



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 341 115**

51 Int. Cl.:

**C09K 9/02** (2006.01)

**G02B 5/23** (2006.01)

**G02B 1/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05711671 .7**

96 Fecha de presentación : **19.01.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1720955**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **15.11.2006**

54 Título: **Artículo óptico fotocromico.**

30 Prioridad: **04.03.2004 US 793589**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**15.06.2010**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**15.06.2010**

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

72 Inventor/es: **King, Eric, M.**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 341 115 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 fotocromático.

## 5 Descripción de la invención

La presente invención se refiere a artículos fotocromáticos que comprenden un sustrato rígido al cual se aplica un revestimiento polimérico fotocromático sobre el que se superpone un polímero transparente que comprende acrilato de poliéster dendrítico. Particularmente, la presente invención se refiere a sustratos transparentes rígidos, por ejemplo, sustratos plásticos orgánicos y vidrio usado para aplicaciones ópticas. Más particularmente, la presente invención se refiere a artículos fotocromáticos usados para aplicaciones oftálmicas, por ejemplo, lentes. Todavía más particularmente, la presente invención se refiere a artículos fotocromáticos que comprenden un sustrato polimérico transparente que tiene un revestimiento polimérico orgánico fotocromático transparente adjuntado a al menos una porción de al menos una superficie del sustrato, y una capa transparente, que comprende un acrilato de poliéster dendrítico, superpuesta sobre dicho revestimiento fotocromático.

En una realización particular, la presente invención se refiere a artículos fotocromáticos, tales como lentes plásticas oftálmicas, en los que, en al menos una porción de al menos una superficie de los mismos, se ha adjuntado secuencialmente, una primera capa de revestimiento polimérico fotocromático, transparente, idealmente ópticamente claro, y una segunda capa de un acrilato de poliéster dendrítico transparente. En una realización adicional de la presente invención, se contemplan artículos fotocromáticos que tienen una tercera capa que comprende al menos un revestimiento resistente a la abrasión que es superpuesta sobre la segunda capa. En aún una realización adicional, una cuarta capa, por ejemplo, un revestimiento antirreflectante, es superpuesta sobre el revestimiento resistente a la abrasión. Pueden aplicarse capas adicionales sobre o debajo de la cuarta capa para proporcionar propiedades funcionales adicionales al artículo fotocromático, por ejemplo, revestimientos antiestáticos y/o antihumectantes.

Los artículos oftálmicos claros que proporcionan buenas calidades de imagen, mientras que reducen la transmisión de luz incidente al ojo, son necesarios para una variedad de aplicaciones, tales como gafas de sol, lentes oftálmicas correctoras de visión, lentes planas y lentes de moda, por ejemplo, lentes prescritas o no prescritas, máscaras deportivas, protectores faciales, gafas de natación, visores, lentes de cámaras, ventanas, parabrisas y transparencias de automóviles y aviones, por ejemplo, techos solares, ventanas laterales, ventanas traseras. En respuesta a esa necesidad, los artículos plásticos fotocromáticos usados para aplicaciones ópticas han recibido considerable atención. Particularmente, las lentes plásticas oftálmicas fotocromáticas han sido de interés debido a la ventaja de peso que ofrecen, en comparación con las lentes de vidrio.

Además, las realizaciones de la presente invención pueden ser usadas en asociación con láminas y películas plásticas, dispositivos ópticos, por ejemplo, conmutadores ópticos, dispositivos de visualización y dispositivos de almacenamiento de memoria, tales como los descritos en la patente US 6.589.452, y elementos de seguridad, tales como los medios de datos leíbles ópticamente, por ejemplo, los descritos en la solicitud de patente US 2002/0142248, elementos de seguridad en forma de hilos o cintas, tales como los descritos en la patente US 6.474.695, y elementos de seguridad en forma de marcas de verificación que pueden ser colocados en documentos de seguridad y artículos de confección.

El fotocromismo es un fenómeno que implica un cambio reversible en el color de un material orgánico o inorgánico, por ejemplo, una sal de haluro de plata o cromeno, o un artículo que comprende dicho material, tras la exposición a radiación ultravioleta. Las fuentes de radiación que contienen rayos ultravioleta incluyen, por ejemplo, luz solar y la luz de una lámpara de mercurio. Cuando el material fotocromático es expuesto a radiación ultravioleta, exhibe un cambio de color, y cuando la radiación ultravioleta es interrumpida, el material fotocromático vuelve a su estado incoloro o de color original. Los artículos oftálmicos que tienen un material o unos materiales fotocromáticos aplicados o incorporados en el artículo exhiben este cambio reversible de color y un cambio reversible consiguiente en la transmisión de luz.

El mecanismo supuestamente responsable del cambio reversible de color, es decir, el cambio en el espectro de absorción en el espectro electromagnético de luz visible (400-700 nm), que es característico de los diferentes tipos de compuestos fotocromáticos orgánicos ha sido descrito. Véase, por ejemplo, John C. Crano, "Chromogenic Materials (Photochromic)", Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, cuarta edición, 1993, pp. 321-332. El mecanismo responsable del cambio reversible de color para los compuestos fotocromáticos orgánicos, tales como espiropiranos indolino y espirooxacinas indolino, se cree que implica un mecanismo electrocíclico. Cuando son expuestos a radiación ultravioleta activadora, estos compuestos fotocromáticos orgánicos se transforman desde una forma anillo cerrado incoloro a una forma anillo abierto de color. Por el contrario, el mecanismo electrocíclico responsable del cambio reversible de color de los compuestos fúlgidos fotocromáticos se cree que implica una transformación desde una forma anillo abierto incoloro a una forma anillo cerrado de color.

Los artículos plásticos fotocromáticos han sido preparados mediante la incorporación del material fotocromático en el sustrato plástico mediante técnicas de imbibición superficial. En dicho procedimiento, tintes fotocromáticos son incorporados en la región bajo la superficie de un artículo plástico, tal como una lente, aplicando primero uno o más tintes/compuestos fotocromáticos a la superficie del artículo plástico, bien como un tinte/compuesto fotocromático puro o disuelto en un portador polimérico u otro portador solvente orgánico, y, a continuación, aplicando calor a la superficie revestida para causar que el tinte/compuesto o compuestos fotocromáticos se difundan en la bajo la superficie del artículo plástico (un procedimiento denominado comúnmente como "imbibición"). Se ha informado que los sustratos

plásticos de dichos artículos plásticos fotocromicos tienen un volumen libre suficiente dentro de la matriz polimérica para permitir que los compuestos fotocromicos, tales como las espirooxacinas, espiropiranos y fúlgidos indicados anteriormente se transformen desde la forma incolora a la forma de color, y, a continuación, vuelvan a su forma incolora original. Sin embargo, hay ciertas matrices poliméricas de las que se ha informado que tienen suficiente volumen libre para permitir que el mecanismo electrocíclico descrito anteriormente ocurra de manera suficiente para permitir su uso como un sustrato para materiales fotocromicos imbibidos (o incorporados internamente) para aplicaciones fotocromicas comercialmente aceptables. Dichos sustratos incluyen, por ejemplo, matrices poliméricas termoestables, tales como las preparadas a partir de monómeros de poliol (carbonato de alilo), notablemente monómeros de carbonato de alil diglicol, por ejemplo, dietilenglicol bis (carbonato de alilo), y sus copolímeros, los policarbonatos termoplásticos basados en bisfenol-A, conocidos comúnmente, y polímeros ópticos altamente reticulados.

Para permitir el uso de polímeros termoestables, policarbonatos termoplásticos, y materiales poliméricos ópticos altamente reticulados como sustratos plásticos para artículos fotocromicos, se ha propuesto aplicar revestimientos fotocromicos orgánicos a la superficie de dichos sustratos plásticos. Se ha propuesto también aplicar un revestimiento resistente a la abrasión sobre la superficie expuesta del revestimiento fotocromico para proteger la superficie del revestimiento fotocromico de rasguños y otros defectos cosméticos similares resultantes de la manipulación física, la limpieza y otras exposiciones del revestimiento fotocromico al entorno.

En ciertas circunstancias que implican lentes plásticas oftálmicas que tienen un revestimiento polimérico fotocromico y una capa superpuesta de un revestimiento resistente a la abrasión, se ha observado que cuando dichas lentes son rayadas severamente, la limpieza de dichas lentes rayadas con soluciones de limpieza disponibles comercialmente, por ejemplo, alcohol de isopropilo, puede causar imperfecciones en el revestimiento fotocromico. Además, no es inusual encontrar que durante la fabricación de dichas lentes plásticas, un revestimiento resistente a la abrasión, que es aplicado al revestimiento fotocromico, o un revestimiento antirreflectante que es aplicado al revestimiento resistente a la abrasión, no pasa los requerimientos de producto, o, en el caso de lentes oftálmicas, no cumple los "estándares cosméticos" comercialmente aceptables para lentes oftálmicas. Los defectos cosméticos en una lente revestida pueden incluir puntos, rasguños, inclusiones, grietas y cuarteo. Cuando esto ocurre, es económicamente deseable retirar el revestimiento defectuoso, por ejemplo, mediante tratamiento químico con una solución caústica acuosa, y después, aplicar un nuevo revestimiento. En el proceso de retirada química del revestimiento no aceptable, los revestimientos inferiores, por ejemplo, el revestimiento fotocromico, pueden ser dañados, destruyendo, de esta manera, el valor del artículo, por ejemplo, la lente. Tal como es evidente para las personas con conocimientos en la técnica, la aplicación secuencial del revestimiento resistente a la abrasión y del revestimiento antirreflectante al revestimiento fotocromico de una lente oftálmica es una de las últimas en una serie de múltiples etapas de fabricación, cada una de las cuales añade valor e incrementa el costo de la lente en producción. El desechar la lente en esta etapa casi final del procedimiento de producción, debido a que un revestimiento añadido no cumple los requerimientos de producto, incrementa los costos de producción e incrementa los costos finales del producto de lente. La prevención de dichas pérdidas de producto, por lo tanto, es económicamente deseable.

Además, algunos fabricantes de lentes oftálmicas fotocromicas desean colocar su propio recubrimiento resistente a la abrasión y/o recubrimiento antirreflectante propietario sobre las lentes revestidas fotocromicas que han sido preparadas por otro fabricante. Es posible que el revestimiento fotocromico se raye o estropee como consecuencia del empaquetado, el envío, el desempaqueado, el lavado u otra manipulación física de la lente en preparación para la aplicación de dicho recubrimiento resistente a la abrasión y/o revestimiento antirreflectante. Consecuentemente, es deseable que una lente que es enviada a dichos fabricantes sea resistente al rayado o a otras imperfecciones cosméticas que puedan ser causadas durante el empaquetado, el desempaqueado, el envío, el lavado y/o la manipulación de las lentes revestidas fotocromicas, es decir, que sean resistentes al rayado.

Para atenuar algunas de las dificultades anteriores, se ha propuesto aplicar una película basada en acrilato, curada por radiación, entre el revestimiento fotocromico y el revestimiento resistente a la abrasión, para reducir, de esta manera, ciertos problemas de fabricación asociados con la retirada de revestimientos resistentes a la abrasión y/o revestimientos antirreflectantes defectuosos del revestimiento fotocromico, y para proteger un revestimiento fotocromico que no tiene un revestimiento resistente a la abrasión durante la manipulación y el envío. La película basada en acrilato, curada por radiación, se describe como siendo (a) resistente al rayado, (b) resistente al tratamiento con soluciones caústicas inorgánicas acuosas diluidas, y (c) compatibles con revestimientos que contienen órgano silanos, resistentes a la abrasión. En la aplicación de la película basada en acrilato al revestimiento fotocromico, se usa una composición acrílica polimerizable que contiene un fotoiniciador.

Generalmente, los compuestos fotoiniciadores tienen un anillo aromático en su estructura, que absorbe efectivamente la luz ultravioleta. Además, éstos son normalmente de peso molecular bajo para mejorar su solubilidad en la composición curable por radiación, y, consecuentemente, son relativamente volátiles cuando son sometidos a calor. Estas características pueden causar un amarilleo de la composición curada y pueden producir olores desagradables, respectivamente, cuando la composición curable y la composición curada que contiene el fotoiniciador son sometidas a calor y luz durante y después del curado. Además, es conocido que los fotoiniciadores no reaccionados o descompuestos permanecen en la composición curada después del curado, y que si la composición curada es contactada con agua, el fotoiniciador no reaccionado es exudado.

Por lo tanto, es deseable utilizar una composición de revestimiento curable por radiación que no requiera un fotoiniciador para el curado, o que requiera cantidades más bajas de un fotoiniciador que las usadas generalmente en

composiciones de revestimiento curables por radiación. Se ha descubierto ahora que las películas/los revestimientos que comprende acrilato de poliéster dendrítico pueden ser curadas mediante radiación sin el uso de un fotoiniciador, o pueden ser curadas mediante radiación usando solo pequeñas cantidades de fotoiniciador; y que dicha película/revestimiento, cuando se coloca entre el revestimiento polimérico fotocromico y el revestimiento resistente a la abrasión, puede atenuar sustancialmente los problemas de fabricación descritos anteriormente. La película/el revestimiento de acrilato de poliéster dendrítico se adhiere al revestimiento fotocromico, es típicamente más duro que el revestimiento fotocromico, y es compatible con los revestimientos resistentes a la abrasión que comprenden un material organosilano; concretamente, el revestimiento resistente a la abrasión aplicado no se cuarteo, es decir, exhibe grietas finas.

10

La presente invención se refiere a un artículo fotocromico que comprende:

- (a) un sustrato rígido,
- (b) un revestimiento polimérico orgánico fotocromico aplicado a al menos una porción de al menos una superficie de dicho sustrato, comprendiendo dicho revestimiento polimérico al menos un material fotocromico, y
- (c) una película de acrilato de poliéster dendrítico transparente superpuesta sobre dicho revestimiento polimérico fotocromico.

20

En otra realización de la presente invención, se contempla que el artículo fotocromico descrito anteriormente comprenda además un revestimiento resistente a la abrasión, tal como un revestimiento duro que comprende un organosilano, adjuntado a la superficie expuesta de la película de acrilato de poliéster dendrítico curada. En una realización adicional de la presente invención, se contempla un artículo fotocromico que tiene un revestimiento antirreflectante aplicado al revestimiento resistente a la abrasión. Otros revestimientos, tales como revestimientos antiestáticos y/o antihumectante pueden ser aplicados también al revestimiento antirreflectante.

25

En aún una realización adicional de la presente invención, se contempla un artículo fotocromico oftálmico que comprende, en combinación:

30

- (a) un sustrato plástico orgánico transparente, tal como un sustrato termoestable preparado a partir de una composición polimerizable que comprende un carbonato de alil diglicol, por ejemplo, dietilenglicol bis (carbonato de alilo), un sustrato preparado a partir de policarbonato termoplástico, un sustrato preparado a partir de poliurea uretano, o un sustrato preparado a partir de composiciones que comprenden el producto de reacción de isocianato o isocianatos polifuncionales y/o isotiocianato o isotiocianatos con politolol o politioles o monómero o monómeros de poliepisulfuro;
- (b) un revestimiento polimérico orgánico fotocromico ópticamente claro, tal como un revestimiento fotocromico basado en acrílico, basado en poliuretano, basado en poliurea uretano, basado en resina de aminoplasto o basado en poliepoxi, adjuntado a al menos una superficie de dicho sustrato plástico, comprendiendo dicho revestimiento polimérico una cantidad fotocromica de al menos un material fotocromico orgánico;
- (c) capa curada por radiación, ópticamente clara, por ejemplo, una película, que comprende acrilato de poliéster dendrítico adherido coherentemente a dicho revestimiento fotocromico; y
- (d) opcionalmente un revestimiento resistente a la abrasión, tal como un revestimiento duro que comprende un organosilano adherido a dicha capa de acrilato de poliéster dendrítico. En todavía una realización adicional contemplada, un revestimiento antirreflectante es adherido a dicho revestimiento resistente a la abrasión, suponiendo que el revestimiento resistente a la abrasión está presente.

35

40

45

50

### Descripción detallada de la invención

Según la presente invención, se proporcionan artículos fotocromicos que comprenden, en combinación, un sustrato rígido, por ejemplo, un sustrato transparente, tal como vidrio o un material polimérico orgánico; un revestimiento polimérico fotocromico fijado a al menos una porción de al menos una superficie del sustrato; y una capa, por ejemplo, revestimiento/película, que comprende acrilato de poliéster dendrítico superpuesta sobre, por ejemplo, el revestimiento fotocromico. La película de acrilato de poliéster dendrítico es típicamente (a) más dura que el revestimiento fotocromico, por ejemplo, es menos probable que sea penetrada, estropeada o rayada que el revestimiento fotocromico cuando es sometida a frotamiento o raspado, e idealmente (b) es compatible con revestimientos que contienen organosilano, resistentes a la abrasión.

55

60

Para los propósitos de esta memoria (a excepción de los ejemplos operativos), si no se indica lo contrario, todos los números que expresan cantidades e intervalos de ingredientes, condiciones de reacción, etc., tales como los que expresan índices de refracción y longitudes de onda, deben entenderse como modificados, en todos los casos, por el término "aproximadamente". Por consiguiente, si no se indica lo contrario, los parámetros numéricos expuestos en esta memoria y en las reivindicaciones adjuntas son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas que se deseen obtener mediante la presente invención. Mínimamente, y no como un intento de limitar la

65

aplicación de la doctrina de equivalentes al alcance de las reivindicaciones, cada parámetro numérico debe considerarse al menos a la luz del número de dígitos significativos indicado y mediante la aplicación de técnicas de redondeo ordinarias. Además, tal como se usan en la presente memoria y en las reivindicaciones adjuntas, las formas singulares “un”, “una” y “el”, “la” pretenden incluir las referencias plurales, si no se limitan expresa e inequívocamente a una referencia.

Tal como se usa en la presente memoria, el término “curar”, “curado” o términos similares, tal como se usa en conexión con una composición curada o curable, por ejemplo, una “composición curada” de una descripción específica, pretende significar que al menos una porción de los componentes polimerizables y/o reticulables que forman la composición curable es polimerizada y/o se reticula, al menos parcialmente. En ciertas realizaciones, la densidad de reticulación de los componentes reticulables, por ejemplo, el grado de reticulación, puede estar en el intervalo del 5% al 100% de la reticulación completa. En otras realizaciones, la densidad de reticulación puede estar en el intervalo del 35% al 85%, por ejemplo, del 50% al 85%, de la reticulación total. El grado de reticulación puede estar en el intervalo entre cualquier combinación de los valores indicados anteriormente, incluidos los valores indicados.

A pesar de que los intervalos numéricos y los parámetros que exponen el amplio alcance de la invención son aproximaciones, los valores numéricos expuestos en los ejemplos específicos se indican tan precisamente como es posible. Cualquier valor numérico, sin embargo, contiene inherentemente ciertos errores resultantes, necesariamente, de la desviación estándar encontrada en sus respectivas mediciones de ensayo.

La citación específica en esta memoria de solicitudes de patente, patentes publicadas o concedidas y artículos publicados, tales como las divulgaciones en patentes identificadas que son referenciadas mediante números de columna y línea, que describen procedimientos relevantes para la preparación de monómeros, polimerizados, revestimientos, artículos de confección, compuestos fotocromicos, etc., son incorporados a la presente memoria, en su totalidad, por referencia.

Según una realización de la presente invención, una capa, por ejemplo, una película, que comprende acrilato de poliéster dendrítico curado, es superpuesta sobre, por ejemplo, es adherida coherentemente a, el revestimiento polimérico fotocromico. Macromoléculas de tipo poliéster dendrítico, no acrilato, se describen en las patentes US 5.418.301, 5.663.247, 6,225.404 B1 y US 2002/0151652 A1, entre otras. Estas macromoléculas son típicamente moléculas tridimensionales que tienen una estructura de tipo árbol. Tal como se usan en la presente memoria, los términos “macromoléculas de tipo poliéster dendrítico” y “oligómeros de tipo poliéster dendrítico” (o términos de importancia similar) pretenden hacer referencia e incluir dendrímeros y macromoléculas hiper-ramificadas. Los dendrímeros son altamente simétricos, mientras que las macromoléculas similares designadas como hiper-ramificadas pueden mantener, hasta cierto grado, una asimetría, manteniendo todavía una estructura de tipo árbol altamente ramificada. Los dendrímeros pueden considerarse como macromoléculas hiper-ramificadas dendríticas monodispersas o sustancialmente monodispersas.

