



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 365 390**

51 Int. Cl.:
G02B 1/11 (2006.01)
G02B 5/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02805810 .5**
96 Fecha de presentación : **26.12.2002**
97 Número de publicación de la solicitud: **1362246**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.11.2003**

54 Título: **Artículo de óptica que comprende una lámina de cuarto de onda y su procedimiento de fabricación.**

30 Prioridad: **27.12.2001 FR 01 16952**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
03.10.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
03.10.2011

73 Titular/es: **ESSILOR INTERNATIONAL COMPAGNIE
GENERALE D'OPTIQUE
147, Rue de Paris
94227 Charenton Cedex, FR**

72 Inventor/es: **Caron, Pierre;
Cano, Jean-Paul y
Cretier, Annette**

74 Agente: **Curell Aguilá, Marcelino**

ES 2 365 390 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 de óptica que comprende una lámina de cuarto de onda y su procedimiento de fabricación

- 5 La presente invención se refiere a un artículo de óptica, por ejemplo una lente oftálmica, que comprende un sustrato transparente de resina sintética o de vidrio mineral, en particular que presenta un índice de refracción elevado ($n_D^{25} =$ 1,5 o más, preferentemente 1,55 o más), al menos un revestimiento transparente tal como un revestimiento antiabrasión o una capa de material de imprimación y un revestimiento antiabrasión y una capa de cuarto de onda interpuesta entre el sustrato y el revestimiento transparente.
- 10 Resulta clásico formar sobre las caras principales de un sustrato transparente de resina sintética o de vidrio mineral, tal como una lente oftálmica, uno o varios revestimientos para conferir al artículo diversas propiedades ventajosas tales como resistencia al choque, resistencia a la abrasión, eliminación de los reflejos, etc.
- 15 Por tanto, generalmente se reviste al menos una cara del sustrato o bien directamente con una capa resistente a la abrasión, o bien con una capa de material de imprimación, generalmente una capa que mejora la resistencia al choque de la lente, sobre la cual puede depositarse una capa resistente a la abrasión, mejorando la capa de material de imprimación el anclaje de esta capa resistente a la abrasión sobre la cara del sustrato. Finalmente, también puede depositarse sobre la capa resistente a la abrasión un revestimiento antirreflejos.
- 20 En general, el sustrato y la capa resistente a la abrasión o la capa de material de imprimación presentan índices de refracción diferentes y por lo tanto, aparecen franjas de interferencia debidas a esta diferencia de índices en la superficie de contacto entre el sustrato y la capa resistente a la abrasión o la capa de material de imprimación.
- 25 La patente US nº 4.609.267 describe una lente que comprende un sustrato de resina sintética de índice de refracción elevado ($\geq 1,55$) del cual una cara está revestida con una capa resistente a la abrasión de una sustancia dieléctrica de índice de refracción diferente del índice del sustrato y que, para reducir la reflexión en la superficie de contacto entre el sustrato y la capa resistente a la abrasión comprende al menos una capa antirreflectante de una sustancia dieléctrica o metálica dispuesta entre el sustrato y la capa resistente a la abrasión.
- 30 La capa resistente a la abrasión es una capa de SiO₂.
- La capa antirreflectante interpuesta constituye una lámina de cuarto de onda y consiste o bien en una única capa de una mezcla de SiO₂ y de óxido de aluminio, o bien en dos capas, una primera capa de SiO₂ y una segunda de un material seleccionado de entre ZrO₂, HfO₂, Ti₂O₃, TiO₂, Ta₂O₅, Si₃N₄, Yb₂O₃, Y₂O₃ o Al₂O₃.
- 35 Estas capas antirreflectantes y resistentes a la abrasión se realizan mediante evaporación a vacío.
- La patente EP 0 962 789 describe una película antirreflejos que comprende, en su expresión más sencilla, un soporte transparente, una capa de bajo índice de refracción y una sobrecapa de revestimiento dispuesta sobre la capa de bajo índice de refracción, así como un dispositivo de visualización que comprende una película antirreflectante de este tipo. La capa de bajo índice de refracción contiene microhuecos presentes inicialmente a razón del 3 al 50% del volumen de esta capa. La sobrecapa de revestimiento contiene un compuesto fluorado que no debe invadir más del 70% del volumen de los microhuecos durante su aplicación. Esta patente no se interesa por los eventuales problemas asociados a la aparición de franjas de interferencia.
- 45 Actualmente, para formar las capas de material de imprimación y de revestimiento resistente a la abrasión se utilizan barnices, es decir composiciones que conducen a un material en gran parte orgánico al contrario que capas de naturaleza esencialmente mineral tales como capas de óxidos metálicos y/o de óxido de silicio.
- 50 Además, en los procesos industriales de fabricación de las lentes oftálmicas, la deposición de esas capas de barniz se realiza mediante inmersión en un baño de una disolución o dispersión del barniz o mediante centrifugación de una disolución o dispersión sobre una cara del sustrato.
- 55 Si el índice de refracción del barniz y el del sustrato de vidrio orgánico no concuerda, es decir si esos índices de refracción son notablemente diferentes, también aparece un fenómeno de franjas de interferencia en la superficie de contacto entre el sustrato y el barniz.
- 60 La presente invención tiene por tanto por objetivo proporcionar un artículo óptico, tal como una lente oftálmica, que comprende un sustrato de vidrio orgánico o mineral y al menos una capa de material polimérico transparente, tal como, por ejemplo, una capa de material de imprimación o una capa de revestimiento antiabrasión en el que el fenómeno de franjas de interferencia asociado a la diferencia de índice de refracción del sustrato y de la capa de material polimérico que aparecen en la superficie de contacto entre el sustrato y la capa de material polimérico se atenúa notablemente. La invención también tiene por objeto proporcionar un artículo de óptica estable en el tiempo y
- 65 en particular resistente a la fotodegradación.

- 5 La presente invención tiene además por objeto un procedimiento de fabricación de un artículo de óptica tal como se ha definido anteriormente que se integra fácilmente en el proceso clásico de fabricación y que, en particular, evita lo máximo posible la puesta en práctica de deposiciones a vacío o de cualquier otra etapa de tratamiento que constituya una ruptura en el proceso de fabricación del artículo de óptica.
- Los objetivos anteriores se alcanzan según la invención mediante un artículo de óptica, por ejemplo una lente oftálmica y en particular un vidrio de gafas, que comprende el conjunto de características de la reivindicación 1.
- 10 La invención se refiere asimismo a un procedimiento de fabricación de un artículo de óptica tal como se ha definido anteriormente que comprende el conjunto de características de la reivindicación 24.
- Generalmente, la porosidad inicial de la o de las capas intermedias, en ausencia de aglutinante, es de al menos el 40% en volumen, con respecto al volumen total de la o de las capas intermedias.
- 15 Preferentemente, la porosidad en ausencia de aglutinante de la capa o de las capas intermedias es de al menos el 50% en volumen.
- 20 Cuando la o las capas intermedias comprenden un aglutinante, la porosidad real de esta o estas capas, es decir la porosidad restante teniendo en cuenta el volumen ocupado por el aglutinante, pero antes del relleno por el material polimérico de la capa posterior, es, preferentemente, de al menos el 25%, mejor de al menos el 30% en volumen con respecto al volumen total de la capa intermedia.
- 25 El soporte sobre el que se forma la capa intermedia puede ser un sustrato de vidrio orgánico o mineral, preferentemente de vidrio orgánico, tal como una lente oftálmica preformada o puede ser una superficie principal de moldeo de una parte de molde que comprende al menos un revestimiento que constituye la capa de material polimérico ópticamente transparente destinada a aplicarse o transferirse sobre un sustrato de vidrio orgánico o mineral.
- 30 En este último caso, cuando el sustrato es de vidrio orgánico, puede formarse *in situ* durante la transferencia mediante colada de una composición polimerizable líquida en el molde y polimerización, y entonces es el material del sustrato el que garantiza el relleno de la porosidad de la capa intermedia de óxido mineral.
- 35 La capa de material polimérico del relleno presenta una energía de superficie superior o igual a 20 miliJulios/m², preferentemente superior o igual a 25 miliJulios/m² y mejor superior o igual a 30 miliJulios/m².
- La energía de superficie se calcula según el procedimiento de Owens-Wendt descrito en la siguiente referencia: "Estimation of the surface force energy of polymers" Owens D.K., Wendt R.G. (1969), J. APPL. POLIM. SCI, 13, 1741-1747.
- 40 La composición que conduce al material polimérico del relleno comprende mayoritariamente un (o varios) compuesto(s) no fluorado(s).
- 45 Preferentemente, la composición que conduce al material polimérico del relleno comprende al menos el 80% en peso de compuestos no fluorados con respecto al peso total de los compuestos que forman el extracto (1) seco de dicha composición, mejor al menos el 90% en peso, aún mejor al menos el 95% en peso y muy preferentemente el 100% en peso.
- 50 Normalmente, la tasa de flúor (en peso) en el material polimérico del relleno es inferior al 5% en peso, preferentemente inferior al 1% en peso y mejor del 0% en peso.
- La porosidad de la lámina de cuarto de onda (tras el relleno) es preferentemente inferior al 5%, mejor inferior al 3% y aún mejor del 0%.
- 55 Tras el relleno, el material del relleno entra en contacto con la superficie del sustrato (cuando el material del relleno no es el del sustrato sino otra capa tal como la capa material de imprimación o antiabrasión) y permite obtener la adherencia de la lámina de cuarto de onda sobre el sustrato.
- 60 Por extracto seco, se entiende según la presente invención la fracción ponderal de materiales sólidos restantes tras el calentamiento a 100°C durante 15 minutos.
- 65 Cuando la capa de material polimérico que garantiza el relleno de la porosidad de la capa intermedia no constituye el sustrato, esta capa se forma generalmente mediante deposición por inmersión o por centrifugación, preferentemente por centrifugación.
- La siguiente descripción se refiere a las figuras adjuntas que representan, respectivamente:

la figura 1, una representación esquemática de una realización de un artículo de óptica que comprende una lámina de cuarto de onda según la invención;

5 la figura 2, una representación esquemática de otra realización de un artículo de óptica que comprende una lámina de cuarto de onda según la invención;

la figura 3, una representación esquemática de aún otra realización de un artículo de óptica según la invención;

10 la figura 4, una representación esquemática de un artículo de óptica que comprende dos láminas de cuarto de onda según la invención;

la figura 5, un organigrama de un procedimiento de fabricación de un artículo de óptica según la invención;

15 la figura 6, una representación esquemática de un primer modo de puesta en práctica del procedimiento de fabricación de un artículo de óptica según la invención;

la figura 7, una representación esquemática de un segundo modo de puesta en práctica del procedimiento de fabricación de un artículo de óptica según la invención;

20 las figuras 8 a 18, unas gráficas de la reflexión en función de la longitud de onda de artículos de óptica según la invención y a modo de comparación de artículos de óptica similares que no comprenden ninguna capa intermedia cuarto de onda; y

25 la figura 19, una micrografía electrónica de transmisión de un artículo de óptica según la invención.

