir un resultado más estético. El colorante particular seleccionado puede variar y dependerá de la necesidad mencionada y el resultado a lograr. En una realización, el colorante se puede seleccionar para complementar el color resultante de los materiales fotocromos activados que se han usado, por ejemplo, para lograr un color más neutro o absorber una longitud de onda particular o la luz incidente. En otra realización contemplada, el colorante se puede seleccionar para que proporcione una tonalidad deseada al sustrato y/o revestimiento cuando el revestimiento fotocromo está en estado inactivado.
20

El revestimiento fotocromo se puede aplicar a la superficie del sustrato plástico como una formulación polimerizable y curarlo (polimerizarlo) luego por procedimientos bien conocidos por los expertos en la técnica, entre ellos, pero no exclusivamente, los de fotopolimerización, polimerización térmica, polimerización por radiación infrarroja y otras fuentes de radiación. Entre tales procedimientos de aplicación están incluidos los procedimientos reconocidos en la técnica de revestimiento por giro, revestimiento en cortina, revestimiento por inmersión, revestimiento por proyección o por procedimientos usados en la preparación de capas de cobertura. Tales métodos se describen en la patente U.S. n^o. 4.873.029.
25

Cuando se aplica como formulación polimerizable, la composición fotocroma de revestimiento contendrá típicamente también de 0 a 10% en peso, por ejemplo, de 0,01 a 8% en peso, preferiblemente de 0,1 a 5% en peso, en relación al peso total de monómero(s) polimerizable(s) en la formulación, de como mínimo un catalizador y/o un iniciador de polimerización, incluidos fotoiniciadores. La cantidad de catalizador/iniciador puede variar entre cualesquiera combinaciones de los valores mencionados, inclusive de los valores dados. El (los) catalizador(es)/iniciador(es) puede(n) seleccionarse entre los materiales que se pueden usar para catalizar el (los) monómero(s) particular(es) usado(s) para producir el revestimiento polímero escogido como hospedante fotocromo y que no sea(n) significativamente perjudicial(es) a los materiales fotocromos que se pueden incluir en la formulación de revestimiento. La cantidad de catalizador/iniciador de polimerización usada para polimerizar los componentes polimerizables de la formulación de revestimiento puede variar y dependerá del iniciador particular y los monómeros polimerizables usados. Típicamente sólo se requiere la cantidad requerida para iniciar (catalizar) y sostener la reacción de polimerización, esto es, una cantidad iniciadora o catalítica.
30
35
40

Por ejemplo, los catalizadores que se pueden usar para curar mezclas de reacción de poliuretano se pueden seleccionar entre el grupo constituido por bases de Lewis, ácidos de Lewis y catalizadores de inserción descritos en *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5^a edición, 1992, vol. A21, págs. 673 a 674. Usualmente, el catalizador es un catalizador de organoestaño, por ejemplo, octilato de estaño, dilaurato de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, mercapturo de dibutilestaño, dimaleato de dibutilestaño, diacetato de dimetilestaño, dilaurato de dimetilestaño y 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano. Se pueden usar mezclas de catalizadores de estaño. Asimismo se pueden usar otros catalizadores de estaño descritos en la técnica.
45

Típicamente, las composiciones de revestimiento de resinas epoxídicas contienen un agente de curado de un poliácido que tiene una funcionalidad de ácido media alta, esto es, dos o más grupos ácido por molécula. Preferiblemente, el grupo ácido es un grupo de ácido carboxílico. Entre los ejemplos de ácidos policarboxílicos están incluidos ácidos dicarboxílicos tales como los ácidos oxálico, malónico, succínico, tartárico, glutárico, adípico, sebácico, maleico, fumárico, ftálico, isoftálico, tereftálico y dodecanodioico; ácidos tricarboxílicos tales como ácido cítrico; y ácidos tetracarboxílicos tales como 1,2,3,4-butano-tetracarboxílico.
50
55

Las composiciones de revestimiento de polianhídrido típicamente contienen un compuesto amina como agente de curado. Entre los ejemplos de compuestos amina están incluidos dimetilcocoamina, dimetildodecilamina, trietilamina, trietanolamina y compuestos fenólicos que contienen como mínimo dos grupos dialquilamino. Las composiciones de revestimiento de resina aminoplast y polímero de acrilamida comúnmente contienen un material ácido como catalizador. Entre los ejemplos están incluidos ácido fosfórico o ácidos fosfóricos sustituidos, tales como fosfato ácido de alquilo y fosfato ácido de fenilo; y ácidos sulfónicos o ácidos sulfónicos sustituidos, tales como ácido para-tolueno sulfónico, ácido dodecilbencenosulfónico y ácido dinonilnaftalenosulfónico.
60

Las composiciones basadas en monómeros acrílicos/metacrílicos pueden contener iniciadores térmicos, por ejemplo, iniciadores que producen radicales libres, tales como compuestos orgánicos peroxi o compuestos azobis-(organo-nitrilo), fotoiniciadores o mezclas de tales iniciadores.
65

ES 2 309 208 T3

Entre los ejemplos de compuestos orgánicos peroxi adecuados están incluidos ésteres peroximonocarbonato tales como carbonato de t-butilperoxi-isopropilo; ésteres peroxidicarbonato tales como peroxidicarbonato de di(2-etilhexilo), peroxidicarbonato de di(s-butilo) y peroxidicarbonato de diisopropilo; peróxidos de diacilo tales como peróxido de 2,4-diclorobenzofilo, peróxido de isobutirilo, peróxido de decanofilo, peróxido de laurofilo, peróxido de propionilo, peróxido de acetilo, peróxido de benzofilo, peróxido de p-clorobenzofilo; peroxiésteres tales como peroxipivalato de t-butilo, peroxipivalato de t-butilo y peroxiisobutirato de t-butilo; peróxido de metil etil cetona; y peróxido de acetilhexanosulfonilo.

Entre los ejemplos de compuestos azobis(organonitrilo) adecuados están incluidos azobis(isobutironitrilo), 2,2'-azobis(2,4-dimetilpentanonitrilo), 1,1'-azobis-ciclohexanocarbonilo y azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo), y mezclas de tales iniciadores térmicos azo. Son iniciadores térmicos preferidos los que no decoloran el revestimiento resultante o no descomponen el material fotocromo incorporado en la composición de revestimiento polimerizable.

La fotopolimerización se realiza en presencia de como mínimo un fotoiniciador usando luz ultravioleta y/o luz visible. Los fotoiniciadores, que son iniciadores de radicales libres, se clasifican en dos grandes grupos sobre la base de su modo de acción. Entre los fotoiniciadores del tipo de escisión figuran acetofenonas, α -aminoalquilfenonas, benzoin éteres, benziloximas, óxidos de acilfosfina y óxidos de bisacilfosfina. Entre los fotoiniciadores del tipo de abstracción figuran benzofenona, cetona de Michler, tioxantona, antraquinona, canforquinona, fluorona y cetocumarina. Los fotoiniciadores del tipo de abstracción actúan mejor en presencia de materiales tales como aminas y otros materiales dadores de hidrógeno activo añadidos para proporcionar átomos de hidrógeno lábil para abstracción. Los dadores de hidrógeno típicos tienen un hidrógeno activo en posición alfa respecto a un oxígeno o nitrógeno, por ejemplo, alcoholes, éteres y aminas terciarias, o un átomo de hidrógeno activo unido directamente a azufre, por ejemplo, tioles. En ausencia de tales materiales añadidos, se puede producir la fotoiniciación mediante abstracción de monómeros, oligómeros u otros componentes del sistema.

Los ejemplos de iniciadores de fotopolimerización que se pueden usar incluyen bencilo, benzoina, benzoin metil éter, benzoin isobutil éter, benzofenol, acetofenona, benzofenona, 4,4'-diclorobenzofenona, 4,4'-bis(N,N'-dimetilamino)benzofenona, dietoxiacetofenona, fluoronas, por ejemplo, la serie H-Nu de iniciadores asequible de Spectra Group Limited, 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona, 1-hidroxiciclohexil fenil cetona, 2-isopropiltioxantona, α -aminoalquilfenona, por ejemplo, 2-bencil-2-dimetilamino-1-(4-morfolinofenil)-1-butanona, óxidos de acilfosfina, tales como óxido de 2,6-dimetilbenzoildifenilfosfina, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina, óxido de 2,6-diclorobenzoildifenilfosfin y óxido de 2,6-dimetoxibenzoildifenilfosfina, óxidos de bisacilfosfina tales como óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfina, óxido de bis(2,6-dimetilbenzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfina, hexafluoroantimoniato de fenil-4-octiloxifenilyodonio, hexafluoroantimoniato de dodecildifenilyodonio, hexafluoroantimoniato de (4-(2-tetradecanol)oxifenil)-yodonio y mezclas de ellos.

La fuente de radiación usada para la fotopolimerización preferiblemente se selecciona entre las fuentes que emiten radiación ultravioleta y/o luz visible. La fuente de la radiación puede ser una lámpara de mercurio, una lámpara de mercurio dopada con FeI₃ y/o GaI₃, una lámpara germicida, una lámpara de xenón, una lámpara de wolframio, una lámpara de un haluro metálico o una combinación de tales lámparas. Típicamente, el espectro de absorción del (los) fotoiniciador(es) casa con el de la radiación que sale del bulbo de la fuente de luz, por ejemplo, un bulbo H, un bulbo D, un bulbo Q y/o un bulbo V, para una máxima eficiencia del curado. El tiempo de exposición del revestimiento curable a la fuente de luz variará dependiendo de la longitud de onda y la intensidad de la fuente de luz, el fotoiniciador y el espesor del revestimiento. Generalmente, el tiempo de exposición será suficiente para curar sustancialmente el revestimiento o producir un revestimiento que esté suficientemente curado para permitir una manipulación física por un posterior curado térmico. El revestimiento fotocromo también se puede curar usando un procedimiento con haz de electrones que no requiere la presencia de un fotoiniciador o un curado térmico.

En la formulación de revestimiento pueden estar presentes también disolventes para disolver y/o dispersar los componentes de la formulación de revestimiento. Típicamente, se usa una cantidad solvatante de disolvente, esto es, una cantidad que es suficiente para solubilizar/dispersar los componentes sólidos de la formulación de revestimiento. Comúnmente se usa de 10 a 80% en peso de material disolvente en relación al peso total de la formulación de revestimiento.

El grupo de disolventes adecuados incluye, no limitativamente, benceno, tolueno, metil etil cetona, metil isobutil cetona, acetona, etanol, alcohol tetrahidrofurfúrico, carbonato de propileno, N-metilpirrolidinona, N-vinilpirrolidinona, N-acetilpirrolidinona, N-hidroximetilpirrolidinona, N-butilpirrolidinona, N-etil-pirrolidinona, N-(N-octil)pirrolidinona, N-(N-dodecil)-pirrolidinona, 2-metoxietiléter, xileno, ciclohexano, 3-metilciclohexanona, acetato de etilo, acetato de butilo, tetrahidrofurano, metanol, propionato de amilo, propionato de metilo, propilenglicol metil éter, dietilenglicol monobutil éter, dimetilsulfóxido, dimetilformamida, etilenglicol, monoalquil y dialquil éteres de etilenglicol y sus derivados, que se comercializan como disolventes industriales CELLOSOLVE, y mezclas de tales disolventes.

En otra realización contemplada, el revestimiento fotocromo se puede aplicar como un revestimiento generado en agua, esto es, una dispersión acuosa de polímero, por ejemplo, como látex, con o sin presencia de un disolvente orgánico. Este tipo de sistema es un sistema bifásico que comprende una fase acuosa y una fase orgánica que está dispersada en la fase acuosa. El uso de revestimiento generados en agua es bien conocido en la técnica: Véanse, por

ejemplo, patente U.S. n.º 5.728.769 que se refiere a resinas de uretano y revestimientos acuosos preparados a partir de tales resinas, y las patentes a que se hace referencia en la patente U.S. n.º 5.728.769.

Después de aplicar la formulación de revestimiento fotocromo a la superficie del sustrato plástico, se cura (polimeriza) por aplicación de calor (en el caso de curado térmico) y/o irradiación con luz ultravioleta o con haz de electrones. Las condiciones específicas de curado dependerán del sustrato plástico, los componentes polimerizables de la formulación y el tipo de catalizador/iniciador usado o, en el caso de irradiación con haz de electrones, la intensidad del haz de electrones. El curado térmico puede implicar calentar desde la temperatura ambiente hasta temperaturas justo por debajo de la temperatura a la que no se daña el sustrato plástico debido a tal calentamiento. Se ha dado cuenta de temperaturas de hasta 200°C. Tales condiciones de curado son bien conocidas en la técnica. Por ejemplo, un ciclo típico de curado implica calentar la formulación desde la temperatura ambiente (22°C) a 85-125°C a lo largo de un período de 2 a 20 minutos. Generalmente, el tiempo requerido para los curados con radiación ultravioleta o irradiación con haz de electrones son más cortos que para un curado térmico, por ejemplo, de 5 segundos a 5 minutos, y dependerá de la intensidad (potencia) de la radiación. Cuando las condiciones de curado térmico o con radiación UV/haz de electrones producen un revestimiento que se puede manipular físicamente pero no está completamente curado, se puede emplear una etapa adicional de curado térmico para curar completamente el revestimiento fotocromo.

Antes de aplicar el revestimiento fotocromo a la superficie del sustrato plástico, es corriente limpiar y tratar la superficie del sustrato para obtener una superficie limpia y una superficie que intensificará la adherencia del revestimiento fotocromo al sustrato. Los tratamientos eficaces incluyen lavado ultrasónico, limpieza con una mezcla acuosa de disolvente orgánico, por ejemplo, una mezcla 50:50 de isopropanol:agua o etanol:agua, tratamiento con radiación UV, tratamiento con un gas activado, por ejemplo, tratamiento con plasma a baja temperatura o descarga corona, y un tratamiento químico que da por resultado la hidroxilación de la superficie del sustrato, por ejemplo, el ataque de la superficie con una solución acuosa de hidróxido de un metal alcalino, por ejemplo, hidróxido sódico o potásico, solución que también puede contener un tensioactivo fluorado. Generalmente, la solución de hidróxido de metal alcalino es una solución acuosa diluida, por ejemplo, de 5 a 40% en peso, más típicamente de 10 a 15% en peso, como puede ser de 12% en peso, de hidróxido de un metal alcalino. Véanse, por ejemplo, patentes U.S. n.º 3.971.872, columna 3, líneas 13 a 25, n.º 4.904.525, columna 6, líneas 10 a 48 y n.º 5.104.692, columna 13, líneas 10 a 59, que describen tratamientos superficiales de materiales orgánicos polímeros.