Las macromoléculas hiper-ramificadas de poliéster dendrítico comprenden normalmente un iniciador o núcleo que tiene uno o más funciones o sitios reactivos y una serie de capas de ramificación y, opcionalmente, una o más capas espaciadoras y/o una capa de moléculas terminadoras de cadena. La replicación continuada de capas de ramificación proporciona normalmente un incremento en la multiplicidad de ramificación y, cuando es aplicable o se desea, un número incrementado de funciones terminales. Las capas se denominan generalmente generaciones y las ramas dendrones. Las macromoléculas hiper-ramificadas dendríticas (dendrímeros) puede ilustrarse mediante las fórmulas encontradas en la columna 6, líneas 8 a 30, de la patente US 6.225.404 B1. En estas fórmulas, X y Y son iniciadores o núcleos que tienen cuatro o dos funciones reactivas, respectivamente, y A, B y C son extensores de cadena ramificada que tienen tres (A y C) y cuatro (B) funciones reactivas, formando cada extensor de cadena ramificada una generación de ramificación en la macromolécula. En las fórmulas indicadas anteriormente, T es un tope de cadena terminadora o un sitio o una función terminal adecuada, tal como grupos hidroxilo, carboxilo o epóxido.

Un dendrón puede ser pre-producido y, a continuación, ser añadido a un núcleo. Un dendrón pueden ser producido, por ejemplo, condensando uno o más ácidos carboxílicos hidroxil funcionales a temperaturas de esterificación normales, permitiendo que los ácidos carboxílicos mono-, di- tri- o polifuncionales formen enlaces éster con epóxidos o alcoholes mono-, di-, tri- o polifuncionales, o mediante procedimientos similares resultantes en enlaces éster, enlaces éter y otros enlaces químicos. Los materiales crudos usados para producir un dendrón son seleccionados para proporcionar al menos un sitio reactivo terminal para hacerlo reaccionar con un núcleo o un iniciador.

Las macromoléculas de tipo poliéster dendríticas comprenden, típicamente, unidades éster o poliéster opcionalmente en combinación con unidades éter o poliéter. La macromolécula hiper-ramificada dendrítica comprende un núcleo monomérico o polimérico que tiene al menos un grupo epóxido, hidroxilo, carboxilo o anhídrido reactivo, a cuyo núcleo se añaden de 1 a 100, normalmente de 1 a 20, por ejemplo, de 2 a 8, generaciones de ramificación que comprenden al menos un extensor de cadena de ramificación polimérico o monomérico que tiene al menos tres grupos reactivos, de los cuales al menos uno es un grupo hidroxilo y al menos uno es un grupo carboxilo o anhídrido, y opcionalmente al menos una generación espaciadora que comprende al menos un extensor de cadena. El extensor de cadena espaciadora es idealmente un compuesto que tiene dos grupos reactivos, uno siendo el grupo hidroxilo y uno siendo un grupo carboxilo o anhídrido, o en un éter interior, tal como un lactona, de dicho un compuesto. Las funciones del extensor de cadena terminal de la macromolécula hiper-ramificada dendrítica son sustancialmente grupos hidro-

## ES 2 341 115 T3

xilo, carboxilo o anhídrido y la macromolécula hiper-ramificada dendrítica es una cadena terminada, opcionalmente completa o parcialmente, por al menos un tope de cadena monomérico o polimérico y/o está funcionalizada.

Las macromoléculas de tipo poliéster dendrítico son macromoléculas altamente ramificadas, bien definidas, que radian desde un núcleo central y, tal como se ha expuesto, son sintetizadas mediante una secuencia de reacciones de ramificación repetitiva escalonada. Típicamente, la secuencia de ramificaciones repetitiva garantiza cubiertas completas para cada generación, llevando a macromoléculas que son típicamente monodispersas. Los procedimientos sintéticos para la preparación de macromoléculas de poliéster dendrítico proporcionan frecuentemente un control casi completo sobre el tamaño, la forma, la química superficial/interior, la flexibilidad y la topología. La macromolécula de poliéster dendrítico puede tener ramas completas y simétricas, así como ramas incompletas y asimétricas.

Los ejemplos no limitativos de moléculas iniciadoras centrales para macromoléculas dendríticas de tipo poliéster incluyen dioles alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, trioles, tetraoles, sorbitol, manitol, dipentaeritritol, un producto de reacción de un di-, tri- o polialcohol y un óxido de alquileo, por ejemplo, óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno, que tiene un peso molecular inferior a 2000. Los ejemplos no limitativos de dioles adecuados incluyen 1,3-propanodiol, un dímero, trímero o polímero de 1,3-propanodiol, un 2-alquil-1,3-propanodiol, un 2,2-dialquil-1,3-propanodiol, tal como 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, un 2-hidroxi-2-alquil-1,3-propanodiol, un 2,2-di(hidroxiálquil)-1,3-propanodiol, un 2-hidroxiálcoxi-2-alquil-1,3-propanodiol, un 2,2-di(hidroxiálcoxi)-1,3-propanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,2-etanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, neopentilglicol, trimetiloletano, trimetilolpropano, pentaeritritol, ditrimetiloletano, ditrimetilolpropano, 1,6-hexanodiol y politetrahidrofurano. Los grupos alquilo de las moléculas iniciadoras son típicamente grupos alquilo  $C_1$  a  $C_{12}$ , por ejemplo,  $C_1$  a  $C_4$ .

Los extensores de cadena de poliéster son ácidos carboxílicos monofuncionales que tienen al menos dos grupos hidroxilos tales como, pero sin limitarse a, ácido dimetilolpropiónico, ácido  $\alpha,\alpha$ -bis(hidroxi) propiónico, ácido  $\alpha,\alpha$ -bis(hidroxi metil) propiónico, ácido  $\alpha,\alpha$ -bis(hidroxi metil) butírico, ácido  $\alpha,\alpha$ -bis(hidroxi metil) valérico, ácido  $\alpha,\alpha,\alpha$ -tris(hidroxi metil) acético, ácido  $\alpha,\alpha$ -bis(hidroxi metil) butírico, ácido  $\alpha,\beta$ -dihidroxi propiónico, ácido heptónico, ácido cítrico, ácido d- o l-tartárico o ácidos  $\alpha$ -fenil-carboxílicos, tales como ácido 3,5-dihidroxi benzoico.

Los agentes terminadores de cadena que pueden usarse incluyen ácidos carboxílicos monofuncionales saturados, ácidos grasos saturados, ácidos carboxílicos monofuncionales insaturados, ácidos carboxílicos monofuncionales aromáticos, tales como ácido benzoico, y ácidos carboxílicos difuncionales o polifuncionales o sus anhídridos. Un ejemplo de dicho ácido es el ácido behénico. Los grupos hidroxilo terminales en el extensor de cadena de poliéster pueden hacerse reaccionar con topes de cadena con o sin grupos funcionales.

Las macromoléculas de tipo poliéster dendríticas están disponibles comercialmente en Perstorp Specialty Chemicals, Perstorp, Suecia, bajo la designación macromoléculas dendríticas BOLTORN<sup>®</sup> H20, H30 y H40, cuyas macromoléculas están funcionalizadas con grupos hidroxilo en la periferia. Estos materiales tienen un peso molecular medio en peso en el intervalo de 1.000 a 4.000. Los materiales BOLTORN<sup>®</sup> H20, H30 y H40 tienen, en promedio, 16, 32 y 64 grupos hidroxilo, respectivamente, en la periferia de la macromolécula.

Los materiales de macromolécula de poliéster dendrítica pueden ser acrilados mediante técnicas de esterificación conocidas para proporcionar el material usado para formar la película de acrilato de poliéster dendrítico descrito en la presente memoria. Véase, por ejemplo, las divulgaciones en las publicaciones de patente internacionales WO 00/77070 A2 y WO 00/64975.

La acrilación, la recuperación y la purificación de la macromolécula de poliéster dendrítica acrilada pueden ser realizadas adecuadamente usando procedimientos bien conocidos en la literatura, tales como, por ejemplo, los divulgados en Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology-1980 Vol. 1, páginas 386-413, "Acrylic Ester Polymers". La acrilación es típicamente una reacción directa, tal como esterificación, con ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico (ácido  $\beta$ -metacrílico) y/o una reacción directa con un anhídrido y/o un haluro correspondiente a dicho ácido acrílico, normalmente en una relación molar de grupos hidroxilo a dicho ácido, anhídrido y/o haluro de entre 1:0,1 y 1:5, más normalmente entre 1:0,5 y 1:1,5. Típicamente, el agente acrilante es usado en un exceso molar estequiométrico. Otros agentes acrilantes incluyen, por ejemplo, epóxido o metacrilatos y acrilatos anhídrido funcionales, tales como glicidilmetacrilato.

La macromolécula de poliéster dendrítica acrilada puede tener un porcentaje variable de grupos ácido acrílico funcionales, por ejemplo, grupos hidroxilo que han sido acrilados. Dicho porcentaje puede variar desde el 5 al 100%, en base al contenido hidroxilo inicial. Frecuentemente, el porcentaje variará desde el 20 al 90%, por ejemplo, del 40 al 85%, tal como desde el 45 al 80%. El porcentaje de grupos hidroxilo acrilados puede estar en el intervalo entre cualquier combinación de estos porcentajes, incluyendo los porcentajes indicados.

La etapa de esterificación es realizada, típicamente, en presencia de un solvente, tal como un solvente orgánico apolar, cuyos ejemplos incluyen, pero no se limitan a, heptano; ciclohexano, tolueno, benceno, xileno o mezclas de dichos solventes. La esterificación es realizada convenientemente en presencia de un catalizador, tal como ácido p-tolueno sulfónico, ácido metano sulfónico, ácido trifluorometano sulfónico, ácido trifluoroacético, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido naftaleno sulfónico, ácidos de Lewis, tales como  $BF_3$ ,  $AlCl_3$ ,  $SnCl_4$ , titanatos, tales como titanatos de tetrabutilo, y compuestos de organotina. La etapa de acrilación es realizada típicamente a temperaturas desde 50 a 200°C, más normalmente de 80 a 150°C, dependiendo del solvente seleccionado y de la presión a la que se realiza

## ES 2 341 115 T3

la etapa de acrilación. La etapa de acrilación puede ser realizada en presencia de un inhibidor de polimerización por radicales, tal como metil éter de hidroquinona, hidroquinona, fenotiacina, di-t-butil hidroquinona o una mezcla de dichos inhibidores.

5 Según la divulgación de la publicación de patente internacional WO 00/64975, la macromolécula de poliéster dendrítica puede ser mezclada con un alcohol orgánico, por ejemplo, un alcohol alifático, que tiene uno o más grupos hidroxilo y un peso molecular inferior a 2000, por ejemplo, de 60 a 1500 o de 100 a 1000, previamente a la etapa de acrilación ya que las macromoléculas de poliéster dendríticas son generalmente líquidos viscosos. Típicamente, el alcohol es un líquido a temperaturas de entre 20 y 50°C o produce mezclas de líquidos con dicha macromolécula de poliéster dendrítica a dicha temperatura. El alcohol puede ser un diol, tal como un etilenglicol, un 1,2- ó 1,3-propilenglicol, un butanodiol o un di-, tri- o poliglicol, tal como por ejemplo un dietilenglicol, un polipropilenglicol o un polímero de glicol, tal como un polímero que comprende uno o más etilenglicoles y uno o más propilenglicoles. La macromolécula de poliéster dendrítica y el alcohol pueden ser mezclados en una relación en peso de poliéster dendrítico a alcohol de entre 90:10 y 10:90, tal como entre 25:75 y 75:25 o entre 40:60 y 60:40, por ejemplo, 50:50. 15 La acrilación de la mezcla produce una composición de acrilato que comprende al menos un acrilato de poliéster dendrítico y al menos un monómero de acrilato. La relación en peso de la macromolécula de poliéster dendrítica y el alcohol puede variar entre cualquier combinación de los valores indicados, incluyendo los valores especificados.

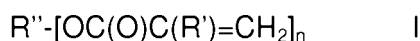
Tal como se usa en la presente divulgación y en las reivindicaciones, el término “acrilato de poliéster dendrítico” (o un término de importancia similar) pretende significar e incluir la composición producida mediante la acrilación de una macromolécula de tipo poliéster dendrítica o mediante la acrilación de una macromolécula de tipo poliéster dendrítica que contiene un material reductor de viscosidad que tiene un grupo que es acrilado durante la etapa de acrilación, por ejemplo, uno o más alcoholes que tienen uno o más grupos hidroxilo. El término “película de acrilato de poliéster dendrítico” (o un término de importancia similar) pretende significar e incluir la película producida mediante la curación por radiación de una composición que comprende acrilato de poliéster dendrítico (tal como se ha definido anteriormente) y una composición que comprende un acrilato de poliéster dendrítico y al menos un material acrílico diferente curable por radiación o curable térmicamente, por ejemplo, una composición de una mezcla de acrilato de poliéster dendrítico (tal como se ha definido anteriormente) y monómero o monómeros (met)acrílicos curables térmicamente o por radiación (en adelante, en la presente memoria, referidos colectivamente como material curable por radiación). El término “composición que comprende un acrilato de poliéster dendrítico” (o términos de importancia similar) pretende significar e incluir cualquiera de dichas composiciones. También se contempla que una mezcla de diferentes acrilatos de poliéster dendríticos pueda ser usada en las composiciones usadas para preparar la película de acrilato de poliéster dendrítico.

35 Ejemplos no limitativos de material o materiales de monómero (met)acrílico curables por radiación que pueden ser incorporados en la composición de acrilato de poliéster dendrítico incluyen monoacrilatos, y poliácridatos, tales como diacrilatos, triacrilatos, tetraacrilatos, pentaacrilatos, etc. Típicamente, se contemplan diacrilatos, triacrilatos y mezclas de dichos acrilatos. El material o los materiales de monómero (met)acrílico adicionales pueden ser mezclados con la composición de acrilato de poliéster dendrítico en varias relaciones, dependiendo de las propiedades físicas de la película que se deseen, por ejemplo, viscosidad de la mezcla, el grado de reticulación, y la dureza de la película. Típicamente, la relación en peso del acrilato de poliéster dendrítico (tal como se ha definido anteriormente) con respecto al material o a los materiales de monómero (met)acrílico adicionales puede variar ampliamente. En particular, la relación en peso puede estar en el intervalo de 90:10 a 10:90, más particularmente, de 70:30 a 30:70, por ejemplo de 40:60 a 60:40, tal como 50:50. La relación del acrilato de poliéster dendrítico con respecto al material de monómero (met)acrílico adicional puede variar entre cualquier combinación de los valores indicados, incluyendo los valores especificados. 45

Tal como se usan en la presente memoria, los términos “acrílico” y “acrilato” se usan de manera intercambiable (a no ser que al hacerlo se altere el significado pretendido) e incluyen derivados de ácidos arílicos, 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” pretenden cubrir tanto las formas acrílico/acrilato como metacrílico/metacrilato del material indicado, por ejemplo, un monómero. Debido a que en una realización contemplada, la película de acrilato de poliéster dendrítico es interpuesta entre y es colocada al lado del revestimiento fotocromático y el revestimiento resistente a la abrasión, la misma sirve para unir entre sí estos revestimientos y sirve como una barrera para proteger el revestimiento fotocromático. En dicha realización, la película de acrilato de poliéster dendrítico puede ser denominada como una “capa de unión”. 55

Ejemplos no limitativos de monómeros acrílicos incluyen poliácridatos, por ejemplo, di-, tri-, tetra-, y penta-acrilatos funcionales, y monoacrilatos, por ejemplo, un monómero que contienen una única funcionalidad acrílica, monoacrilatos hidroxí sustituidos y alcoxisilil alquilacrilatos, tales como trialcóxisililpropilmetacrilato. 60

Muchos acrilatos pueden ser representados mediante la fórmula general I siguiente,

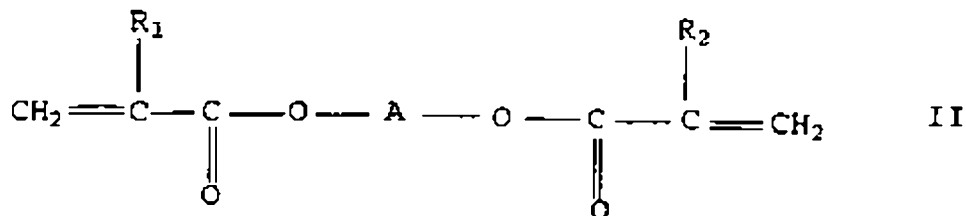


65

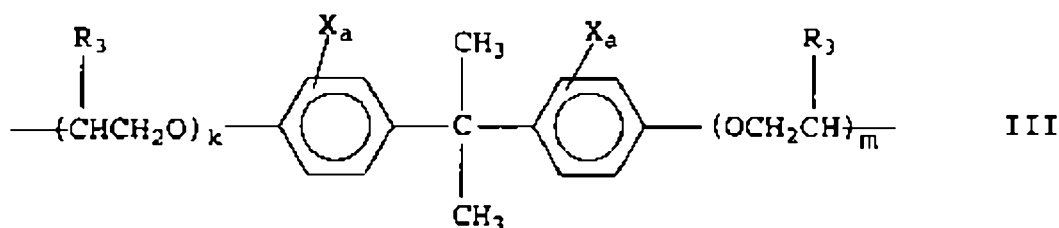
en la que R'' es un grupo alifático o aromático que contiene de 2 a 20 átomos de carbono y opcionalmente de 1 a 20 uniones alquilenoxi; R' es hidrógeno o un grupo alquilo, que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, y n es un

## ES 2 341 115 T3

entero de 1 a 5. Cuando n es mayor de 1, R'' es un grupo de unión que une los grupos acrílicos funcionales entre sí. Típicamente, R' es hidrógeno o metilo, y n es un entero de 1 a 3. Más específicamente, los diacrilatos (cuando n es 2) pueden ser representados mediante la fórmula general II,

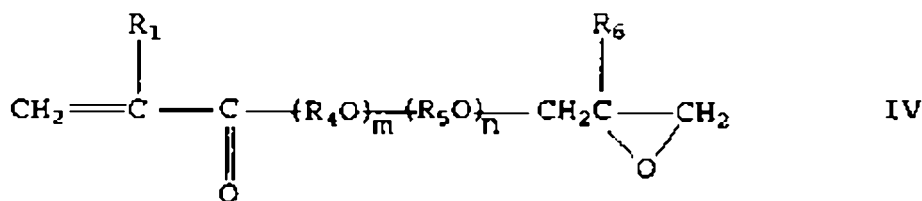


en la que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> pueden ser el mismo o diferentes y cada uno es seleccionado de entre hidrógeno o grupos alquilo que contienen de 1 a 4 átomos de carbono, por ejemplo, metilo, y A es un grupo de unión hidrocarbilo, por ejemplo, de 1 a 20 átomos de carbono, por ejemplo, un grupo alquilenol, uno o más grupos oxialquilenol [o una mezcla de diferentes grupos oxialquilenol]; o un grupo de la fórmula general III siguiente,

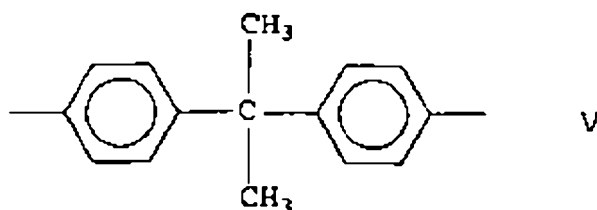


en la que cada R<sub>3</sub> es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, por ejemplo, metilo; X es un átomo de halógeno, por ejemplo, cloro; a es un entero de 0 a 4, por ejemplo, de 0 a 1, que representa el número de átomos de halógeno sustituidos en el anillo benceno; y k y m son números de 0 a 20, por ejemplo, de 1 a 15, o de 2 a 10. Los valores de k y m son números promedio y cuando se calculan, pueden ser un número entero o un número fraccional.

Los acrilatos que tienen un grupo epoxi pueden ser representados mediante la fórmula general IV siguiente,



en la que R<sub>1</sub> y R<sub>6</sub> pueden ser el mismo o diferente y cada uno es seleccionado de entre hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, por ejemplo, metilo; R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> son grupos alquilenol 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 ó 1 a 15, o de 2 a 10. Cuando uno de entre m y n es 0 y el otro es 1, el grupo R restante puede ser un grupo aromático de la fórmula V siguiente



por ejemplo, un grupo derivado del radical 2,2'-difenilenoetano, cuyos grupos fenilo pueden ser sustituidos con halógenos o grupos alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>, por ejemplo, metilo y/o cloro.