Las características ópticas y geométricas de una lámina de cuarto de onda se facilitan mediante las siguientes relaciones:

30
$$n = (n_s \times n_v)^{1/2}$$

$$n \cdot e = \lambda/4$$

35 en la que n es el índice de refracción a 25°C para la longitud de onda $\lambda = 550$ nm de la lámina de cuarto de onda (longitud de onda correspondiente a la sensibilidad máxima del ojo);

n_s es el índice de refracción a 25°C para la longitud de onda $\lambda = 550$ nm del sustrato;

40 n_v es el índice de refracción a 25°C para la longitud de onda $\lambda = 550$ nm de la capa de material polimérico directamente en contacto con la lámina de cuarto de onda.

En otras palabras, el índice n de la lámina de cuarto de onda es la media geométrica de los índices de los materiales que la rodean.

45 En la figura 1, se ha presentado esquemáticamente un artículo de óptica según la invención que comprende un sustrato 1 ópticamente transparente por ejemplo de vidrio orgánico. Una de las caras principales del sustrato 1 está revestida con una capa de al menos un óxido mineral coloidal que presenta una porosidad inicial en ausencia de aglutinante de al menos el 40% en volumen y de espesor apropiado. Se forma una capa de un revestimiento antiabrasión 3 sobre la capa de óxido mineral coloidal de manera que se rellena la porosidad inicial, o la porosidad real cuando hay un aglutinante presente, de la capa de óxido mineral coloidal y se realiza la lámina 2 de cuarto de onda.

55 La figura 2 representa esquemáticamente un artículo de óptica que se diferencia del artículo de óptica de la figura 1 porque se ha interpuesto una capa de un material de imprimación antichoques 4 entre la capa de óxido mineral coloidal y la capa de revestimiento antiabrasión 3. En este caso, la porosidad inicial o real de la capa de óxido se rellena evidentemente por el material del material de imprimación para formar la lámina 2 de cuarto de onda.

60 Conociendo los índices de refracción del sustrato n_s y del revestimiento antiabrasión o del material de imprimación n_v (por ejemplo, a 25°C y para $\lambda = 550$ nm), las fórmulas anteriores permiten determinar de antemano el espesor e y el índice de refracción n de la lámina de cuarto de onda.

Por tanto, la tabla I a continuación proporciona las características de espesor y de índice de refracción de las láminas de cuarto de onda para diferentes pares de sustrato y de capas de revestimiento antiabrasión o de material de imprimación.

SUSTRATOS				
Lámina de cuarto de onda a 550 nm	PC policarbonato ($n_s = 1,590$)	MR6 (MITSUI) ($n_s = 1,595$)	MR7 (MITSUI) ($n_s = 1,665$)	1.74 (MITSUI) ($n_s = 1,74$)
Látex PU ($n_s = 1,500$) Índice lámina $\lambda/4$	1,544	1,547	1,580	1,615
Espesor lámina $\lambda/4$	89 nm	89 nm	87 nm	85 nm
Epoxialcoxisilano/sílice ($n_v = 1,477$) Índice lámina $\lambda/4$	1,532	1,535	1,568	1,603
Espesor lámina $\lambda/4$	90 nm	89 nm	88 nm	86 nm

La figura 3 representa un artículo de óptica según la invención análogo al de la figura 2, pero que comprende, además, un revestimiento antirreflejos 5 formado sobre el revestimiento antiabrasión 3.

5 La figura 4 representa un artículo de óptica que no corresponde a la invención, análogo al de la figura 1, pero que comprende dos capas intermedias de cuarto de onda 2a, 2b. Evidentemente, un apilamiento de este tipo de dos capas intermedias también puede realizarse con los artículos de óptica de las figuras 2 y 3.

10 Los sustratos que convienen para los artículos según la presente invención pueden ser cualquier sustrato ópticamente transparente de vidrio mineral u orgánico, preferentemente de vidrio orgánico.

Entre los materiales de plástico que convienen para los sustratos pueden citarse los homo y copolímeros de carbonato, (met)acrílicos, tio(met)acrílicos, de bisalilcarbonato de dietilenglicol tales como el material CR39@ comercializado por PPG, de uretano, de tiuretano, de epóxido, de episulfuro y sus combinaciones.

15 Los materiales preferidos para los sustratos son los policarbonatos (PC), los poliuretanos (PU), los politiuretanos, los polímeros (met)acrílicos y tio(met)acrílicos.

20 Generalmente, los sustratos presentan un índice de refracción n_D^{25} que varía de 1,55 a 1,80 y preferentemente de 1,60 a 1,75.

25 La o las capas intermedias 2 ó 2a, 2b comprenden al menos un óxido mineral coloidal generalmente seleccionado de entre SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , Sb_2O_3 , Y_2O_3 , Ta_2O_5 y sus mezclas. Los óxidos minerales coloidales preferidos son SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 y las mezclas $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ y $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$.

30 Las sílices coloidales preferidas son las sílices preparadas mediante el procedimiento de Stöber. El procedimiento de Stöber es un procedimiento sencillo y bien conocido que consiste en una hidrólisis y condensación del tetrasilicato de etilo ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ o TEOS) en etanol catalizado mediante amoníaco. El procedimiento permite obtener una sílice directamente en etanol, una población de partículas casi monodispersada, un tamaño de partículas ajustable y una superficie de partícula ($\text{SiO}^-\text{NH}_4^+$).

En el caso de una mezcla de óxidos minerales coloidales, preferentemente, la mezcla comprende al menos un óxido de alto índice, es decir que presenta un índice de refracción $n_D^{25} \geq 1,54$ y al menos un óxido de bajo índice, es decir que presenta un índice de refracción $n_D^{25} < 1,54$. Preferentemente, las mezclas de óxidos minerales son mezclas binarias, en particular de un óxido de bajo índice y de un óxido de alto índice. Generalmente, la razón ponderal de óxido de bajo índice/óxido de alto índice varía de 20/80 a 80/20, preferentemente 30/70 a 70/30 y mejor de 40/60 a 60/40.

40 El tamaño de las partículas del óxido mineral varía generalmente de 10 a 80 nm, preferentemente 30 a 80 nm y mejor de 30 a 60 nm.

En particular, el óxido mineral puede estar constituido por una mezcla de partículas de pequeño tamaño, es decir de 10 a 15 nm y de partículas de gran tamaño, es decir de 30 a 80 nm.

45 Normalmente, la capa 2 de óxido mineral coloidal presenta un espesor de 60 a 100 nm, preferentemente de 70 a 90 nm, y mejor de 80 a 90 nm, entendiéndose que este espesor debe ser lo más próximo posible al espesor teórico de una lámina de cuarto de onda, teniendo en cuenta los materiales utilizados para el artículo de óptica, para un resultado óptimo de atenuación de las franjas de interferencia.

50 La capa de óxido mineral coloidal puede contener eventualmente, antes del relleno por la capa de material polimérico, por ejemplo, del 1 al 30% en peso de al menos un aglutinante con respecto al peso seco de óxidos minerales de la capa, y preferentemente del 10 al 25% y mejor del 10 al 20% en peso.

El aglutinante es generalmente un material polimérico que no perjudica a las propiedades ópticas de la lámina de cuarto de onda final y que aumenta la cohesión y la adherencia de las partículas de óxidos minerales a la superficie del sustrato.

5 Los aglutinantes son generalmente materiales análogos a las composiciones de material de imprimación antichoques descritas a continuación.

Los aglutinantes preferidos son los látex de poliuretano y los látex (met)acrílicos, muy particularmente los látex de poliuretano.

10 Tal como se indicó anteriormente, la capa intermedia de óxido mineral coloidal presenta una porosidad de al menos el 40% en volumen y preferentemente del orden del 50% en volumen con respecto al volumen total de la capa, en ausencia de aglutinante, y antes del relleno por el material polimérico de la capa de material de imprimación o de revestimiento antiabrasión.

15 La capa de material de imprimación, cuando está presente, puede ser cualquier capa de material de imprimación utilizada de manera clásica en el campo óptico y en particular oftálmico.

20 Normalmente, estos materiales de imprimación, en particular los materiales de imprimación antichoques, son revestimientos a base de polímeros (met)acrílicos, de poliuretanos, de poliéster, o incluso a base de copolímeros de epoxi/(met)acrilato.

25 Los revestimientos antichoques a base de polímero (met)acrílico se describen, entre otros, en las patentes US nº 5.015.523 y US nº 5.619.288, mientras que se describen revestimientos a base de resinas de poliuretano termoplásticas y reticuladas, entre otros, en las patentes japonesas 63-1411001 y 63-87223, la patente europea EP 040 411 y la patente US nº 5.316.791.

30 En particular, el revestimiento de material de imprimación resistente al choque de la invención puede realizarse a partir de un látex poli(met)acrílico, incluido de tipo núcleo-corteza ("core-shell") tal como se describe, por ejemplo, en la solicitud de patente francesa FR 2.790.317, de un látex de poliuretano o de un látex de poliéster.

35 Entre las composiciones de revestimiento de material de imprimación antichoques particularmente preferidas, puede mencionarse el látex acrílico comercializado con la denominación A-639 por Zeneca y los látex de poliuretano comercializados con las denominaciones W-240 y W-234 por la sociedad Baxenden.

Se elegirán preferentemente látex que presenten un tamaño de partícula ≤ 50 nm y mejor ≤ 20 nm.

40 Generalmente, tras el endurecimiento, la capa de material de imprimación resistente al choque presenta un espesor de 0,05 a 20 μm , preferentemente de 0,5 a 10 μm y aún mejor de 0,6 a 6 μm . El espesor óptimo es generalmente de 0,5 a 2 μm .

El revestimiento antiabrasión puede ser cualquier revestimiento antiabrasión utilizado de manera clásica en el campo de la óptica y en particular de la óptica oftálmica.

45 Por definición, un revestimiento antiabrasión es un revestimiento que mejora la resistencia a la abrasión del artículo de óptica acabado en comparación con el mismo artículo que no comprende el revestimiento antiabrasión.

50 Los revestimientos antiabrasión preferidos son los obtenidos mediante endurecimiento de una composición que encierra uno o varios alcoxisilanos (preferentemente uno o varios epoxialcoxisilanos) o un hidrolizado de los mismos, y preferentemente una carga coloidal mineral, tal como una carga de óxido coloidal.

55 Según un aspecto particular, los revestimientos antiabrasión preferidos son los obtenidos mediante endurecimiento de una composición que incluye uno o varios epoxialcoxisilanos o un hidrolizado de los mismos, sílice y un catalizador de endurecimiento. Ejemplos de tales composiciones se describen en la solicitud internacional WO 94/10230 y las patentes US nº 4.211.823, nº 5.015.523, así como la patente europea EP 614 957.

60 Las composiciones de revestimiento antiabrasión particularmente preferidas son las que comprenden como constituyentes principales un epoxialcoxisilano tal como, por ejemplo, el γ -glicidoxipropiltrimetoxisilano (GLIMO), un dialquidialcoxisilano tal como, por ejemplo, el dimetildietoxisilano (DMDES), sílice coloidal y una cantidad catalítica de un catalizador de endurecimiento tal como el acetilacetato de aluminio o un hidrolizado de esos constituyentes, estando constituido el resto de la composición esencialmente por disolventes utilizados de manera clásica para formular esas composiciones y eventualmente por uno o varios agentes tensioactivos.