En algunos casos, a la superficie del sustrato plástico se aplica un revestimiento de imprimación antes de aplicar el revestimiento fotocromo. El revestimiento de imprimación está interpuesto entre el sustrato orgánico y el revestimiento polímero fotocromo y actúa como revestimiento barrera para impedir la interacción de los componentes del revestimiento polímero con el sustrato, y viceversa, y/o como capa adherente para promover la adherencia del revestimiento fotocromo al sustrato plástico. La imprimación se puede aplicar al sustrato plástico por cualquiera de los procedimientos usados para aplicar el revestimiento fotocromo, por ejemplo, por proyección, por giro, esparcimiento, con cortina, rodillo o por inmersión; y se puede aplicar a una superficie del sustrato limpia y no tratada, o limpia y tratada, por ejemplo, tratada químicamente. Los revestimientos de imprimación son bien conocidos por los expertos en la técnica. La selección de un revestimiento de imprimación adecuado dependerá del sustrato plástico usado y el revestimiento fotocromo particular, esto es, el revestimiento de imprimación debe ser química y físicamente compatible con la superficie del sustrato plástico y el revestimiento fotocromo, a la vez que imparta los beneficios funcionales deseados del revestimiento de imprimación, esto es, propiedades de barrera y adherencia.

El revestimiento de imprimación puede ser de un espesor de una capa o varias capas monomolecular(es), y puede tener un espesor de 0,1 a 10 micrómetros, más usualmente de 0,1 a 2 o 3 micrómetros. El espesor de la imprimación puede variar entre cualquier combinación de los valores antes mencionados, inclusive de los valores dados. Una realización contemplada de un revestimiento de imprimación adecuado comprende un silano organofuncional, tal como metacriloxipropiltrimetoxisilano, un catalizador de un material que genera ácido al ser expuesto a una radiación actínica, por ejemplo, sales de onio, y un disolvente orgánico, tal como diglima o alcohol isopropílico, según se describe en la patente U.S. n.º 6.150.430, cuya descripción se incorpora a esta memoria por referencia.

Otro ejemplo de un revestimiento de imprimación se describe en la patente U.S. n.º 6.025.026, que describe una composición que sustancialmente está exenta de organosilanos y que contiene anhídridos orgánicos que tienen como mínimo un enlace etilénico y un material que contiene isocianato. Tal descripción se incorpora también a esta memoria por referencia.

De acuerdo con la presente invención, al revestimiento polímero fotocromo se incorpora una película basada en acrilato curada por irradiación. La película basada en acrilato debe ser transparente, por ejemplo, ópticamente clara, cuando se usa para aplicaciones oftálmicas, de manera que no interfiera con la función fotocroma, debe adherirse firmemente al revestimiento fotocromo, ser resistente a la eliminación por una solución acuosa cáustica, por ejemplo, de hidróxido de un metal alcalino, ser resistente a la rascadura respecto al revestimiento fotocromo y ser compatible con revestimientos resistentes a la abrasión que contienen organosilano(s). La película basada en acrilato puede estar constituida por una sola capa o película o comprender dos o más capas/películas de la misma o diferentes composiciones.

La película basada en acrilato se puede preparar usando monómeros acrílicos o metacrílicos o una mezcla de monómeros acrílicos y/o metacrílicos (denominados en lo que sigue colectivamente monómeros (met)acrílicos). La mezcla de monómeros (met) acrílicos puede incluir monómeros mono-, di-, tri-, tetra- y penta-acrílicos funcionales. Son

ES 2 309 208 T3

monómeros copolimerizables adicionales, monómeros epoxídicos, por ejemplo monómeros que contienen una funcionalidad epoxi; también pueden estar presentes en la formulación usada para preparar la película basada en acrilato, monómeros que contienen las funcionalidades acrílica y epoxi, etc., como se describe más adelante. Los monómeros usados para preparar la película basada en acrilato están constituidos por una pluralidad, por ejemplo, una cantidad mayoritaria, esto es, de más de 50% en peso, de monómeros acrílicos funcionales; de ello deriva la designación “basados en acrilato”. Las formulaciones usadas para preparar la película basada en acrilato pueden contener también componentes que tienen como mínimo una funcionalidad isocianato, por ejemplo, monoisocianatos orgánicos y diisocianatos orgánicos, para incorporar así grupos poliuretano en la película. La película basada en acrilato usada en la presente invención debe poseer las propiedades físicas descritas antes; a saber, ser transparente, adherirse al revestimiento fotocromo, ser resistente a la eliminación por una solución acuosa de hidróxido de un metal alcalino, ser compatible con un revestimiento resistente a la abrasión que comprende organosilano que se aplica a su superficie y ser más resistente a la rascadura que el revestimiento fotocromo, por ejemplo, ser más duro que el revestimiento fotocromo. Un experto en la técnica puede determinar fácilmente si la película basada en acrilato satisface estos requerimientos físicos siguiendo protocolos de ensayo estándar descritos en los ejemplos y en esta descripción.

Antes de aplicar la película basada en acrilato al revestimiento fotocromo, es común tratar la superficie del revestimiento fotocromo para intensificar la adherencia de la película basada en acrilato al revestimiento fotocromo. Entre los tratamientos eficaces están incluidos el tratamiento con gas activado, tal como el tratamiento con plasma de baja temperatura o descarga corona. Un tratamiento superficial particularmente deseable es el tratamiento con plasma de baja temperatura. Este procedimiento permite tratar la superficie para incrementar la adherencia de una película o revestimiento superpuesto, y es una manera limpia y eficiente para alterar la superficie física, por ejemplo, por hacer rugosa la superficie y/o alterar la superficie sin afectar al resto del artículo. Como gas de plasma se han usado gases inertes tales como argón, y gases reactivos tales como oxígeno, produciendo ambos tipos de gases rugosidad de la superficie y alterándola químicamente después de exponer la superficie ligeramente al plasma, por ejemplo, por producir unidades hidroxilo o carboxilo sobre la superficie. Preferiblemente se usa oxígeno como gas de plasma porque se cree que proporciona una rugosidad física ligera pero eficaz de la superficie junto con una ligera, pero eficaz, modificación química de la superficie. Naturalmente, la cuantía de rugosidad de la superficie que se logra y/o la modificación química será función de las condiciones del plasma usado, el gas del plasma y las condiciones operativas del plasma (incluida la duración del tratamiento).

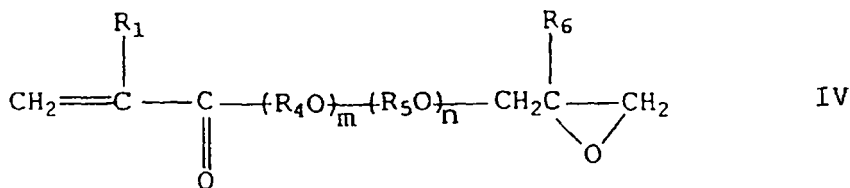
Se cree que un tratamiento convencional con plasma altera de 20 a 200 angstroms de la parte superior de la superficie (unas pocas capas moleculares). Las condiciones operativas de la unidad de plasma son función del diseño, el tamaño, por ejemplo, el volumen, de la cámara de plasma, la potencia y la construcción de la unidad de plasma. La frecuencia a que opera el plasma puede variar, por ejemplo, de una frecuencia tal como 40 kHz a una frecuencia de microondas tales como de 2,45 GHz. Análogamente, la potencia a que opera la unidad de plasma puede variar, por ejemplo, de 50 a 1000 watts, por ejemplo, de 50 a 750 watts, como puede ser de 50 a 150 watts. La presión a la que opera la unidad de plasma puede variar también; sin embargo, se ha observado que, generalmente, las bajas presiones son menos destructoras físicamente de la superficie tratada, lo que es un aspecto preferido. Se cree que son útiles presiones bajas, por ejemplo, de 20 a 65 o 70 Pa. El tiempo durante el cual la superficie se expone al plasma puede variar también y será función del tipo de superficie que se está tratando, por ejemplo, el tipo de polímero usado para el revestimiento polímero fotocromo. Sin embargo, se debe tener cuidado de que la superficie no sea tratada durante un tiempo demasiado largo puesto que períodos prolongados de tratamiento pueden ser contraproducentes. Un experto en la técnica puede determinar fácilmente el tiempo mínimo requerido para obtener una superficie tratada con plasma que intensifique la adherencia de la película de base acrilato. Para artículos oftálmicos tales como lentes, la duración del tratamiento con plasma generalmente variará de 1 a 10 minutos, por ejemplo, de 1 a 5 minutos.

Típicamente, la superficie del artículo sometido al tratamiento con plasma estará a temperatura ambiente; sin embargo, si se desea, la superficie se puede precalentar ligeramente. Pero se debe tener en cuenta si el tratamiento con plasma tenderá a aumentar la temperatura de la superficie (y el artículo) tratada. Consecuentemente, la temperatura de la superficie durante el tratamiento será función directa del período de tratamiento con plasma. La temperatura de la superficie a someter al tratamiento con plasma debe mantenerse por debajo de la temperatura a la que la superficie no es afectada de forma significativamente perjudicial (exceptuado el aumento de la superficie específica por la rugosidad producida y la ligera modificación química). Un experto en la técnica puede seleccionar fácilmente las condiciones operativas de la unidad de plasma a la vista de sustrato plástico tratado, para conseguir una mejora de la adherencia de una película/revestimiento superpuesto a la superficie tratada con plasma. El examen de la superficie tratada se puede realizar por microscopía atómica para determinar la cuantía relativa del cambio físico en la superficie. Generalmente se puede usar un plasma de oxígeno de frecuencia de microondas, de baja temperatura, para el tratamiento de un revestimiento fotocromo al que se aplica una película basada en acrilato curada por irradiación.

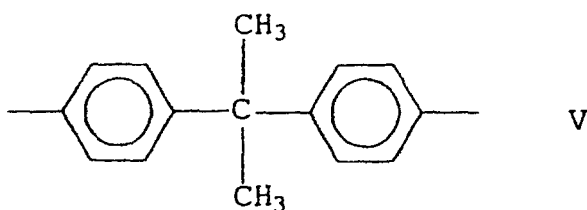
Tal como se usan en esta memoria, los términos “acrílico” y “acrilato” se usan de forma intercambiable e incluyen derivados de ácidos acrílicos así como ácidos acrílicos sustituidos tales como ácido metacrílico, ácido etacrílico, etc., a no ser que se indique claramente lo contrario. Los términos “(met)acrílico” o “(met)acrilato” cubren las formas acrílico/acrilato y metacrílico/metacrilato del material indicado, por ejemplo, el monómero. Puesto que la película basada en acrilato está interpuesta entre el revestimiento fotocromo y el revestimiento resistente a la abrasión, sirve para unir estos revestimientos y sirve como barrera para proteger el revestimiento fotocromo. Por razones de simplicidad, en lo que sigue la película basada en acrilato se denominará película o capa ABF o AB.

ES 2 309 208 T3

Los acrilatos que tienen un grupo epoxi se pueden representar por la siguiente fórmula general IV:



en la que R₁ y R₂ pueden ser iguales o diferentes y cada uno se selecciona entre hidrógeno y un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, por ejemplo metilo; R₄ y R₅ son grupos alqueno que contienen de 2 a 3 átomos de carbono, por ejemplo, etilenoxi y propilenoxi, y m y n son números de 0 a 20, por ejemplo, de 0 o 1 a 15 o de 2 a 10. Cuando uno de m y n es 0 y el otro es 1, el grupo R restante puede ser un grupo aromático de la siguiente fórmula V:



por ejemplo, un grupo derivado del radical 2,2'-difenilpropano, cuyos grupos fenilo puede estar sustituidos con grupos alquilo C₁₋₄ o halógenos, por ejemplo, metilo y/o cloro.

La cantidad, el número y el tipo de acrilatos funcionales que comprenden la formulación curable de la película AB variará y dependerá de las propiedades físicas de la película que son más deseadas puesto que, por ejemplo, variando la densidad de reticulación de la película, por ejemplo, variando la cantidad de acrilatos trifuncionales u otros monómeros de reticulación usados en la formulación de la película AB, se alterarán las propiedades finales de la película. Generalmente se acepta que la densidad de reticulación de la película curada es función de la cantidad de acrilatos multifuncionales usados. Unas cantidades altas de acrilatos multifuncionales conducen a una dureza, resistencia a tracción y resistencia química altas, pero con menor adherencia al sustrato. A diferencia, una reducción de la cantidad de acrilatos multifuncionales y un aumento de la cantidad de acrilatos monofuncionales conducen a una densidad de reticulación menor de la película curada con la consiguiente menor dureza, menor resistencia química y menor resistencia a tracción, y a una velocidad de curado más lenta. Por tanto, un experto en la técnica puede variar las cantidades de monómeros acrilato monofuncionales y multifuncionales usados dependiendo de si es deseable optimizar la adherencia al revestimiento polímero, la dureza (resistencia a la formación de rasguños), la resistencia química, por ejemplo, la resistencia al tratamiento con soluciones acuosas de hidróxidos de metales alcalinos, u otras propiedades, o de si es deseable comprometer una o más de estas propiedades para obtener un beneficio medio para todas esas propiedades. Un experto en la técnica puede seleccionar fácilmente la combinación de materiales monómeros a usar para la película de AB basándose en los beneficios conocidos en la técnica que imparten ciertos grupos funcionales a una película de acrilato curada por irradiación y en los ensayos descritos en esta memoria descriptiva que miden las propiedades físicas deseadas.

Entre los ejemplos de formulaciones de película basada en acrilato están incluidas aquellas en las que el (los) material(es) de acrilato comprende(n) de 0 a 80% en peso, deseablemente de 0 o 3 a 60% en peso, más deseablemente, de 10 o 15 a 45 o 50, por ejemplo, de 20 a 45 (particularmente de 25 a 35 o 45) % en peso, de la formulación. Deseablemente, la formulación de la capa basada en acrilato contiene como mínimo un material diacrilato. La formulación puede contener también uno o más materiales triacrilato, pero si no se usa un material triacrilato, la reticulación puede proporcionarla otro material monómero en la formulación. Los triacrilatos pueden comprender de 0 a 25 o 30% en peso, por ejemplo, de 0 o 5 a 25 o 30, o de 10 o 15 a 25% en peso de la formulación. También se pueden usar en la formulación materiales acrilato de más alta funcionalidad, por ejemplo, tetraacrilatos, pentaacrilatos y mezclas de tetraacrilatos y pentaacrilatos, en cantidades tales como de 3 a 15% en peso, en particular de 5 a 10% en peso, por ejemplo en cantidades de aproximadamente 5% en peso. Los materiales monoacrilato pueden comprender de 0 o 10 a 75 o 100% en peso de la formulación, deseablemente de 25 a 85% en peso, más deseablemente de 35 a 75, por ejemplo de 40 a 70% en peso, de la formulación. En particular, cuando el monoacrilato es un acrilato hidroxifuncional, puede comprender de 35 a 75%, por ejemplo de 40 a 60% en peso de la formulación. Si en la formulación se usan alcoxisililacrilatos, se puede usar de 5 a 15% en peso de tales materiales.