## ES 2 341 115 T3

En los ejemplos detallados siguientes de materiales monómeros identificados, el término “acrilato” pretende significar e incluir los acrilatos de alquilo correspondientes que contienen de 1 a 4 átomos de carbono en el grupo alquilo, particularmente el metacrilato correspondiente; y cuando al acrilato de alquilo, por ejemplo, metacrilato, es identificado, el acrilato correspondiente es contemplado. Por ejemplo, la referencia a 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. Los ejemplos no limitativos de dichos materiales de monómero acrílico incluyen:

5 Acrilato de hidroxietilo,

10

Acrilato de hidroxipropilo,

Acrilato de de hidroxibutilo,

15

Acrilato de hidroxipoli(alquilenoxi) alquilo,

Acrilato de caprolactona,

20

Diacrilato de etilenglicol,

Diacrilato de butanodiol,

Diacrilato de hexanodiol,

25

Diacrilato de hexametileno,

Diacrilato de dietilenglicol,

Diacrilato de trietilenglicol,

30

Diacrilato de tetraetilenglicol,

Diacrilato de polietilenglicol,

35

Diacrilato de dipropilenglicol,

Diacrilato de tripropilenglicol,

Diacrilato de tetrapropilenglicol,

40

Diacrilato de polipropilenglicol,

Diacrilato de etoxilato de glicerilo,

45

Diacrilato de propoxilato de glicerilo,

Triacrilato de timetilopropano,

Triacrilato de etoxilato de trimetilopropano,

50

Triacrilato de propoxilato de trimetilopropano,

Diacrilato de neopentilglicol,

Diacrilato de etoxilato de neopentilglicol,

55

Diacrilato de propoxilato de neopentilglicol,

Diacrilato de etoxilato de monometoxi trimetilopropano,

60

Tetraacrilato de etoxilato de pentaeritritol,

Tetraacrilato de propoxilato de pentaeritritol,

Pentaacrilato de dipentaeritritol,

65

Pentaacrilato de etoxilato de dipentaeritritol,

Pentaacrilato de propoxilato de dipentaeritritol,

## ES 2 341 115 T3

Tetracrilato de etoxilato de di-trimetilolpropano,

Diacrilato de etoxilato de Bisfenol A que contiene de 2 a 20 grupos etoxi,

5 Diacrilato de propoxilato de Bisfenol A que contiene de 2 a 20 grupos propoxi,

Diacrilato de alcoxilato de Bisfenol A que contiene una mezcla de 2 a 20 grupos etoxi y propoxi,

Dimetacrilato de glicerolato de Bisfenol A,

10 Dimetacrilato de glicerolato (1 glicerol/1 fenol) de Bisfenol A,

Acrilato de glicidilo,

15 Acrilato de  $\beta$ -metilglicidilo,

Acrilato de monoglicidil éter de Bisfenol A,

Metacrilato de 4-glicidiloxibutilo,

20 Metacrilato de 3-(glicidil-2-oxietoxi)-2-hidroxi-propilo,

Acrilato de 3-(glicidiloxi-1-isopropiloxi)-2-hidroxi-propilo,

25 Acrilato de 3-(glicidiloxi-2-hidroxi-propiloxi)-2-hidroxi-propilo, y

Metacrilato de 3-(trimetoxisilil)propilo.

30 En una realización adicional de la presente invención, se contempla que todavía otros diluyentes/monómeros reactivos, tales como monómeros que contienen un grupo funcional alílico o etilénico polimerizable térmicamente o por radiación (diferente del grupo funcional acrílico) pueda estar también presente. Ejemplos de dichos materiales incluyen, pero no se limitan a, compuestos de vinilo curables por radiación, por ejemplo, éteres de vinilo. Se contempla que estos monómeros/diluyentes reactivos puedan estar presentes en cantidades de hasta el 30 o el 40 por ciento en peso, por ejemplo, de 0 a 40 por ciento en peso (en base a las resinas sólidas), tal como de 0 a 10 ó 20 por ciento en peso de la composición que comprende el acrilato de poliéster dendrítico. La cantidad de monómeros/diluyentes reactivos puede variar entre cualquiera de las cantidades especificadas, incluyendo los valores indicados.

40 Los compuestos que tienen grupos éter de vinilo que pueden ser usados en la composición de acrilato de poliéster dendrítico curable por radiación incluyen, pero no se limitan a, éteres vinílicos de alquilo que tienen un grupo terminal sustituido con átomos/grupos de hidrógeno, halógeno, hidroxilo y amino; un éter vinílico de cicloalquilo que tiene un grupo terminal sustituido con átomos/grupos de hidrógeno, halógeno, hidroxilo y amino; éteres monovinílicos, éter divinílicos y éteres polivinílicos en los que un grupo éter vinílico está conectado con un grupo alquileo; y en los que un grupo éter vinílico está conectado con al menos un grupo con y sin sustituyentes seleccionado de entre alquilo, cicloalquilo y grupos aromáticos, mediante al menos una unión seleccionada de entre una unión éter, una unión uretano y una unión éster.

45 Ejemplos dichos compuestos incluyen, pero no se limitan a, éter vinílico de metilo, éter vinílico de hidroximetilo, éter vinílico de clorometilo, éter vinílico de etilo, éter vinílico de 2-hidroxi-etilo, éter vinílico de 2-cloro-etilo, éter vinílico de dietil amino-etilo, éter vinílico de propilo, éter vinílico de 3-hidroxi-propilo, éter vinílico de 2-hidroxi-propilo, éter vinílico de 3-cloro-propilo, éter vinílico de 3-amino-propilo, éter vinílico de isopropilo, éter vinílico de butilo, éter vinílico de 4-hidroxi-butilo, éter vinílico de isobutilo, éter vinílico de 4-aminobutilo, éter vinílico de pentilo, éter vinílico de isopentilo, éter vinílico de hexilo, éter monovinílico de 1,6-hexanodiol, éter vinílico de heptilo, éter vinílico de 2-etilhexilo, éter vinílico de octilo, éter vinílico de isooctilo, éter vinílico de nonilo, éter vinílico de isononilo, éter vinílico de decilo, éter vinílico de isodecilo, éter vinílico de dodecilo, éter vinílico de isododecilo, éter vinílico de tridecilo, éter vinílico de isotridecilo, éter vinílico de pentadecilo, éter vinílico de isopentadecilo, éter vinílico de hexadecilo, éter vinílico de octadecilo, éter divinílico de metilenglicol, éter divinílico de etilenglicol, éter divinílico de propilenglicol, éter divinílico de 1,4-butanodiol, éter divinílico de 1,6-hexanodiol, éter divinílico de ciclohexanodiol, éter trivinílico de trimetilolpropano y éter tetravinílico de pentaeritritol.

60 Los éteres vinílicos de cicloalquilo incluyen, pero no se limitan a, éter vinílico de ciclopropilo, éter vinílico de 2-hidroxiciclopropilo, éter vinílico de 2-clorociclopropilo, éter vinílico de ciclopropilmetilo, éter vinílico de ciclobutilo, éter vinílico de 3-hidroxiciclobutilo, éter vinílico de 3-clorociclobutilo, éter vinílico de ciclobutilmetilo, éter vinílico de ciclo-pentilo, éter vinílico de 3-hidroxiciclo-pentilo, éter vinílico de 3-clorociclo-pentilo, éter vinílico de ciclo-pentilmetilo, éter vinílico de ciclohexilo, éter vinílico de 4-hidroxiciclohexilo, éter vinílico de ciclohexilmetilo, éter vinílico de 4-aminociclohexilo, éter monovinílico de ciclohexanodiol, éter monovinílico de ciclohexanodimetanol y éter divinílico de ciclohexanodimetanol.

## ES 2 341 115 T3

Otros ejemplos no limitativos de éteres vinílicos que pueden ser usados incluyen éter vinílico de etilenglicol metilo, éter monovinílico de dietilenglicol, éter metilvinílico de dietilenglicol, éter divinílico de dietilenglicol, éter monovinílico de trietilenglicol, etc. Véase, por ejemplo, los éteres vinílicos especificados en la columna 19, línea 26 a la columna 20, línea 27 de la patente US 6.410.611 B1.

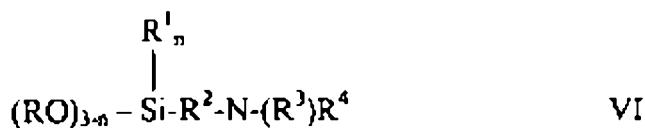
Las cantidades descritas anteriormente de monómeros de acrilato adicionales, y otros monómeros/diluyentes reactivos están basadas en la cantidad total de materiales polimerizables (resinas sólidas) que comprenden la composición de película que contiene acrilato de poliéster dendrítico curable, sin incluir otros componentes, tales como diluyentes orgánicos no polimerizables, por ejemplo, solventes, fotoiniciadores, estabilizadores, plastificadores y otros componentes similares. El total de los diversos materiales polimerizables que comprende la composición de película curable será, por supuesto, igual al 100 por 100.

Típicamente, los materiales (met)acrílicos curables por radiación están disponibles comercialmente; y, si no están disponibles comercialmente, pueden ser preparados mediante procedimientos bien conocidos para las personas con conocimientos en la técnica. Ejemplos de materiales de acrilato comerciales pueden encontrarse en la patente US 5.910,375, particularmente en la divulgación encontrada en la columna 8, líneas 20-55, y en la columna 10, líneas 5-36. Los materiales de acrilato disponibles comercialmente están disponibles en varios fabricantes e incluyen los comercializados bajo las marcas comerciales SARTOMER, EBECRYL y PHOTOMER.

Tal como se divulga en la solicitud de patente US en tramitación con la presente, con número de serie xx/xxx.xxx, presentada en la misma fecha que la presente, por W. Blackburn *et al.*, y titulada "Photochromic Optical Article", se contempla que una cantidad mejoradora de adherencia de al menos un material promotor de adherencia (promotor de adherencia) pueda ser incorporada en la composición que comprende el acrilato de poliéster dendrítico. Mediante cantidad mejoradora de adherencia se hace referencia a que la compatibilidad de la película de acrilato de poliéster dendrítico, en relación a un revestimiento resistente a la abrasión que contiene organosilano superpuesto (tal como se describe en la presente memoria) aplicado a la película de acrilato de poliéster dendrítico, es mejorada. Típicamente, de 0,1 a 20 por ciento en peso de al menos un promotor o unos promotores de adherencia es incorporado a la composición de acrilato de poliéster dendrítico previamente a aplicarla sobre el revestimiento fotocromico. Más particularmente, de 0,5 a 16, por ejemplo, de 0,5 a 10, por ciento en peso, más particularmente de 0,5 a 8, por ejemplo 5, por ciento en peso, de al menos un promotor de adherencia es incorporado a la composición de acrilato de poliéster dendrítico. La cantidad de promotor de adherencia incorporada a la composición de acrilato de poliéster dendrítico puede estar en el intervalo entre cualquier combinación de los valores indicados anteriormente, incluyendo los valores indicados.

Entre los materiales promotores de adherencia que pueden ser incorporados a la película de acrilato de poliéster dendrítico para mejorar su compatibilidad con un revestimiento resistente a la abrasión, por ejemplo, un revestimiento resistente a la abrasión que comprende material organo-silano, se incluyen, pero no se limitan a, materiales organosilanos promotores de adherencia, tales como aminoorganosilanos, y agentes de acoplamiento silanos, agentes de acoplamiento titanato orgánico y agentes de acoplamiento zirconato orgánico.

Los aminoorganosilanos que pueden ser usados son aminoorganosilanos primarios, secundarios y terciarios, particularmente, aminoorganosilanos, representados por la fórmula general VI siguiente:



en la que n es un entero de 0 a 2, normalmente 0 ó 1; cada R es seleccionado independientemente de entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, normalmente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tal como metilo, etilo, propilo y butilo, un alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, típicamente, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, tal como metoximetilo, metoxietilo, etoximetilo, etc., o arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, por ejemplo, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>; R<sup>1</sup> es hidrógeno, un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, normalmente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, o un arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, por ejemplo, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>; R<sup>2</sup> es un alquilenos C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> divalente, fenileno o alquenileno C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, normalmente un alquilenos C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>, tal como etileno, trimetileno, etc., o alquenileno C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>, tal como vinileno, 1-propenileno, butanileno, 2-pentenileno, etc., cada uno de entre R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> es seleccionado independientemente de entre hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, normalmente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, hidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, normalmente hidroxialquilo C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>, aminoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, normalmente aminoalquilo C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>, cicloalquilo C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub>, por ejemplo, cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, por ejemplo, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>, (met)acrililoxi alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> (el grupo alquilo siendo sustituido opcionalmente con un grupo funcional, tal como hidroxilo), por ejemplo, (met)acrililoxi-2-hidroxipropilo, o R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> se combinan para formar un grupo cicloalquilo de 4 a 7 átomos de carbono, por ejemplo, de 5 a 6 átomos de carbono, o un grupo C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub> heterocíclico en el que el heteroátomo o los heteroátomos son oxígeno y/o nitrógeno, por ejemplo, morfolino y piperazino, o son un grupo representado por la fórmula general VIA



en la que R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y n son tal como se han definido con respecto a la fórmula general VI. También están incluidos en los compuestos de la fórmula VI los hidrolizados parciales y totales de los compuestos representados por esa fórmula.

Los ejemplos no limitativos de aminosilanos que pueden ser usados incluyen aminopropil trimetoxisilano, aminopropil trietoxisilano, aminoetil trimetoxisilano, aminoetil trietoxisilano, metilaminopropil trimetoxisilano, aminobutilmetil dimetoxisilano, aminopropildimetil metoxisilano, aminopropildimetil etoxisilano, aminobutilmetil dimetoxisilano, bis-(gamma-trimetoxisililpropil) amina, N-(3-metacriloxi-2-hidroxi-2-propil)-3-aminopropil trietoxisilano, N-(3-acriloxi-2-hidroxi-2-propil)-3-aminopropil trietoxisilano, (N,N-dimetilaminopropil) trimetoxisilano, (N,N-dietil-3-aminopropil) trimetoxisilano, dietilaminometil trietoxisilano, bis(2-hidroxietil)-3-aminopropil trietoxisilano, gamma-aminopropil trimetoxisilano, N-(2'-aminoetil)-3-aminopropil trimetoxisilano, N-(2'-aminoetil)-3-aminopropil trietoxisilano, N-butil-3-aminopropil trietoxisilano, N-octil-3-aminopropil trimetoxisilano, N-ciclohexil-3-aminopropil trietoxisilano, N-(3'-trietoxisililpropil)-piperacina, bis-(3-trietoxisililpropil)amina, tris-(3-trietoxisililpropil)amina, N,N-dimetil-3-aminopropil trietoxisilano, N-metil-N-butil-3-aminopropil trietoxisilano, N-(3'-aminopropil)-3-aminopropil trietoxisilano, N-(3'-trietoxisililpropil) morfolina, N-fenil-gamma-amino-2-metilpropil trimetoxisilano y N-fenil-gamma-amino-2-metilpropil trimetoxisilano.

Los agentes de acoplamiento silano pueden ser representados mediante la fórmula general VII siguiente:



en la que cada R<sup>5</sup> es un grupo organofuncional seleccionado independientemente de entre epoxi, glicidoxi, amino, vinilo, estíriolo, (met)acriloxi, mercapto, haloalquilo, por ejemplo, cloroalquilo, ureído, o un radical hidrocarburo que no tiene más de 10 átomos de carbono sustituidos con dicho grupo organofuncional; cada R<sup>6</sup> es un radical de hidrocarburo de no más de 20 átomos de carbono, que es seleccionado independientemente de entre radicales alifáticos, radicales aromáticos o mezclas de dichos radicales de hidrocarburo, por ejemplo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, más particularmente, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, por ejemplo, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, o fenilo; cada R es seleccionado independientemente de entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, normalmente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tal como metilo, etilo, propilo y butilo, un alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, típicamente alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, tal como metoximetilo, metoxietilo, etoximetilo, etc., arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, por ejemplo, acetoxi o arilo C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>; a es el entero 1 ó 2, normalmente 1, b es el entero 0, 1 ó 2, por ejemplo 0, y c es el entero 1, 2 ó 3, por ejemplo 2 ó 3, con la condición de que la suman de a + b + c sea igual a 4.

Los ejemplos no limitativos de agente de acoplamiento silanos incluyen: vinil triacetoxisilano, vinil trimetoxisilano, vinil tri(2-metoxietoxi)silano, vinil trifenoxisilano, vinil triisopropoxisilano, vinil tri-t-butoxisilano, divinil dietoxisilano, gamma glicidoxipropil trimetoxisilano, beta-(3,4-epoxiciclohexil)etil trimetoxisilano, alil trietoxisilano, aliltrimetoxisilano, (3-acriloxipropil) dimetilmtoxisilano, (3-acriloxipropil) metildimetoxisilano, (3-acriloxipropil) trimetoxisilano, (3-metacriloxipropil) trimetoxisilano, (metacriloximetil) dimetil etoxisilano, metacriloximetil trietoxisilano, metacriloximetil trimetoxisilano, metacriloxipropil dimetil etoxisilano, metacriloxipropil trimetoxisilano, stiriletil trimetoxisilano, mercaptometil metildietoxisilano, 3-mercaptopropil metildimetoxisilano, 3-mercaptopropil trietoxisilano, 3-mercaptopropil trimetoxisilano, 3,4-epoxi ciclohexiletil trimetoxisilano, dimetil dietoxisilano, cloropropil trietoxisilano, 3-(trimetoxisilil)propil metacrilato, ureidopropil trietoxisilano, mezclas de dichos materiales silano, y al menos hidrolizados parciales de dichos silanos.

Ejemplos no limitativos de agentes de acoplamiento de titanato orgánico incluyen: tetra (2,2-dialiloximetil)butil titanato, di(ditridecil)fosfito titanato (disponible comercialmente como KR 55 en Kenrich Petrochemicals, Inc.); neopentil(dialil)oxi trineodecanoil titanato; neopentil (dialil)oxi tri(dodecil)benceno-sulfonil titanato; neopentil (dialil)oxi tri(dioctil) fosfato titanato; neopentil (dialil)oxi tri(dioctil) piro-fosfato titanato; neopentil (dialil)oxi tri (N-etilenediamino)etil titanato; neopentil (dialil)oxi tri(m-amino) fenil titanato; neopentil (dialil)oxi trihidroxi caproil titanato; isopropil dimetiacrilisosteoroil titanato; tetrakisopropil (dioctil) fosfito titanato; mezclas de dichos titanatos, y al menos hidrolizados parciales de los mismos.

Ejemplos no limitativos de agentes de acoplamiento de zirconato orgánico incluyen tetra (2,2-dialiloximetil)butil di(ditridecil) fosfito zirconato (disponible comercialmente como KZ 55 en Kenrich Petrochemicals); neopentil(dialiloxi) trineodecanoil zirconato; neopentil(dialil)oxi tri(dodecil)benceno sulfonil zirconato; neopentil(dialiloxi) tri(dioctil)fosfato zirconato; neopentil (dialiloxi) tri(dioctil)piro-fosfato zirconato; neopentil(dialiloxi) tri(N-etilenediamino)etil zirconato; neopentil (dialiloxi), tri(m-amino)fenil zirconato; neopentil (dialiloxi) trimetacril zirconato; neopentil

## ES 2 341 115 T3

(dialiloxi) triacril zirconato; dineopentil(dialiloxi) di(p-amino) benzoil zirconato; dineopentil (alil)oxi di(3-mercaptopropiónico) zirconato; mezclas de dichos zirconatos, y al menos hidrolizados parciales de los mismos.

5 Tal como se usa en la presente descripción y en las reivindicaciones, el término “al menos hidrolizados parciales” pretende significar e incluir los compuestos que están hidrolizados parcialmente o hidrolizados completamente.