65 Para mejorar la adherencia del revestimiento antiabrasión, la composición de revestimiento antiabrasión puede comprender eventualmente una cantidad eficaz de un agente de acoplamiento, en particular cuando el sustrato revestido se fabrica mediante la técnica de colada en el molde ("In Mold Casting" o IMC).

Este agente de acoplamiento es normalmente una disolución previamente condensada de un epoxialcoxisilano y de un alcoxisilano insaturado, preferentemente que comprende un doble enlace etilénico terminal.

5 Ejemplos de epoxialcoxisilanos son:

10 γ -glicidoxipropiltrimetoxisilano,
 γ -glicidoxipropilpentametildisiloxano,
 γ -glicidoxipropilmetildiisopropenoxisilano,
 (γ -glicidoxipropil)metildietoxisilano,
 γ -glicidoxipropildimetoxietoxisilano,
 γ -glicidoxipropildiisopropiletoxisilano y
 (γ -glicidoxipropil)bis(trimetilsiloxi)metilsilano.

15 El epoxialcoxisilano preferido es el (γ -glicidoxipropil)trimetoxisilano.

El alcoxisilano insaturado puede ser un vinilsilano, un alilsilano, un silano acrílico o metacrílico.

Ejemplos de vinilsilanos son:

20 viniltris(2-metoxietoxi)silano,
 viniltris-isobutoxisilano,
 viniltri-t-butoxisilano,
 viniltrifenoxisilano,
 25 viniltrimetoxisilano,
 viniltri-isopropoxisilano,
 viniltri-tetoxisilano,
 viniltriacetoxisilano,
 vinilinetildietoxisilano,
 30 vinilmetildiacetoxisilano,
 vinil-bis(trimetilsiloxi)silano y
 vinildimetoxisilano.

Ejemplos de alilsilanos son aliltrimetoxisilano, aliltri-tetoxisilano y aliltris(trimetilsiloxi)silano.

35 Ejemplos de silanos acrílicos son:

40 3-acriloxipropiltris(trimetilsiloxi)silano,
 3-acriloxipropiltrimetoxisilano,
 acriloxipropilmetil-dimetoxisilano,
 3-acriloxipropilmetilbis(trimetilsiloxi)silano,
 3-acriloxipropildimetilmetoxisilano,
 n-(3-acriloxi-2-hidroxi)propil-3-aminopropiltri-tetoxisilano.

45 Ejemplos de silanos metacrílicos son:

50 3-metacriloxipropiltris(vinildimetoxilsiloxi)silano,
 3-metacriloxipropiltris(trimetilsiloxi)silano,
 3-metacriloxipropiltris(metoxietoxi)silano,
 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano,
 3-metacriloxipropilpentametildisiloxano,
 3-metacriloxipropilmetildimetoxisilano,
 3-metacriloxipropilmetildietoxisilano,
 3-metacriloxipropildimetilmetoxisilano,
 55 3-metacriloxipropildimetiletoxisilano,
 3-metacriloxipropeniltrimetoxisilano, y
 3-metacriloxipropilbis(trimetilsiloxi)metilsilano.

El silano preferido es el acriloxipropiltrimetoxisilano.

60 Normalmente, la cantidad de agente de acoplamiento introducido en la composición de revestimiento antiabrasión representa del 0,1 al 15% en peso del peso total de la composición preferentemente del 1 al 10% en peso.

65 El espesor del revestimiento antiabrasión, tras el endurecimiento, es habitualmente de 1 a 15 μm , preferentemente de 2 a 6 μm .

Las composiciones de material de imprimación antichoques y de revestimiento antiabrasión pueden endurecerse térmicamente y/o mediante irradiación, de manera preferible térmicamente.

5 Evidentemente, tal como se indicó anteriormente, el material de la capa de material de imprimación o de la capa de revestimiento antiabrasión debe penetrar y rellenar la porosidad de la capa intermedia de óxido mineral coloidal.

10 Tal como se verá a continuación, las capas de material de imprimación antichoques y de revestimiento antiabrasión se forman preferentemente mediante deposición por inmersión o por centrifugación. Debido a ello, las composiciones para la formación de esas capas son preferentemente composiciones sol-gel.

15 El artículo de óptica según la invención puede comprender eventualmente un revestimiento antirreflejos formado sobre la capa de revestimiento antiabrasión.

El revestimiento antirreflejos puede ser cualquier revestimiento antirreflejos utilizado de manera clásica en el campo de la óptica, en particular de la óptica oftálmica.

A modo de ejemplo, el revestimiento antirreflejos puede estar constituido por una película mono o multicapa, de materiales dieléctricos tales como SiO, SiO₂, Si₃N₄, TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃, MgF₂ o Ta₂O₅, o sus mezclas.

20 Resulta por tanto posible impedir la aparición de una reflexión en la superficie de contacto lente-aire.

Este revestimiento antirreflejos se aplica generalmente mediante deposición a vacío según una de las siguientes técnicas:

25 Mediante evaporación, eventualmente asistida por haz iónico.

Mediante pulverización por haz de iones.

30 Mediante pulverización catódica.

Mediante deposición química en fase de vapor asistida por plasma.

35 Además de la deposición a vacío, también puede considerarse una deposición de una capa mineral por vía sol-gel (por ejemplo a partir de hidrolizado de tetraetoxisilano).

En el caso en el que la película comprende una única capa, su espesor óptico debe ser igual a $\lambda/4$ (λ es una longitud de onda comprendida entre 450 y 650 nm).

40 En el caso de una película multicapa que comprende tres capas, puede utilizarse una combinación que corresponde a espesores ópticos respectivos de $\lambda/4$, $\lambda/2$, $\lambda/4$ ó $\lambda/4$, $\lambda/4$, $\lambda/4$.

Puede utilizarse además una película equivalente formada por más capas, en lugar de un número cualquiera de las capas que forman parte de las tres capas mencionadas anteriormente.

45 La figura 5 es un esquema sinóptico de las principales etapas de un procedimiento de realización de un artículo de óptica según la presente invención.

50 En primer lugar, se trata la superficie del sustrato desnudo de vidrio orgánico o mineral, por ejemplo una lente oftálmica, mediante inmersión en una disolución de sosa al 5% en caliente, por ejemplo a 50°C (3 minutos), después se aclara con agua y alcohol.

55 A continuación se procede mediante inmersión en un sol de óxido mineral coloidal o centrifugación del sol, preferentemente mediante inmersión, al revestimiento de la superficie tratada del sustrato por una capa de óxido mineral coloidal.

60 En el caso de la deposición por inmersión, el espesor depositado es función del contenido en material seco del sol, del tamaño de las partículas y de la velocidad de eliminación de la humedad (ley de Landau-Levich). Así, conociendo la composición del sol, el tamaño de las partículas, los índices de refracción del sustrato y del revestimiento de imprimación o antiabrasión, puede determinarse el espesor deseado para la capa de óxido mineral coloidal y la velocidad de eliminación de la humedad conveniente para la obtención del espesor deseado.

65 Tras el secado de la capa depositada, se obtiene una capa de óxido mineral coloidal porosa de espesor deseado. La porosidad de la capa es un criterio esencial y debe ser de al menos el 40% en volumen, preferentemente de al menos el 50% en volumen en ausencia de aglutinante y de al menos el 25%, preferentemente de al menos el 30% en volumen, en presencia de aglutinante. La porosidad de las capas puede calcularse a partir de los índices de refracción de las capas medidos por elipsometría.

El secado de la capa tras la deposición puede realizarse a una temperatura que varía de 20 a 130°C, preferentemente de 20°C-120°C.

5 Preferentemente, el secado se realiza a temperatura ambiente (20-25°C).

En el caso de una capa que no contiene aglutinante

La porosidad de la capa de óxido mineral coloidal porosa es

10

$$p = \frac{V_p}{V_c + V_p}$$

en la que V_p es el volumen de los poros contenidos en la capa,

15 y V_c es el volumen ocupado por el óxido mineral en la capa.

La porosidad p de la capa es en este caso igual a la porosidad en ausencia de aglutinante.

Se accede al valor de la porosidad p a partir de los índices de refracción:

20

- n (medido por elipsometría) que es el índice de refracción de la capa mineral porosa,

- n_c que es el índice de refracción medio de las partículas de óxido mineral (eventualmente mixtas si se utilizan varios óxidos)

25

y de la relación:

$$n^2 = p + n_c^2 (1-p)$$

30 en la que p es la fracción volúmica de poros, suponiendo los poros rellenos de aire y $1-p$ la fracción volúmica de óxido mineral.

Los índices de refracción se determinan a 25°C a la longitud de onda de 632 nm.

35 En el caso de una capa que contiene un aglutinante

La porosidad p de la capa se calcula a partir de las siguientes relaciones:

$$(1) n^2 = p + x_c n_c^2 + x_1 n_\lambda^2$$

40

en la que n es el índice de refracción de la capa de óxido mineral poroso,

$$p, \text{ porosidad de la capa} = \frac{V_p}{V_{\text{total}}},$$

45 x_c representa la fracción volúmica de óxido mineral en la capa

$$x_c = \frac{V_c}{V_{\text{total}}},$$

x_1 representa la fracción volúmica de aglutinante en la capa

50

$$x_1 = \frac{V_\lambda}{V_{\text{total}}},$$

V_p, V_c, V_l, V_{total} representan respectivamente los volúmenes ocupados por los poros (aire), el óxido mineral, el aglutinante y por la totalidad de la capa,

5 n_c es el índice de refracción medio de las partículas de óxido mineral,

n_l es el índice de refracción del aglutinante,

$$(2) p + x_1 + x_c = 1$$

10

$$(3) \frac{x_1}{x_c} = \frac{m_1}{m_c} \times \left(\frac{d_c}{d_l} \right)$$

d_c = densidad del óxido mineral,

15 d_l = densidad del aglutinante,

m_l = masa seca del aglutinante en la capa,

m_c = masa seca de óxido mineral en la capa.

20

La porosidad en ausencia de aglutinante es por definición p' = p + x₁, es decir la porosidad que presentaría la capa si el volumen de aglutinante estuviera ocupado por aire.

Se obtienen entonces los valores de p y de p' mediante medición de n, mediante elipsometría, conociéndose los

m_l

25 índices n_c y n_l por otro lado y fijándose experimentalmente la razón m_c.

Los diferentes índices de refracción se determinan a 25°C a la longitud de onda de 632 nm.

30 En una primera realización del procedimiento, el material del revestimiento antiabrasión se deposita entonces mediante inmersión (o centrifugación) y después se seca, por ejemplo en un horno a 75°C durante aproximadamente 210 segundos y finalmente se endurece posteriormente, por ejemplo a 100°C durante 3 horas, para obtener el artículo según la invención.

35 Como variante, tras la formación de la capa de óxido mineral porosa, se deposita mediante inmersión (o centrifugación) una capa de composición de material de imprimación antichoques y se seca, por ejemplo en un horno a 85°C, después se procede a la deposición del revestimiento antiabrasión tal como anteriormente.

40 Finalmente, de manera optativa, puede procederse de manera clásica a la deposición de un revestimiento antirreflejos sobre el revestimiento antiabrasión.

La figura 6 es una representación esquemática de la formación de una capa de cuarto de onda según la invención mediante transferencia sobre una preforma.