Los porcentajes antes descritos de los monómeros acrilatofuncionales están basados en la cantidad total de materiales monómeros polimerizables que comprende la formulación curable de película de AB, no incluidos otros componentes tales como diluyentes orgánicos no polimerizables, por ejemplo, disolventes, fotoiniciadores, estabilizadores, plastificantes y otros componentes similares. El total de todos los materiales monómeros polimerizables que compren-

ES 2 309 208 T3

de la formulación de la película curable de AB, obviamente, será 100%. El porcentaje de cada uno de los monómeros funcionales acrilato descritos hasta ahora en esta memoria puede variar entre cualquier combinación de los valores indicados, inclusive los valores dados.

5 De acuerdo con la presente invención, la película basada en acrilato se prepara a partir de una composición que comprende una mezcla de monómero(s) acrilato iniciado(s) por radicales libres y monómeros(s) epoxi iniciado(s) por cationes. La composición curable puede comprender de 10 a 85% en peso de como mínimo un monómero epoxídico y de 90 a 15% en peso de como mínimo un monómero acrilato, más típicamente de 30 a 70% en peso de monómero(s) epoxídico(s) y de 70 a 30% en peso de monómero(s) acrilato y, preferiblemente, de 35 a 50% en peso de monómero(s) epoxídico(s) y de 65 a 50% en peso de monómeros acrilato. Los monómeros que contienen la funcionalidad epoxi y la acrílica se categorizan en esta memoria como monómeros acrilato. El intervalo de monómeros acrilato y monómeros epoxi en la composición curable descrita en lo que antecede puede variar entre cualquier combinación de los valores indicados, inclusive los valores dados.

15 Los monómeros epoxi usados en la formulación de la película de AB son monómeros que se han iniciado por iniciadores catiónicos. Los monómeros epoxi preferidos son polímeros epoxídicos de condensación tales como poliglicidil éteres de alcoholes y fenoles y ciertos monómeros y oligómeros poliepoxídicos. Los monómeros epoxídicos mejoran la adherencia de la película de AB curada al revestimiento fotocromo e intensifican otras propiedades de la película de AB curada, tales como la mejora de la adherencia de un revestimiento resistente a la abrasión, por ejemplo, un revestimiento de siloxano, a la película de AB curada. Las películas de AB curadas preparadas con monómeros epoxídicos parece que también mejoran la resistencia a la abrasión del revestimiento resistente a la abrasión (revestimiento duro), cuando se usa, que se aplica al revestimiento fotocromo y dan por resultado también una menor formación de rasguños en el revestimiento antirreflectante (cuando se usan sobre el revestimiento duro).

25 En los siguientes ejemplos detallados de materiales monómeros identificados, el término "acrilato" significa e incluye los correspondientes acrilatos de alquilo que contienen de 1 a 4 átomos de carbono en el grupo alquilo, en particular el metacrilato correspondiente; y cuando se identifica el acrilato de alquilo, por ejemplo, metacrilato, se contempla el correspondiente acrilato. Por ejemplo, la referencia al acrilato de hidroxietilo en los ejemplos incluye metacrilato de hidroxietilo, etacrilato de hidroxietilo, etc.; y la referencia a diacrilato de etilenglicol incluye, por ejemplo, dimetacrilato de etilenglicol, dietacrilato de etilenglicol, etc. Entre los ejemplos no limitativos están incluidos:

Acrilato de hidroxietilo,

Acrilato de hidroxipropilo,

35 Acrilato hidroxibutilo,

Acrilato de hidroxipoli(alquilenoxi)alquilo,

40 Acrilato de caprolactona,

Diacrilato de etilenglicol

Diacrilato de butanodiol,

45 Diacrilato de hexanodiol,

Diacrilato de hexametileno,

50 Diacrilato de dietilenglicol,

Diacrilato de trietilenglicol,

Diacrilato de tetraetilenglicol,

55 Diacrilato de polietilenglicol,

Diacrilato de dipropilenglicol,

60 Diacrilato de tripropilenglicol,

Diacrilato de tetrapropilenglicol,

Diacrilato de polipropilenglicol,

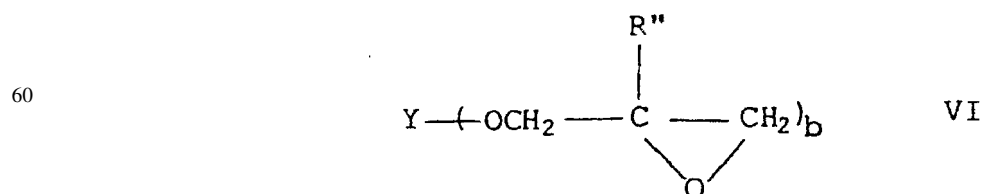
65 Diacrilato de glicerilo etoxilado,

Diacrilato de glicerilo propoxilado,

ES 2 309 208 T3

- Triacrilato de trimetilolpropano,
 Triacrilato trimetilolpropano etoxilado,
 5 Triacrilato trimetilolpropano propoxilado,
 Diacrilato de neopentilglicol,
 Diacrilato de neopentilglicol etoxilado,
 10 Diacrilato de neopentilglicol propoxilado,
 Diacrilato de monometoxitrimetilolpropano etoxilado,
 15 Tetraacrilato de pentaeritritol etoxilado,
 Tetraacrilato de pentaeritritol propoxilado,
 Pentaacrilato de dipentaaeritritol,
 20 Pentaacrilato de dipentaeritritol etoxilado,
 Pentaacriato de dipentaeritritol propoxilado,
 25 Tetraacrilato de di-trimetilolpropano etoxilado,
 Diacrilato de bisfenol A etoxilado que contiene de 2 a 20 grupos etoxi,
 Diacrilato de bisfenol A propoxilado que contiene de 2 a 20 grupos propoxi,
 30 Diacrilato de bisfenol alcoxilado que contiene una mezcla de 2 a 20 grupos etoxi y propoxi,
 Dimetacrilato de bisfenol A glicerolado,
 35 Dimetacrilato de bisfenol A glicerolado (1 glicerol/1 fenol),
 Acrilato de glicidilo,
 Acrilato de β -metilglicidilo,
 40 Acrilato de bisfenol A monoglicidil éter,
 Metacrilato de 4-glicidiloxibutilo,
 45 Metacrilato de 3-(glicidil-2-oxietoxi)-2-hidroxi-propilo,
 Acrilato de 3-(glicidiloxi-1-isopropiloxi)-2-hidroxi-propilo,
 Acrilato de 3-(glicidiloxi-2-hidroxi-propiloxi)-2-hidroxi-propilo y
 50 Metacrilato de 3-(trimetoxisilil)propilo.

55 Los monómeros epoxi, por ejemplo, monómeros que tienen como mínimo un grupo epoxi en la molécula, se pueden representar por la siguiente fórmula general VI:



65 en la que Y es un resto de un compuesto hidroxilo alcohólico b-valente, un resto de un compuesto hidroxilo fenólico b-valente o un resto de un ácido carboxílico b-valente; R'' es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo y b es un número entero de 1 a 4, preferiblemente de 1 a 2. El grupo de estos materiales incluye compuestos alcohólicos que

ES 2 309 208 T3

contienen grupos hidroxilo de alcoholes monohidroxílicos, dihidroxílicos o trihidroxílicos, productos de reacción entre compuestos hidroxílicos fenólicos, tales como fenol e hidroquinona, y epiclorhidrina, y productos de reacción entre ácidos carboxílicos, tales como ácido benzoico y ácido tereftálico, y epiclorhidrina.

5 El monómero epoxídico representado por la fórmula VI también puede contener (como parte de Y) un grupo radical polimerizable (que no sea acrílico) tal como un grupo vinilo o un grupo alilo. Los monómeros que contienen un grupo acrílico polimerizable y un grupo epoxi se clasifican en esta memoria como monómeros acrilato descritos previamente.

10 Entre los ejemplos de compuestos epoxi monómeros que tienen como mínimo un grupo epoxi en la molécula y que no tienen un grupo polimerizable están incluidos los de la fórmula VI en la que b es 1 o 2. Cuando b es 1, Y puede ser un grupo alquilo que tiene de 2 a 20 átomos de carbono, que puede estar sustituido por un grupo hidroxilo, un grupo cicloalquilo que tiene de 6 a 7 átomos de carbono, que puede estar sustituido por un grupo hidroxilo, un grupo fenilo, que puede estar sustituido por un grupo hidroxilo, un grupo benzofilo, que puede estar sustituido por un grupo carboxilo, o un grupo hidroxialquilenoxi. Cuando b es 2, Y puede ser un grupo alquilenos que contiene de 2 a 20 átomos de carbono, que puede estar sustituido por un grupo hidroxilo, un grupo cicloalquilenos, que puede estar sustituido por un grupo hidroxilo, un grupo fenileno, que puede estar sustituido por un grupo hidroxilo, un grupo ftaloilo, un grupo isoftaloilo, un grupo tereftaloilo, un grupo 2,2'-bisfenilpropilo, y un grupo alquilenoxi. El grupo alquilenoxi puede tener de 1 a 20 grupos alquilenoxi y el resto alquilenos puede tener de 2 a 4 átomos de carbono.

20 Entre los ejemplos de compuestos epoxídicos están incluidos etilenglicol glicidil éter, propilenglicol glicidil éter, 1,4-butanodiol diglicidil éter, glicerol poliglicidil éter, diglicerol poliglicidil éter, sorbitol, poliglicidil éter, butil glicidil éter, fenil glicidil éter, polietilenglicol diglicidil éter, polipropilenglicol diglicidil éter, neopentilglicol diglicidil éter, 1,6-hexanodiol diglicidil éter, carbonato de propileno, aducto de óxido de propileno de bisfenol A o bisfenol A hidrogenado, éster de diglicidilo del ácido tereftálico, espiroglicol diglicidil éter, hidroquinona diglicidil éter y carboxilato de 3,4-epoxiciclohexano.

30 Los polímeros epoxídicos de condensación que se pueden usar son poliepóxidos que tienen un equivalencia de 1,2-epoxi mayor que 1, por ejemplo, hasta 3. Son ejemplos de tales epóxidos poliglicidil éteres de fenoles y alcoholes (cíclicos y alicíclicos) polihidroxílicos. Estos poliepóxidos se pueden producir por eterificación del fenol o alcohol alifático polihidroxílico con una epihalohidrina, tal como epiclorhidrina, en presencia de un álcali tal como hidróxido sódico. Son ejemplos de polifenoles adecuados 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, esto es, bisfenol A, 1,1-bis(hidroxifenil)etano y 2-metil-1,1-bis(4-hidroxifenil)propano. Entre los ejemplos de alcoholes alifáticos están incluidos etilenglicol, dietilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,4-butilenglicol, 1,2-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,2-bis(hidroximetil)ciclohexano y bisfenol A hidrogenado. Estos epóxidos son asequibles de Resolution Performance Products bajo la marca comercial EPON.

40 Se describen ejemplos de monómeros y oligómeros poliepóxido en la patente U.S. n.º. 4.102.942 (columna 3, líneas 1-16), cuya descripción se incorpora a esta memoria descriptiva por referencia. Son ejemplos específicos de tales poliepóxidos, 3,4-epoxiciclohexilmetilo, 3,4-epoxiciclohexanocarboxilato y bis(3,4-epoxiciclohexilmetil)adipato. Los poliepóxidos alifáticos son asequibles de Dow Corporation bajo la marca comercial CYRACURE.

45 Los materiales monómeros que comprende la formulación de película de AB curable están disponibles comercialmente; y, si no están disponibles comercialmente, se pueden preparar por procedimientos bien conocidos por los expertos en la técnica. Se pueden encontrar ejemplos de materiales acrilato comerciales en la patente U.S. n.º. 5.910.375, en particular en la descripción de la columna 8, líneas 20-55 y en la columna 10, líneas 5-36. Los materiales acrilato asequibles comercialmente pueden adquirirse de varios fabricantes, entre ellos los vendidos bajo las marcas comerciales SARTOMER, EBECRYL y PHOTOMER.

50 La formulación de película de AB curable contendrá también como mínimo un fotoiniciador de radicales libres cuando el curado se hace por irradiación de UV. Cuando la formulación incluye monómero(s) iniciado(s) catiónicamente, la formulación contendrá también como mínimo un fotoiniciador catiónico. Preferiblemente se usa una combinación de fotoiniciadores. No se requiere un fotoiniciador cuando la formulación de resina se ha de curar por el procedimiento con haz de electrones. El fotoiniciador estará en cantidad suficiente para iniciar y sostener el curado de la formulación, esto es, una cantidad iniciadora. Preferiblemente los fotoiniciadores se usan en la mínima cantidad necesaria para obtener la iniciación del proceso de curado. Generalmente, el (los) iniciador(es) estará(n) presente(s) en cantidades de 0,5 a 10% en peso, típicamente de 0,5 a 6% en peso, más usualmente de 1 a 4% en peso, en relación al peso total de los componentes polimerizables fotoiniciados de la formulación de la película de AB curable. Se han discutido y descrito antes, en conexión con el revestimiento de polímero fotocromo, fotoiniciadores de radicales libres.

60 Esa discusión es aplicable también aquí en cuanto a la película de AB curable y por ello se incorpora a esta memoria en este lugar. Otros ejemplos de fotoiniciadores comerciales se pueden encontrar en la columna 10, líneas 38-43 de la patente U.S. n.º. 5.910.375.

65 Se pueden usar fotoiniciadores catiónicos junto con los fotoiniciadores de radicales libres. Preferiblemente, los iniciadores catiónicos se usan con fotoiniciadores del tipo de abstracción, materiales dadores de hidrógeno tales como borato de butirilcolinatrifenilbutilo o combinaciones de tales materiales. Son fotoiniciadores catiónicos preferidos sales de onio, que se describen, por ejemplo, en la patente U.S. n.º. 5.639.802, columna 8, línea 59 a columna 10, línea 46.

ES 2 309 208 T3

Entre los ejemplos de tales iniciadores están incluidos tetrafluoroborato de 4,4'-dimetildifenilyodonio, hexafluoroantimoniato de fenil-4-octiloxifenilfenilyodonio, hexafluoroantimoniato de dodecilfenilyodonio, hexafluoroantimoniato de [4-[(2-tetradecanol)oxi]fenil]fenilyodonio, sales de hexafluoroantimoniato de triaril-sulfonio y sales de hexafluorofosfato de triarilsulfonio, por ejemplo, la sal de trifenilsulfonio del hexafluoruro fosforoso. También se pueden usar mezclas de iniciadores catiónicos.