Tal como se ha descrito anteriormente, los acrilatos de poliéster dendríticos pueden ser curados sin el uso de fotoiniciadores. Además, se contempla que las composiciones descritas en la presente memoria que comprenden el acrilato de poliéster dendrítico pueden ser curadas también sin el uso de fotoiniciadores. Sin embargo, el uso de pequeñas cantidades de uno o más fotoiniciadores mejorará la tasa de curado y proporcionará un curado más completo en una cantidad de tiempo más corta. Por consiguiente, se contempla que la composición de acrilato de poliéster dendrítico curable pueda contener también al menos un fotoiniciador. No se requiere un fotoiniciador cuando la formulación de resina debe ser curada mediante un procedimiento de haz de electrones.

15 Cuando es usado, el fotoiniciador está presente en cantidades suficientes para iniciar y mantener el curado de la composición, por ejemplo, una cantidad iniciadora o fotoiniciadora. Idealmente, los fotoiniciadores son usados en al menos la cantidad necesaria para obtener la iniciación del procedimiento de curado. Generalmente, el fotoiniciador o los fotoiniciadores pueden estar presentes en cantidades desde 0,1 al 10 por ciento en peso, tal como desde el 0,5 al 6 por ciento en peso, más generalmente desde el 1 al 4 por ciento en peso, en base al peso total de los componentes polimerizables fotoiniciados en la composición de película de acrilato de poliéster dendrítico curable. Los fotoiniciadores se exponen y describen subsiguientemente en conexión con el revestimiento polimérico fotocromico. Esa exposición es aplicable también aquí en conexión con la composición de acrilato de poliéster dendrítico curable por radiación, y se incorpora aquí. Ejemplos adicionales de fotoiniciadores comerciales pueden encontrarse en la columna 10, línea 25 38-43 de la patente US 5.910.375 y en la columna 11, línea 24-65 de la patente US 6.271.339 B1.

La composición formadora de película de acrilato de poliéster dendrítico puede contener estabilizadores de luz ultravioleta, que pueden ser un absorbedor de UV y/o un estabilizador frente a la luz de aminas impedidas (HALS). Ejemplos no limitativos de absorbedores de UV incluyen los benzotriazoles y las hidroxibenzofenonas. Debe tenerse cuidado, sin embargo, en el caso de los absorbedores de UV de que se permita el paso de suficiente radiación UV de la longitud de onda apropiada a través de la capa que contiene un derivado de malimida, para activar el material o los materiales fotocromicos dentro del revestimiento polimérico fotocromico. Los estabilizadores HALS están disponibles en Ciba-Geigy bajo la marca comercial TINUVIN. La cantidad de estabilizador de luz que es usada es la cantidad que es efectiva para estabilizar la composición, es decir, una cantidad efectiva, que dependerá de los compuestos específicos seleccionados, pero típicamente, es hasta 20 partes en peso con relación a 100 partes en peso de los componentes de resina polimerizable. El absorbedor de UV es usado también en cantidades efectivas, que es típicamente hasta 10 partes en peso, por ejemplo de 0,05 a 5 partes en peso, con relación a 100 partes de los componentes de resina polimerizable.

La composición formadora de película de acrilato de poliéster dendrítico puede incluir otros aditivos conocidos por las personas con conocimientos en la técnica. Estos aditivos pueden incluir, pero no se limitan a, solventes, si se requieren para conseguir la viscosidad apropiada, aditivos de flujo y de nivelación, agentes humectantes, agentes antiespuma, modificadores de reología, tensoactivos, por ejemplo, fluorotensoactivos, estabilizadores y antioxidantes. Dichos materiales son bien conocidos por las personas con conocimientos en la técnica, y pueden encontrarse ejemplos de algunos tensoactivos y antioxidante/estabilizantes en la columna 10, línea 43-54 de la patente 5.910,375, indicada anteriormente. Otros ejemplos no limitativos de dichos aditivos incluyen siliconas, siliconas modificadas, acrilatos de silicona, hidrocarburos y otros compuestos que contienen flúor.

La composición formadora de película de acrilato de poliéster dendrítico curable es preparada mezclando los componentes de la composición a temperaturas que facilitan el mezclado y el combinado. A continuación, la composición puede ser aplicada al revestimiento fotocromico mediante los mismos procedimientos descritos subsiguientemente para aplicar el revestimiento fotocromico al sustrato plástico, por ejemplo, revestimiento por rotación y revestimiento por inmersión.

Previamente a aplicar la composición de acrilato de poliéster dendrítico al revestimiento fotocromico, es común, pero no obligatorio, tratar la superficie del revestimiento fotocromico para mejorar la adherencia de la película de acrilato de poliéster dendrítico al revestimiento fotocromico. Los tratamientos efectivos incluyen tratamiento con gas activado, tales como tratamiento con un plasma de baja temperatura o descarga de corona. Un tratamiento superficial particularmente deseable es un tratamiento con un plasma a baja temperatura. Este procedimiento permite el tratamiento de la superficie para mejorar la adherencia de una película o revestimiento superpuesto, y es una manera limpia y eficiente de alterar la superficie física, por ejemplo, mediante un desbastado y/o alteración química de la superficie sin afectar al resto del artículo. Gases inertes, tales como argón, y gases reactivos, tales como oxígeno, han sido usados como el gas del plasma. Los gases inertes desbastarán la superficie, mientras que los gases reactivos, tales como el oxígeno, desbastarán y alterarán ligeramente la superficie expuesta al plasma, por ejemplo, produciendo unidades hidroxilo o carboxilo sobre la superficie. El oxígeno es usado como el gas de plasma en una realización contemplada porque se considera que proporciona un desbastado ligero, pero efectivo, de la superficie junto con una modificación química ligera, pero efectiva, de la superficie. Naturalmente, la extensión del desbastado y/o la modificación química de la superficie será una función del gas de plasma y de las condiciones operativas de la unidad de plasma (incluyendo la cantidad de tiempo del tratamiento).

## ES 2 341 115 T3

Se ha informado de que un tratamiento de plasma convencional altera los 20 a 200 angstroms superiores de la superficie (unas pocas capas moleculares). Las condiciones operativas de la unidad de plasma son una función del diseño y del tamaño, por ejemplo, el volumen, de la cámara de plasma, la potencia y la construcción de la unidad de plasma. La frecuencia a la que opera el plasma puede variar, por ejemplo, desde una frecuencia baja, tal como 40 kHz, a frecuencias de microondas, tales como 2,45 GHz. De manera similar, la potencia a la que opera la unidad de plasma puede variar también; sin embargo, se ha observado que las bajas presiones son generalmente menos destructivas físicamente para la superficie tratada, lo cual es deseable. Las bajas presiones, por ejemplo, de 20 a 65 o 70 Pa se cree que son útiles. El tiempo durante el cual la superficie es expuesta al plasma puede variar también y será una función del tipo de superficie en tratamiento, es decir, el tipo de polímero usado para el revestimiento polimérico fotocromico. Sin embargo, debe tenerse cuidado de que la superficie no sea tratada durante un tiempo demasiado largo ya que periodos prolongados de tratamiento pueden ser contra-productivos. Una persona con conocimientos en la materia puede determinar fácilmente el tiempo mínimo requerido para proporcionar una superficie tratada con plasma que mejora la adherencia de la película de acrilato de poliéster dendrítico al revestimiento fotocromico. Para artículos oftálmicos, tales como lentes, la duración del tratamiento de plasma variará, generalmente, de 1 a 10 minutos, por ejemplo, de 1 a 5 minutos. Un tratamiento de plasma contemplado implica el uso de un plasma de oxígeno generado mediante una máquina Plasmatech operando a un nivel de potencia de 100 Vatios durante desde 1 a 10, por ejemplo, de 1 a 5 minutos, mientras se introduce 100 ml/minuto de oxígeno en la cámara de vacío de la máquina Plasmatech.

La superficie del revestimiento o del artículo sometido a un tratamiento de plasma estará típicamente a temperatura ambiente; sin embargo, si se desea, la superficie puede ser pre-calentada ligeramente. Debería notarse que un tratamiento de plasma tenderá a incrementar la temperatura de la superficie (y del artículo) tratada. Consecuentemente, la temperatura de la superficie durante el tratamiento será una función directa de la duración del tratamiento de plasma. La temperatura de la superficie a someter a un tratamiento de plasma debería mantenerse a temperaturas inferiores a la temperatura a la que la superficie no sea afectada de manera considerablemente adversa (exceptuando el incremento deseado en el área superficial mediante desbastado y modificación química ligera). Una persona con conocimientos en la técnica puede seleccionar fácilmente las condiciones operativas de la unidad de plasma, con respecto al sustrato tratado, para conseguir una mejora en la adherencia de una película/un revestimiento superpuesto sobre la superficie tratada con plasma. Un examen de la superficie tratada puede ser realizado mediante microscopio de fuerza atómica para determinar la extensión relativa del cambio físico en la superficie. Generalmente, puede usarse un plasma de oxígeno, de baja temperatura y frecuencia de microondas, para el tratamiento de un revestimiento fotocromico al que se aplica una película de acrilato de poliéster dendrítico curada por radiación.

La composición formadora de película de acrilato de poliéster dendrítico curable es aplicada en una manera para obtener una película curada sustancialmente homogénea, cuyo grosor puede variar. En una realización contemplada, el grosor es menor de 200 micrómetros, normalmente menor de 100 micrómetros, por ejemplo, no mayor de 50 micrómetros. En otra realización contemplada, el grosor de la película puede estar en un intervalo de 2 a 20 micrómetros, por ejemplo, de 2 a 15 micrómetros, más típicamente de 8 a 12 micrómetros. El grosor de la película puede estar entre cualquiera de las combinaciones de estos valores, incluidos los valores indicados. El término "película" es considerado generalmente por las personas con conocimientos en la técnica de revestimientos como una capa con un grosor no mayor de 20 milímetros (500 micrómetros); sin embargo, tal como se usa en la presente divulgación y en las reivindicaciones, el término película, cuando se usa en relación a la película de acrilato de poliéster dendrítico, curada por radiación, se define como teniendo un grosor, tal como se describe en la presente memoria.

A continuación, la película aplicada es expuesta a radiación UV (o a un procedimiento de haz de electrones, si no se usa radiación UV), es decir, radiación en el intervalo de 200 a 450 nanómetros. Típicamente, esto se consigue haciendo pasar la película (o el sustrato sobre el cual se aplica la película) bajo una lámpara de excimeros o UV disponible comercialmente sobre un transportador que se desplaza a velocidades predeterminadas. La radiación puede contener en su espectro tanto luz visible como ultravioleta. La radiación puede ser monocromática o policromática, incoherente o coherente y debería ser suficientemente intensa para iniciar la polimerización. Cualquier tipo apropiado de lámpara UV, por ejemplo, de vapor de mercurio o de xenón por pulsos, puede ser usada. Si se usa un fotoiniciador, el espectro de absorbencia del fotoiniciador o fotoiniciadores debería coincidir con la salida espectral de la lámpara (bombilla) de UV, por ejemplo, una lámpara de H, lámpara D, lámpara, lámpara Q o lámpara V, para la eficiencia de curado más alta. El procedimiento de curado es generalmente más eficiente cuando el oxígeno, por ejemplo, el aire, es excluido del procedimiento de curado. Esto puede conseguirse usando una capa de nitrógeno sobre la película aplicada durante el procedimiento de curado.

Tras el curado por radiación, por ejemplo, curado por UV, puede usarse un post-curado térmico para curar completamente la película. El calentamiento en un horno a 100°C (212°F) durante entre 0,5 y 3 horas es normalmente adecuado para curar completamente la película. La exposición con respecto al curado por radiación del revestimiento fotocromico es aplicable también aquí en conexión con el curado de la película de acrilato de poliéster dendrítico, y por consiguiente, esa exposición se incorpora aquí.

Como alternativa, la película de acrilato de poliéster dendrítico puede ser curada térmicamente, aunque el curado térmico es menos deseable. Por ejemplo, un iniciador de radicales libres de tipo azo o de tipo peroxi puede ser incorporado en la película y la película puede ser curada mediante calentamiento infrarrojo o colocando la película (o el sustrato que contiene la película) en un horno convencional, por ejemplo, un horno de convección, mantenido a temperatura suficiente para curar la película. Ejemplos de dichos iniciadores de radicales libres se describen en la presente memoria en relación a la composición de revestimiento fotocromico basada en monómero acrílico/metacrílico,

## ES 2 341 115 T3

y esa exposición es aplicable aquí. En una realización contemplada adicional, la película de acrilato de poliéster dendrítico puede ser curada con una combinación de un iniciador térmico, tal como se ha descrito anteriormente, y un fotoiniciador. Ejemplos no limitativos de fotoiniciadores se describen en la presente memoria en relación a la fotopolimerización del revestimiento polimérico fotocromico. Esa exposición es aplicable aquí y se incorpora a la presente memoria. Cuando se usa un curado térmico de la composición que comprende el acrilato de poliéster dendrítico, sola o en combinación con un fotoiniciador, por ejemplo, usando curado por radiación, uno o más de entre otros materiales de monómero reactivo, por ejemplo, monómeros (met)acrílicos, incorporados con el acrilato de poliéster dendrítico, serán también curables térmicamente.

Los sustratos rígidos a los que se aplica el revestimiento polimérico fotocromico pueden variar e incluyen cualquier sustrato rígido que soporte un revestimiento polimérico fotocromico. Ejemplos no limitativos de dichos sustratos rígidos incluyen: papel, vidrio, cerámica, estructuras de madera, textiles, metales y materiales poliméricos orgánicos. El sustrato particular usado dependerá de la aplicación particular que requiere un sustrato rígido y un revestimiento fotocromico. En una realización deseada, el sustrato rígido es transparente.

Los sustratos poliméricos que pueden ser usados en la preparación de los artículos fotocromicos de la presente invención incluyen materiales poliméricos orgánicos y materiales inorgánicos, tales como vidrio. Tal como se usa en la presente memoria, el término “vidrio” se define como una sustancia polimérica, por ejemplo, un silicato polimérico. Los sustratos de vidrio pueden ser de cualquier tipo adecuado para el propósito deseado; pero, es idealmente un vidrio transparente, de poco color, claro, tal como el tipo de vidrio de sílice, bien conocido, particularmente vidrio soda-cal-sílice. La naturaleza y la composición de varios vidrios de sílice son bien conocidas en la técnica. El vidrio puede ser reforzado mediante templado térmico o químico. Los sustratos orgánicos poliméricos que pueden ser usados para preparar los artículos fotocromicos descritos en la presente memoria, son cualquiera de los materiales plásticos conocidos en la actualidad (o descubiertos en un futuro) que son químicamente compatibles con el revestimiento polimérico fotocromico aplicado a la superficie del sustrato. Se contemplan particularmente las resinas sintéticas reconocidas en la técnica que son útiles como sustratos ópticos, por ejemplo, resinas ópticas orgánicas que son usadas para preparar piezas fundidas ópticamente claras para aplicaciones ópticas, tales como lentes oftálmicas.

Ejemplos no limitativos de sustratos orgánicos que pueden ser usados como sustratos orgánicos poliméricos son polímeros, es decir, homopolímeros y copolímeros, preparados a partir de monómeros y mezclas de monómeros divulgados en la patente US 5.962.617 y en la patente US 5.658.501 de la columna 15, línea 28 a la columna 16, línea 17. Dichos sustratos orgánicos pueden ser sustratos poliméricos termoplásticos o termoestables, por ejemplo, transparentes, más particularmente ópticamente claros, sustratos que tienen un índice de refracción que está idealmente entre 1,48 y 1,74, por ejemplo de 1,50 a 1,67.

Ejemplos no limitativos de dichos monómeros y polímeros incluyen: monómeros de poliol(carbonato de alilo), por ejemplo, carbonatos de alil diglicol, tales como dietilenglicol bis(carbonato de alilo), cuyo monómero se comercializa bajo la marca comercial CR-39 por PPG Industries, Inc; polímeros de poliurea-poliuretano (poliurea uretano), que son preparados, por ejemplo, mediante la reacción de un prepolímero de poliuretano y un agente de curado diamina, comercializándose una composición para un polímero semejante bajo la marca comercial TRIVEX por PPG Industries, Inc; monómeros de carbonato terminados en poliol(met)acrililo; monómero de dimetacrilato de dietilenglicol; monómeros de metacrilato de fenol etoxilado; monómero de diisopropenil benceno; monómeros de triacrilato de trimetilol propano etoxilado; monómero de bismetacrilato de etilenglicol; monómeros de bismetacrilato de poli(etilenglicol); monómeros de acrilato de uretano; monómeros de poli(dimetacrilato de bisfenol A etoxilado); poli(acetato de vinilo), poli(alcohol de vinilo); poli(cloruro de vinilo), poli(cloruro de polivinilideno), polietileno; polipropileno; poliuretanos; poliouretanos; policarbonatos termoplásticos, tales como la resina unida por carbonato derivada de bisfenol A y fosgeno, comercializándose un material de este tipo bajo la marca comercial LEXAN; poliésteres, tales como el material comercializado bajo la marca comercial MYLAR; poli(tereftalato de etileno); butiral de polivinilo, poli(metacrilato de metilo), tal como el material comercializado bajo la marca comercial PLEXIGLAS, y polímeros preparados haciendo reaccionar isocianato o isocianatos polifuncionales y/o isocianato o isocianatos con poliol o polioles o monómeros poliepisulfuros, bien homopolimerizados o co-y/o terpolimerizados con politioles, poliisocianatos, poliisotiocianatos y opcionalmente monómeros etilénicamente insaturados o monómeros vinílicos que contienen aromáticos halogenados. También se contemplan copolímeros de dichos monómeros y mezclas de los polímeros y copolímeros descritos con otros polímeros, por ejemplo, para formar productos de tipo red entrelazada. La naturaleza química exacta del sustrato orgánico no es crítica para la presente invención. Sin embargo, el sustrato polimérico orgánico debería ser químicamente compatible con el revestimiento polimérico fotocromico aplicado a la superficie del sustrato. Para aplicaciones ópticas, el sustrato debería ser transparente, más deseablemente, ópticamente claro.

El sustrato orgánico polimérico usado para preparar los artículos fotocromicos 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 son comercializadas típicamente con un revestimiento resistente a la abrasión, por ejemplo, una capa dura, ya aplicada a su superficie o sus superficies debido a que la superficie tiende a rayarse, rasparse, marcarse fácilmente. Un ejemplo de una lente de este tipo es la lente de policarbonato Gentex (disponible en Gentex Optics) que se comercializa con una capa dura ya aplicada a la superficie de policarbonato. Tal como se usa en la presente divulgación y en las reivindicaciones, los términos “sustrato orgánico polimérico” (o términos similares) o “superficie” de dicho sustrato, pretenden significar e incluir o bien el propio sustrato orgánico polimérico o bien dicho sustrato con un revestimiento, por ejemplo un revestimiento protector y/o de imprimación, sobre el sustrato. De esta manera, cuando se hace referencia, en esta divulgación o

en las reivindicaciones, a aplicar un revestimiento de imprimación o un revestimiento polimérico fotocromico a la superficie del sustrato, dicha referencia incluye aplicar dicho revestimiento al sustrato orgánico polimérico sólo o a un revestimiento, por ejemplo, un revestimiento resistente a la abrasión o de imprimación sobre la superficie del sustrato. De esta manera, el término “sustrato” incluye sustratos que tienen un revestimiento protector y/o de imprimación sobre su superficie. El revestimiento puede ser cualquier revestimiento adecuado (a excepción de un revestimiento fotocromico) y no está limitado a un revestimiento resistente a la abrasión (revestimiento duro), por ejemplo, cualquier revestimiento protector, revestimiento de imprimación, o incluso o un revestimiento que proporcione propiedades funcionales adicionales al artículo del cual es parte el sustrato.

Se ha descrito el uso de revestimientos orgánicos fotocromicos sobre sustratos plásticos, particularmente sustratos plásticos tales como policarbonatos termoplásticos. Según la presente invención, cualquier material polimérico orgánico que puede ser usado como un revestimiento con el sustrato orgánico seleccionado y que funcionará como un material huésped para los materiales/compuestos fotocromicos orgánicos seleccionados para su uso, puede ser usado. Normalmente, el revestimiento polimérico orgánico huésped tiene un volumen libre interior suficiente para que el material fotocromico funcione eficientemente, por ejemplo, para cambiar de una forma incolora a una forma de color que sea visible al ojo humano, como respuesta a una radiación ultravioleta (UV), y para cambiar de nuevo a la forma incolora cuando se retira la radiación UV. Por otra parte, la naturaleza química precisa del revestimiento orgánico que es usado como el material huésped para el material o los materiales fotocromicos no es crítica.