45 Tal como se muestra en la figura 6, se forma, preferentemente mediante deposición por centrifugación o por inmersión sobre una cara de una preforma 1, preferentemente de vidrio orgánico, una capa intermedia 2 de óxido mineral coloidal que contiene eventualmente un aglutinante.

50 Sobre una superficie de un molde 6, preferentemente un molde flexible, se forma, en este orden, una capa de revestimiento antirreflejos clásica 5, una capa de revestimiento duro antiabrasión 4 y una capa de material de imprimación 3. Preferentemente, se secan y/o endurecen, al menos parcialmente, las capas de revestimiento antirreflejos 5, antiabrasión 4 y de material de imprimación 3.

55 Entonces se coloca una cantidad adecuada de un material adhesivo, o bien sobre la capa intermedia 2, o bien sobre la superficie de la capa de material de imprimación 3, preferentemente la capa intermedia 2, después se prensa la preforma 1 que lleva la capa intermedia 2 contra el conjunto de las capas 3, 4 y 5 que lleva el molde 6.

Tras el endurecimiento del adhesivo, se retira el molde 6 para obtener una lente según la invención.

La porosidad de la capa intermedia 2 se rellena entonces por el adhesivo 7 que constituye la capa de material polimérico en contacto directo con la capa intermedia 2.

5 En este caso, la capa de adhesivo 7 garantiza la adherencia del apilamiento 3, 4, 5 con la capa intermedia 2, a su vez unida al sustrato 1.

10 Este adhesivo 7 puede depositarse sobre la capa intermedia 2 que lleva la preforma 1 mediante deposición de tipo por centrifugación o por inmersión o sobre la última capa del apilamiento o incluso inyectarse entre la preforma 1 que lleva la capa intermedia 2 y el apilamiento que lleva el molde 6 flexible.

La deposición del adhesivo sobre la capa intermedia 2 que lleva la preforma 1 es un modo de realización preferido.

15 Preferentemente, el adhesivo 7 es un material orgánico endurecible por irradiación, por ejemplo por irradiación con una radiación UV.

20 Si la viscosidad del adhesivo 7 es elevada, es posible calentar el mismo de manera que se disminuye la viscosidad y se permite una penetración, y por tanto un relleno óptimo de la capa intermedia 2. La temperatura de calentamiento no debe ser demasiado elevada con el fin de evitar la degradación térmica del apilamiento antirreflejos 5.

25 La capa de $\frac{1}{4}$ de onda 2 formada evita las franjas de interferencia, muy particularmente cuando la diferencia de índice de refracción entre el sustrato 1 y el material que constituye el adhesivo 7 es elevada. (En el caso más frecuente, es el sustrato 1 el que presenta un índice de refracción elevado y el adhesivo 7 el que presenta un bajo índice de refracción).

La capa adyacente 4 superior a la capa de adhesivo 7 formada es generalmente una capa de material de imprimación antichoques.

30 No obstante puede considerarse el caso en el que la composición del material que constituye el adhesivo 7 se formula a su vez de manera que presenta propiedades antichoques.

En este caso, la capa de adhesivo 7 también desempeña el papel de material de imprimación antichoques y es entonces directamente adyacente a la capa de revestimiento antiabrasión 4.

35 Un adhesivo 7 de este tipo puede estar constituido por el material descrito en la patente US 5.619.288 (acrilatos endurecibles mediante UV).

40 En la figura 6, la capa de $\frac{1}{4}$ de onda 2 se realiza en la cara posterior de la preforma. No obstante, podría realizarse de la misma manera en la cara delantera.

No obstante, para la cara delantera, se prefiere realizar la capa de $\frac{1}{4}$ de onda 2 siguiendo el procedimiento descrito en relación con la figura 5.

45 El molde 6 puede ser rígido o flexible, pero es preferentemente flexible.

La utilización de un molde rígido no se recomienda ya que necesita un gran número de moldes que presentan cada uno una superficie de geometría definida para corresponder a la de la preforma.

50 Por el contrario, cuando se utiliza un molde flexible, es suficiente con tener un único molde que presenta una superficie cuya geometría se conforma de manera general a la de la superficie de la preforma, es decir una forma convexa o cóncava, sobre la que se realiza la transferencia.

55 El molde puede ser de cualquier material apropiado, en particular de un material de plástico por ejemplo de policarbonato.

El molde flexible presenta normalmente un espesor de 0,3 a 5 mm. Preferentemente, es de policarbonato y presenta un espesor de 0,5 a 1 mm.

60 La figura 7 es una representación esquemática de la formación de una capa de cuarto de onda según la invención mediante el procedimiento denominado IMC.

65 Sobre una superficie apropiada de una primera parte de molde 10a de un molde en dos partes clásico para la fabricación de una lente oftálmica, se forman sucesivamente en el orden indicado, de manera clásica, un revestimiento superior con propiedades hidrófobas 6, un revestimiento antirreflejos multicapas 5, un revestimiento duro antiabrasión 4 y una capa de material de imprimación antichoques 3.

Sobre la superficie de la capa de material de imprimación 3, se forma, preferentemente mediante deposición por centrifugación o por inmersión, una capa intermedia de óxido mineral coloidal de espesor y de porosidad requeridos.

5 Tras el ensamblaje de las dos partes del molde 10a, 10b por medio de una junta 11 adhesiva, se inyecta en la cavidad del molde una composición de monómeros líquidos.

Tras el endurecimiento de la composición de monómeros para formar el sustrato 1 y el desmoldeo, se obtiene un artículo según la invención.

10 En este caso, la porosidad de la capa intermedia 2 se rellena por el material que constituye el sustrato 1.

Las composiciones de monómeros que convienen son todas las composiciones utilizadas de manera clásica para la realización de artículos de óptica, en particular de lentes oftálmicas.

15 En la figura 7, las diferentes capas se forman sobre la cara delantera del artículo, pero podrían formarse de la misma manera sobre las dos caras del vidrio final.

En los siguientes ejemplos, salvo que se indique lo contrario, todos los porcentajes y partes se expresan en peso.

20 Las razones de coloides en los diferentes ejemplos se expresan en peso de material seco.

Los materiales utilizados en los ejemplos son los siguientes:

1) Sustrato:

25

- Policarbonato (PC): homopolicarbonato de bisfenol-A comercializado por Teijin o General Electric,

- Politiuretano termoendurecible - índice $n_D^{25} = 1,6$: MR6 comercializado por MITSUI

30 - Politiuretano termoendurecible - índice $n_D^{25} = 1,67$: MR7 comercializado por MITSUI

- Poliepisulfuro - índice $n_D^{25} = 1,74$: comercializado por MITSUI

35 - Vidrio mineral: Stigmal blanco de Essilor - índice $n_D^{25} = 1,807$

2) Óxido mineral coloidal:

Sílice - SiO ₂	Índice medio de refracción de las partículas n_c	Diámetro de las partículas (nm)	pH
MA-ST (Nissan)	1,48	10 - 12	3 - 4
Stöber 176	1,48	74	6,5
Stöber 229	1,48	71	6,5
Ludox AS30 (Dupont)	1,48	13 - 14	9,6

Dióxido de titanio TiO ₂	Índice medio de refracción de las partículas n_c	Diámetro de las partículas (nm)	pH
1130 F2 (CCIC)	2,05	7 - 15	4 - 6
1120 ZS 95A8 (CCIC)	1,92	6 - 10	3 - 6

Zircone - ZrO ₂	Índice medio de refracción de las partículas n_c	Diámetro de las partículas (nm)	pH
ZSL20N DAICHI KIGENSO	2	~ 50 nm	3

40

3) Material de imprimación:

- Látex de poliuretano W 234 de Baxenden
- Látex de acrilato de butilo/metacrilato de metilo (ABu/MMA) descrito en la solicitud de patente FR 2790317.

45

4) Revestimiento antiabrasión:

La composición de revestimiento antiabrasión se prepara añadiendo gota a gota 42,9 partes de ácido clorhídrico 0,1 N a una disolución que contiene 135,7 partes de γ -glicidoxipropiltrióxido de silicio (GLIMO) y 49 partes de dimetildietoxisilano (DMDES).

Se agita la disolución hidrolizada durante 24 horas a temperatura ambiente y entonces se añaden 8,8 partes de acetilacetato de aluminio, 26,5 partes de etilcelulosa, 400 partes de sílice coloidal al 30% en metanol y 157 partes de metanol.

Entonces se añade una pequeña cantidad de tensioactivo. El extracto seco teórico de la composición encierra del orden del 10% de material sólido procedente del DMDES hidrolizado.

5) Revestimiento antirreflejos:

El revestimiento antirreflejos, cuando está presente, se forma mediante deposición a vacío clásica de las siguientes capas sucesivas:

	Material	Espesor óptico (nm)
Primera capa depositada	ZrO ₂	55
Segunda capa depositada	SiO ₂	30
Tercera capa depositada	ZrO ₂	160
Cuarta capa depositada (capa superior)	SiO ₂	120

Los espesores ópticos se facilitan para $\lambda = 550$ nm

En todos los ejemplos, las porosidades indicadas p o p' son porosidades iniciales antes del relleno.

Ejemplo 1 y ejemplos comparativos C1 y C2

Se forma sobre una superficie de un sustrato de poliuretano MR6, previamente tratada mediante una disolución de sosa tal como se describió anteriormente, mediante inmersión en una disolución al 3% en metanol de una mezcla 70/30 en peso de sílice (MA-ST) y de TiO₂ (1130F2), una capa de óxido mineral coloidal. Tras el secado, las características de la capa de óxido mineral son:

- espesor: 63 nm
- índice de refracción $n = 1,385$
- porosidad $p = 42\%$

Entonces se forman sucesivamente, mediante deposición por inmersión, en las condiciones indicadas anteriormente, una capa de material de imprimación antichoques (W234) y una capa de revestimiento antiabrasión.

El espesor de la capa de material de imprimación es del orden de 1 μ m y el del revestimiento antiabrasión del orden de 3,5 μ m (ejemplo 1).

A modo comparativo, también se forma sobre una superficie de dos sustratos MR6, mediante deposición por inmersión y en las mismas condiciones, una capa de un revestimiento duro antiabrasión (polisiloxano) de índice de refracción 1,6 adaptado al del sustrato (ejemplo comparativo C1) por un lado, y un apilamiento de una capa de material de imprimación y de un revestimiento duro antiabrasión análogo al del ejemplo 1 (ejemplo comparativo C2).

Las gráficas de la figura 8 son gráficas de la reflexión en función de la longitud de onda de los sustratos revestidos.

Se observa que el nivel medio de reflexión del sistema con índices adaptados (C1) es más elevado que el de los sistemas no adaptados (ejemplo 1 y C2).

También se observa que la amplitud de las acanaladuras se disminuye fuertemente en el sistema del ejemplo 1 (lámina de cuarto de onda interpuesta) con respecto al sistema del ejemplo comparativo C2.