Además de los componentes antes descritos, la formulación de la película de AB puede incluir otros aditivos conocidos por los expertos en la técnica. Estos aditivos pueden incluir, no limitativamente, aditivos de deslizamiento e igualación, agentes humectantes, agentes antiespumantes, absorbentes de radiación UV, modificadores de la reología, tensioactivos, por ejemplo, tensioactivos fluorados, estabilizadores y antioxidantes. Tales materiales son bien conocidos por los expertos en la técnica y se pueden encontrar ejemplos de algunos tensioactivos y antioxidantes/estabilizadores comerciales en la columna 10, líneas 43-54 de la mencionada patente U.S. n.º. 5.910.375, cuya descripción se incorpora aquí por referencia. Entre otros ejemplos de tales aditivos están incluidas siliconas, siliconas modificadas, acrilatos de silicón, hidrocarburos y otros compuestos que contienen flúor.

La formulación de la película de AB curable se prepara mezclando los componentes de la formulación a temperatura ambiente, aunque se puede usar un calentamiento suave para facilitar la mezcla y combinación. La formulación se puede aplicar al revestimiento fotocromo por los mismos procedimientos que se han descrito para aplicar el revestimiento fotocromo al sustrato plástico, por ejemplo, revestimiento por giro y revestimiento por inmersión. En una realización contemplada, el revestimiento fotocromo se trata primeramente para intensificar la adherencia de la película de AB, por ejemplo por tratamiento con una descarga de plasma. Los tratamientos superficiales con plasma se han discutido antes y esa discusión es aplicable también aquí. Un tratamiento con plasma contemplado implica el uso de plasma generado por una máquina Plasmatech que trabaja a un nivel de potencia de 750 watts durante 1 a 10 minutos, por ejemplo, de 2 a 5 minutos, mientras que se introducen 400 ml/min de oxígeno en la cámara de vacío de la máquina Plasmatech.

La película de AB curable se aplica de manera que se obtiene una película curada sustancialmente homogénea cuyo espesor puede variar de 2 a 20 micrómetros, por ejemplo, de 2 a 15 micrómetros, más típicamente de 3 a 10 micrómetros, por ejemplo de 4 a 8 micrómetros, más usualmente un espesor próximo a 5 micrómetros. El espesor de la película puede variar entre cualquier combinación de estos valores, inclusive los valores dados. Se contempla que se puedan usar como capa de cierre más de una película de AB y que tales películas múltiples pueden ser de diferentes composiciones y valores de dureza. El término "película" generalmente consideran los expertos en la técnica de revestimiento que es una capa de un espesor de no más de 500 micrómetros, aunque, tal como se usa en esta memoria descriptiva y las reivindicaciones, el término película cuando se usa en relación con la película basada en acrilato, curada por irradiación, se define como que tiene un espesor que se describe en la memoria.

La película aplicada se somete luego a radiación UV (o, si no se emplea UV, al proceso de EB). Se puede usar cualquier tipo de lámpara de UV, por ejemplo, vapor de mercurio o xenón pulsado. El espectro de absorbancia del (los) fotoinhibidor(es) debe casar con el producto espectral de la lámpara (bulbo) de UV, por ejemplo, un bulbo H, bulbo D, bulbo Q o bulbo V, para la más alta eficiencia de curado. El proceso de curado generalmente es más eficiente cuando se excluye el oxígeno, por ejemplo aire, del proceso de curado. Esto puede realizarse usando un manto de nitrógeno sobre la película aplicada durante el proceso de curado.

Después del curado con UV, para curar completamente la película de AB se puede realizar un poscurado térmico. Usualmente es adecuado un calentamiento en horno a 100°C durante 0,5 a 3 horas. También es aplicable aquí el curado por irradiación del revestimiento fotocromo considerado antes para el curado de la película de AB.

De acuerdo con la presente invención, sobre la película de AB se aplica un revestimiento resistente a la abrasión. El poscurado térmico de la película de AB se puede posponer hasta después de aplicar el revestimiento resistente a la abrasión. Si se requiere una manipulación física significativa del producto revestido con la película de AB, es preferible que el poscurado térmico de la película de AB se realice antes de aplicar el revestimiento resistente a la abrasión.

La película de AB curada debe ser transparente, por ejemplo, ópticamente clara cuando se usa para aplicaciones ópticas, por ejemplo oftálmicas, y no debe empeorar significativamente las propiedades ópticas del sustrato fotocromo revestido. Los términos "transparente" y "ópticamente claro" se han descrito antes en esta memoria. Preferiblemente, la superficie de la(s) película(s) de AB curada(s) es más dura que el revestimiento fotocromo al que se aplica(n) y usualmente es más blanda que el revestimiento resistente a la abrasión que comúnmente se aplica a la película de AB. Como se ha descrito, la película de AB curada debe ser resistente a la formación de rasguños, adherirse bien al revestimiento fotocromo, ser resistente al tratamiento con soluciones acuosas cáusticas inorgánicas y compatible con revestimientos resistentes a la abrasión que se preparan con organosilano(s).

La resistencia a la formación de rasguños de la película basada en acrilato se puede medir por el ensayo convencional de rascadura con lana de acero. Este ensayo mide la ganancia media de turbiedad de una superficie sometida a la abrasión por lana de acero muy fina. De acuerdo con una realización preferente de la presente invención, la ganancia media de la turbiedad debe ser de menos de 20, preferiblemente de menos de 15, más preferiblemente de menos de 10 y, aún más preferiblemente, de menos de 8. Para determinar la resistencia a la formación de rasguños superficiales se puede usar un aparato Eberbach Steel Wool Abrasión Tester.

ES 2 309 208 T3

Al realizar el ensayo de rascadura con lana de acero, se monta sobre el extremo de un mandril de 2,54 cm por 2,54 cm lana de acero 000, por ejemplo, lana de acero extrafino Rhodes. La muestra a ensayar, por ejemplo una lente, se limpia con agua jabonosa ligeramente caliente, se enjuaga con agua y luego se seca al aire. La lente se acondiciona luego durante como mínimo 2 horas a $23\pm 3^{\circ}\text{C}$ y $50\%\pm 10\%$ de humedad relativa. Se mide la transmisión de la luz de la muestra a 550 nm usando un instrumento Haze Gard Plus, fabricado por BYK-Gardner. La muestra acondicionada se monta en la plataforma de ensayo Eberbach. Si se ha de ensayar una lente, se pone en el centro de la plataforma con la cara cóncava hacia abajo. Se carga el mandril con un peso de 2,3 kg y se baja sobre la muestra. La muestra se somete a ciclos de retroceso y avance bajo la lana de acero y en contacto con la lana de acero a una velocidad de 100 veces por minuto, durante 2 minutos, de manera que la muestra pasa bajo la lana de acero 200 veces. La muestra se limpia nuevamente con agua jabonosa ligeramente caliente, se enjuaga con agua y se seca. Se vuelve a medir la transmisión de la luz a 550 nm. La diferencia entre los valores de la transmisión de la luz antes y después del ensayo, esto es delta (Δ) de la transmisión de la luz, es la ganancia de turbiedad.

Para determinar la resistencia a la abrasión superficial se puede usar también un medidor de la abrasión Bayer. La resistencia a la abrasión de un producto se cuantifica midiendo la turbiedad de la muestra de ensayo después de la abrasión y comparando ese valor con el medido en una muestra de control, por ejemplo, una lente plano preparada de bis(alilcarbonato) de dietilenglicol en el caso de un producto oftálmico. Usualmente, las mediciones se hacen en múltiples pares de muestra de ensayo/controles, por ejemplo, 5 pares. Las muestras y controles a ensayar se limpian con agua jabonosa ligeramente caliente, se enjuagan con agua y luego se secan al aire. Las muestras de ensayo y los controles se acondicionan durante como mínimo 2 horas, mientras que el material abrasivo se acondiciona durante como mínimo 24 horas en un ambiente a temperatura y humedad controladas ($23\pm 3^{\circ}\text{C}$ y $50\pm 10^{\circ}\text{C}$ de humedad relativa). Se mide la transmisión de luz de la muestra de ensayo y el control usando un dispositivo Haze-Gard Plus. La muestra de ensayo y el control se montan en el Bayer Abrader y el abrasivo, por ejemplo alúmina (Norton ZF E-327, abrasivo n.º 12) se pone en el platillo del aparato de abrasión Bayer Abrader. Cuando se ensayan lentes, se montan con la cara convexa hacia abajo, el Abrader se hace funcionar durante 4 minutos a una velocidad de 150 ciclos por minuto, con un total de 600 ciclos. Se limpian con agua jabonosa ligeramente caliente las muestras de ensayo y los controles, se enjuagan y se secan al aire. Se mide nuevamente la turbiedad de las muestras de ensayo y los controles a 550 nm usando el dispositivo Haze Gard Plus. La ganancia en peso se calcula a partir de la diferencia de los valores de la transmisión de la luz antes y después del desgaste. La relación Bayer de ganancia de la turbiedad se calcula dividiendo la turbiedad medida del control por la de la muestra a ensayar (relación de ganancia de la turbiedad = turbiedad (del control)/turbiedad (de la muestra a ensayar)). La relación de ganancia de la turbiedad Bayer para la película de AB curada por irradiación debe ser mayor que 0,6, preferiblemente mayor que 0,8.

La película de AB curada por irradiación también debe adherirse firmemente al revestimiento fotocromo aplicado al sustrato plástico. La adherencia se puede determinar por el ensayo convencional de adherencia, reconocido en la técnica, de pelado con papel celo de una retícula cruzada y por un ensayo de adherencia de pelado con papel celo de una retícula cruzada en agua a ebullición, que es un ensayo más exigente. El primer ensayo se denomina con frecuencia ensayo primario (1°) o ensayo en seco, mientras que el segundo se denomina frecuentemente ensayo secundario (2°) o ensayo en húmedo. En el ensayo primario, para hacer un primer corte alargado sobre la muestra, al que siguen un segundo y un tercer corte, se usa una herramienta de corte compuesta de 11 cuchillas distanciadas en aproximadamente 1 mm y de un espesor de 0,65 mm; los cortes 2° y 3° están a 90 grados y a través del primer corte. Los cortes 2° y 3° están separados entre sí para proporcionar zonas de retícula cruzada separadas. Se aplica una pieza de cinta celo Scotch 3M de 2,54 cm de ancho y de 5 a 6,3 cm de largo en la dirección del primer corte y se presiona ligeramente para alisar eliminando burbujas. La cinta de celo se separa luego por pelado de la superficie con un movimiento enérgico, rápido y continuo. Se repite el proceso con un trozo nuevo de cinta. Se aplica un trozo pequeño de cinta celo (3,8 cm) a cada una de las zonas de retícula cruzada producidas por los cortes 2° y 3° en una dirección de 90 grados con el primer corte y también se separan por pelado de la superficie estas piezas de cinta celo con un movimiento enérgico, rápido y continuo. Si se encuentra que se ha despegado del sustrato (revestimiento fotocromo) no más de un cuadrado de cada 100 cuadrados de la retícula producida por la herramienta de corte, se considera que el revestimiento ha pasado el ensayo de adherencia. De acuerdo con la presente invención, la película de AB curada por irradiación debe pasar el ensayo de adherencia por pelado con cinta celo de retícula cruzada para ser considerada como adherida al revestimiento fotocromo. Formulada de forma diferente, si la película de AB curada por irradiación pasa el ensayo de adherencia de pelado con cinta celo de retícula cruzada, se considera que se ha unido coherentemente (o unido cohesivamente) o agregado a la capa, por ejemplo, el revestimiento fotocromo al que se ha agregado.

Opcionalmente se puede realizar un ensayo de adherencia más severo, esto es, el ensayo secundario o ensayo en húmedo, para estimar la adherencia de la película de AB curada por irradiación al revestimiento fotocromo. Este ensayo, esto es, el ensayo de adherencia por pelado con cinta celo de retícula cruzada en agua a ebullición, implica poner la muestra a ensayar, por ejemplo una lente, en la que se ha hecho marcas de una retícula cruzada, como se ha descrito antes, en agua desionizada a ebullición durante 30 minutos. Después de que la muestra se enfríe a temperatura ambiente, se realiza el ensayo de adherencia por pelado con cinta celo de retícula cruzada descrito antes. Para esta modificación del ensayo en agua a ebullición se usan los mismos requerimientos de pasa/falla descritos antes.

La película de AB curada por irradiación también debe ser resistente a la eliminación por soluciones acuosas cáusticas inorgánicas, por ejemplo, soluciones relativamente diluidas de hidróxido de un metal alcalino, tales como soluciones de hidróxido sódico o hidróxido potásico. Se considera que la película es resistente a la eliminación por tales soluciones si el espesor de la película se reduce en no más de 0,5 micrómetros después de una exposición a una solución acuosa al 12,5% de hidróxido potásico a 60°C durante 4 minutos. Preferiblemente, el espesor de la película se

ES 2 309 208 T3

reduce en no más de 0,5 micrómetros después de 2 exposiciones, más preferiblemente de 3 exposiciones, a la solución acuosa de hidróxido potásico.

Además, se prefiere que la película de AB curada por irradiación actúe para proteger el revestimiento fotocromo por inhibir la emigración de material fotocromo del revestimiento fotocromo a la película de AB sobrepuesta y además que actúe como película barrera para el revestimiento fotocromo. La emigración fotocroma se puede evaluar por comparación de la densidad óptica saturada (OD) de la semivida de blanqueo ($\frac{1}{2}T$) de artículos fotocromos de la presente invención, esto es, un artículo con una película de AB curada por irradiación, que ha sido calentada a 100°C en horno durante 3 horas con un artículo fotocromo similar (un control) que no tiene la película de AB. Si se produce una migración fotocroma, se observará una disminución de la densidad óptica saturada y un aumento de la semivida de blanqueo. Se requiere la consideración de la semivida de blanqueo y los valores delta de la densidad óptica saturada para determinar si se ha producido migración fotocroma porque la película de AB puede actuar como filtro de la luz incidente que llega a la película de AB y pasa a través de ella al revestimiento fotocromo. Preferiblemente, el aumento de la semivida de blanqueo y la disminución de la densidad óptica saturada no cambian más de 20%, preferiblemente no más de 16%, más preferiblemente cambian menos de 10%, y, aún más preferiblemente, cambian no más de 5%.