Ejemplos no limitativos de dichos materiales poliméricos orgánicos incluyen revestimientos basados en poliuretano, tales como los descritos en las patentes US 6.107.395 y 6.187.444 B1, y en la publicación de patente internacional WO 01/55269; revestimientos basados en resina epoxi, tales como los descritos en la patente US 6.268.055 B1; revestimientos basados en monómero acrílico/metacrílico, tales como los descritos en la patente US 6.602.603, publicaciones de patente internacional WO 96/37593 y WO 97/06944, y las patentes US 5.621.017 y 5.776.376; resinas de aminoplasto, por ejemplo, de tipo melanina, tales como las descritas en la patente US 6.506.488 B1 y 6.432.544 B1; revestimientos que comprenden componentes hidroxilo funcionales y componentes anhídrido funcionales poliméricos, por ejemplo, revestimientos de polianhídrido, tales como los descritos en la patente US 6.436.525 B1, revestimientos de poliurea uretano, tales como los descritos en la columna 2, línea 27 a columna 18, línea 67 de la patente US 6.531.076 B2; y revestimientos que comprenden polímeros de N-alcoximetil(met)acrilamida funcionales, tales como los descritos en la patente US 6.060.001.

Son de interés particular los revestimientos fotocromicos basados en poliuretano, revestimientos fotocromicos basados en poliacrílicos o polimetacrílicos [denominados colectivamente como revestimientos basados en poli(met)acrílicos], revestimientos fotocromicos basados en resina de aminoplasto, revestimientos fotocromicos basados en poliurea uretano y revestimientos fotocromicos basados en resina epoxi. De interés especial son los revestimientos fotocromicos, ópticamente claros, basados en poliuretano, poliurea uretano, epoxi y poli(met)acrílico para su uso sobre sustratos plásticos, transparentes, por ejemplo, ópticamente claros, para aplicaciones oftálmicas, tales como lentes oftálmicas correctoras de visión y planas, lentes de sol y de natación, ventanas de comercios y residenciales, transparencias para automóviles y aviones, cascos, laminados plásticos, películas claras, etc.

El término “transparente”, tal como se usa en la presente divulgación y en las reivindicaciones en conexión con un sustrato, película, material o revestimiento, pretende significar que el revestimiento, película, sustrato o material indicado, tal como el sustrato plástico, el revestimiento fotocromico no activado, la película de acrilato de poliéster dendrítico curada por radiación, y los revestimientos superpuestos o solapados sobre la película de acrilato de poliéster dendrítico curada por radiación, tienen una transmisión de luz de al menos el 70%, típicamente al menos el 80%, y más típicamente de al menos el 85%. Mediante el término “ópticamente claro”, tal como se usa en la presente divulgación y en las reivindicaciones, se hace referencia a que el artículo especificado tiene una transmisión de luz que cumple los valores reguladores y aceptados comercialmente para artículos ópticos, por ejemplo, artículos oftálmicos.

Los poliuretanos que pueden ser usados para preparar un revestimiento de poliuretano fotocromico son los producidos mediante la reacción de un componente poliol orgánico y un componente isocianato, tal como se describe más completamente en la columna 3, línea 4 a la columna 6, línea 22 de la patente US 6.187.444 B1. Más particularmente, los poliuretanos son producidos a partir de una combinación de al menos un poliol orgánico productor de segmento duro y al menos un poliol orgánico productor de segmento blando. Generalmente, el segmento duro es el resultado de la reacción del isocianato y un extensor de cadena; y el segmento blando es el resultado de la reacción del isocianato con un componente esqueleto de polímero, tal como un poliol de policarbonato, un poliol de poliéster o un poliol de poliéter o mezclas de dichos polioles. La relación de peso entre los polioles productores de segmento duro y los polioles productores de segmento blando puede variar desde 10:90 a 90:10.

Las cantidades relativas de los componentes que comprenden la mezcla de reacción de poliuretano pueden expresarse como una relación entre el número de grupos isocianato reactivos disponibles y el número de grupos hidroxilo reactivos disponibles, por ejemplo, una relación de los grupos NCO:OH de 0,3:1,0 a 3,0:1,0. El componente isocianato puede ser un isocianato heterocíclico o cicloalifático, aromático, alifático, o mezclas de dichos isocianatos. Típicamente, el componente isocianato es seleccionado de entre isocianatos alifáticos o cicloalifáticos, bloqueados o no bloqueados, o mezclas de dichos isocianatos.

Tal como se describe adicionalmente en la patente US 6.107.395, los poliuretanos adecuados como un material huésped fotocromico pueden ser preparados a partir de una mezcla reactiva de isocianato que comprende (i) del 40 al

## ES 2 341 115 T3

80 por ciento en peso de uno o más polioles que tienen una funcionalidad nominal de 2 a 4 y pesos moleculares de 500 a 600 g/mol, (ii) del 15 al 60 por ciento en peso de uno o más dioles o trioles o mezclas de los mismos, que tienen una funcionalidad de 2 a 3 y pesos moleculares de 62 a 499, y (iii) poliisocianato alifático que tiene una funcionalidad menor de 3, por ejemplo, 2.

5 La patente US 6.602.603, indicada anteriormente, describe mezclas de reacción para materiales huésped poli(met)acrílicos para materiales fotocromáticos que comprenden al menos dos monómeros (met)acrilato difuncionales, que pueden tener desde más de 3 hasta menos de 15 unidades alcoxi. En una realización descrita, un (met)acrilato difuncional tiene los grupos acrilato reactivos conectados mediante un grupo alquileo de cadena lineal o ramificada, que  
10 normalmente contiene de 1 a 8 átomos de carbono; mientras que un segundo (met)acrilato difuncional tiene los grupos acrilato reactivos conectados mediante óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o mezclas de dichos grupos óxido, en un orden aleatorio o de bloque.

15 Los revestimientos basados en resina epoxi descritos en la patente US 6.268.055 B1 son los preparados mediante la reacción de una composición que comprende una resina epoxi o poliepóxido, por ejemplo, éteres de poliglicidilo de fenoles y alcoholes alifáticos, polímeros acrílicos que contienen epoxi, ésteres de poliglicidilo de ácidos policarboxílicos y mezclas de dichos materiales que contienen epoxi, con un agente de curado, por ejemplo, un poliácido que comprende un semi-éster formado a partir de la reacción de un anhídrido de ácido con un poliol orgánico.

20 La cantidad de revestimiento fotocromático aplicada a al menos una superficie del sustrato plástico es la cantidad que proporciona una cantidad suficiente de material fotocromático orgánico para producir un revestimiento que exhibe un cambio deseado en densidad óptica ( $\Delta OD$ ) cuando el revestimiento curado es expuesto a radiación ultravioleta (UV), es decir, una cantidad fotocromática. Típicamente, el cambio en la densidad óptica medido a 22°C (72°F) después de 30 segundos de exposición a UV es al menos 0,05, más típicamente al menos 0,15, y todavía más típicamente al menos  
25 0,20. El cambio en la densidad óptica después de 15 minutos de exposición a UV es típicamente al menos 0,10, más típicamente al menos 0,50 y todavía más típicamente al menos 0,70.

En otras palabras, la cantidad de material fotocromático activo usada en el revestimiento fotocromático puede estar en el intervalo de 0,5 a 40,0 por ciento en peso, en base al peso total de monómero o monómeros/resina o resinas usados  
30 para producir el revestimiento. Las cantidades relativas de material o materiales fotocromáticos usados variará y dependerá en parte de las intensidades relativas del color de la forma activada del compuesto o compuestos fotocromáticos, el color final deseado, y la solubilidad o dispersabilidad del material o materiales fotocromáticos en el revestimiento fotocromático. Debe tenerse cuidado de evitar el uso de cantidades de material fotocromático que causen que se formen  
35 cristales del material o materiales fotocromáticos dentro del revestimiento. Típicamente, la concentración del material o materiales fotocromáticos dentro del revestimiento fotocromático está en el intervalo de 1,0 a 30 por ciento en peso, más típicamente, de 3 a 20 por ciento en peso, y todavía más típicamente, de 3 a 10 por ciento en peso (en base al peso total de monómero o monómeros/resina o resinas usados para producir el revestimiento). La cantidad de material fotocromático en el revestimiento puede estar en el intervalo entre cualquier combinación de estos valores, incluyendo los valores indicados.

40 La tasa de decoloración del revestimiento fotocromático, tal como se indica en términos de la semivida de decoloración ( $T_{1/2}$ ), es típicamente no mayor de 500 segundos, más típicamente no mayor de 190 segundos, y todavía más típicamente no mayor de 115 segundos. La tasa de decoloración de semivida es el intervalo de tiempo en segundos para que el cambio en densidad óptica ( $\Delta OD$ ) de la forma activada del revestimiento fotocromático alcance la mitad del  
45  $\Delta OD$  más alto después de la retirada de la fuente de luz activadora. Los valores descritos anteriormente para el cambio en la densidad óptica y la tasa de decoloración se miden a 22°C (72°F).

El revestimiento fotocromático aplicado a la superficie del sustrato tendrá, típicamente, un grosor de al menos 3 micrómetros, más típicamente de al menos 5 micrómetros, todavía más típicamente, de al menos 10 micrómetros, por  
50 ejemplo, de al menos 20 ó 30 micrómetros. El revestimiento fotocromático aplicado tendrá también, normalmente, un grosor de no más de 200 micrómetros, más normalmente no más de 100 micrómetros, y más normalmente no más de 50 micrómetros, por ejemplo, no más de 40 micrómetros. El grosor del revestimiento fotocromático puede estar en el intervalo entre cualquier combinación de estos valores, incluyendo los valores indicados. Por ejemplo, el revestimiento fotocromático puede estar en el intervalo de 10 a 50 micrómetros, por ejemplo, de 20 a 40 micrómetros. Idealmente,  
55 el revestimiento fotocromático aplicado debería estar libre de defectos cosméticos, tales como rayaduras, hilos, puntos, grietas, inclusiones, etc.

Típicamente, el término “revestimiento” es considerado por las personas con conocimientos en la técnica de los revestimientos como una capa que tiene un grosor de no más de aproximadamente 100 micrómetros. Sin embargo, tal  
60 como se usa en la presente memoria y en las reivindicaciones, en relación al revestimiento fotocromático, el término revestimiento se define en la presente memoria como teniendo un grosor, tal como un grosor definido anteriormente en la presente memoria. Además, tal como se usa en la presente memoria y en las reivindicaciones, se pretende que el término “superficie del sustrato polimérico” o términos similares, es decir, la superficie a la cual se aplica el revestimiento fotocromático polimérico, incluye la realización en la que sólo al menos una porción de la superficie del  
65 sustrato es revestida. De esta manera, el revestimiento fotocromático (y la película de acrilato de poliéster dendrítico aplicada al revestimiento fotocromático) puede cubrir solo una porción de una superficie del sustrato, pero típicamente se aplica a la superficie total de al menos una superficie de sustrato.

## ES 2 341 115 T3

La dureza del revestimiento fotocromico no es crítica, pero después de la aplicación y el curado, debería ser, idealmente, suficientemente duro para ser manipulado física/mecánicamente sin causar imperfecciones, por ejemplo, rayas, en el revestimiento. Típicamente, la dureza del revestimiento fotocromico es menor que la de la película preparada a partir de la composición de acrilato de poliéster dendrítico curada por radiación aplicada al revestimiento fotocromico, que, a su vez, es típicamente más blanda que el revestimiento resistente a la abrasión (capa dura) aplicado a la película de acrilato de poliéster dendrítico. De esta manera, los revestimientos principales aplicados al sustrato plástico (sin incluir ninguna capa de imprimación que pueda ser aplicada al sustrato) incrementan en dureza en la dirección del revestimiento resistente a la abrasión. La dureza de los revestimientos o películas puede ser cuantificada mediante ensayos conocidos por las personas con conocimientos en la técnica, por ejemplo, microdureza Fischer, dureza de lápiz o dureza Knoop.

La microdureza Fischer de revestimientos poliméricos fotocromicos es típicamente menor de 30 Newtons por  $\text{mm}^2$ , más particularmente, menor de 25, por ejemplo, menor de 15, tal como 2 ó 5 Newtons por  $\text{mm}^2$ . En particular, los valores de microdureza Fischer estarán en la porción inferior de los intervalos descritos en la presente memoria, por ejemplo, de 2 a 25, tal como 10 a 15, por ejemplo, 12 Newtons por  $\text{mm}^2$ . El intervalo inferior de dureza permite que el mecanismo electrocíclico, expuesto anteriormente en relación a los materiales fotocromicos, ocurra con mayor eficiencia que a valores mayores de dureza. La microdureza Fischer de los revestimientos poliméricos fotocromicos puede estar en el intervalo entre cualquier combinación de los valores indicados, incluyendo los valores indicados. Los valores de microdureza Fischer pueden ser obtenidos con un dispositivo Fisherscope HCV Modelo H-100 (disponible en Fischer Technology, Inc.) tomando 3 medidas en la zona central de la muestra de ensayo bajo condiciones de una carga de 100 milinewtons, 30 etapas de carga, y pausas de 0,5 segundos entre etapas de carga a una profundidad de indentación (estilete Vickers con forma de diamante) de  $2 \mu\text{m}$  (micrómetros).

Los materiales fotocromicos, por ejemplo, composiciones o tintes/compuestos fotocromicos que contienen dichos tintes/compuestos, que pueden ser utilizados para el revestimiento fotocromico aplicado al sustrato rígido, son sustancias y/o compuestos fotocromicos orgánicos y/o inorgánicos que contienen dichos compuestos fotocromicos orgánicos que son conocidos en la actualidad por las personas con conocimientos en la técnica (o que serán descubiertos en un futuro). El material o los materiales fotocromicos particulares, por ejemplo, compuestos, seleccionados no es crítico, y su selección dependerá de la aplicación final y del color o matiz deseado para esa aplicación. Cuando dos o más compuestos fotocromicos son usados en combinación, los mismos son seleccionados generalmente para complementarse entre sí para producir un color o matiz deseado.

Los compuestos fotocromicos orgánicos usados en el revestimiento fotocromico tienen normalmente al menos un máximo de absorción activado dentro del espectro visible de entre 300 y 1000, por ejemplo, de 400 a 700, nanómetros. El material o los materiales fotocromicos orgánicos son incorporados, por ejemplo, son disueltos o dispersados, en el revestimiento fotocromico, y se colorean cuando se activan, es decir, cuando se exponen a radiación ultravioleta, el material o los materiales fotocromicos cambian al color o al matriz que es característico de la forma coloreada de dichos materiales.

El material fotocromico inorgánico contiene, típicamente, cristalitas de haluro de plata, haluro de cadmio y/o haluro de cobre. Generalmente, el material haluro es el cloruro o bromuro. Otros materiales fotocromicos inorgánicos pueden ser preparados mediante la adición de europio (II) y/o cerio (III) a un vidrio mineral, tal como un vidrio soda-sílice. En una realización, el material o los materiales fotocromicos inorgánicos son añadidos a vidrio fundido y son formados en partículas que son incorporadas en la composición de revestimiento que es usada para formar el revestimiento fotocromico polimérico. Dichos materiales fotocromicos inorgánicos se describen en la Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4ª Edición, Volumen 6, páginas 322-325.

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

- (a) al menos un compuesto orgánico fotocromico que tiene un  $\lambda$  visible máx de 400 a menos de 550, por ejemplo, de 400 a 525, nanómetros; y
- (b) al menos un compuesto orgánico fotocromico que tiene un  $\lambda$  visible máx mayor de 525 o 550 nanómetros, por ejemplo, de 525 ó 550 a 700 nanómetros.

Ejemplos no limitativos de compuestos fotocromicos que pueden ser usados en el revestimiento fotocromico incluyen benzopiranos, cromenos, por ejemplo, naftopiranos, tales como, nafto[1,2-b]piranos, y nafto[2,1-b]piranos, espiro-9-fuoreno[1,2-b]piranos, fenantropiranos, quinopiranos y naftopiranos fusionados con indeno, tales como los divulgados en la patente US 5.645.767 en la columna 1, línea 10 a columna 12, línea 57, y la patente US 5.658.501 en la columna 1, línea 64 a columna 13, línea 36. Ejemplos no limitativos adicionales de compuestos fotocromicos que pueden ser usados incluyen las oxacinas, tales como benzoxacinas, naftoxacinas, y espiro(indolin)piridobenzoxacinas. Otras sustancias fotocromicas contempladas para su uso en la presente memoria, son ditizonatos de metal fotocromicos, por ejemplo, ditizonatos de mercurio, que se describen, por ejemplo, en la patente US 3.361.706; fúlgidos y fulgímidos, por ejemplo, los fúlgidos y fulgímidos 3-furilo y 3-tienilo, que se describen en la patente US 4.931.220 en la columna 20, línea 5 a la columna 21, línea 38; diariletanos, que se describen en la solicitud de patente US 2003/0174560, desde el párrafo [0025] al [0086]; y mezclas de cualquier compuesto/material fotocromico indicado anteriormente.

## ES 2 341 115 T3

Ejemplos no limitativos adicionales de compuestos fotocromicos, compuestos fotocromicos polimerizables y compuestos fotocromicos complementarios se describen en las patentes US siguientes:

5 5.166.345 en la columna 3, línea 36 a columna 14, línea 3;

5.236.958 en la columna 1, línea 45 a columna 6, línea 65;

5.252.742 en la columna 1, línea 45 a columna 6, línea 65;

10 5.359.085 en la columna 5, línea 25 a columna 19, línea 55;

5.488.119 en la columna 1, línea 29 a columna 7, línea 65;

15 5.821.287 en la columna 3, línea 5 a columna 11, línea 39;

6.113.814 en la columna 2, línea 23 a columna 23, línea 29;

6.153.126 en la columna 2, línea 18 a columna 8, línea 60;

20 6.296.785 en la columna 2, línea 47 a columna 31, línea 5;

6.348.604 en la columna 3, línea 26 a columna 17, línea 15; y

25 6.353.102 en la columna 1, línea 62 a columna 11, línea 64.

espiro(indolin)piranos se describen también en el texto, Techniques in Chemistry, Volumen III, "Photochromism", Capítulo 3, Glenn H. Brown, Editor, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1971. Además, se contempla que los materiales fotocromicos orgánicos, tales como pigmentos fotocromicos y compuestos fotocromicos encapsulados en óxido metálicos pueden ser usados en el revestimiento fotocromico. Véase, por ejemplo, los materiales descritos en las patentes US 4.166.043 y 4.367.170.

35 El revestimiento fotocromico de la presente invención puede contener un compuesto fotocromico o una mezcla de dos o más compuestos fotocromicos, como se desee. Las mezclas de compuestos fotocromicos pueden ser usadas para conseguir ciertos colores activados, tales como un gris casi neutral o marrón casi neutral. Véase, por ejemplo, la patente US 5.645.767, columna 12, línea 66 a columna 13, línea 29, que describe los parámetros que definen los colores marrón y gris neutral.

40 El compuesto o los compuestos fotocromicos descritos en la presente memoria pueden ser incorporados en la composición de revestimiento curable mediante la adición de la composición de revestimiento y/o disolviendo el compuesto o los compuestos antes de ser añadidos a la composición de revestimiento curable. Como alternativa, aunque más complicada, el compuesto o los compuestos fotocromicos pueden ser incorporados al revestimiento polimérico curado mediante imbibición, permeación, difusión u otros procedimientos de transferencia, cuyos procedimientos son conocidos por las personas con conocimientos en la técnica de transferencia de tintes en materiales huésped.

45 Además de los materiales fotocromicos, el revestimiento fotocromico (o formulación precursora) puede contener adyuvantes convencionales adicionales que imparten las características o propiedades deseadas al revestimiento, que son requeridas por el procedimiento usado para aplicar y curar el revestimiento fotocromico sobre la superficie del sustrato plástico o que mejoran el rendimiento del revestimiento. Dichos adyuvantes incluyen, pero no se limitan a, absorbedores de luz ultravioleta, estabilizadores de luz, tales como estabilizadores frente a la luz de aminas impedidas (HALS), compuestos de diariloxalamida (oxanilida) asimétricos, y desactivadores de oxígeno singlete, por ejemplo, un complejo de ión de níquel con un ligando orgánico, antioxidantes, antioxidantes polifenólicos, estabilizadores de calor, agentes de control de reología, agentes niveladores, por ejemplo, tensoactivos, depuradores de radicales libres y agentes promotores de adherencia, tales como trialcóxi silanos, por ejemplo, silanos que tiene un radical alcoxi de 1 a 4 átomos de carbono, incluyendo  $\gamma$ -glicidoxipropil trimetoxi silano,  $\gamma$ -aminopropil trimetoxisilano, 3,4-epoxi ciclohexiletil trimetoxisilano, dimetildietoxisilano, aminoetil trimetoxisilano y 3-(trimetoxisilil)propil metacrilato. Se contemplan mezclas de dichos materiales adyuvantes mejoradores de rendimiento fotocromico. Véase, por ejemplo, los materiales descritos en las patentes US 4.720.356, 5.391.327 y 5.770.115.