Ejemplos 2 a 4 y ejemplo comparativo C3

Se repite el ejemplo 1, pero utilizando un sustrato de policarbonato Texan® (General Electric) y los siguientes soles de óxido mineral coloidal:

Ejemplo n.º	Sol de óxido mineral
2	SiO ₂ MA-ST / TiO ₂ Z 1130F 70/30 al 3% en MeOH
3	SiO ₂ Ludox AS 30 / TiO ₂ Z 1130F 70/30 al 3% en EtOH
4	SiO ₂ MA-ST / TiO ₂ Z 1120 ZS 95A8 50/50 al 3% en MeOH

Los espesores, índices y porosidades de las capas de óxido mineral obtenidas son los siguientes:

Ejemplo n.º	Espesor de capa de óxido mineral (nm)	Índice n	Porosidad p
2	63	1,385	42%
3	65	1,375	43%
4	62	1,329	52%

- 5 A modo comparativo (ejemplo comparativo C3), se han formado directamente sobre un sustrato análogo de policarbonato capas de material de imprimación y de revestimiento antiabrasión similares a las del ejemplo 1 (material de imprimación PU W 234 de Baxenden y revestimiento antiabrasión definido anteriormente).

Los resultados de la reflexión en función de la longitud de onda se representan mediante la gráfica de la figura 9.

10

Ejemplos 5 a 7

- 15 Se repite el ejemplo 2, pero incorporando al sol de óxido mineral un aglutinante en una cantidad tal que el extracto seco del sol encierra el 10%, el 20% y el 30% de aglutinante. El aglutinante utilizado es el látex PU W-234 de Baxenden y el porcentaje de aglutinante incorporado se expresa en peso con respecto al peso total seco de óxido mineral del sol. Las composiciones de los soles y los espesores de las capas de óxido mineral obtenidas se facilitan en la siguiente tabla:

Ejemplo n.º	Sol de óxido mineral		Espesor de la capa de óxido mineral (nm)	Índice de refracción n	Porosidad (%) P	Porosidad (%) p'
	Oxido mineral	Aglutinante (%)*				
5	SiO ₂ MA-ST / TiO ₂ 1130F2 70/30 al 2% en EtOH	10	67	1,343	46	57
6	SiO ₂ MA-ST / TiO ₂ 1130F2 70/30 al 1,6% en EtOH	20	74	1,378	38	59
7	SiO ₂ MA-ST / TiO ₂ 1130F2 70/30 al 1,5% en EtOH	30	60	1,412	28	59

* Látex PU W234 en porcentaje con respecto al peso de óxido mineral.

- 20 Los resultados de reflexión en función de la longitud de onda se facilitan en las gráficas de las figuras 10 y 11.

En la figura 10, los resultados de reflexión del ejemplo 5 se comparan directamente con los del ejemplo comparativo C3 y del ejemplo 2.

25 Ejemplos 8 a 10 y ejemplo comparativo C4

Se repite el ejemplo 1, pero utilizando un sustrato MR7 y utilizando los siguientes soles de óxido mineral:

Ejemplo n.º	Sol de óxido mineral		Espesor de la capa de óxido mineral (nm)	Índice de refracción n	Porosidad (%) P	Porosidad (%) p'
	Oxido mineral	Aglutinante (%)*				
8	SiO ₂ MA-ST / TiO ₂ 1130F2 60/40 al 1,6% en EtOH	20	72	1,410	35	57
9	SiO ₂ MA-ST / TiO ₂ 1130F2 50/50 al 1,6% en EtOH	20	73	1,440	34	57

(continuación)

Ejemplo n.º	Sol de óxido mineral		Espesor de la capa de óxido mineral (nm)	Índice de refracción n	Porosidad (%) P	Porosidad (%) p'
	Óxido mineral	Aglutinante (%)*				
10	SiO ₂ MA-ST / TiO = 1130F2 40/60 al 1,6% en EtOH	20	61	1,470	32	57

* Látex PU W234 en porcentaje con respecto al peso de óxido mineral.

5 A modo de ejemplo comparativo C4, también se prepara un sustrato MR7 directamente revestido con la capa de material de imprimación y con el revestimiento antiabrasión.

Los resultados de la medición de la reflexión en función de la longitud de onda se representan en las gráficas de la figura 12.

10 **Ejemplos 11 a 13 y ejemplo comparativo C5**

Se repite el ejemplo 1 pero utilizando un sustrato de vidrio mineral y utilizando los siguientes soles de óxido mineral:

Ejemplo n.º	Sol de óxido mineral		Espesor de la capa de óxido mineral (nm)	Índice de refracción n	Porosidad (%) P	Porosidad (%) p'
	Óxido mineral	Aglutinante (%)*				
11	SiO ₂ MA-ST / TiO ₂ 1130F2 50/50 al 1,6% en EtOH	20	73	1,440	34	57
12	SiO ₂ MA-ST / TiO ₂ 1130F2 40/60 al 1,6% en EtOH	20	61	1,470	32	57
13	SiO ₂ MA-ST / TiO ₂ 1130F2 30170 al 1,6% en EtOH	20	60	1,506	31	57

* Látex PU W234 en porcentaje con respecto al peso de óxido mineral.

15 A modo de ejemplo comparativo C5, también se realiza un sustrato mineral directamente revestido con la capa de material de imprimación y con el revestimiento antiabrasión.

Los resultados de las mediciones de reflexión en función de la longitud de onda se representan en las gráficas la figura 13.

20 **Ejemplos 14 a 19 y ejemplos comparativos C6 y C7**

Se procede tal como en el ejemplo 1 pero utilizando los sustratos, soles de óxido mineral y materiales de imprimación mencionados en la siguiente tabla:

Ejemplo n.º	Sustrato	Capa de óxido mineral				Material de imprimación
		Sol de óxido mineral 176	Espesor (nm)	Índice	p (%)	
14	MR7	SiO ₂ Stöber 176 / ZrO ₂ ZSL 20N 30/70 al 2% en EtOH	83	1,284	67	Látex PUW234
15	PC	SiO ₂ Stöber 176 / ZrO ₂ ZSL 20N 50/50 al 2% en EtOH	115	1,289	60	Látex ABu / MMA

(continuación)

Ejemplo n.º	Sustrato	Capa de óxido mineral				Material de imprimación
		Sol de óxido mineral 176	Espesor (nm)	Índice	p (%)	
16	MR6	SiO ₂ Stöber 176 / ZrO ₂ ZSL 20N 50/50 al 2% en EtOH	115	1,289	60	Látex ABu / MMA
17	MR7	SiO ₂ Stöber 229 / ZrO ₂ ZSL 20N 30/70 al 2,5% en EtOH	90	1,309	64	Látex PUW 234
18	MR7	SiO ₂ Stöber 229 / ZrO ₂ ZSL 20N 30/70 al 2,5% en EtOH	103	1,328	61	Sin material de imprimación
19	MR7	SiO ₂ Stöber 229 / ZrO ₂ ZSL 20N 30/70 al 2,5% en EtOH	103	1,328	61	Látex ABu / MMA
C6	PC	-				Látex ABu / MMA
C7	MR6	-				Látex ABu / MMA

Los resultados de reflexión en función de la longitud de onda se representan en las figuras 14 a 15.

5

La figura 19 es una micrografía del artículo revestido del ejemplo 17.

Ejemplos 20 a 22 y ejemplo comparativo C8

Los ejemplos a continuación que no corresponden a la invención ilustran la utilización de bicapas de óxido mineral.

Cada una de las capas de las bicapas de óxido mineral se forma mediante deposición por inmersión tal como en el ejemplo 1. El material de imprimación y el revestimiento antiabrasión son los mismos que en el ejemplo 1 y se realizan de la misma manera. Los sustratos y los soles de óxido mineral utilizados se facilitan en la siguiente tabla.

15

Ejemplo n.º	Sustrato	Primera capa				Segunda capa			
		Sol de óxido mineral	Espesor (nm)	Índice	Porosidad (%)	Sol de óxido mineral	Espesor (nm)	Índice	Porosidad (%)
20	MR7	SiO ₂ Stöber 176 / ZrO ₂ ZSL 20N 20/80 al 2% en etanol	88	1,346	63	SiO ₂ Stöber 176 / ZrO ₂ ZSL 20N 50/50 al 2% en etanol	115	1,289	59
21	Poli-episulfuro n = 1,74	SiO ₂ Stöber 176 / ZrO ₂ ZSL 20N 13/87 al 2% en etanol	76	1,336	68	SiO ₂ Stöber 176 / ZrO ₂ ZSL 20N 50/50 al 2% en etanol	100	1,254	65

También se realiza un artículo que comprende una única capa de óxido mineral según la invención procediendo tal como en el ejemplo 1, utilizando el sustrato y el sol de óxido mineral a continuación y los mismos revestimientos de imprimación y antiabrasión que en el ejemplo 1.

20

ES 2 365 390 T3

Ejemplo n.º	Sol de óxido mineral	Espesor de la capa (nm)	Índice	Porosidad (%)
22	SiO ₂ Stöber 176 / ZrO ₂ ZSL 20N 20/80 al ...	88	1,346	63

A modo de comparación, (ejemplo comparativo C8), se ha revestido directamente un sustrato análogo ($n = 1,74$) directamente con el material de imprimación y el revestimiento antiabrasión.

- 5 Los resultados de reflexión en función de la longitud de onda se facilitan en las gráficas de las figuras 17 y 18.

REIVINDICACIONES

1. Artículo de óptica que comprende un sustrato de vidrio orgánico o mineral y una capa de un material polimérico transparente, y que comprende una capa intermedia en contacto directo con una cara principal del sustrato y la capa de material polimérico, estando constituida la capa intermedia por partículas de al menos un óxido mineral coloidal, presentando esta capa intermedia una porosidad inicial, caracterizado porque la porosidad inicial de la capa intermedia se rellena o bien por material de la capa de material polimérico o bien por material del sustrato si éste es de vidrio orgánico, de manera que la capa intermedia, tras el relleno de la porosidad inicial, constituye una lámina de cuarto de onda con una longitud de onda λ , en el campo comprendido entre 400 y 700 nm, definida por $n = (n_s \times n_v)^{1/2}$ y $n \times e = \lambda/4$
- 5
10
- en la que n es el índice de refracción de la lámina de cuarto de onda,
 n_s es el índice de refracción del sustrato,
 n_v es el índice de refracción de dicha capa de material polimérico,
 e es el espesor de la lámina de cuarto de onda,
- 15
- y porque la capa de material polimérico es una capa de un material de imprimación resistente al choque que presenta un espesor de 0,5 a 20 μm o una capa de revestimiento antiabrasión que presenta un espesor de 1 a 15 μm .
- 20
2. Artículo de óptica según la reivindicación 1, caracterizado porque la capa intermedia está constituida por partículas de al menos un óxido mineral coloidal y de un aglutinante, presentando esta capa intermedia una porosidad inicial, y la porosidad inicial de la capa intermedia se rellena o bien por material de la capa de material polimérico o bien por material del sustrato si éste es de vidrio orgánico.
- 25
3. Artículo de óptica según la reivindicación 2, caracterizado porque la porosidad inicial de la capa intermedia se rellena en parte por el aglutinante.
- 30
4. Artículo de óptica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la capa intermedia, tras el relleno de la porosidad inicial, constituye una lámina de cuarto de onda con una longitud de onda en el campo comprendido entre 450 y 650 nm.
- 35
5. Artículo de óptica según la reivindicación 1, caracterizado porque la porosidad en ausencia de aglutinante de la capa intermedia es de al menos el 40% en volumen, preferentemente de al menos el 50% en volumen.
- 40
6. Artículo de óptica según la reivindicación 5, caracterizado porque que, en presencia de aglutinante y antes del relleno, la capa intermedia presenta una porosidad de al menos el 25%, preferentemente de al menos el 30% en volumen.
- 45
7. Artículo de óptica según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el tamaño de las partículas del o de los óxidos minerales coloidales es de 10 a 80 μm , preferentemente de 30 a 80 y mejor de 30 a 60 nm.
- 50
8. Artículo de óptica según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el aglutinante representa hasta el 30%, preferentemente hasta el 25%, mejor del 10 al 20% en peso, con respecto al peso total de óxido mineral seco de la capa intermedia.
9. Artículo de óptica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el aglutinante es un látex de poliuretano.
10. Artículo de óptica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el óxido mineral coloidal se selecciona de entre SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , Sb_2O_3 , Y_2O_3 , Ta_2O_5 y sus mezclas.
11. Artículo según la reivindicación 10, caracterizado porque la capa intermedia comprende una mezcla de al menos un óxido mineral coloidal de bajo índice $(n_D^{25} < 1,54)$ y de al menos un óxido mineral coloidal de alto índice $(n_D^{25} \geq 1,54)$.
- 55
12. Artículo de óptica según la reivindicación 11, caracterizado porque la razón ponderal de óxido mineral coloidal de bajo índice/óxido mineral de alto índice varía de 30/70 a 70/30.
- 60
13. Artículo de óptica según la reivindicación 11 ó 12, caracterizado porque la mezcla de óxidos minerales coloidales es una mezcla de SiO_2 y de TiO_2 o una mezcla de SiO_2 y de ZrO_2 .