La densidad óptica saturada y la semivida de blanqueo de un artículo fotocromo se pueden medir usando un banco óptico convencional, aparato que es bien conocido por los expertos en la técnica. Las muestras de ensayo se exponen a la irradiación UV en el banco óptico usando comúnmente una lámpara de arco de xenón. Se determina el cambio de la densidad óptica (ΔOD) del estado blanqueado al estado oscurecido estableciendo la transmitancia inicial de la muestra (estado blanqueado), exponiendo las muestras a la lámpara de arco de xenón para que proporcione radiación UV y activar así el (los) material(es) fotocromo(s) para producir el estado oscurecido. El cambio de la densidad óptica se calcula de acuerdo con la fórmula: $\Delta OD = \log(\% Tb/\% Ta)$, en la que % Tb es el porcentaje de transmitancia en el estado blanqueado, % Ta es el porcentaje de transmitancia en el estado activado (oscurecido) y el logaritmo es de base 10. La velocidad de blanqueo ($\frac{1}{2}T$) es el intervalo de tiempo en segundos para que el ΔOD de la forma activada del (los) material(es) fotocromo(s) del artículo alcance la mitad del ΔOD más alto después de quitar la fuente de irradiación activante, esto es, la lámpara de xenón.

De acuerdo con la presente invención, la película de AB curada por irradiación es también compatible con revestimientos resistentes a la abrasión de organosilano usados para proteger superficies plásticas de la abrasión, rasguños, etc. Los revestimientos resistentes a la abrasión de organosilano, denominados frecuentemente revestimientos duros o revestimientos duros basados en silicona, son bien conocidos en la técnica y son adquiribles comercialmente de varios fabricantes, tales como SDC Coatings, Inc., y PPG Industries, Inc. Se hace referencia a la patente U.S. n.º. 4.756.973, en la columna 5, líneas 1-45, y a la patente U.S. n.º. 5.462.806, en la columna 1, líneas 58 a columna 2, línea 8, y columna 3, línea 52 a columna 5, línea 50, en las que se describen revestimientos duros de organosilano. Se hace también referencia a las patentes U.S. n.º. 4.731.264, n.º. 5.134.191 y n.º. 5.231.156, y la publicación de patente internacional WO 94/20581 por las descripciones de revestimientos duros de organosilano.

Si bien una característica física descrita de la película de AB curada es que sea compatible con revestimientos duros de organosilano, como revestimiento resistente a la abrasión se pueden usar otros revestimientos que proporcionan resistencia a la abrasión y a la formación de rasguños, tales como revestimientos duros acrílicos polifuncionales, revestimientos duros basados en melamina, revestimientos duros basados en uretano, revestimientos de base alquídica, revestimientos duros basados en sol de sílice u otros revestimientos duros híbridos orgánicos o inorgánicos. Un experto en la técnica puede determinar fácilmente si la película de AB es compatible con revestimientos duros de organosilano aplicando un revestimiento duro de organosilano a la película de AB y determinando la compatibilidad de la película de AB al revestimiento duro mediante el ensayo de adherencia de pelado con cinta celo de retícula cruzada, que se realiza en el revestimiento duro. Preferiblemente, el revestimiento duro es un sistema basado en silicona.

Con el término "compatible con un revestimiento resistente a la abrasión (revestimiento duro) de organosilano" se entiende que la película de AB es capaz de tener depositado sobre su superficie un revestimiento resistente a la abrasión de organosilano y que el revestimiento duro de organosilano se adhiere a la película de AB en condiciones ordinarias de manipulación/desgaste, según el ensayo de adherencia de pelado con cinta celo de retícula cruzada. Naturalmente, el revestimiento duro de organosilano se puede eliminar por tratamiento con solución cáustica acuosa concentrada o por una severa abrasión mecánica. Además, el término revestimiento que contiene organosilano resistente a la abrasión (u otros términos de significado similar) significa que el revestimiento resistente a la abrasión se puede preparar de una composición que comprende como mínimo un organosilano.

En una realización, el revestimiento duro se puede preparar a partir de una composición que comprende de 35 a 95% en peso, como sólidos calculados, de como mínimo un monómero organosilano representado por la fórmula VII



VII

en la que R^1 puede ser glicidoxi alquilo C_{1-20} , preferiblemente glicidoxi alquilo C_{1-10} y, muy preferiblemente, glicidoxi alquilo C_{1-4} ; W puede ser hidrógeno, halógeno, hidroxilo, alcoxi C_{1-5} , alcoxi C_{1-5} alcoxi C_{1-5} , aciloxi C_{1-4} , fenoxi, alquil C_{1-5} fenoxi o alcoxi C_{1-3} fenoxi, siendo el mencionado halógeno bromo, cloro o flúor. Preferiblemente, W es hidrógeno, halógeno, hidroxilo, alcoxi C_{1-3} , alcoxi C_{1-3} alcoxi C_{1-3} , aciloxi C_{1-2} , fenoxi, alquil C_{1-3} fenoxi, o alcoxi

ES 2 309 208 T3

C₁₋₂ fenoxi, y el halógeno es cloro o flúor. Más preferiblemente, W es hidrógeno, alcoxi C₁₋₃, alcoxi C₁₋₃ alcoxi C₁₋₃, aciloxi C₁₋₂, fenoxi, alquil C₁₋₂ fenoxi o alcoxi C₁₋₃ fenoxi.

5 El porcentaje en peso como sólidos calculados, de los monómeros de silano representados por la fórmula empírica VII en la composición de revestimiento duro preferiblemente es de 40 a 90, más preferiblemente de 45 a 85 y, muy preferiblemente, de 50 a 70% en peso de sólidos calculados. El porcentaje en peso de sólidos calculados se determina como el porcentaje del silanol que teóricamente se forma durante la hidrólisis del ortosilicato.

Entre los monómeros de silano adecuados representados por la fórmula general VII están incluidos:

10

glicidoximetiltriethoxisilano,

glicidoximetiltrimetoxisilano,

15

alfa-glicidoxietiltrimetoxisilano,

alfa-glicidoxietiltriethoxisilano,

20

alfa-glicidoxipropiltrimetoxisilano,

alfa-glicidoxipropiltriethoxisilano,

alfa-glicidoxipropiltrimetoxisilano,

25

alfa-glicidoxipropiltriethoxisilano,

beta-glicidoxietiltrimetoxisilano,

beta-glicidoxietiltriethoxisilano,

30

beta-glicidoxipropiltrimetoxisilano,

beta-glicidoxipropiltriethoxisilano,

35

beta-glicidoxibutiltrimetoxisilano,

beta-glicidoxibutiltriethoxisilano,

40

gamma-glicidoxipropiltrimetoxisilano,

gamma-glicidoxipropiltriethoxisilano,

gamma-glicidoxipropiltripropoxisilano,

45

gamma-glicidoxipropiltributoxisilano,

gamma-glicidoxipropiltrimetoxisilano,

gamma-glicidoxipropiltrifenoxisilano,

50

gamma-glicidoxibutiltrimetoxisilano,

gamma-glicidoxibutiltriethoxisilano,

55

delta-glicidoxibutiltrimetoxisilano,

delta-glicidoxibutiltriethoxisilano,

60

hidrolizados de tales monómeros y mezclas de tales monómeros silano y sus hidrolizados.

65 La composición dura de las realizaciones anteriores descritas puede incluir además de 5 a 65% en peso, calculado como sólidos, de: (a) monómeros silano representados por la fórmula empírica VIII; (b) alcóxidos de metales representados por la fórmula empírica IX, o (c) una mezcla de ellos en una relación ponderal de (a):b de 1:100 a 100:1., Preferiblemente, la composición de revestimiento duro incluye de 10 a 60% en peso de sólidos calculados, más preferiblemente de 15 a 55 y, muy preferiblemente, de 30 a 50% en peso de sólidos calculados de los mencionados materiales (a), (b) o (c).

ES 2 309 208 T3

La composición de revestimiento duro puede incluir como mínimo un monómero silano representado por la siguiente fórmula empírica VIII:



5

en la que R^2 puede ser alquilo C_{1-20} , haloalquilo C_{1-20} , alqueno C_{2-20} , haloalqueno C_{2-20} , fenilo, fenil alquilo C_{1-20} , alquil C_{1-20} fenilo, fenil alqueno C_{2-20} , alqueno C_{2-20} fenilo, morfolino, aminoalquilo C_{1-20} , aminoalqueno C_{2-20} , mercapto alquilo C_{1-20} , mercapto alqueno C_{2-20} , cianoalquilo C_{1-20} , cianoalqueno C_{2-20} , acriloxi, metacriloxi o halógeno. El halógeno o halo puede ser bromo, cloro o flúor. Preferiblemente R^2 es un alquilo C_{1-10} , haloalquilo C_{1-10} , alqueno C_{2-10} , fenilo, fenil alquilo C_{1-10} , alquil C_{1-10} fenilo, morfolino, aminoalquilo C_{1-10} , aminoalqueno C_{2-10} , mercapto alquilo C_{1-10} , mercapto alqueno C_{2-10} , cianoalquilo C_{1-10} , cianoalqueno C_{2-10} o halógeno, siendo el halógeno o halo cloro o flúor.

10

En la fórmula VIII, R^3 puede ser alqueno C_{1-20} , alqueno C_{2-20} , fenileno, alqueno C_{1-20} fenileno, aminoalqueno C_{1-20} , aminoalqueno C_{2-20} ; Z puede ser hidrógeno, halógeno, hidroxilo, alcoxi C_{1-5} , alcoxi C_{1-5} alcoxi C_{1-5} , aciloxi C_{1-4} , fenoxi, alquil C_{1-3} fenoxi, o alcoxi C_{1-3} fenoxi, siendo el mencionado halo o halógeno bromo, cloro o flúor; cada uno de b y c es un número entero de 0 a 2 y la suma de b y c es un número entero de 0 a 3. Preferiblemente, R^3 es alqueno C_{1-10} , alqueno C_{2-20} , fenileno, alqueno C_{1-10} fenileno, aminoalqueno C_{1-10} , aminoalqueno C_{2-10} , Z es hidrógeno, halógeno, hidroxilo, alcoxi C_{1-3} , alcoxi C_{1-3} alcoxi C_{1-3} , aciloxi C_{1-2} , fenoxi, alquil C_{1-2} fenoxi o alcoxi C_{1-3} fenoxi, y el halo o halógeno es cloro o flúor.

15

20

Entre los monómeros silano adecuados representados por la fórmula general VIII están incluidos metiltrimetoxisilano, metiltrietoxisilano, metiltrimetoxietoxisilano, metiltriacetoxisilano, metiltripropoxisilano, metiltributoxisilano, etiltrimetoxisilano, etiltrietoxisilano y gamma-metacriloxipropil-trimetoxisilano, gamma-aminopropiltrimetoxisilano, gamma-aminopropiltriethoxisilano, gamma-mercaptopropiltrimetoxisilano, clorometiltrimetoxisilano, clorometiltrietoxisilano, dimetildietoxisilano, gamma-cloropropilmetildimetoxisilano, gamma-cloropropilmetildietoxisilano, ortosilicato de tetrametilo, ortosilicato de tetraetilo, hidrolizados de tales monómeros silano, y mezclas de tales monómeros silano y sus hidrolizados.

25

30

La composición de revestimiento duro puede incluir como mínimo un compuesto representado por la fórmula empírica IX:



35

en la que M se selecciona entre el grupo constituido por aluminio, antimonio, tantalio, titanio y zirconio; T es alcoxi C_{1-6} y q es un número entero equivalente a la valencia de M. Preferiblemente, M se selecciona entre aluminio, titanio y zirconio y T es alcoxi C_{1-5} , por ejemplo, propoxi.

40

La composición de revestimiento duro puede incluir también de 0 a 20% en peso, en relación al peso total de la composición, de un óxido metálico del grupo constituido por dióxido de silicio (sílice), óxido de aluminio (alúmina), óxido de antimonio, óxido de estaño, óxido de titanio, óxido de zirconio y mezclas de tales óxidos metálicos. El óxido metálico puede estar en forma de sol. Tal como se usa en la presente memoria, el término sol significa e incluye una dispersión coloidal de partículas sólidas finamente divididas de óxido metálico inorgánico en un líquido acuoso u orgánico. El tamaño medio de tales partículas puede variar de 1 a 200 nanómetros, preferiblemente de 2 a 100 nanómetros y, más preferiblemente, de 5 a 50 nanómetros.

45

Tales óxidos metálicos se pueden preparar por hidrólisis de un precursor de una sal metálica durante un tiempo suficiente para formar el tamaño de partícula deseado, o tales soles se pueden comprar comercialmente. Entre los ejemplos de soles de óxidos metálicos comercialmente disponibles que se pueden usar en la composición de revestimiento duro están incluidos los soles coloidales NALCO[®] (adquirible de NALCO Chemical Co.), los soles coloidales REMASOL[®] (adquiribles de Remet Corp.) y los soles coloidales LUDOX[®] (adquiribles de E.I. du Pont de Nemours Co., Inc.). Son adquiribles comercialmente soles de óxidos metálicos ácidos y alcalinos como dispersiones acuosas. Preferiblemente, el óxido metálico es sílice o alúmina suministrada en forma de sílice coloidal ácida estabilizada, alúmina coloidal ácida estabilizada, por ejemplo NALCO[®] 8676, o un sol ácido de sílice estabilizado revestido con alúmina, por ejemplo NALCO[®] 1056. Los soles de óxidos metálicos se pueden obtener también como dispersiones en líquidos orgánicos, por ejemplo, etanol, alcohol isopropílico, etilenglicol y 2-propoxietanol.

50

55

La composición de revestimiento duro contiene también una cantidad catalítica de un catalizador ácido soluble en agua. Una cantidad catalítica es la cantidad que es suficiente para causar la policondensación del (los) monómero(s) de silano. Típicamente, la cantidad catalítica del catalizador ácido puede variar de 0,01 a 10% en peso en relación al peso total de la composición de revestimiento duro. El catalizador ácido soluble en agua puede ser un ácido orgánico carboxílico o un ácido inorgánico. Entre los ejemplos de catalizadores adecuados están incluidos ácido acético, ácido fórmico, ácido glutárico, ácido maleico, ácido nítrico, ácido sulfúrico y ácido clorhídrico.