60 Las tintas compatibles (químicamente y en el color), por ejemplo, tintes, pueden ser añadidas también a la formulación de revestimiento fotocromico o pueden ser aplicados al sustrato plástico por razones médicas o por razones de moda, por ejemplo, para conseguir un resultado más estético. El tinte particular seleccionado puede variar y dependerá de la necesidad indicada anteriormente y del resultado a conseguir. En una realización, el tinte puede ser seleccionado para complementar el color resultante de los materiales fotocromicos activados usados, por ejemplo, para conseguir un color más neutral o absorber una longitud de onda o luz incidente particular. En otra realización contemplada, el tinte puede ser seleccionado para proporcionar un matiz deseado al sustrato y/o al revestimiento cuando el revestimiento fotocromico está en un estado desactivado.

## ES 2 341 115 T3

La composición de revestimiento fotocromico puede ser aplicada a la superficie del sustrato plástico como una formulación polimerizable y curada (polimerizada), a continuación, mediante procedimientos bien conocidos por las personas con conocimientos en la técnica, incluyendo, pero no limitándose a, fotopolimerización, polimerización térmica (incluyendo polimerización por infrarrojos) y otras fuentes de radiación. Dichos procedimientos de aplicación incluyen los procedimientos reconocidos en la técnica de revestimiento por rotación, revestimiento por cortina, revestimiento por inmersión, revestimiento por pulverización o mediante procedimientos usados en la preparación de capas de superposición. Dichos procedimientos se describen en la patente US 4.873.029.

Cuando es aplicada como una formulación polimerizable, la formulación de revestimiento fotocromico contendrá también, típicamente, un catalizador o iniciador de polimerización. La cantidad de catalizador/iniciador o iniciadores de polimerización usada para polimerizar los componentes polimerizables de la formulación de revestimiento fotocromico puede variar y dependerá del iniciador particular y de los monómeros polimerizables usados. Típicamente, solo se requiere la cantidad que es requerida para iniciar (catalizar) y mantener la reacción de polimerización, es decir, una cantidad de iniciación o catalítica. Generalmente, se usa de 0 a 10 por ciento en peso, por ejemplo, de 0,01 a 8 por ciento en peso, más típicamente de 0,1 a 5 por ciento en peso, en base al peso total del monómero o de los monómeros polimerizables en la formulación, de al menos un catalizador y/o iniciador de polimerización, incluyendo los fotoiniciadores. La cantidad de catalizador/iniciador o iniciadores puede estar en un intervalo entre cualquier combinación de los valores indicados anteriormente, incluyendo los valores indicados. El catalizador o catalizadores/iniciador o iniciadores se seleccionarán de entre los materiales que pueden ser usados para polimerizar el monómero o los monómeros particulares usados para producir el revestimiento fotocromico seleccionado como huésped fotocromico, y eso no perjudicará considerablemente la función de los materiales fotocromicos que están incluidos en la formulación de revestimiento.

Por ejemplo, los catalizadores que pueden ser usados para curar las mezclas de reacción de poliuretano pueden ser seleccionados de entre el grupo que comprende bases de Lewis, ácidos de Lewis y catalizadores de inserción descritos en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª Edición, 1992, Volumen A21, pp. 673 a 674. Normalmente, el catalizador es un catalizador de organo estaño, por ejemplo, octilato de estaño, dilaurato de dibutil estaño, diacetato de dibutil estaño, mercaptido de dibutil estaño, dimaleato de dibutil estaño, diacetato de dimetil estaño, dilaurato de dimetil estaño y 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano. Pueden usarse mezclas de catalizadores de estaño. Otros catalizadores de estaño descritos en la técnica pueden ser usados también.

Las composiciones de revestimiento de resina epoxi contienen, típicamente, un agente de curado poliácido que tiene una funcionalidad ácida media alta, es decir, dos o más grupos ácidos por molécula. Típicamente, el grupo ácido es un grupo ácido carboxílico. Ejemplos no limitativos de ácidos policarboxílicos incluyen ácidos dicarboxílicos, tales como ácidos oxálico, malónico, succínico, tartárico, glutárico, adípico, sebácico, maléico, fumárico, ftálico, isoftálico, tereftálico y dodecanodioico; ácidos tricarboxílicos, tales como ácido cítrico; y ácidos tetracarboxílicos, tales como ácido 1,2,3,4-butano tetracarboxílico.

Las composiciones de revestimiento de polianhídrido contienen, típicamente, un compuesto amina como catalizador de curado. Ejemplos no limitativos de compuestos amina incluyen dimetil cocoamina, dimetil dodecilamina, trietilamina y compuestos fenólicos que contienen al menos dos grupos dialquilamino. Las composiciones de revestimiento de resina de aminoplasto y polímero de alcoxiacrilamida contienen normalmente un material ácido como catalizador. Ejemplos no limitativos incluyen ácido fosfórico o ácidos fosfóricos sustituidos, tales como fosfato de ácido alquilo y fosfato de ácido fenilo; y ácidos sulfónicos o ácidos sulfónicos sustituidos, tales como ácido para-tolueno sulfónico, ácido dodecibenceno sulfónico y ácido dinonilnaftaleno sulfónico.

Las composiciones de revestimiento basadas en monómero acrílico/metacrílico pueden contener iniciadores térmicos, por ejemplo, iniciadores que producen radicales libres, tales como compuestos peroxi orgánicos o compuestos azobis(organonitrilo), fotoiniciadores o mezclas de dichos iniciadores.

Ejemplos no limitativos de compuestos peroxi orgánicos adecuados incluyen ésteres de peroximonocarbonato, tales como carbonato de tertiaributilperoxi isopropil; ésteres de peroxidicarbonato, tales como peroxidicarbonato de di(2-etilhexilo), peroxidicarbonato de di(butilo secundario) y peroxidicarbonato de diisopropilo; peróxidos de diacilo, tales como peróxido de 2,4-diclorobenzoilo, peróxido de isobutirilo, peróxido de decanoilo, peróxido de lauroilo, peróxido de propionilo, peróxido de acetilo, peróxido de benzoilo, peróxido de p-clorobenzoilo, peroxiésteres, tales como pivalato de t-butilperoxi, octilato de t-butilperoxi e isobutirato de t-butilperoxi; peróxido de metiletilcetona; y peróxido aceticiclohexano sulfonilo.

Ejemplos no limitativos de compuestos azobis(organonitrilo) adecuados incluyen azobis(isobutironitrilo), 2,2'-azobis(2,4-dimetilpentanonitrilo), 1,1'-azobisciclohexanocarbonitrilo y azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) y mezclas de dichos iniciadores térmico azo. Los iniciadores térmicos deseados son los que no decoloran el revestimiento resultante o descomponen el material fotocromico incorporado dentro de la composición de revestimiento polimerizable.

La fotopolimerización puede ser realizada en presencia de al menos un fotoiniciador usando luz ultravioleta y/o luz visible, si se requieren fotoiniciadores. Los fotoiniciadores, que son iniciadores de radicales libres, se clasifican en dos grupos principales en base a su modo de acción. Los fotoiniciadores de tipo escisión incluyen, pero no se limitan a, acetofenonas,  $\alpha$ -aminoalquilfenonas, éteres de benzoína, oximas de benzoilo, óxidos de acilfosfina y óxidos de bisacilfosfina. Los fotoiniciadores de tipo abstracción incluyen, pero no se limitan a, benzofenona, cetona de Michler,

## ES 2 341 115 T3

tioxantona, antraquinona, canforquinona, fluorona y cetocoumarina. Los fotoiniciadores de tipo abstracción funcionan mejor en presencia de materiales tales como aminas y otros materiales donadores de hidrógeno añadidos para proporcionar átomos de hidrógeno lábiles para abstracción. Los típicos donadores de hidrógeno tienen un hidrógeno activo posicionado en alfa con respecto a un oxígeno o nitrógeno, por ejemplo, éteres y aminas terciarias, o un átomo de hidrógeno activo fijado directamente a azufre, por ejemplo, tioles. En ausencia de dichos materiales añadidos, la fotoiniciación puede ocurrir todavía mediante abstracción de hidrógeno de monómeros, oligómeros u otros componentes del sistema.

Los ejemplos no limitativos de iniciadores de fotopolimerización que pueden ser usados incluyen bencilo, benzoína, benzoína metil éter, benzoína 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 disponibles en Spectra Group Limited, 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona, 1-hidroxyciclohexil fenil cetona, 2-isopropiltioxantona,  $\alpha$ -aminoalquilfenona, por ejemplo, 2-benzil-2-dimetilamino-1-(4-morfolinofenil)-1-butanona, óxidos de acilfosfina, tales como óxido de 2,6-dimetilbenzoil difenil fosfina, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoil difenil fosfina; óxido de 2,6-diclorobenzoil difenil fosfina, y óxido de 2,6-dimetoxibenzoil difenil fosfina; óxidos de bisacilfosfina, tales como óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil)-2,4,4-trimetilpentil fosfina, óxido de bis(2,6-dimetilbenzoil)-2,4,4-trimetilpentil fosfina, óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-2,4,4-trimetilpentil fosfina, y óxido de bis(2,6-diclorobenzoil)-2,4,4-trimetilpentil fosfina; hexafluoroantimonato de fenil-4-octiloxifenilyodonio, hexafluoroantimonato de dodecildifenilyodonio, hexafluoroantimonato de (4-(2-tetradecanol)oxifenil)-yodonio y mezclas de dichos iniciadores de fotopolimerización.

La fuente de radiación usada para la fotopolimerización es seleccionada de entre las fuentes que emiten luz ultravioleta y/o luz visible. La fuente de radiación puede ser una lámpara de mercurio, una lámpara de mercurio dopada con  $\text{Fe}_3$  y/o  $\text{Gal}_3$ , una lámpara germicida, una lámpara de xenón, una lámpara de tungsteno, una lámpara de haluro metálico o una combinación de dichas lámparas. Típicamente, el espectro de absorbencia del fotoiniciador o de los fotoiniciadores se hace coincidir con la salida espectral de la bombilla fuente de luz, por ejemplo, una bombilla H, bombilla D, bombilla Q y/o bombilla V, para la mayor eficiencia de curado. El tiempo de exposición del revestimiento curable a la fuente de luz variará dependiendo de la longitud de onda y de la intensidad de la fuente de luz, el fotoiniciador, y el grosor del revestimiento. Generalmente, el tiempo de exposición será suficiente para curar sustancialmente el revestimiento, o para producir un revestimiento que está suficientemente curado para permitir la manipulación física seguida por un post-curado térmico. El revestimiento fotocromico puede ser curado también usando un procedimiento de haz de electrones que no requiere de la presencia de un térmico o fotoiniciador.

Los solventes pueden estar también presentes en la formulación de revestimiento con el fin de disolver y/o dispersar los componentes de la formulación de revestimiento. Típicamente, se usa una cantidad solvente de solvente, por ejemplo, una cantidad que es suficiente para solubilizar/dispersar los componentes sólidos en la formulación de revestimiento. Normalmente, se usa del 10 al 80 por ciento en peso de material solvente en base al peso total de la formulación de revestimiento.

Los solventes incluyen, pero no se limitan a, benceno, tolueno, metil etil cetona, metil isobutil cetona, acetona, etanol, alcohol tetrahidrofurfúrico, alcohol propílico, carbonato de propileno, N-metil pirrolidinona, N-vinil pirrolidinona, N-acetil pirrolidinona, N-hidroximetil pirrolidinona, N-butil pirrolidinona, N-etil pirrolidinona, N-(N-octil) pirrolidinona, N-(N-dodecil)pirrolidinona, 2-metoxietil éter, xileno, ciclohexano, 3-metil ciclohexanona, acetato de etilo, acetato de butilo, tetrahidrofurano, metanol, propionato de amilo, propionato de metilo, propilenglicol metil éter, dietilenglicol monobutil éter, sulfóxido de dimetilo, dimetil formamida, etilenglicol, mono- y di-alquil éteres de etilenglicol y sus derivados, que se comercializan como solventes industriales CELLOSOLVE, y mezclas de dichos solventes.

En una realización contemplada adicional, el revestimiento polimérico fotocromico puede ser aplicado como un revestimiento con base agua, por ejemplo, una dispersión polimérica acuosa, tal como un látex, con o sin la presencia de un solvente orgánico. Este tipo de sistema es un sistema de dos fases que comprende una fase acuosa y una fase orgánica, que es dispersada en la fase acuosa. El uso de revestimientos con base agua es bien conocido en la técnica. Véase, por ejemplo, la patente US 5.728.769, que se refiere a resinas de uretano acuosas y revestimientos preparados a partir de dichas resinas, y las patentes referidas en la patente 5.728.769.

Tras aplicar la formulación de revestimiento fotocromica a la superficie del sustrato plástico, la misma es curada (polimerizada) mediante exposición a radiación ultravioleta o haz de electrones, o es curada térmicamente. Las condiciones específicas de curado usadas dependerán del sustrato plástico, los componentes polimerizables en la formulación y del tipo de catalizador/iniciador usados, o en el caso de radiación de haz de electrones, de la intensidad del haz de electrones. El curado térmico puede implicar calentamiento desde temperatura ambiente hasta temperaturas por debajo de las cuales el sustrato plástico no es dañado debido a dicho calentamiento. Se ha informado de temperaturas de hasta 200°C. Dichas condiciones de curado son bien conocidas en la técnica. Por ejemplo, un ciclo de curado térmico típico implica calentar la formulación desde temperatura ambiente (22°C) a entre 85 y 125°C durante un periodo de entre 2 y 20 minutos. El tiempo requerido para los curados por radiación ultravioleta o por haz de electrones es generalmente más corto que 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 UV/haz de electrones producen un revestimiento que puede ser manipulado físicamente pero no está completamente curado, puede emplearse también una etapa de post-curado térmico adicional para curar completamente el revestimiento fotocromico.

## ES 2 341 115 T3

Previamente a aplicar el revestimiento fotocromico a la superficie del sustrato plástico, la superficie del sustrato es frecuentemente lavada y tratada para proporcionar una superficie limpia y una superficie que mejorará la adherencia del revestimiento fotocromico al sustrato. Los tratamientos y la limpieza efectivos usado normalmente incluyen, pero no se limitan a, lavado ultrasónico con un solución de jabón acuoso/detergente, lavado con una mezcla acuosa de solvente orgánico, por ejemplo, mezcla 50:50 de isopropanol:agua o etanol:agua, tratamiento UV, tratamiento con gas activado, por ejemplo, tratamiento con plasma a baja temperatura o descarga de corona, tal como se ha descrito anteriormente, y tratamiento químico que resulta en hidroxilación de la superficie del sustrato, por ejemplo, grabado al aguafuerte de la superficie con una solución acuosa de hidróxido de metal alcalino, por ejemplo, hidróxido de sodio o potasio, cuya solución pueden contener también un tensoactivo de flúor. Generalmente, la solución de hidróxido de metal alcalino es una solución acuosa diluida, por ejemplo, del 5 al 40 por ciento en peso, más típicamente, del 10 al 15 por ciento en peso, tal como del 12 por ciento en peso, de hidróxido de metal alcalino. Véase, por ejemplo, la patente US 3.971.872, columna 3, línea 13 a 25; la patente US 4.904.525, columna 6, líneas 10 a 48; y la patente US 5.104.692, columna 13, líneas 10 a 59, que describen tratamientos superficiales de materiales orgánicos poliméricos.

En algunos casos, un revestimiento de imprimación es aplicado a la superficie del sustrato plástico antes de la aplicación del revestimiento fotocromico. El revestimiento de imprimación se interpone entre el sustrato orgánico y el revestimiento polimérico fotocromico, y sirve como un revestimiento de barrera para prevenir la interacción de los componentes que comprenden el revestimiento polimérico fotocromico con el sustrato y viceversa, y/o como una capa adhesiva para estimular la adherencia del revestimiento fotocromico al sustrato plástico. La imprimación puede ser aplicada al sustrato plástico mediante cualquiera de los procedimientos usados para aplicar el revestimiento fotocromico, por ejemplo, revestimiento por pulverización, rotación, extensión, cortina, rodillo o inmersión; y puede ser aplicada a una superficie lavada y no tratada o lavada y tratada, por ejemplo tratada químicamente, del sustrato. Los revestimientos de imprimación son bien conocidos por las personas con conocimientos en la técnica. La selección de un revestimiento de imprimación apropiado dependerá del sustrato plástico usado y del revestimiento fotocromico particular, por ejemplo, el revestimiento de imprimación debe ser química y físicamente compatible con la superficie del sustrato plástico y el revestimiento fotocromico, mientras proporciona los beneficios funcionales deseados para el revestimiento de imprimación, por ejemplo, propiedades de barrera y adhesivas.

El revestimiento de imprimación puede ser de un grosor de una o varias capas monomoleculares, y puede estar en el intervalo de 0,1 a 10 micrómetros, más normalmente de 0,1 a 2 ó 3 micrómetros de grosor. El grosor de la imprimación puede variar entre cualquier combinación de los valores indicados anteriormente, incluidos los valores indicados. Una realización contemplada de un revestimiento de imprimación adecuado comprende un silano organofuncional, tal como metacriloxipropil trimetoxisilano, y catalizador de un material que genera ácido con la exposición a radiación actínica, por ejemplo, sales de onio, y un solvente orgánico, tal como alcohol isopropílico o diglima, tal como se describe en la patente US 6.150.430. Un ejemplo adicional de un revestimiento de imprimación se describe en la patente US 6.025.026, que describe una composición que está sustancialmente libre de organosiloxanos y que comprende anhídridos orgánicos que tienen al menos una unión etilénica y un material que contiene isocianato.

En una realización contemplada adicional, un revestimiento resistente a la abrasión es superpuesto, por ejemplo, sobrepuesto, sobre la película de acrilato de poliéster dendrítico. En dicha realización, el post curado térmico de la película de acrilato de poliéster dendrítico puede ser postpuesto hasta después de la aplicación del revestimiento resistente a la abrasión si no hay una manipulación física considerable del producto revestido de película de acrilato de poliéster dendrítico hasta después de la aplicación del revestimiento resistente a la abrasión. Si se requiere dicha manipulación considerable, se sugiere que el post curado térmico de la película de acrilato de poliéster dendrítico sea realizado antes de la aplicación del revestimiento resistente a la abrasión.

La película de acrilato de poliéster dendrítico curada debería ser transparente, más particularmente, ópticamente clara cuando es usada para aplicaciones ópticas, por ejemplo, oftálmicas, y no debería perjudicar considerablemente a las propiedades ópticas del sustrato revestido fotocromico. Por ejemplo, la película de acrilato de poliéster dendrítico debería permitir que una cantidad suficiente de la radiación UV apropiada pase a través suyo con el fin de activar los materiales fotocromicos incorporados en el revestimiento polimérico fotocromico añadido al sustrato. Los términos "transparente" y "ópticamente claro" se han definido anteriormente en esta divulgación. La superficie de la película o de las películas de acrilato de poliéster dendrítico curado es idealmente más dura que el revestimiento fotocromico al cual se aplican, y normalmente más blanda que el revestimiento resistente a la abrasión que se aplica normalmente a la película de acrilato de poliéster dendrítico. Tal como se ha descrito, la película de acrilato de poliéster dendrítico curada debería adherirse bien al revestimiento fotocromico y debería ser compatible con los revestimientos resistentes a la abrasión que se preparan con organo-silano u organo-silanos. Además, es deseable, pero no obligatorio, que la película de poliéster dendrítico curada sea resistente al tratamiento, por ejemplo, retirada, con soluciones caústicas inorgánicas acuosas, por ejemplo, soluciones acuosas diluidas de hidróxido de potasio o sodio, tal como se describe más adelante en la presente memoria.