14. Artículo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la tasa de flúor en peso en dicho material polimérico es inferior al 5% en peso, preferentemente inferior al 1% en peso y mejor del 0% en peso.
- 5 15. Artículo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la porosidad de la lámina de cuarto de onda tras el relleno es inferior al 5%, preferentemente inferior al 3% y mejor del 0%, en volumen.
16. Artículo de óptica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el sustrato presenta un índice de refracción n_D^{25} de 1,55 a 1,80, preferentemente de 1,60 a 1,75.
- 10 17. Artículo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la capa de material polimérico es una capa de un material de imprimación resistente al choque.
18. Artículo según la reivindicación 17, caracterizado porque el material del material de imprimación es un látex poli(met)acrílico o poliuretano.
- 15 19. Artículo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque:
- la capa de material polimérico es una capa de un material de imprimación resistente al choque,
 - el artículo comprende un revestimiento antiabrasión depositado sobre la capa de material de imprimación resistente al choque y un revestimiento antirreflejos formado sobre el revestimiento antiabrasión.
- 20 20. Artículo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado porque la capa de material polimérico es una capa de revestimiento antiabrasión.
- 25 21. Artículo según cualquiera de las reivindicaciones 17 a 19, caracterizado porque comprende un revestimiento antiabrasión depositado sobre la capa de material de imprimación resistente al choque.
- 30 22. Artículo según cualquiera de las reivindicaciones 20 a 21, caracterizado porque comprende la formación de un revestimiento antirreflejos sobre el revestimiento antiabrasión.
23. Artículo de óptica según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22, caracterizado porque el artículo es una lente oftálmica, en particular un vidrio de gafas.
- 35 24. Procedimiento de fabricación de un artículo de óptica que comprende:
- a) la formación sobre al menos una superficie principal de un soporte, mediante la aplicación de un sol de al menos un óxido mineral coloidal, de una capa intermedia de al menos un óxido mineral coloidal que presenta una porosidad inicial;
 - 40 b) la formación sobre la capa intermedia o bien de una capa de un material polimérico ópticamente transparente, o bien de un sustrato de vidrio orgánico;
- y caracterizado porque:
- 45 c) la porosidad de la capa intermedia se rellena por el material o bien de la capa o bien del sustrato formado en la etapa (b), de manera que la capa intermedia, tras el relleno de la porosidad inicial, constituye una lámina de cuarto de onda con una longitud de onda λ en el campo comprendido entre 400 y 700 nm, definida por $n = (n_s \times n_v)^{1/2}$ y $n \times e = \lambda/4$
- 50 en la que n es el índice de refracción de la lámina de cuarto de onda,
 n_s es el índice de refracción del sustrato,
 n_v es el índice de refracción de dicha capa de material polimérico,
 e es el espesor de la lámina de cuarto de onda,
- 55 d) y porque la capa de material polimérico es una capa de un material de imprimación resistente al choque que presenta un espesor de 0,5 a 20 μm o una capa de revestimiento antiabrasión que presenta un espesor de 1 a 15 μm .
- 60 25. Procedimiento según la reivindicación 24, caracterizado porque comprende la formación sobre al menos una superficie principal de un soporte, mediante la aplicación de un sol de al menos un óxido mineral coloidal que contiene un aglutinante, de una capa intermedia de al menos un óxido mineral coloidal y de aglutinante, presentando dicha capa una porosidad inicial.
- 65 26. Procedimiento según la reivindicación 25, caracterizado porque la porosidad de la capa intermedia se rellena en

parte por el aglutinante.

- 5 27. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 24 a 26, caracterizado porque la capa intermedia, tras el relleno de la porosidad inicial, constituye una lámina de cuarto de onda en el campo comprendido entre 450 y 650 nm.
- 10 28. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 24 a 27, caracterizado porque el soporte es una superficie principal de moldeo de una parte de molde que comprende al menos un revestimiento que constituye la capa de material polimérico ópticamente transparente, y la porosidad inicial de la capa intermedia se rellena por material del sustrato de vidrio orgánico.
- 15 29. Procedimiento según la reivindicación 28, caracterizado porque el sustrato se forma mediante colada de una composición polimerizable líquida en el molde y polimerización de la composición.
- 20 30. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 24 a 29, caracterizado porque la porosidad inicial de la capa intermedia, en ausencia de aglutinante, es de al menos el 40% en volumen.
31. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 24 a 29, caracterizado porque la porosidad en ausencia de aglutinante de la capa intermedia es de al menos el 50% en volumen.
- 25 32. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 24 a 31 caracterizado porque el tamaño de las partículas del o de los óxidos minerales coloidales es de 10 a 80 nm, preferentemente de 30 a 80 y mejor de 30 a 60 nm.
33. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 24 a 32, caracterizado porque el aglutinante representa hasta el 30%, preferentemente hasta el 25%, mejor del 10 al 20% en peso, con respecto al peso total de óxido mineral seco de la capa intermedia.
- 30 34. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 24 a 33, caracterizado porque el aglutinante es un látex de poliuretano.
- 35 35. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 24 a 34, caracterizado porque el óxido mineral coloidal se selecciona de entre SiO₂, TiO₂, ZrO₂, SnO₂, Sb₂O₃, Y₂O₃, Ta₂O₅ y sus mezclas.
36. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 24 a 35, caracterizado porque la capa intermedia comprende una mezcla de al menos un óxido mineral coloidal de bajo índice $(n_D^{25} < 1,54)$ y de al menos un óxido mineral coloidal de alto índice $(n_D^{25} \geq 1,54)$.
- 40 37. Procedimiento según la reivindicación 36, caracterizado porque la razón ponderal de óxido mineral coloidal bajo índice/óxido mineral alto índice varía de 30/70 a 70/30.
38. Procedimiento según la reivindicación 36 ó 37, caracterizado porque la mezcla de óxidos minerales coloidales es una mezcla de SiO₂ y de TiO₂ o una mezcla de SiO₂ y de ZrO₂.
- 45 39. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 24 a 38, caracterizado porque el sustrato presenta un índice de refracción n_D^{25} de 1,55 a 1,80, preferentemente de 1,60 a 1,75.
40. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 24 a 39, caracterizado porque la capa de material polimérico es una capa de un material de imprimación resistente al choque.
- 50 41. Procedimiento según la reivindicación 40, caracterizado porque el material del material de imprimación es un látex poli(met)acrílico o de poliuretano.
- 55 42. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 24 a 39, caracterizado porque la capa de material polimérico es una capa de revestimiento antiabrasión.
43. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 40 ó 41, caracterizado porque comprende la formación sobre la capa de material de imprimación antichoques mediante inmersión o deposición por centrifugación y endurecimiento, de un revestimiento antiabrasión.
- 60 44. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 42 ó 43, caracterizado porque que comprende la formación de un revestimiento antirreflejos sobre el revestimiento antiabrasión.