60

65

Los disolventes orgánicos presentes en la composición de revestimiento duro se pueden añadir o formar en suspensión por hidrólisis del (los) monómero(s) silano. Son disolventes orgánicos adecuados los que disolverán o dis-

persarán los componentes sólidos de la composición de revestimiento. La cantidad mínima de disolvente presente en la composición de revestimiento es una cantidad solvatante, esto es, una cantidad que es suficiente para solubilizar o dispersar los componentes sólidos de la composición de revestimiento. Por ejemplo, la cantidad de disolvente presente puede variar de 20 a 90% en peso en relación al peso total de la composición de revestimiento y depende, en parte, de la cantidad de monómero silano presente en la composición de revestimiento. Entre los disolventes adecuados están incluidos, no exclusivamente, los siguientes: benceno, tolueno, metil etil cetona, metil isobutil cetona, acetona, etanol, alcohol tetrahidrofurfurílico, alcohol propílico, carbonato de propileno, N-metilpirrolidinona, N-vinilpirrolidinona, N-acetilpirrolidinona, N-hidroxi metil-pirrolidinona, N-butilpirrolidinona, N-etilpirrolidinona, N-(N-octil)pirrolidinona, (N-dodecil)pirrolidinona, 2-metoxietiléter, xileno, ciclohexano, 3-metilciclohexanona, acetato de etilo, acetato de butilo, tetrahydrofurano, metanol, propionato de amilo, propionato de metilo, dietilenglicol monobutil éter, dimetilsulfóxido, dimetilformamida, etilenglicol, monoalquil y dialquil éteres de etilenglicol y sus derivados, que se comercializan como disolventes industriales bajo el nombre comercial CELLOSOLVE, propilenglicol metil éter y acetato de propilenglicol metil éter, que se venden bajo el nombre comercial de disolventes DOWANOL[®] PM y PMA respectivamente, y mezclas de tales disolventes.

Como componente de la composición de revestimiento duro puede estar presente una cantidad igualadora de tensioactivo(s) no iónico(s). Una cantidad igualadora es la cantidad que es suficiente para hacer que el revestimiento se esparza uniformemente o para igualar la composición de revestimiento duro sobre la superficie de la película de AB a la que se aplica. Preferiblemente, el tensioactivo no iónico es un líquido en las condiciones de uso y se usa en cantidades de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 1,0% en peso en relación a la cantidad de monómero(s) de silano. Se describen tensioactivos no iónicos adecuados en la *Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 3ª edición, vol. 22, págs. 360 a 377, cuya descripción se incorpora aquí por referencia. Entre otros tensioactivos no iónicos potenciales están incluidos los tensioactivos descritos en la patente U.S. n.º. 5.580.819, columna 7, línea 32 a columna 8, línea 46, cuya descripción se incorpora aquí por referencia.

Los ejemplos de tensioactivos no iónicos que se pueden usar en la composición de revestimiento duro incluyen los alquifenoles etoxilados, tales como los tensioactivos IGEPAL[®] DM u octilfenoxipolietoxietanol, que se vende como TRITON[®] X-100, un diol acetilénico tal como 2,4,7,9-tetrametil-5-decino-4,7-diol, que se vende como SURFYNOL[®] 104, dioles acetilénicos etoxilados tales como la serie de tensioactivos SURFINOL[®] 400, fluorotensioactivos tales como la serie de tensioactivos fluorquímicos FLUORAD[®], y tensioactivos no iónicos rematados tales como los octilfenol etoxilados rematados con bencilo, que se venden como TRITON[®] CF87, los alquiletoxilados rematados con óxido de propileno, disponibles comercialmente como la serie PLURAFAC[®] RA de tensioactivos, octilfenoxihexadeciletoxi bencil éter, copolímero de dimetil dimetilpolisiloxano modificado a poliéter en disolvente, que se vende como aditivo BYK[®]-306 por Byk Chemie, y mezclas de los tensioactivos mencionados.

En la composición de revestimiento duro también está presente agua en cantidad suficiente para formar hidrolizados del (los) monómero(s) silano. El agua presente en el sol opcional de óxido metálico puede suministrar la cantidad de agua necesaria. Si no es así, a la composición de revestimiento duro se puede añadir agua para proporcionar la cantidad adicional requerida para hidrolizar el (los) monómero(s) silano.

El revestimiento resistente a la abrasión (revestimiento duro) se puede aplicar a la película de AB usando las mismas técnicas de aplicación descritas respecto al revestimiento fotocromo y la película de AB, por ejemplo, revestimiento por giro. La película resistente a la corrosión se puede aplicar a un espesor de 0,5 a 10 micrómetros. Antes de aplicar el revestimiento duro, por ejemplo el revestimiento duro de organosilano, a la película de AB, la película de AB se puede tratar para intensificar su aptitud para recibir y adherir el revestimiento duro. Se pueden emplear tales tratamientos, por ejemplo, tratamientos con plasma, que se han descrito antes respecto al tratamiento previo del revestimiento fotocromo, antes de aplicar la película de AB.

En otra realización de la presente invención, a la capa de revestimiento duro se pueden aplicar revestimientos adicionales tales como revestimientos antirreflectantes. Se describen ejemplos de revestimientos antirreflectantes en la patente U.S. n.º. 6.175.450 y en la publicación de patente internacional WO 00/33111, cuyas descripciones se incorporan aquí por referencia.

La presente invención se describe más en particular en los ejemplos siguientes, que tienen sólo carácter ilustrativo puesto que para los expertos en la técnica resultarán evidentes numerosas modificaciones y variaciones de ellos. En los ejemplos, los porcentajes se dan como porcentajes en peso a no ser que se especifique lo contrario. Los materiales tales como monómeros, catalizadores, iniciadores, etc., que se identifican en un ejemplo por una letra baja entre paréntesis, se identifican similarmente en posteriores ejemplos.

Ejemplo 1

En el ejemplo siguiente se prepararon lentes de plástico de base 6,25, de 74 mm semiacabadas de bis(alilcarbonato) de dietilenglicol. Las lentes de ensayo se atacaron con hidróxido potásico al 12% durante 4 min a 80°C y luego se enjuagaron con agua. Las lentes se lavaron luego con agua jabonosa caliente, se enjuagaron con agua desionizada y se secaron con aire comprimido. Sobre la superficie de las lentes se aplicó por revestimiento por giro una capa muy delgada, por ejemplo monomolecular, de imprimación. La composición de la capa de imprimación era de 89% de disolvente diglima, 10% de metacrilato de 3-trimetoxisililpropilo y 0,4% de la sal de trifenilsulfonio de hexacloruro fosforoso, un fotoiniciador catiónico. La capa de imprimación se curó por exposición a la luz UV durante 4 segundos.

ES 2 309 208 T3

Se preparó una composición metacrílica de revestimiento fotocromo usando 7,4% de un monómero trimetacrilato, 59,4% de monómeros funcionales dimetacrilato, 2,97% de compuestos fotocromos de [1,2-b]naftopirano, 18,6% de disolvente orgánico, 3,7% de los antioxidantes Irganox I-245 e I-3114 y 0,37% de los fotoiniciadores Irgacure 819 y Lucirin TPO. También se añadió a la composición una pequeña cantidad de tintes fijados y tensioactivo fluorado. La suma de todos los componentes de la composición totalizó 100%.

El revestimiento metacrílico fotocromo se aplicó encima del revestimiento de imprimación por revestimiento por giro para obtener un espesor del revestimiento de aproximadamente 30 micrómetros. El revestimiento fotocromo se curó luego en presencia de un manto de nitrógeno por irradiación de UV de un bulbo de xenón pulsado. Después del curado, las lentes se calentaron en horno a 80°C durante una hora para eliminar cualquier disolvente orgánico residual del revestimiento.

El revestimiento fotocromo de las lentes a ensayar se trató con plasma durante 5 minutos usando una máquina Plasmatech que funcionaba a un nivel de potencia de 750 watt mientras que se introducía oxígeno a un caudal de 400 ml/min en la cámara de vacío de la máquina Plasmatech. Las lentes de ensayo se lavaron y secaron luego y se aplicó por revestimiento por giro una composición de película de AB preparada a partir de la formulación de la Tabla 1 para obtener un revestimiento de aproximadamente 5 micrómetros. El revestimiento se curó luego en presencia de un manto de nitrógeno por irradiación de UV de un bulbo de xenón pulsado.

TABLA 1

Formulación

Resina Armour 500 (a)	50,0%
Cyracure UVR-6119 (b)	48,1%
CD-1011 (c)	1,9%

(a) Una resina basada en acrilato que contiene fotoiniciador, comprada a Gerber Coburn

(b) Una resina epoxídica cicloalifática obtenida de Dow Chemical

(c) Fotoiniciador catiónico hexafluorofosfato triarilsulfónico

Se hornearon durante 1 hora a 100°C varias de las lentes de ensayo revestidas con película de AB y se ensayaron las propiedades de la película de AB. Esas lentes revestidas con película de AB se sometieron a una solución acuosa al 12% de KOH a 60°C durante aproximadamente 15 minutos en un baño de limpieza de revestimientos duros. La inspección visual de las lentes reveló que no había daño alguno de la película de AB por la solución de KOH. Se ensayó en cuanto a la adherencia una lente revestida con película de AB y horneada usando el ensayo de pelado de retícula cruzada de Bayer y se observó que pasaba tanto el ensayo primario (en seco) como el secundario (en húmedo). El ensayo de abrasión de tales lentes de ensayo por el ensayo de abrasión de Bayer y el ensayo de rascadura con lana de acero dio por resultado una relación de Bayer de aproximadamente 1 y una ganancia de turbiedad en el ensayo con lana de acero de aproximadamente 6, lo que demuestra la resistencia a la formación de rasguños de la película de AB.

Las lentes de ensayo a las que se había aplicado el revestimiento de película de AB se revistieron además con un revestimiento resistente a la abrasión de la siguiente manera. La superficie de la película de AB de las lentes a ensayar se trató con plasma durante 5 minutos usando una máquina Plasmatech que trabajaba a un nivel de 750 watt mientras que se introducía oxígeno gas a un caudal de 400 ml/min en la cámara de vacío de la máquina Plasmatech. Se aplicó a la lente un revestimiento resistente a la abrasión basado en siloxano (revestimiento duro NT, adquirible de Essilor of America) y se curó por calentamiento de la lente durante 3 horas a 100°C. Se expuso a la luz UV una lente de muestra y se observó el cambio de color. La lente cambió el color a su color original cuando se quitó la fuente de luz UV. La lente de muestra se ensayó en cuanto a la adherencia usando el ensayo de pelado de retícula cruzada y se observó que pasaba el ensayo primario (en seco) y el secundario (en húmedo).

La lente de ensayo con revestimiento duro y una lente de control, que se preparó de la misma manera que la lente de ensayo con revestimiento duro pero que no tenía la capa de película basada en acrilato, se ensayaron en cuanto a la resistencia a una solución cáustica. Se eliminó la capa de revestimiento duro de la lente de ensayo y de la lente de control. No se observó daño en la capa de la película basada en acrilato debajo de la lente de ensayo. La lente revestida con revestimiento duro y la lente de control se ensayaron usando el ensayo de rascadura con lana de acero y el ensayo de abrasión de Bayer. La ganancia de turbiedad para el ensayo de lana de acero era de aproximadamente 0,2 para la lente de ensayo y de aproximadamente 1 para la lente de control. En el ensayo de abrasión de Bayer, la lente de ensayo tenía una relación de Bayer de aproximadamente 2, mientras que la lente de control tenía una relación de Bayer de

ES 2 309 208 T3

aproximadamente 3. Este dato revela que la película de AB mejora la resistencia a la formación de rasguños de la lente.

Las lentes de ensayo revestidas con el revestimiento duro se ensayaron por volteo en un dispositivo de volteo que contenía un elemento de evaluación (Tumble Mix de Colts Laboratories, Pinellas Park, FL) durante 20 minutos para inducir rasguños sobre la superficie de la lente. El elemento de evaluación se usa comúnmente para simular 2 años de desgaste de un revestimiento duro. El dispositivo de volteo se puede adquirir también de Colts Laboratory. Las lentes de muestra se maceraron en isopropanol durante 1 hora. Las lentes maceradas se secaron con chorro de aire y se observaron en luz laminar. Las lentes se evaluaron en una escala de 1 a 4 considerando el número y el tamaño de defectos hinchados (1 = no hay hinchamiento, 2 = ligero hinchamiento, 3 = hinchamiento moderado, 4 = hinchamiento severo) para determinar el grado de hinchamiento aparente del revestimiento fotocromo debajo de las rasguños producidos en el revestimiento duro durante el volteo. Este ensayo se denomina ensayo de Volteo/IPA. La lente de ensayo no presentaba hinchamiento (una puntuación de 1) mientras que la lente de control tenía un hinchamiento severo (una puntuación de 4).

Como medida de la compatibilidad de un revestimiento antirreflectante (AR), se revistieron lentes de ensayo revestidas (y una lente de control que no tenía película de AB debajo del revestimiento duro) con AR mediante revestimiento con Reflection Free por Essilor of America. Estas lentes se ensayaron para determinar la temperatura a la que el revestimiento de AR se rasguña usando un ensayo de mantenimiento en horno. Después de revestir con AR, las lentes se inspeccionaron para ver agrietamiento o formación de rasguños en el revestimiento de AR. Si no se encuentran rasguños, se calienta a 50°C en horno de convección durante 1 hora un mínimo de una muestra y una lente de control. Se dejan enfriar las lentes a temperatura ambiente durante 30 minutos y se inspeccionan nuevamente para ver si el revestimiento fotocromo y/o la película de AB de las lentes presenta agrietamiento o rasguños. Si no hay grietas o rasguños, se aumenta la temperatura del horno en 10°C y se repite el proceso. El ciclo de calentamiento, enfriamiento e inspección continúa hasta que se aprecien rasguños en el revestimiento fotocromo y/o la superficie de la película de AB. Se confirma la temperatura a que se forman rasguños con muestras de lentes recientemente preparadas sometidas a la temperatura de formación de observada y a una temperatura 10°C más baja para confirmar que no se forman rasguños a la temperatura más baja. En las muestras de lentes que tienen el revestimiento de AB se formaron rasguños a 80°C, mientras que en las lentes de control que no tenían película de AB (sólo la película fotocroma) se formaron rasguños a 50°C. Este dato demuestra que el uso de la película de AB aumentó sustancialmente la temperatura a la que se forman rasguños en la lente.

Ejemplo 2

En el ejemplo siguiente se usaron lentes de plástico semiacabadas, de base 6.24, de 74 mm preparadas de bis (alilcarbonato) de dietilenglicol. Las lentes a ensayar se atacaron con hidróxido potásico al 12% durante 4 minutos a 60°C y luego se enjuagaron con agua. Las lentes se lavaron luego con agua jabonosa caliente, se enjuagaron con agua desionizada y se secaron con aire comprimido. Sobre la superficie de las lentes se aplicó por revestimiento por giro una capa muy delgada, por ejemplo monomolecular, de imprimación. La composición de la capa de imprimación era de 89,6% de disolvente diglima, 10% de metacrilato de 3-trimetoxisililpropilo y 0,4% de la sal de trifenilsulfonio de hexacloruro fosforoso, un fotoiniciador catiónico. La capa de imprimación se curó por exposición a la luz UV durante 4 segundos.