Idealmente, la película de acrilato de poliéster dendrítico curada por radiación debería adherirse firmemente al revestimiento fotocromico aplicado al sustrato plástico. La adherencia puede ser determinada mediante el ensayo de adherencia de despegado de cinta con franjas entrecruzadas convencional reconocido en la técnica, y mediante un ensayo de adherencia de despegado de cinta con franjas entrecruzadas en agua hirviendo, que es un ensayo más riguroso. El primero se denomina frecuentemente como el ensayo primario (1°) o ensayo seco; mientras que el último se denomina frecuentemente como el ensayo secundario (2°) o ensayo húmedo. En el ensayo primario, una herramienta de corte compuesta de once cuchillas separadas entre sí aproximadamente 1 mm (punta a punta) y 0,65 mm de grosor

## ES 2 341 115 T3

es usada para realizar un primer corte largo sobre la muestra seguido por cortes segundo y tercero, que son realizados a 90 grados con relación y a través del primer corte. Los cortes segundo y tercero están separados, uno del otro, para proporcionar zonas con franjas entrecruzadas. Una pieza de cinta protectora Scotch 3M de 2,54 cm (1 pulgada) de ancho y de 5 a 6,3 cm (2 a 2 ½ pulgadas) de longitud es aplicada en la dirección del primer corte y es presionada hacia abajo para alisar cualquier burbuja. A continuación, la cinta es despegada de la superficie con un movimiento continuo, homogéneo, rápido y brusco. El procedimiento es repetido con una pieza de cinta fresca. Una pequeña pieza de cinta (3,8 cm, 1-½ pulgadas) es aplicada a cada una de las zonas con franjas entrecruzadas producidas mediante los cortes segundo y tercero en una dirección de 90 grados a la dirección de la primera cinta, y estas piezas de cinta son despegadas también de la superficie con un movimiento continuo, homogéneo, rápido y brusco. Si el 30 por ciento o menos de los cuadrados de la malla producida por la herramienta de corte se encuentra se han despegado del sustrato (revestimiento fotocromico), es decir, al menos el 70 por ciento de las mallas permanecen intactas, se considera que el revestimiento pasa el ensayo de adherencia. Más particularmente, es deseable que no más de 20, particularmente no más de 10 cuadrados, todavía más particularmente, no más de 5 cuadrados, por ejemplo, 1 cuadrado, de entre 100 cuadrados de la malla se despeguen del sustrato. Según la presente invención, la película de acrilato de poliéster dendrítico curada por radiación debería pasar el ensayo de pelado de cinta con franjas entrecruzadas para que se considere que se ha adherido al revestimiento fotocromico. En otras palabras, si la película de poliéster dendrítico curada por radiación pasa el ensayo de pelado de cinta con franjas entrecruzadas, se hace referencia en la presente memoria a que está fijada o añadida coherentemente (o añadida cohesivamente) a la capa, por ejemplo, el revestimiento fotocromico, al que se añade.

Un ensayo de adherencia todavía más severo, es el ensayo de adherencia segundo o húmedo, que opcionalmente puede ser realizado para valorar la adherencia de la película de acrilato de poliéster dendrítico curada por radiación al revestimiento fotocromico. Este ensayo adicional, concretamente, el ensayo de adherencia con franjas entrecruzadas en agua hirviendo, implica colocar la muestra de ensayo, por ejemplo, lente, que ha sido marcada con franjas entrecruzadas, tal como se ha descrito anteriormente, en agua desionizada hirviendo durante 30 minutos. Después de que la muestra de ensayo se enfría a temperatura ambiente, el ensayo de adherencia de despegado de cinta con franjas entrecruzadas, tal como se ha descrito anteriormente, es realizado de nuevo. Los mismos requerimientos de paso/fallo que se han descrito para el ensayo de adherencia con franjas entrecruzadas son usados para esta modificación de agua hirviendo del ensayo.

La película de acrilato de poliéster dendrítico curada por radiación es, en una realización contemplada, resistente a un tratamiento, por ejemplo, retirada, mediante soluciones caústicas inorgánicas acuosas, por ejemplo, soluciones hidróxido de metal alcalino relativamente diluidas, tales como soluciones de hidróxido de sodio o hidróxido de potasio. La película es considerada como resistente a la retirada mediante dichas soluciones si el grosor de la película se reduce no más de 0,5 micrómetros después de la exposición a 12,5% de hidróxido de potasio acuoso a 60°C (140°F) durante cuatro minutos. Idealmente, el grosor de la película no se reduce más de 0,5 micrómetros después de dos exposiciones, más idealmente, después de tres exposiciones, a la solución de hidróxido de potasio acuoso.

La película de acrilato de poliéster dendrítico curada por radiación es también, idealmente, compatible con los revestimientos resistentes a la abrasión (capa dura), particularmente revestimientos resistentes a la abrasión que comprenden material o materiales organosilanos, que son usados para proteger superficies plásticas de la abrasión, rayaduras, etc. Los revestimientos resistentes a la abrasión que contienen organosilanos, frecuentemente denominados capas duras o revestimientos duros basados en silano, son bien conocidos en la técnica, y están disponibles comercialmente en varios fabricantes, tales como SDC Coatings, Inc. y PPG Industries, Inc. Se hace referencia a la columna 5, líneas 1-45 de la patente US 4.756.973, y a la columna 1, línea 58 a columna 2, línea 8, y a la columna 3, línea 52 a la columna 5, línea 50 de la patente US 5.462.806 cuya divulgación describe revestimientos duros de organosilano. Se hace referencia también a las patentes US 4.731.264, 5.134.191, 5.231.156 y a la publicación de patente internacional WO 94/20581 para divulgaciones de revestimientos duros de organosilano.

Mientras que una característica física descrita de la película de acrilato de poliéster dendrítico curada por radiación es que es compatible con revestimientos duros de organosilano, otros revestimientos que proporcionan resistencia a la abrasión y al rayado, tales como revestimientos duros acrílicos polifuncionales, revestimientos duros basados en melamina, revestimientos duros basados en uretano, revestimientos basados en alquida, revestimientos duros basados en sílice u otros revestimientos duros híbridos inorgánicos/orgánicos u orgánicos pueden ser usados como revestimiento resistente a la abrasión. Una persona con conocimientos en la técnica determinará fácilmente si la película de acrilato de poliéster dendrítico es compatible con capas duras de organosilano mediante la aplicación de una capa dura de organosilano a la película de acrilato de poliéster dendrítico y determinando la compatibilidad de la película de acrilato de poliéster dendrítico con esa capa dura por medio del ensayo de adherencia de despegado de cinta con franjas entrecruzadas, que se realiza sobre la capa dura.

Otro procedimiento para determinar la compatibilidad de la película de acrilato de poliéster dendrítico con la capa dura es la ausencia de cuarteo en la capa dura después de que ha sido aplicada a la película de acrilato de poliéster dendrítico y ha sido curada. Mediante cuarteo se hace referencia a la presencia de fracturas en la capa dura. Dichas fracturas son algunas veces fácilmente identificables mediante la observación; sin embargo, las fracturas pueden ser muy finas y pueden ser observables mediante aumento bajo luz brillante. La fuente de luz puede consistir en una luz de arco blanco de alta intensidad de una bombilla de xenón de 75 Vatios, siendo proyectada la luz verticalmente hacia abajo a través de la capa dura.

## ES 2 341 115 T3

Mediante el uso de la expresión “compatible con un revestimiento (capa dura) resistente a la abrasión de organosilano” se hace referencia a que la película de acrilato de poliéster dendrítico es capaz de tener una capa dura de organosilano depositada sobre su superficie y que la capa dura de organosilano se adhiere a la película de acrilato de poliéster dendrítico bajo condiciones de manipulación/desgaste ordinarias, tal como se determina mediante el ensayo de adherencia de despegado de cinta con franjas entrecruzadas o la ausencia de cuarteo en la capa dura. Naturalmente, la capa dura de organosilano puede ser retirada mediante un tratamiento con caústico acuoso concentrado o abrasión mecánica severa. Además, la expresión revestimiento que contiene organosilano resistente a la abrasión (u otras expresiones similares) se refiere a que el revestimiento resistente a la abrasión es preparado a partir de una composición que comprende al menos un organosilano.

Se contempla que, si se requiere, puede aplicarse un revestimiento de imprimación a la película de acrilato de poliéster dendrítico antes de aplicar el revestimiento resistente a la abrasión sobre la misma. Dichos revestimientos de imprimación son conocidos en la técnica. La selección de un revestimiento de imprimación apropiado dependerá de la película de acrilato de poliéster dendrítico particular y del revestimiento resistente a la abrasión usado, es decir, el revestimiento de imprimación debe ser química y físicamente compatible (no reactivo) con las superficies sobre las que se apoya. El revestimiento de imprimación puede ser de un grosor de una o varias capas monomoleculares, y puede estar en el intervalo de 0,1 a 10 micrómetros, por ejemplo, de 0,1 a 2 ó 3 micrómetros, de grosor. Dichos revestimientos de imprimación se exponen en la presente memoria en relación al revestimiento fotocromico, y esa exposición es aplicable también aquí.

En una realización, la capa dura puede ser preparada a partir de una composición que comprende de 35 a 95 por ciento en peso, como sólidos calculados, de al menos un monómero de organosilano representado por la fórmula empírica VIII siguiente:



VIII

en la que  $R^1$  es glicidoxi alquilo ( $C_1-C_{20}$ ), idealmente glicidoxi alquilo ( $C_1-C_{10}$ ), y más idealmente, glicidoxi alquilo ( $C_1-C_4$ ); W es hidrógeno, halógeno, hidroxilo, alcoxi  $C_1-C_5$ , alcoxi  $C_1-C_5$  alcoxi ( $C_1-C_5$ ), aciloxi  $C_1-C_4$ , fenoxi, alquifenoxi  $C_1-C_3$  o alcoxifenoxi  $C_1-C_3$ , siendo dicho halógeno bromo, cloro o flúor. Típicamente, W es hidrógeno, halógeno, hidroxilo, alcoxi  $C_1-C_3$ , alcoxi  $C_1-C_3$  alcoxi ( $C_1-C_3$ ), aciloxi  $C_1-C_2$ , fenoxi, alquifenoxi  $C_1-C_2$  o alcoxifenoxi  $C_1-C_2$  y el halógeno es cloro o flúor. Más típicamente, W es hidroxilo, alcoxi  $C_1-C_3$ , alcoxi  $C_1-C_3$  alcoxi ( $C_1-C_3$ ), aciloxi  $C_1-C_2$ , fenoxi, alquifenoxi  $C_1-C_2$  o alcoxifenoxi  $C_1-C_2$ .

El porcentaje en peso, como sólidos calculados, de monómero o monómeros de silano representados por la fórmula empírica VIII en la composición de capa dura es típicamente de 40 a 90, más típicamente, de 45 a 85, y todavía más típicamente, de 50 a 70 por ciento en peso. El porcentaje en peso de sólidos calculados es determinado como el porcentaje de silanol que se forma teóricamente durante la hidrólisis del ortosilicato.

Ejemplos no limitativos de monómeros de silano representados por la fórmula general VIII incluyen:

glicidoximetiltriethoxisilano,

glicidoximetiltrimetoxisilano,

alfa-glicidoxietiltrimetoxisilano,

alfa-glicidoxietiltriethoxisilano,

alfa-glicidoxipropiltrimetoxisilano,

alfa-glicidoxipropiltriethoxisilano,

alfa-glicidoxipropiltrimetoxisilano,

alfa-glicidoxipropiltriethoxisilano,

beta-glicidoxietiltrimetoxisilano,

beta-glicidoxietiltriethoxisilano,

beta-glicidoxipropiltrimetoxisilano,

beta-glicidoxipropiltriethoxisilano,

## ES 2 341 115 T3

- beta-glicidoxibutiltrimetoxisilano,  
 beta-glicidoxibutiltrietoxisilano,  
 5 gamma-glicidoxipropiltrimetoxisilano,  
 gamma-glicidoxipropiltrietoxisilano,  
 10 gamma-glicidoxipropiltripropoxisilano,  
 gamma-glicidoxipropiltributoxisilano,  
 gamma-glicidoxipropiltrimetoxisilano,  
 15 gamma-glicidoxipropiltrifenoxisilano,  
 gamma-glicidoxibutiltrimetoxisilano,  
 gamma-glicidoxibutiltrietoxisilano,  
 20 delta-glicidoxibutiltrimetoxisilano,  
 delta-glicidoxibutiltrietoxisilano,  
 25 hidrolizados de dichos monómeros de silano, y mezclas de dichos monómeros de silano y sus hidrolizados.

La composición de la capa dura de las realizaciones descritas anteriormente puede incluir además de 5 a 65 por ciento en peso, como sólidos calculados, de: (a) monómeros de silano representados por la fórmula empírica IX; (b) alcóxidos metálicos representados por la fórmula empírica X; o (c) una mezcla de los mismos en una relación en peso de (a):(b) de entre 1:100 y 100:1. Típicamente, la composición de la capa dura incluye de 10 a 60 por ciento en peso de sólidos calculados, más típicamente de 15 a 55, y todavía más típicamente de 30 a 50 por ciento en peso de sólidos calculados de los materiales (a), (b) o (c) indicados anteriormente.

La composición de la capa dura puede incluir al menos un monómero de silano representado por la fórmula empírica IX siguiente:



en la que  $R^2$  puede ser alquilo  $C_1-C_{20}$ , haloalquilo  $C_1-C_{20}$ , alqueniilo  $C_2-C_{20}$ , haloalqueniilo  $C_2-C_{20}$ , fenilo, fenil alquilo ( $C_1-C_{20}$ ), alquilfenilo  $C_1-C_{20}$ , fenil alqueniilo ( $C_2-C_{20}$ ), alqueniilfenilo  $C_2-C_{20}$ , morfolino, amino alquilo ( $C_1-C_{20}$ ), amino alqueniilo ( $C_2-C_{20}$ ), mercapto alquilo ( $C_1-C_{20}$ ), mercapto alqueniilo ( $C_2-C_{20}$ ), ciano alquilo ( $C_1-C_{20}$ ), ciano alqueniilo ( $C_2-C_{20}$ ), acriloxi, metacriloxi o halógeno. El halo o halógeno puede ser bromo, cloro o flúor. Típicamente,  $R^2$  es un alquilo  $C_1-C_{10}$ , haloalquilo  $C_1-C_{10}$ , alqueniilo  $C_2-C_{10}$ , fenilo, fenil alquilo ( $C_1-C_{10}$ ), alquilfenilo  $C_1-C_{10}$ , morfolino, amino alquilo ( $C_1-C_{10}$ ), amino alqueniilo ( $C_2-C_{10}$ ), mercapto alquilo ( $C_1-C_{10}$ ), mercapto alqueniilo ( $C_2-C_{10}$ ), ciano alquilo ( $C_1-C_{10}$ ), ciano alqueniilo ( $C_2-C_{10}$ ) o halógeno y el halo o halógeno es cloro o flúor.

En la fórmula IX,  $R^3$  puede ser alquilenilo  $C_1-C_{20}$ , alqueniilenilo  $C_2-C_{20}$ , fenileno, alquilenfenileno  $C_1-C_{20}$ , amino alquilenilo ( $C_1-C_{20}$ ), amino alqueniilenilo ( $C_2-C_{20}$ ); Z puede ser hidrógeno, halógeno, hidroxilo, alcoxi  $C_1-C_5$ , alcoxi  $C_1-C_5$  alcoxi ( $C_1-C_5$ ), aciloxi  $C_1-C_4$ , fenoxi, alquilfenoxi  $C_1-C_3$  o alcoxifenoxi  $C_1-C_3$ , siendo dicho halo o halógeno bromo, cloro o flúor; b y c son cada uno un entero de entre 0 y 2; y la suma de b y c es un entero de entre 0 y 3. Típicamente,  $R^3$  es alquilenilo  $C_1-C_{10}$ , alqueniilenilo  $C_2-C_{10}$ , fenileno, alquilenfenileno  $C_1-C_{10}$ , amino alquilenilo ( $C_1-C_{10}$ ), amino alqueniilenilo ( $C_2-C_{10}$ ), Z es hidrógeno, halógeno, hidroxilo, alcoxi  $C_1-C_3$ , alcoxi  $C_1-C_3$  alcoxi ( $C_1-C_3$ ), aciloxi  $C_1-C_2$ , fenoxi, alquilfenoxi  $C_1-C_3$  o alcoxifenoxi  $C_1-C_2$  y el halo o halógeno es cloro o flúor.

Ejemplos no limitativos de monómeros de silano representados por la fórmula general IX incluyen metiltrimetoxisilano, metil-trietoxisilano, metiltrimetoxietoxisilano, metiltriacetoxisilano, metiltripropoxisilano, metiltributoxisilano, etiltrimetoxisilano, etiltrietoxisilano y gamma-metacriloxipropiltrimetoxisilano, gamma-aminopropiltrimetoxisilano, gamma-aminopropiltrietoxisilano, gamma-mercaptopropiltrimetoxisilano, clorometiltrimetoxisilano, clorometiltrietoxisilano, dimetildietoxisilano, gamma-cloropropilmetildimetoxisilano, gamma-cloropropilmetildietoxisilano, tetrametilortosilicato, tetraetilortosilicato, hidrolizados de dichos monómeros de silano y mezclas de dichos monómeros de silano y sus hidrolizados.

## ES 2 341 115 T3

La composición de capa dura puede incluir además al menos un compuesto representado por la fórmula empírica X:



en la que M es un metal seleccionado de entre aluminio, antimonio, tantalio, titanio o circonio; T es alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> y q es un entero equivalente a la valencia de M. Normalmente, M es seleccionado de entre aluminio, titanio o circonio y T es alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, por ejemplo, propoxi.

La composición de la capa dura puede incluir también de 0 al 20 por ciento en peso, en base al peso total de la composición, de un óxido metálico seleccionado de entre dióxido de silicio (sílice), óxido de aluminio (alúmina), óxido de antimonio, óxido de estaño, óxido de titanio, óxido de circonio o mezclas de dichos óxidos metálicos. El óxido metálico puede estar en forma de una sol. Tal como se usa en la presente memoria, el término sol significa e incluye una dispersión coloidal de partículas de óxido metálico inorgánico, sólido, finamente divididas, en un líquido orgánico o acuoso. El tamaño medio de dichas partículas puede estar en el intervalo de 1 a 200 nanómetros, típicamente, de 2 a 100 nanómetros, y más típicamente de 5 a 50 nanómetros.

Dichas sols de óxido metálico pueden ser preparadas hidrolizando un precursor de sal metálica durante un tiempo suficiente para formar el tamaño de partícula deseado o dichas sols pueden ser adquiridas comercialmente. Los ejemplos de sols de óxido metálico disponibles comercialmente que pueden ser usadas en la composición de la capa dura incluyen sols coloidales NALCO® (disponibles en NALCO Chemical Co.), sols coloidales REMASOL® (disponibles en Remet Corp.) y sols coloidales LUDOX® (disponibles en E. I. du Pont de Nemours Co., Inc). Las sols de óxido metálico alcalino o ácidos estables están disponibles comercialmente como dispersiones acuosas. Normalmente, el óxido metálico es sílice o alúmina suministrado en forma de una sílice coloidal estabilizada con ácido, alúmina coloidal estabilizada con ácido, por ejemplo, NALCO® 8676, o una sol de sílice revestida con alúmina estabilizada con ácido, por ejemplo, NALCO® 1056. Las sols de óxido metálico pueden ser obtenidas también como dispersiones en líquidos orgánicos, por ejemplo, etanol, alcohol isopropílico, etilenglicol y 2-propoxietanol.

La composición de la capa dura contiene también una cantidad catalítica de un catalizador ácido soluble en agua. Una cantidad catalítica es aquella cantidad que es suficiente para causar la policondensación del monómero o los monómeros de silano. Típicamente, la cantidad catalítica de catalizador ácido estará en el intervalo de 0,01 a 10 por ciento en peso, en base al peso total de la composición de la capa dura. El catalizador ácido soluble en agua puede ser un ácido carboxílico orgánico o un ácido inorgánico. Los ejemplos de catalizadores adecuados incluyen ácido acético, ácido fórmico, ácido glutárico, ácido maléico, ácido nítrico, ácido sulfúrico y ácido clorhídrico.