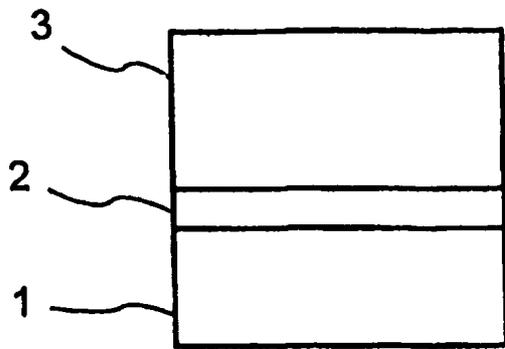


FIGURA 1

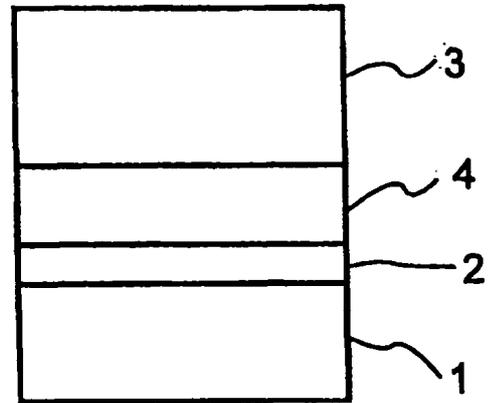


FIGURA 2

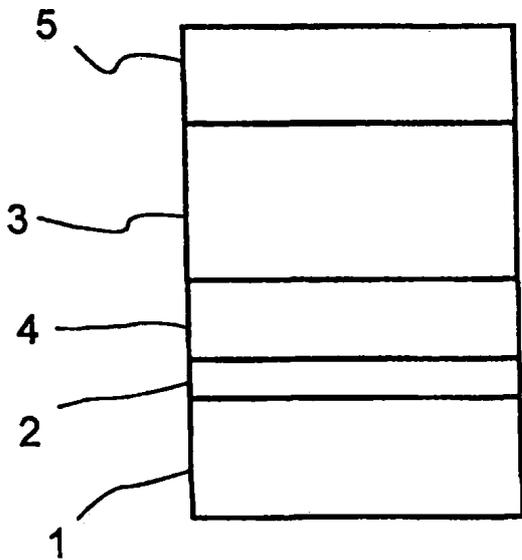


FIGURA 3

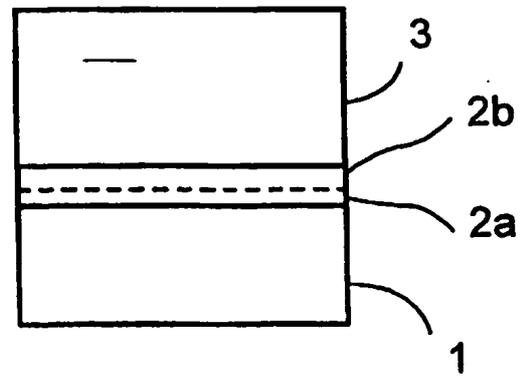


FIGURA 4

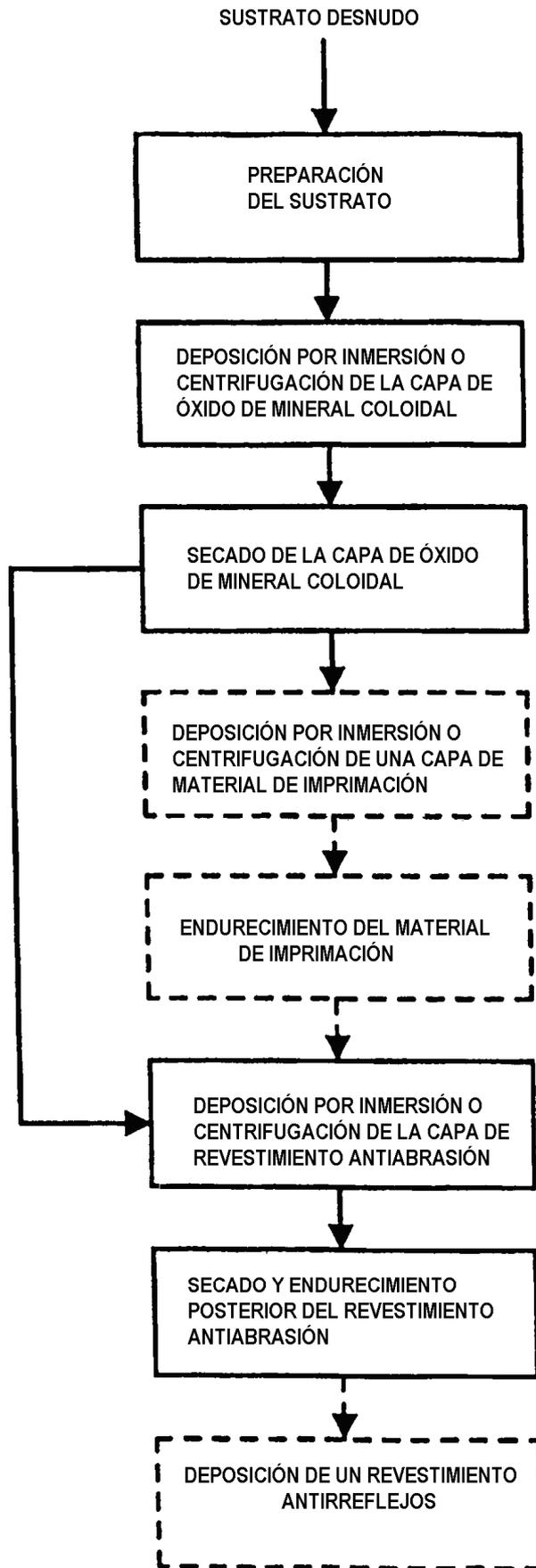


FIGURA 5