Se preparó una composición metacrílica de revestimiento fotocromo usando aproximadamente 7,8% de un monómero metacrilato de alcoxisililalquilo, 7,8% de un monómero trimetacrilato, 62,7% de monómeros funcionales dimetacrilato, 4,7% de compuestos fotocromos de [1,2-b]naftopirano, 11,8% de disolvente orgánico, 1,7% de los antioxidantes Irganox I-245, 3,1% de HALS polimerizable (el estabilizador frente a la luz de amina con impedimento FA-711MM, asequible de Hitachi Chemical Co.) y 0,39% de los fotoiniciadores Irgacure 819 y Lucirin TPO. También se añadió a la composición una pequeña cantidad de tintes fijados y tensioactivo fluorado. La suma de todos los componentes de la composición totalizó 100%.

El revestimiento metacrílico fotocromo se aplicó encima del revestimiento de imprimación por revestimiento por giro para obtener un espesor del revestimiento de aproximadamente 30 micrómetros y el revestimiento fotocromo se curó luego en presencia de un manto de nitrógeno por irradiación de UV de un bulbo de xenón pulsado. Después del curado, la lente se calentó en horno a 80°C durante una hora para eliminar cualquier disolvente orgánico residual del revestimiento.

Las lentes a ensayar revestidas con el revestimiento fotocromo se trataron con plasma durante 5 minutos usando una máquina Plasmatech a un nivel de potencia de 750 watt mientras que se introducía oxígeno a un caudal de 400 ml/min en la cámara de vacío de la máquina Plasmatech. Las lentes se lavaron y secaron luego y se aplicó por revestimiento por giro una composición de película basada en acrilato (película de AB) preparada a partir de la formulación de la Tabla 2 para obtener un revestimiento de aproximadamente 10 micrómetros. El revestimiento se curó luego en presencia de un manto de nitrógeno por irradiación de UV de un bulbo de xenón pulsado.

65

ES 2 309 208 T3

TABLA 2
Formulación

SR-399 (d)	4,0%
SR-350 (e)	24,2%
SR-348 (f)	28,2%
Epon 828 (g)	24,2%
A-187 (h)	16,1%
BAPO (i)	0,08%
CD-1011(c)	3,2%

(d) Pentaacrilato de dipentaeritritol, obtenido de Sartomer Company

(e) Trimetacrilato de trimeilolpropano, obtenido de Sartomer Company

(f) Dimetacrilato de bisfenol A etoxilado, obtenido de Sartomer Company

(g) Una resina epoxídica basada en bisfenol A/epiclorhidrina, obtenida de Resolution Performance Products

(h) Monómero de gamma-glicidoxipropiltrimetoxisilano, obtenido de OSI Specialty Products

(i) Fotoiniciador de óxido de bisacrilfosfina (Irgacure 819 de Ciba-Geigy)

Varias de las lentes de ensayo revestidas con película de AB se calentaron en horno a 100°C durante 1 hora y se ensayaron las propiedades de la película de AB. Tales lentes revestidas con película de AB se sometieron a una solución acuosa de KOH al 12% a 60°C durante aproximadamente 7 minutos en una línea de limpieza de revestimientos duros. Una inspección visual de las lentes reveló que no había daño de la película provocado por la solución de KOH. Se ensayó en cuanto a la adherencia una lente de ensayo revestida con película de AB y calentada en horno a 60°C usando el ensayo de pelado de retícula cruzada y pasó tanto el ensayo primario (en seco) como el secundario (en húmedo). La resistencia a la abrasión de tales lentes de ensayo se determinó por el ensayo de abrasión de Bayer y el ensayo de abrasión con lana de vidrio, que dieron por resultado una relación de Bayer de aproximadamente 0,6 y una ganancia de turbiedad en el ensayo con lana de acero de aproximadamente 16, lo que demuestra la resistencia de la película de AB a la formación de rasguños.

Se revistieron con un revestimiento resistente a la abrasión lentes de ensayo a las que se había aplicado la película de AB de la siguiente manera. La superficie de la película de AB sobre las lentes de ensayo se trató con plasma durante 5 min usando una máquina Plasmatech que funcionaba a un nivel de potencia de 600 watt mientras que se introducía en la cámara de vacío de la máquina Plasmatech oxígeno a un caudal de 400 ml/min. A las lentes aplicó Transitions Optical, Ltd. un revestimiento resistente a la abrasión basado en siloxano (Silvue 124, obtenido de SDC Technologies), que se curó por calentamiento a 105°C durante 5 horas. La lentes se expusieron a la luz UV y se observó que cambiaba el color. Las lentes recuperaron el color original cuando se quitó la fuente de luz UV. Se ensayó una lente en cuanto la adherencia usando el ensayo de pelado de retícula cruzada y se observó que pasaba el ensayo primario (en seco) y el secundario (en húmedo).

Se ensayaron usando el ensayo de rascadura con lana de acero y el ensayo de abrasión de Bayer una lente con revestimiento duro y una lente de control que se preparó de la misma manera que las lentes de ensayo con revestimiento duro pero que no tenía la capa de película basada en acrilato. La ganancia de turbiedad de las lentes usando el ensayo de rascadura con lana de acero era de aproximadamente 0,3 y de aproximadamente 2,4 la de la lente de control. En el ensayo de abrasión de Bayer, la lente de ensayo tenía una relación de Bayer de aproximadamente 1,7 mientras que la lente de control tenía una relación de Bayer de aproximadamente 1,2. Este dato revela que la capa de película basada en acrilato mejoró la resistencia a la rascadura de la lente.

Usando el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 1, se ensayaron lentes de ensayo por volteo en un dispositivo de volteo que contenía elementos de evaluación (Tumble Mix de Colts Laboratories, Pinellas Park, FL) durante 20 min para inducir rasguños en la superficie de las lentes (ensayo Volteo/IPA). La lente de ensayo no presentaba

ES 2 309 208 T3

hinchamiento (una puntuación de 1), mientras que la lente de control presentaba un hinchamiento severo (puntuación de 4).

5 Como medida de la compatibilidad de revestimientos antirreflectantes (AR), se revistieron con AR usando un revestimiento Reflection Free por Essilor of America. En estas lentes se determinó la temperatura a la que fisura el revestimiento de AR por un ensayo de mantenimiento en horno descrito en el Ejemplo 1 En las lentes de muestra, los revestimientos fisuraron a 80°C, mientras que las lentes de control fisuraron a 60°C. Este dato demuestra que el uso de la película de AB eleva sustancialmente la temperatura de fisuración de la lente.

10 Ejemplo 3

En el Ejemplo siguiente se usaron lentes de plástico semiacabadas de 70 mm preparadas de un sustrato orgánico polímero de calidad óptica. Las lentes de ensayo se lavaron con agua jabonosa caliente, se enjuagaron con agua clara y luego se rociaron con alcohol isopropílico y se secaron. Las lentes de ensayo se trataron con plasma durante 1 minuto usando una máquina Plasmatech a una potencia fijada a 100 watt mientras que se introducía oxígeno a un caudal de 100 ml/min en la cámara de vacío de la máquina Plasmatech. A las lentes tratadas con plasma y curadas térmicamente se aplicó un revestimiento fotocromo de poliuretano (del tipo descrito en la patente U.S. n°. 6.187.444 B1). El espesor del revestimiento fotocromo de poliuretano era de aproximadamente 20 micrómetros. Las lentes de ensayo revestidas se lavaron y secaron luego y el revestimiento fotocromo se trató con plasma durante 5 minutos usando la máquina Plasmatech a una potencia de 400 watt mientras que en la cámara de vacío de la máquina Plasmatech se introducía oxígeno a un caudal de 200 ml/min. Se prepararon 3 formulaciones basadas en acrilato de los componentes dados en la Tabla 3 y cada formulación se aplicó a la superficie de lentes de ensayo separadas por revestimiento por giro. Los revestimientos se curaron en atmósfera de nitrógeno con luz UV de un bulbo V. El espesor de los revestimientos de película de AB era de aproximadamente 5 micrómetros.

25 TABLA 3

Formulación

Componente	A%	B%	C%
SR-206 (j)	9,95	29,85	24,88
SR-348 (f)	29,65	-	-
BPA-DCH-DMA (k)	-	29,85	24,88
TPO (l)	0,12	0,18	0,15
BAPO (j)	0,08	0,12	0,10
UVR-6110 (m)	43,65	26,40	26,40
CD-101 (c)	1,35	3,60	3,60
A-174 (n)	7,50	10,00	10,00
HEMA (o)	7,50	-	10,00

(j) Dimetacrilato de etilenglicol (Sartomer)

(k) Dimetacrilato de glicerolato (1 glicerol/1 fenol) de bisfenol A 1 (Aldrich)

(l) Óxido de difenil (2,4,6-trimetilbenzoil)fosfina (Aldrich)

(m) 3,4-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexanocarboxilato (Dow)

(n) Metacrilato de 3-(trimetoxisil)propilo (Aldrich)

(o) Metacrilato de hidroxietilo (Aldrich)

65 Lentes de ensayo revestidas con película de AB se expusieron a la luz UV y se observó que cambiaban de color reversiblemente. Se determinó la resistencia a la abrasión y a una solución cáustica de las películas de AB por los procedimientos que se describen seguidamente. Para la resistencia a soluciones cáusticas se midió la turbiedad inicial de

ES 2 309 208 T3

las lentes de ensayo usando un BYK Gardner Haze Instrument. La lente de ensayo se sumergió luego en una solución acuosa a 60°C de hidróxido sódico (NaOH) al 12% durante 5 minutos. La lente de ensayo se observó cuidadosamente para ver si la película de AB se había despegado de la lente. Después se volvió a medir la turbiedad final de la lente y se registró la diferencia entre las mediciones de la turbiedad (turbiedad final menos turbiedad inicial). Este procedimiento se denomina en esta memoria Ensayo Delta Haze (delta del brillo). Los valores de delta del brillo para las películas de AB de las formulaciones A, B y C de la Tabla 3 eran de 0,00, 0,43 y 0,19, respectivamente. Valores de delta del brillo inferiores a 2, preferiblemente inferiores a 1, demuestran que las películas de AB son resistentes a la eliminación por películas por soluciones cáusticas, por ejemplo, de hidróxido sódico. Los valores anteriores de delta del brillo de las películas de AB preparadas de las formulaciones A, B y C revelan que tales películas de AB son resistentes a su eliminación por una solución inorgánica acuosa cáustica. La resistencia a la abrasión (resistencia a la formación de rasguños) de la película de AB se determinó por el ensayo de abrasión de Bayer. Los resultados del ensayo de abrasión de Bayer se presentan en la Tabla 4.

Varias de cada una de las lentes de ensayo revestidas con película de AB se calentaron a 100°C durante 3 horas y se determinó la adherencia de las películas de AB por el ensayo de pelado de retícula cruzada. Los resultados se tabulan en la Tabla 4.

Otras lentes de ensayo revestidas con película de AB se trataron con plasma durante 1 minutos usando la máquina Plasmatech a una potencia de 100 watt mientras que se introducía oxígeno a un caudal de 100 ml/min en la cámara de vacío de la máquina Plasmatech, y a la superficie de las lentes se aplicó por revestimiento por giro un revestimiento duro basado en siloxano (HC). Posteriormente las lentes se calentaron a 60°C durante 20 minutos y luego a 100°C durante 3 horas. El revestimiento duro basado en siloxano tenía un espesor de aproximadamente 2 micrómetros. Las lentes con revestimiento duro se ensayaron en cuanto a la adherencia del revestimiento duro usando el ensayo de pelado de retícula cruzada y también el ensayo Volteo/IPA de hinchamiento (fisuración) descrito en el Ejemplo 1. Los resultados se tabulan en la Tabla 4.

Ejemplo 4

En el ejemplo siguiente se usaron lentes semiacabados de plástico de 70 mm, preparadas a partir de bis(alilcarbonato) de dietilenglicol. Las lentes se lavaron con agua jabonosa, se enjuagaron con agua desionizada y se rociaron con alcohol isopropílico. Una superficie de las lentes de ensayo se trató con una solución acuosa al 12% en peso de hidróxido sódico durante 2 minutos, luego se enjuagaron con agua clara. A la superficie tratada se aplicó de la manera descrita en el Ejemplo 1 una capa de imprimación muy delgada, por ejemplo de espesor monomolecular, preparada de la composición de imprimación descrita en el Ejemplo 1 y se curó por luz UV. A la capa de imprimación se aplicó por revestimiento por giro un revestimiento metacrílico fotocromo de 20 micrómetros del tipo descrito en el Ejemplo 1 y se curó por exposición a la luz UV de un bulbo V en atmósfera de nitrógeno. El revestimiento metacrílico fotocromo se trató con plasma durante 5 minutos usando la máquina Plasmatech a una potencia fijada a 400 watt mientras que en la cámara de vacío de la máquina Plasmatech se introducía oxígeno a un caudal de 200 ml/min. Se preparó una formulación basada en acrilato que comprendía SR-206 (22,39%); BPA-DOH-DMA (22,39%); TPO (0,13%); BAPO (0,09%); UVR-6110 (30,80%); CD-1011 (4,20%); A-174 (10,00%) y HEMA (10,00%) [véase la Tabla 3 para las definiciones de las abreviaturas] y se aplicó a la superficie de las lentes tratada con plasma. La película de AB resultante se curó por exposición a la luz UV de un bulbo V en atmósfera de nitrógeno; el espesor de la película era de aproximadamente 5 micrómetros.

Se expusieron a la luz UV lentes de ensayo revestidas con película de AB y se observó un cambio de color reversible. La resistencia a una solución cáustica de la película de AB se ensayó usando el ensayo delta de turbiedad. El valor de delta de turbiedad era de 0,31, lo que demostraba la resistencia de la película de AB a su eliminación por soluciones inorgánicas cáusticas. La resistencia a la abrasión de la película de AB se ensayó usando el ensayo de abrasión de Bayer. El resultado se da en la Tabla 4, en la línea para lentes de ensayo D.

Se calentó a 100°C durante 3 horas una lente revestida con película de AB y se ensayó la propiedad de adherencia de tal lente con el ensayo de pelado de retícula cruzada. El resultado se da en la Tabla 4, en la línea para lentes de ensayo D.

Otras lentes de ensayo revestidas con película de AB se trataron con plasma durante 1 minutos usando la máquina Plasmatech a una potencia fijada de 100 watt mientras que se introducía en la cámara de vacío de la máquina Plasmatech oxígeno a un caudal de 100 ml/min, y a la superficie tratada con plasma se aplicó por giro un revestimiento duro basado en siloxano. Posteriormente las lentes se calentaron a 60°C durante 20 minutos y luego a 100°C durante 3 horas. El revestimiento duro basado en siloxano tenía un espesor de aproximadamente 2 micrómetros. Se determinó la adherencia de una lente con revestimiento duro usando el ensayo de pelado de retícula cruzada y se ensayó en cuando al hinchamiento otra lente con revestimiento duro usando el ensayo de Volteo/IPA descrito antes. Los resultados se dan en la Tabla 4, en la línea para lentes de ensayo D.