Los solventes orgánicos presentes en la composición de capa dura pueden ser añadidos o formados *in situ* mediante hidrólisis del monómero o de los monómeros de silano. Los solventes orgánicos útiles son los que disolverán o dispersarán los componentes sólidos de la composición de revestimiento. La cantidad mínima de solvente presente en la composición de revestimiento es una cantidad solvente, es decir, una cantidad que es suficiente para solubilizar o dispersar los componentes sólidos en la composición de revestimiento. Por ejemplo, la cantidad de solvente presente puede estar en el intervalo de 20 a 90 por ciento en peso en base al peso total de la composición de revestimiento y depende, en parte, de la cantidad de monómero de silano presente en la composición de revestimiento. Los ejemplos de solventes incluyen, pero no se limitan a, los siguientes: benceno, tolueno, metil etil cetona, metil isobutil cetona, acetona, etanol, alcohol tetrahidrofurfúrico, alcohol propílico, carbonato de propileno, N-metilpirrolidinona, N-vinilpirrolidinona, N-acetilpirrolidinona, N-hidroximetilpirrolidinona, N-butil-pirrolidinona, N-etilpirrolidinona, N-(N-octil)-pirrolidinona, N-(N-dodecil)pirrolidinona, 2-metoxietil éter, xileno, ciclohexano, 3-metilciclohexanona, acetato de etilo, acetato de butilo, tetrahidrofurano, metanol, propionato de amilo, propionato de metilo, dietilenglicol monobutil éter, sulfóxido de dimetilo, dimetil formamida, etilenglicol, mono- y di-alquil éteres de etilenglicol y sus derivados, que se comercializan bajo la marca comercial CELLOSOLVE de solventes industriales, propilenglicol metil éter y acetato de propilenglicol metil éter, que se comercializan bajo la marca comercial DOWANOL® PM y PMA de solventes, respectivamente, y mezclas de dichos solventes.

Una cantidad niveladora de tensoactivo o tensoactivos no iónicos puede estar presente como un componente en la composición de capa dura. Una cantidad niveladora es aquella cantidad que es suficiente para permitir que el revestimiento se propague uniformemente o que nivele la composición de capa dura sobre la superficie de la película de acrilato de poliéster dendrítico a la que es aplicado. Típicamente, el tensoactivo no iónico es un líquido a las condiciones de uso y es usado en cantidades de entre aproximadamente 0,05 a aproximadamente 1,0 por ciento en peso en base a la cantidad de monómero o monómeros de silano. Los tensoactivos no iónicos adecuados se describen en la Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3ª Edición, Volumen 22, páginas 360 a 377. Otros tensoactivos no iónicos potenciales incluyen los tensoactivos descritos en la patente US 5.580.819, columna 7, línea 32 a columna 8, línea 46.

Los ejemplos no limitativos de tensoactivos no iónicos que pueden ser usados en la composición de capa dura incluyen alquil fenoles etoxilados, tales como los tensoactivos IGEPAL® DM o octil-fenoxipolietoxietanol, que se

## ES 2 341 115 T3

comercializa como TRITON® X-100, un diol acetilénico tal como 2,4,7,9-tetrametil-6-decino-4,7-diol, que se comercializa como SURFYNOL® 104, dioles acetilénicos etoxilados, tales como las serie de tensoactivos SURFYNOL® 400, fluoro-tensoactivos, tales como la serie de tensoactivos fluoro-químicos FLUORAD®, y no iónicos terminados, tales como etoxilatos de octil fenol terminados en bencilo, que se comercializa como TRITON® CF87, los etoxilatos alquilo terminados con óxido de propileno, que están disponibles como la serie de tensoactivos PLURAFAC® RA, octilfenoxihexadeciletoxi bencil éter, copolímero dimetilpolisiloxano modificado con poliéter en solvente, que se comercializa como aditivo BYK®-306 en Byk Chemie y mezclas de dichos tensoactivos indicados.

El agua está presente también en la composición de capa dura en una cantidad suficiente para formar hidrolizados del monómero o de los monómeros de silano. El agua presente en la sol de óxido metálico opcional puede suministrar una cantidad de agua necesaria. Si no, puede añadirse agua adicional a la composición de revestimiento para proporcionar la cantidad adicional requerida para hidrolizar el monómero o los monómeros de silano.

El revestimiento resistente a la abrasión (capa dura) puede ser aplicado a la película de acrilato de poliéster dendrítico usando las mismas técnicas de aplicación descritas con respecto al revestimiento fotocromico y a la película de acrilato de poliéster dendrítico, por ejemplo, revestimiento por rotación. La película resistente a la abrasión puede ser aplicada a un grosor desde 0,5 a 10 micrómetros. Previamente a aplicar la capa dura, por ejemplo, la capa dura de organosilano, a la película de acrilato de poliéster dendrítico, la película de acrilato de poliéster dendrítico puede ser tratada para mejorar su receptividad a la capa dura y su adherencia a la misma. Dichos tratamientos, por ejemplo, tratamientos de plasma, tal como se ha descrito anteriormente con respecto al pre-tratamiento del revestimiento fotocromico previamente a la aplicación de la película de acrilato de poliéster dendrítico, pueden ser usados.

En una realización adicional de la presente invención, revestimientos adicionales, tales como revestimientos antirreflectantes, pueden ser aplicados a la capa dura. Ejemplos de revestimientos antirreflectantes se describen en la patente US 6.175.450 y la publicación de patente internacional WO 00/33111.

La presente invención se describe más particularmente en los ejemplos siguientes, que pretenden ser solo ilustrativos, ya que numerosas modificaciones y variaciones de los mismos serán evidentes a las personas con conocimientos en la técnica. En los ejemplos, los porcentajes se indican como porcentajes en peso, si no se especifica lo contrario. Los materiales, tales como monómeros, catalizadores, iniciadores, etc., que son identificados en un ejemplo mediante una letra minúscula en paréntesis y que son usados en otros ejemplos, son identificados en los ejemplos subsiguientes con la misma letra minúscula.

### Ejemplo 1

En el ejemplo siguiente, se usaron lentes planas de policarbonato revestidas de PDQ obtenidas de Gentex Optics. Las lentes del ensayo fueron tratadas con un plasma de oxígeno durante 1 minuto usando una máquina Plasmatech a una configuración de potencia de 100 Vatios mientras se introducía oxígeno a una tasa de 100 ml/min en la cámara de vacío de la máquina Plasmatech. A continuación, las lentes fueron aclaradas con agua desionizada y fueron secadas con aire. Una composición de revestimiento de poliuretano fotocromico fue aplicada a las lentes tratadas con plasma mediante revestimiento por rotación y fue curada térmicamente. Los componentes de la composición de poliuretano y sus cantidades se exponen en la Tabla 1. Los componentes de la composición de poliuretano fueron mezclados durante 30 minutos a 60°C, seguido por 30 minutos de mezclado a temperatura ambiente previamente a ser aplicados a las lentes. El revestimiento de poliuretano fotocromico era de aproximadamente 20 micrómetros de grosor.

(Tabla pasa a página siguiente)

## ES 2 341 115 T3

TABLA 1

Formulación	
Componente	Cantidad, gramos
Desmodur PL 3175A (a)	2,6
Vestanat B 1358A (b)	7,6
PC 1122 (c)	8,0
HCS 6234 polioliol (d)	1,9
Estabilizador de UV Tinuvin 144 (e)	0,36
A-187 (f)	0,53
N-metil pirrolidinona	5,6
Material fotocrómico (g)	0,58
Tensoactivo L-5340 (h)	0,05
Dilaurato de dibutilo	0,16
(a) Diisocianato de hexametileno bloqueado por metil etil cetoxima (Bayer) (b) Trímero de diisocianato de isoforona bloqueado por metil etil cetoxima (CreaNova, Inc.) (c) Carbonato de polihexano diol (Stahl) (d) Poliacrilato de polioliol (Composición D en el Ejemplo 1 de US 6.187.444 B1) (e) Estabilizador frente a la luz de aminas bloqueadas (Ciba-Geigy) (f) Agente acoplador de $\gamma$ -glicidoxipropil trimetoxisilano (OSi) (g) Una mezcla de materiales naftopirano fotocrómicos en proporciones designadas para proporcionar un tinte gris al revestimiento cuando es activado mediante radiación UV. (h) Tensoactivo (Niax)	

Dos preparaciones de revestimiento fueron preparadas usando, cada una, 15 gramos del acrilato de poliéster dendrítico PRO-5249. El suministrador de acrilato de poliéster dendrítico PRO-5249 ha informado que es una mezcla 50/50 de neopentilglicol-2-diacrilato propoxilado y un acrilato de poliéster dendrítico en la que aproximadamente 13 de los 16 grupos hidroxilo terminales han sido acrilados. La primera preparación de revestimiento usó PRO 5249 solo sin un fotoiniciador; mientras que la segunda preparación de revestimiento contenía 0,038 gramos (0,25% en peso) de fotoiniciador BAPO [óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoi)fenil fosfina].

El revestimiento de poliuretano fotocrómico sobre las lentes de ensayo fue tratado mediante descarga de plasma usando la máquina Plasmatech, usando las mismas condiciones usadas para tratar las lentes planas no revestidas. Las preparaciones de revestimiento de acrilato de poliéster dendrítico fueron aplicadas a las lentes de ensayo mediante revestimiento por rotación para proporcionar un peso de película húmeda de aproximadamente 0,06 gramos (aproximadamente 10 micrómetros de grosor). Los revestimientos fueron curados en una atmósfera de nitrógeno con luz UV de una bombilla D. Subsiguientemente, 4 lentes (2 con el fotoiniciador BAP y 2 sin fotoiniciador) fueron tratadas con plasma usando la máquina Plasmatech, usando las mismas condiciones usadas para tratar las lentes planas no revestidas, y, a continuación, se aplicó una capa dura con una capa dura basada en siloxano (HI-GARD 1035 disponible en PPG Industries, Inc.). El grosor de la capa dura era de aproximadamente 2 micrómetros. Todas las muestras fueron post-horneadas en un horno de convección durante 3 horas a 100°C. Las lentes de ensayo fueron ensayadas para adherencia usando el ensayo de adherencia de despegado de cinta con franjas entrecruzadas primario y secundario, y

## ES 2 341 115 T3

para compatibilidad con capa dura mediante la observación del nivel de cuarteo después del curado de la capa dura. Se encontró que todas las lentes de ensayo revestidas con los revestimientos de acrilato de poliéster dendrítico (con o sin fotoiniciador), pero sin una capa dura, presentaban un 100% de adherencia tanto en el ensayo de adherencia de despegado de cinta con franjas entrecruzadas primario (seco) como en el secundario (húmedo). Se encontró que las lentes con capa dura (sin fotoiniciador) presentaban un 100% de adherencia (con franjas entrecruzadas primario) y 90% de adherencia (con franjas entrecruzadas secundario), respectivamente. Se encontró que las lentes con capa dura (con fotoiniciador) presentaban 90% de adherencia (con franjas entrecruzadas primario) y 70% de adherencia (con franjas entrecruzadas secundario), respectivamente. Se observó que todas las capas duras no presentaban cuarteo, lo que indica que la capa dura es compatible con el revestimiento de acrilato de poliéster dendrítico.

Las lentes de ensayo revestidas con película de acrilato de poliéster dendrítico eran transparentes y tenían una transmisión de luz del 86%. Las lentes de ensayo revestidas con película de acrilato de poliéster dendrítico fueron expuestas a luz UV y fueron observadas para reversibilidad del cambio de color.

### Ejemplo 2

Se siguieron los procedimientos del Ejemplo 1, usando lentes planas de policarbonato PDQ, obtenidas en Gentex Optics, excepto que las soluciones de revestimiento de poliéster dendrítico fueron preparadas usando 5 gramos de acrilato de poliéster dendrítico PRO 5249 y 0,0125 gramos (0,25% en peso) de fotoiniciador BAPO. Además, una solución de revestimiento contenía además 0,25 gramos de  $\gamma$ -glicidoxipropil trimetoxisilano (A-187).

Las lentes de ensayo fueron tratadas con una descarga de plasma, tal como se describe en el Ejemplo 1, y fueron revestidas con un revestimiento de poliuretano fotocromico del tipo descrito en el Ejemplo 1, y las soluciones de revestimiento de acrilato de poliéster dendrítico fueron aplicadas mediante revestimiento por rotación a los revestimiento de poliuretano fotocromico y fueron curadas en la manera descrita en el Ejemplo 1. Dos lentes fueron tratadas con plasma, tal como se describe en el Ejemplo 1, y se les aplicó una capa dura con una capa dura basada en siloxano. Todas las lentes fueron post-horneadas en un horno de convección durante 3 horas a 100°C. Los ensayos para adherencia y compatibilidad de capa dura fueron realizados tal como se ha descrito en el Ejemplo 1. Se encontró que todas las lentes que contenían el aditivo silano A-187 (con o sin capa dura) presentaban un 100% de adherencia (con franjas entrecruzadas primario y con franjas entrecruzadas secundario). Además, las capas duras no presentaban cuarteo después del curado. Se encontró que las lentes sin el aditivo silano A-187 y sin una capa dura presentaban un 100% de adherencia (con franjas entrecruzadas primario y con franjas entrecruzadas secundario), mientras que se encontró que las lentes con la capa dura presentaban un 100% de adherencia (con franjas entrecruzadas primario) y 40% de adherencia (con franjas entrecruzadas secundario). Estas lentes tampoco presentaban cuarteo de la capa dura.

Aunque la presente invención ha sido descrita con referencia a detalles específicos de ciertas realizaciones de la misma, no se pretende que dichos detalles se consideren como limitaciones del alcance de la invención excepto, en la medida en que estén incluidas en las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Artículo fotocromico que comprende:

- 5 (a) un sustrato rígido,  
(b) un revestimiento polimérico orgánico fotocromico aplicado al menos a una porción de al menos una superficie de dicho sustrato, comprendiendo dicho revestimiento polimérico al menos un material fotocromico, y  
10 (c) una película de acrilato de poliéster dendrítico transparente superpuesta sobre dicho revestimiento polimérico fotocromico.

15 2. Artículo fotocromico de la reivindicación 1, en el que el sustrato es un sustrato polimérico orgánico rígido transparente y la película de acrilato de poliéster dendrítico transparente se adhiere coherentemente a dicho revestimiento polimérico fotocromico.

20 3. Artículo fotocromico de cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, en el que la película de acrilato de poliéster dendrítico es preparada a partir de una composición líquida preparada mediante una acrilación de una mezcla de una macromolécula de poliéster dendrítico y un alcohol orgánico que tiene un peso molecular menor de 2000.

25 4. Artículo fotocromico de cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, en el que la película de acrilato de poliéster dendrítico es preparada a partir de una composición que comprende acrilato de poliéster dendrítico y al menos un material acrílico diferente curable térmicamente o por radiación.

5. Artículo fotocromico de la reivindicación 4, en el que el al menos un material acrílico diferente curable térmicamente o por radiación es un material monomérico (met)acrílico seleccionado de entre monoacrilatos y poliácrlatos.

30 6. Artículo fotocromico de la reivindicación 5, en el que el poliácrlato es un diácrlato, un triácrlato o una mezcla de diácrlato o diácrlatos y triácrlato o triácrlatos.

7. Artículo fotocromico de la reivindicación 5, en el que la película de acrilato de poliéster dendrítico es preparada a partir de una composición que comprende acrilato de poliéster dendrítico y diácrlato de neopentilglicol-2-propoxilato.

35 8. Artículo fotocromico de la reivindicación 5, en el que la relación en peso, entre el acrilato de poliéster dendrítico y el material o los materiales monoméricos (met)acrílicos diferentes curables térmicamente o por radiación, está en el intervalo entre 90:10 y 10:90, preferentemente entre 70:30 y 30:70, más preferentemente entre 60:40 y 40:60.

40 9. Artículo fotocromico de la reivindicación 5, en el que la película de acrilato de poliéster dendrítico es preparada a partir de una composición que comprende además al menos un material monomérico diferente curable por radiación que contiene un grupo o unos grupos polimerizables, diferentes de grupos acrílicos funcionales, estando presente dicho material monomérico diferente curable por radiación en cantidades de hasta el 40 por ciento en peso de dicha composición.

45 10. Artículo fotocromico de cualquiera de las reivindicaciones 4 y 5, en el que al menos un fotoiniciador está presente en una cantidad de entre el 0,1 y el 10 por ciento en peso en la composición que comprende el acrilato de poliéster dendrítico y el al menos un material acrílico diferente curable por radiación.

50 11. Artículo fotocromico de la reivindicación 10, en el que el al menos un fotoiniciador está presente en una cantidad de entre el 0,5 y el 6 por ciento en peso.

12. Artículo fotocromico de cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, que comprende además un revestimiento resistente a la abrasión superpuesto sobre la superficie de la película de acrilato de poliéster dendrítico.

55 13. Artículo fotocromico de la reivindicación 12, en el que el revestimiento resistente a la abrasión comprende un revestimiento basado en organosilano.

60 14. Artículo fotocromico de la reivindicación 12, que comprende además un revestimiento antirreflectante fijado a la superficie de la película resistente a la abrasión.

15. Artículo fotocromico de la reivindicación 1, en el que el grosor de la película de acrilato de poliéster dendrítico está en el intervalo de 2 a 20 micrómetros.

65 16. Artículo fotocromico de la reivindicación 1, en el que la película de acrilato de poliéster dendrítico es compatible con los revestimientos resistentes a la abrasión que contienen organosilano.

## ES 2 341 115 T3

17. Artículo fotocromico de la reivindicación 15, en el que el revestimiento polimérico orgánico fotocromico es más blando que la película de acrilato de poliéster dendrítico.

5 18. Artículo fotocromico de cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, en el que el sustrato rígido transparente es un sustrato polimérico orgánico seleccionado de entre materiales termoestables o termoplásticos que tienen un índice de refracción de entre 1,48 y 1,74.

10 19. Artículo fotocromico de la reivindicación 18, en el que el sustrato polimérico es un sustrato seleccionado de entre sustratos termoestables preparados a partir de composiciones polimerizables que comprenden monómero o monómeros de carbonato de alil diglicol, sustratos preparados a partir de policarbonatos termoplásticos, sustratos preparados a partir de poliurea uretanos o sustratos preparados a partir de composiciones que comprenden el producto de reacción de isocianato o isocianatos polifuncionales y/o isotiocianato o isotiocianatos con politiol o monómero o monómeros de poliepisulfuro.

15 20. Artículo fotocromico de la reivindicación 19, en el que el carbonato de alil diglicol es dietilenglicol bis(carbonato de alilo).

20 21. Artículo fotocromico de la reivindicación 1, en el que el revestimiento polimérico orgánico fotocromico es seleccionado de entre revestimientos basados en poliuretano fotocromico, revestimientos basados en poliurea uretano fotocromico, revestimientos basados en poli(met)acrílicos fotocromicos, revestimientos basados en resina de aminoplasto fotocromico o revestimientos basados en resina epoxi fotocromico.

25 22. Artículo fotocromico de la reivindicación 21, en el que el revestimiento fotocromico tiene un grosor de entre 5 y 200 micrómetros, preferentemente, de entre 10 y 50 micrómetros.

23. Artículo fotocromico según la reivindicación 1, en el que el material fotocromico es un material fotocromico orgánico seleccionado de entre espirooxacinas, benzopiranos, naftopiranos, fúlgidos, ditizonatos de metal, diariletanos fotocromicos o mezclas de dichos materiales fotocromicos.

30 24. Artículo fotocromico de la reivindicación 23, en el que el naftopirano fotocromico es seleccionado de entre nafto[1,2-b]piranos, nafto[2,1-b]piranos, espiro-9-fluoreno[1,2-b]piranos, fenantropiranos, quinopiranos o naftopiranos fusionados con indeno, y la espirooxacina es seleccionada de entre naftoxacinas o espiro(indolin)piridobenzoxacinas.

35 25. Artículo fotocromico de la reivindicación 19, en el que el sustrato polimérico es un sustrato que comprende un policarbonato termoplástico.

40 26. Artículo fotocromico de la reivindicación 19, en el que la película de acrilato de poliéster dendrítico es preparada a partir de una composición líquida preparada mediante una acrilación de una macromolécula de poliéster dendrítico y un alcohol alifático que tiene un peso molecular de entre 60 y 1000.

27. Artículo fotocromico de la reivindicación 19, en el que el artículo es un artículo oftálmico.

28. Artículo fotocromico de la reivindicación 27, en el que el artículo oftálmico es una lente.

45

50

55

60

65