65

ES 2 309 208 T3

TABLA 4

Lente de ensayo	Película de AB. Adherencia seco/húmedo pérdida%	Abrasión de Bayer	Revestimiento duro Adherencia seco/húmedo pérdida %	Ensayo de hinchamiento Volteo/IPA
A	0/0	0,66	0/0	1
B	0/0	0,85	25/0	1
C	0/0	0,95	0/0	1
D	0/0	0,74	0/0	1

Los datos presentados en la Tabla 4 indican que todas las lentes de ensayo eran resistentes a la formación de rasguños (teniendo valores de la resistencia a la abrasión de Bayer mayores que 0,5), que las películas de AB se adhirieron cohesivamente al revestimiento fotocromo al que se aplicó la película de AB, que el revestimiento duro basado en siloxano también se adhirió a la película de AB y que el revestimiento duro no presentaba hinchamiento como resultado del ensayo de Volteo/IPA.

Ejemplo 5

En el ejemplo siguiente se emplearon lentes semiacabadas de 70 mm de policarbonato con revestimiento duro de PDQ obtenidas de Gentex Optics. Las lentes de ensayo se lavaron con agua jabonosa, se enjuagaron con agua clara, se rociaron con alcohol isopropílico y se secaron. Las lentes de ensayo se trataron con plasma durante 1 minuto usando una máquina Plasmatech a una potencia fijada a 100 watt mientras que se introducía oxígeno a un caudal de 100 ml/min en la cámara de vacío de la máquina Plasmatech. A las lentes tratadas con plasma se aplicó un revestimiento fotocromo de poliuretano (del tipo descrito en la patente U.S. n.º. 6.187.444 B1) y se curaron térmicamente. El espesor del revestimiento fotocromo de poliuretano era de 20 micrómetros aproximadamente. El revestimiento fotocromo de poliuretano de las lentes de ensayo se trató con plasma durante 1 minuto a 100 watt mientras que se introducía oxígeno a un caudal de 40 ml/min en la cámara de vacío de la máquina Plasmatech. Se prepararon 4 formulaciones basadas en acrilato de los componentes dados en la Tabla 5 y cada formulación se aplicó a la superficie de lentes de muestra separadas por revestimiento por giro. Las películas resultantes tenían un espesor de aproximadamente 5 micrómetros. Los revestimientos se curaron con luz UV de un bulbo V en presencia de nitrógeno.

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 309 208 T3

TABLA 5
Formulación

Componente	A%	B%	C%	D%
BPA-DOH-DMA (k)	32,56	26,31	-	-
SR-206 (j)	32,56	26,31	-	-
SR-247 (q)	-	-	33,50	33,50
SR-350 (e)	-	-	11,96	11,96
UVR-6110 (m)	11,2	9,31	-	-
NB#828150 (s)	12,63	31,48	-	19,98
Desmodur PL 340 (t)	-	-	19,98	-
HEMA (o)	4,55	4,81	34,30	34,30
A-174 (n)	4,55	-	-	-
DBTDL (u)	0,10	0,25	0,10	0,10
TPO (l)	0,20	0,16	0,08	0,08
BAPO (i)	0,13	0,11	0,08	0,08
CD-1011 (c)	1,53	1,27	-	-

(s) Producto de poliisocianato bloqueado basado en HDI (diisocianato de hexametileno) que se dice que contiene un grupo metacrilato monofuncional (obtenido de Bayer Corp. bajo el código de producto XD-045323)

(t) IPDI (diisocianato de isoforona) bloqueado, obtenido de Bayer Corp.

(u) Dilaurato de dibutilestaño

Lentes de ensayo revestidas con película de AB se expusieron a la luz UV y se observó que cambiaban reversiblemente de color. La resistencia de estas películas a soluciones cáusticas se determinó usando los valores de delta de turbiedad. Los valores de delta de turbiedad para las películas de AB preparadas con las formulaciones A, B, C y D de la Tabla 5 eran de 0,29, 0,26, 0,07 y 0,43, respectivamente, lo que demuestra que las películas de AB eran resistentes a la eliminación por soluciones acuosas inorgánicas cáusticas. Las películas de AB de estas lentes que se prepararon con las formulaciones A, B, C y D de la Tabla 5 se ensayaron también en cuanto a la resistencia a la formación de rasguños usando el ensayo de abrasión de Bayer. Los resultados están tabulados en la Tabla 6, datos que revelan que las películas de AB son resistentes a la formación de rasguños.

Las lentes de ensayo revestidas con película de AB se calentaron en horno a 100°C durante 3 horas, y estas lentes se ensayaron en cuanto a la adherencia usando el ensayo de pelado de retícula cruzada. Los resultados se presentan en la Tabla 8.

La película de AB que reviste las lentes de ensayo revestidas con película de AB se trató con plasma durante 1 minutos usando una máquina Plasmatech a una potencia de 100 watt mientras que se introducía oxígeno a un caudal de 100 ml/min en la cámara de vacío de la máquina Plasmatech y sobre la película de AB se aplicó un revestimiento duro basado en siloxano. Después se calentaron las lentes a 60°C durante 20 minutos y luego a 100°C durante 3 horas. El revestimiento duro basado en siloxano tenía un espesor de aproximadamente 2 micrómetros. Las lentes de ensayo revestidas con revestimiento duro se ensayaron en cuanto a la adherencia de la película de acrilato usando el ensayo de pelado de retícula cruzada, y en cuanto al hinchamiento usando el ensayo de Volteo/IPA. Los resultados se tabulan en la Tabla 6.

ES 2 309 208 T3

TABLA 6

Lente de ensayo	Película de AB. Adherencia seco/húmedo pérdida%	Abrasión de Bayer	Revestimiento duro Adherencia seco/húmedo pérdida %	Ensayo de hinchamiento Tumble/IPA
A	0/0	0,87	0/0	1
B	0/0	0,84	25/0	1
C	0/0	1,01	0/0	1
D	0/0	1,37	0/0	1

Los datos de la Tabla 6 revelan que, cuando cada una de las 4 formulaciones presentadas en la Tabla 5 se usó como película de AB sobre un revestimiento fotocromo de poliuretano en una lente, la película de AB se unió cohesivamente al revestimiento fotocromo de poliuretano, y el revestimiento duro basado en siloxano aplicado sobre la película de AB se unió cohesivamente a la película de AB. Además, no se observó hinchamiento de la capa dura, como lo revela el ensayo de Volteo/IPA.

Aunque la presente invención se ha descrito haciendo referencia a detalles específicos de ciertas de sus realizaciones, no se pretende que tales detalles se consideren como limitaciones del ámbito de la invención excepto que estén incluidas en las reivindicaciones que se acompañan.

REIVINDICACIONES

1. Un artículo fotocromo que comprende, en combinación:

- 5 (a) un sustrato orgánico polímero,
- 10 (b) un revestimiento orgánico polímero fotocromo unido a como mínimo una superficie del mencionado sustrato polímero, revestimiento polímero que comprende una cantidad fotocroma de como mínimo un material orgánico fotocromo,
- 15 (c) una película basada en acrilato, curada por irradiación, unida coherentemente al mencionado revestimiento polímero fotocromo, en el que la película basada en acrilato, curada por irradiación, se prepara a partir de una composición que comprende una mezcla de 10 a 85% en peso de monómero(s) iniciado(s) catiónicamente y de 90 a 15% en peso de monómero(s) acrilato iniciado(s) por radicales libres, y que es:
- (1) resistente a la eliminación por una solución inorgánica acuosa cáustica,
- (2) compatible con un revestimiento resistente a la abrasión que contiene organosilano, y
- 20 (3) más resistente a rasguños que el mencionado revestimiento polímero fotocromo; y
- (d) un revestimiento resistente a la abrasión basado en organosilano fijado sobre la superficie de la película basada en acrilato.

25 2. El artículo fotocromo de la reivindicación 1, en el que el sustrato polímero se selecciona entre materiales termoendurecibles y termoplásticos que tienen un índice de refracción de 1,48 a 1,74.

30 3. El artículo fotocromo de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el sustrato polímero es un sustrato seleccionado entre sustratos termoendurecibles preparados a partir de composiciones polimerizables que comprenden monómero(s) carbonato de alildiglicol, sustratos preparados de policarbonatos termoplásticos, sustratos preparados a partir de poliureauretanos y sustratos preparados a partir de composiciones que comprenden el producto de reacción de isocianato(s) polifuncional(es) y monómero(s) politiol o poliepisulfuro.

35 4. El artículo fotocromo de la reivindicación 3, en el que el carbonato de alildiglicol es bis(alilcarbonato)de dietilenglicol.

40 5. El artículo fotocromo de la reivindicación 3, en el que el polímero termoendurecible es un polímero preparado a partir de una composición polimerizable que comprende monómero carbonato de alildiglicol, polímero que tiene un índice de refracción de 1,50 a 1,67.

6. El artículo fotocromo de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el revestimiento polímero orgánico fotocromo se selecciona entre revestimientos fotocromos basados en poliuretano, revestimientos fotocromos basados en poli(met)acrilato y revestimientos fotocromos basados en resinas epoxídicas.

45 7. El artículo fotocromo de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el material fotocromo se selecciona entre los materiales fotocromos espirooxazinas, benzopiranos, naftopiranos, fúlgidos, ditizonatos metálicos y mezclas de tales materiales fotocromos.

50 8. El artículo fotocromo de la reivindicación 7, en el que el material fotocromo orgánico se selecciona entre entre espirooxazinas, naftopiranos, fúlgidos fotocromos y mezclas de tales materiales fotocromos.

55 9. El artículo fotocromo de la reivindicación 7, en el que el naftopirano fotocromo se selecciona entre nafto[1,2-b]piranos, nafto[2,1-b]piranos, espiro-9-fluoreno[1,2-b]piranos, fenantropiranos, quinopiranos y naftopiranos condensados con indeno, y la espirooxazina se selecciona entre naftooxazinas y espiro(indolina)piridobenzoxazinas.

60 10. El artículo fotocromo de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el material fotocromo del revestimiento fotocromo comprende (a) como mínimo un material orgánico fotocromo que tiene un máximo de absorción activado en el espectro visible lambda max de 400 a menos de 550 nanómetros, y (b) como mínimo un material orgánico fotocromo que tiene un máximo de absorción activado en el espectro visible lambda max de 550 a 700 nanómetros.

11. El artículo fotocromo de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el material activo fotocromo del revestimiento fotocromo está presente en una cantidad de 0,5 a 40, preferiblemente de 1 a 30% en peso.

65 12. El artículo fotocromo de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el revestimiento fotocromo tiene un espesor de 5 a 200, preferiblemente de 10 a 100, más preferiblemente de 10 a 50 micrómetros.

ES 2 309 208 T3

13. El artículo fotocromo de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la película basada en acrilato, curada por irradiación, se prepara a partir de una composición que comprende una mezcla de 30 a 70% en peso de monómero(s) epoxídico(s) iniciado(s) catiónicamente y de 70 a 30% en peso de monómero(s) acrilato iniciados por radicales libres, que preferiblemente comprende de 35 a 50% en peso de monómero(s) epoxídico(s) iniciado(s) catiónicamente y de 65 a 50% en peso de monómero(s) acrilato iniciado(s) por radicales libres.

14. El artículo fotocromo de cualquiera de las reivindicaciones 1-13, en el que la película basada en acrilato, curada por irradiación, se prepara a partir de una composición polimerizable que comprende de 0 a 85% en peso, preferiblemente de 10 a 75% en peso, de acrilatos monofuncionales y de 3 a 60% en peso de acrilatos difuncionales.

15. El artículo fotocromo de la reivindicación 14, en el que la composición polimerizable comprende además de 5 a 30% en peso de acrilatos trifuncionales.

16. El artículo fotocromo de cualquiera de las reivindicaciones 14 y 15, en el que la composición polimerizable comprende además de 3 a 15% en peso de acrilatos funcionales seleccionados entre el grupo constituido por tetraacrilatos, pentaacrilatos y mezclas de tetraacrilatos y pentaacrilatos.

17. El artículo fotocromo de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la película basada en acrilato, curada por irradiación, tiene un espesor de 2 a 20, preferiblemente de 2 a 15 micrómetros.

18. El artículo fotocromo de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la película basada en acrilato comprende más de una capa de resina basada en acrilato.

19. El artículo fotocromo de la reivindicación 1, en el que la ganancia media de turbiedad de la película basada en acrilato, curada por irradiación, es inferior a 20, preferiblemente inferior a 8, medida por el ensayo de rascadura con lana de acero.

20. El artículo fotocromo de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el espesor de la película de base acrílica se reduce en menos de 0,5 micrómetros después de dos exposiciones a una solución acuosa al 12,5% de hidróxido potásico a 60°C, siendo cada exposición de una duración de 4 minutos.

21. El revestimiento fotocromo de la reivindicación 1, en el que el revestimiento resistente a la abrasión tiene un espesor de 0,5 a 10 micrómetros.

22. El artículo fotocromo de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que además comprende un revestimiento antirreflectante fijado a la superficie de la película resistente a la abrasión.

23. El artículo fotocromo de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que entre el sustrato polímero orgánico y el revestimiento orgánico polímero fotocromo está interpuesto un revestimiento de imprimación.

24. El artículo fotocromo de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el artículo es un artículo oftálmico.

25. El artículo fotocromo de la reivindicación 24, en el que el artículo oftálmico es una lente.

26. Uso de una película basada en acrilato, curada por irradiación, preparada a partir de una composición que comprende una mezcla de 10 a 85% en peso de monómero(s) epoxídico(s) iniciados catiónicamente y de 90 a 15% en peso de monómero(s) acrilato iniciados por radicales libres, que es

(1) resistente a la eliminación por una solución inorgánica acuosa cáustica,

(2) compatible con un revestimiento resistente a la abrasión que contiene organosilano, y

(3) más resistente a la formación de rasguños que el mencionado revestimiento polímero fotocromo en un artículo fotocromo que comprende

(a) un sustrato orgánico polímero,

(b) un revestimiento polímero orgánico fotocromo fijado a como mínimo una superficie del mencionado sustrato polímero, revestimiento polímero que comprende una cantidad fotocroma de como mínimo un material orgánico fotocromo,

por lo cual la película basada en acrilato se une coherentemente al mencionado revestimiento polímero fotocromo,

en combinación con un revestimiento resistente a la abrasión, basado en silano, fijado posteriormente a la superficie de la película basada en acrilato.