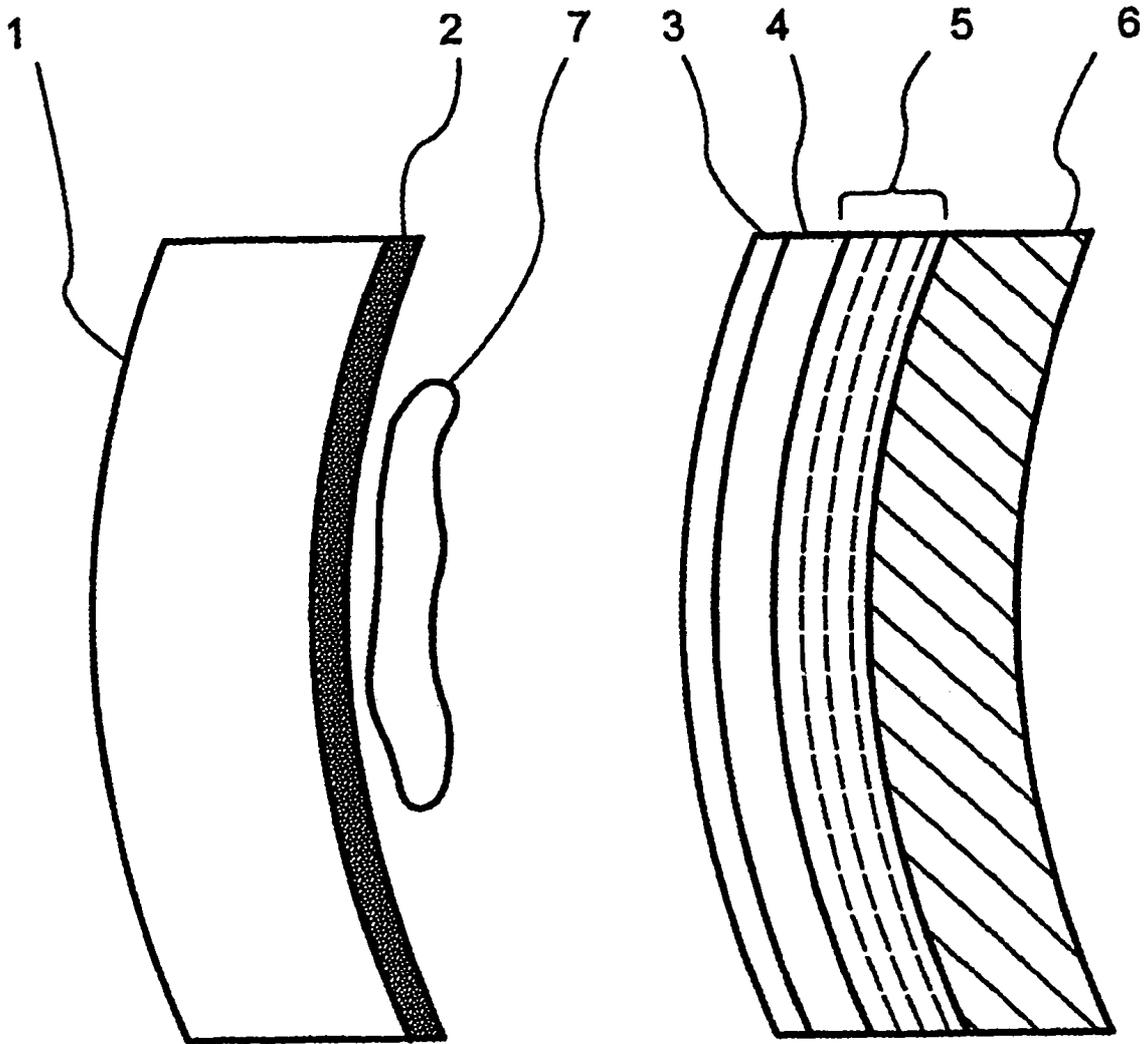


FIGURA 6

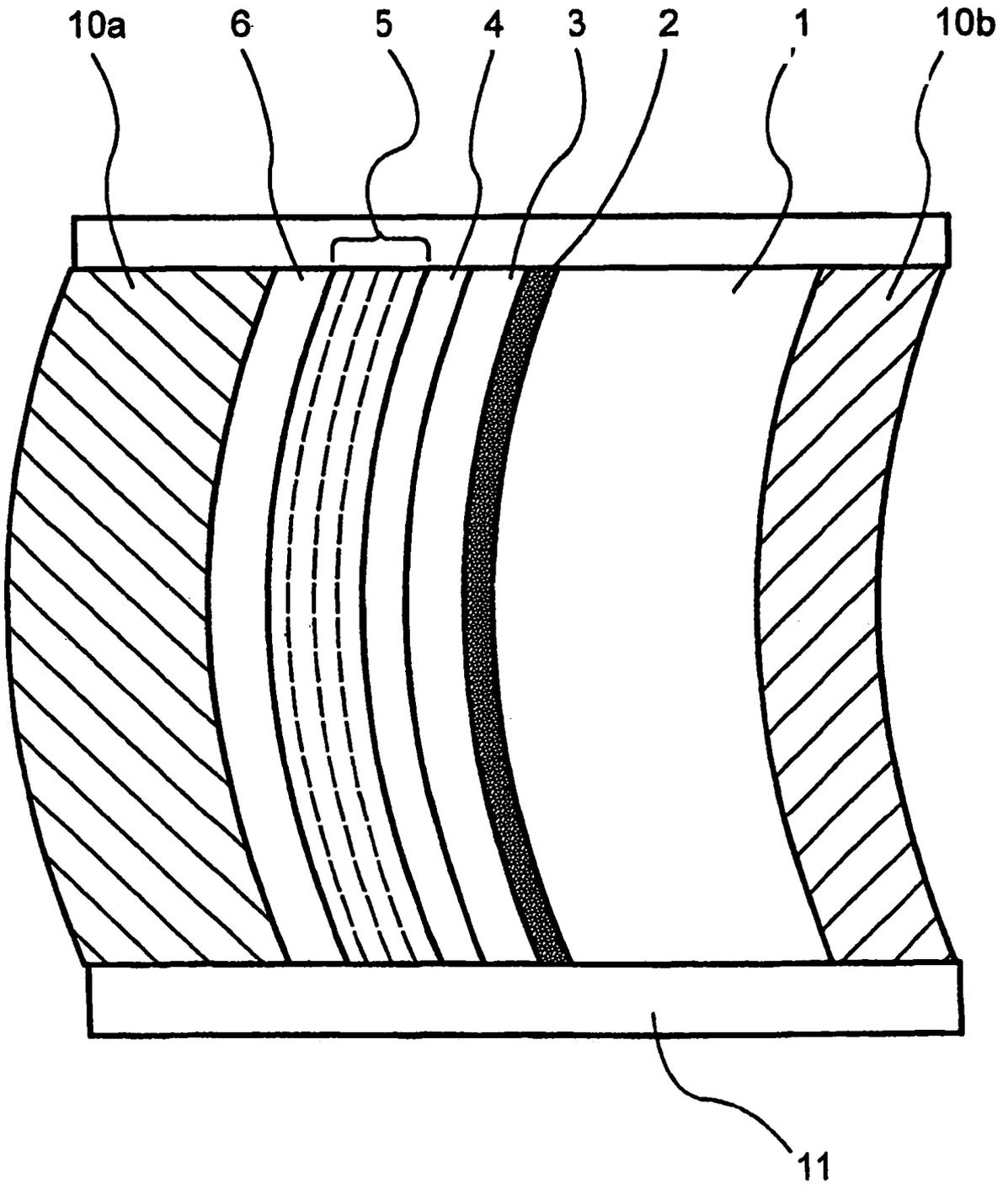


FIGURA 7

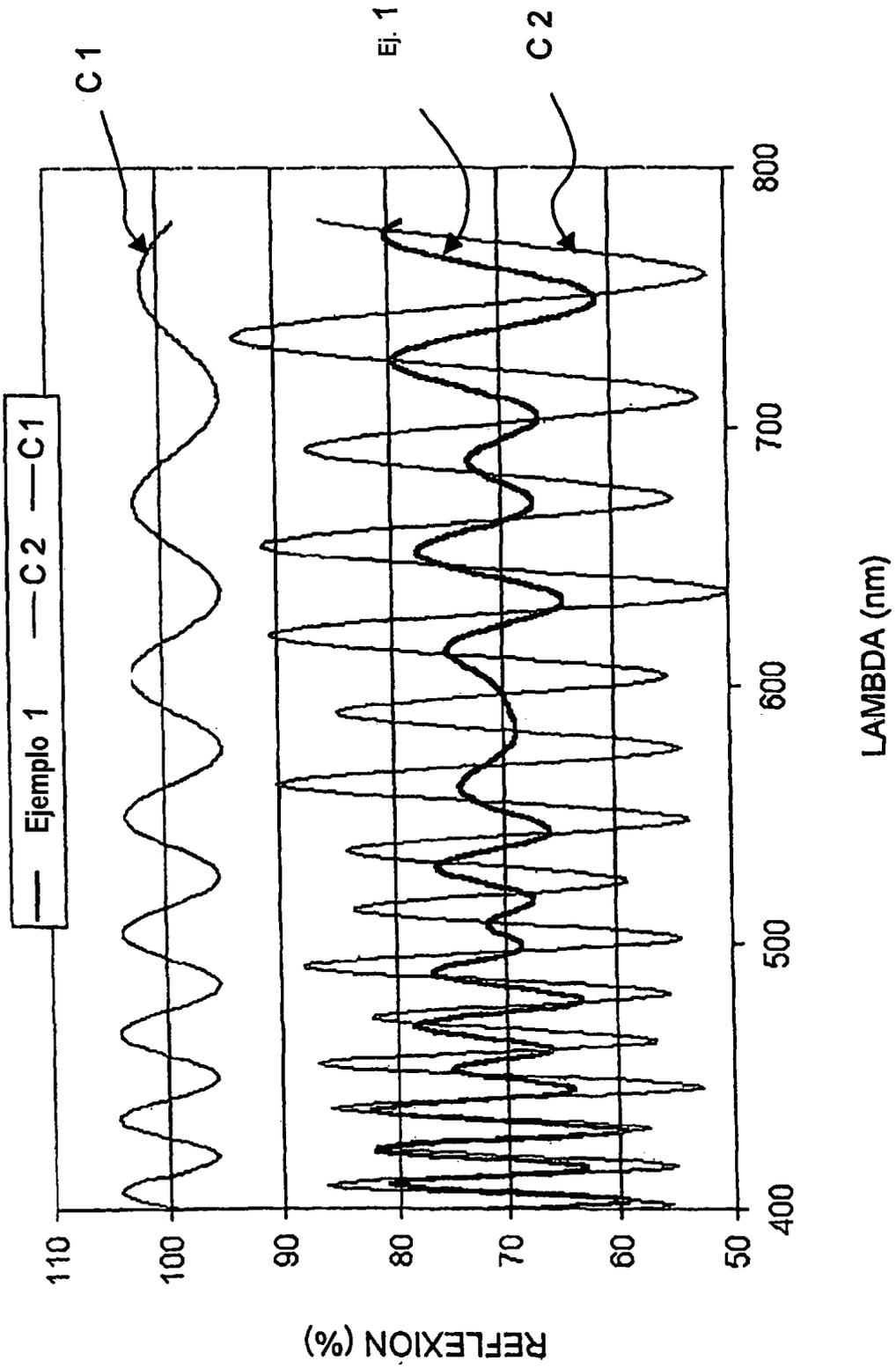


FIGURA 8

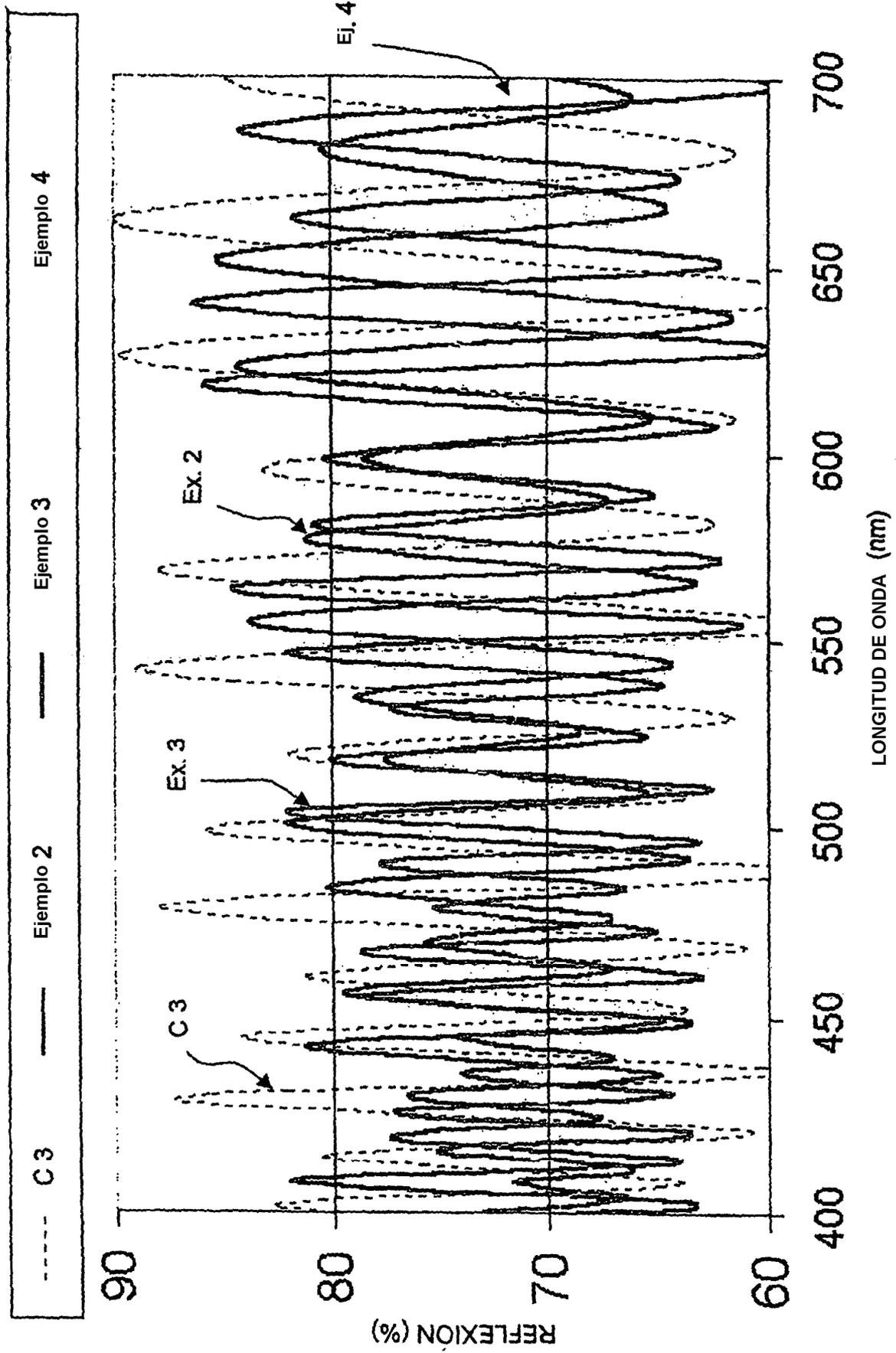
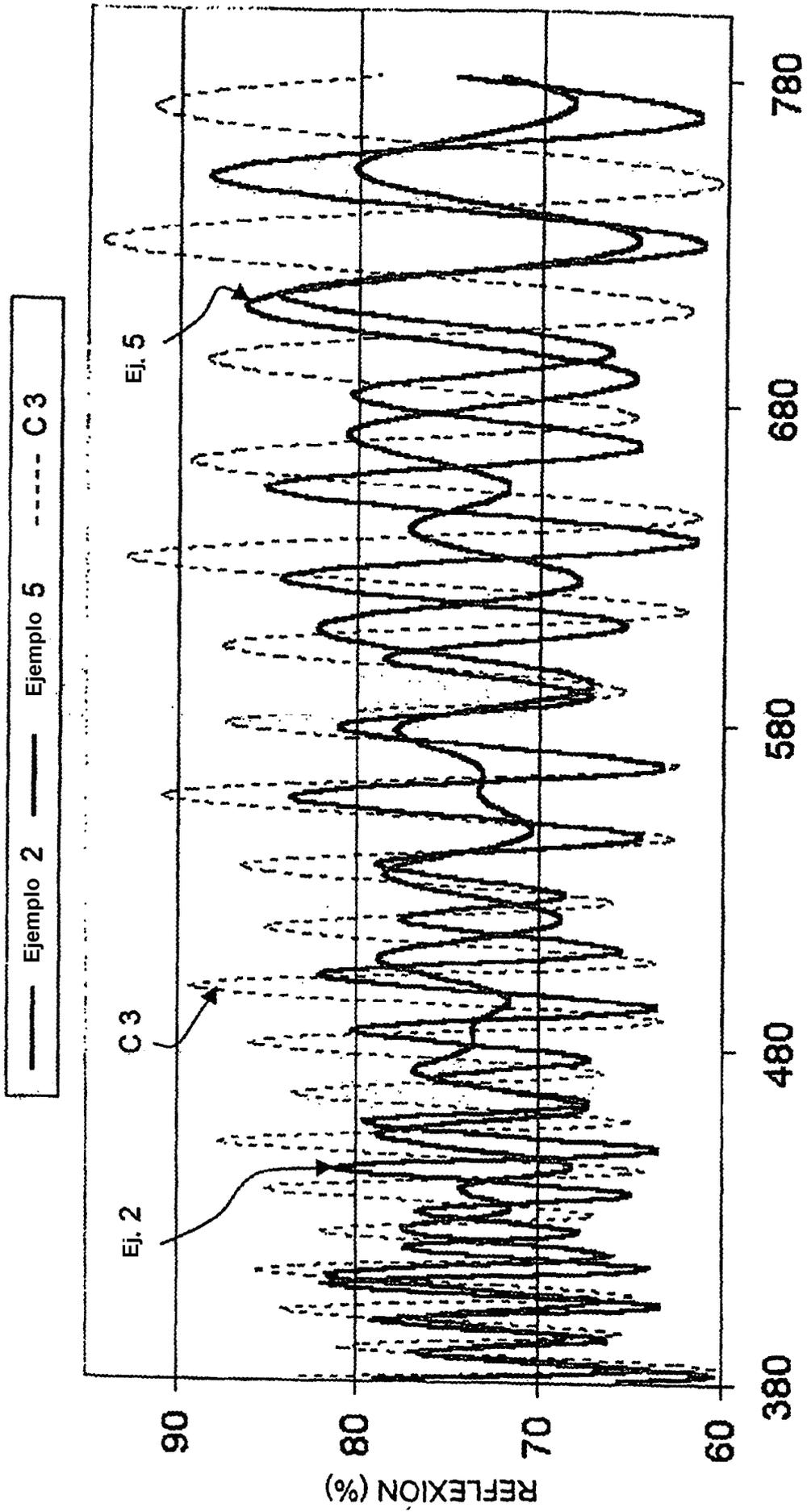


FIGURA 9



LONGITUD DE ONDA (nm)

FIGURA 10

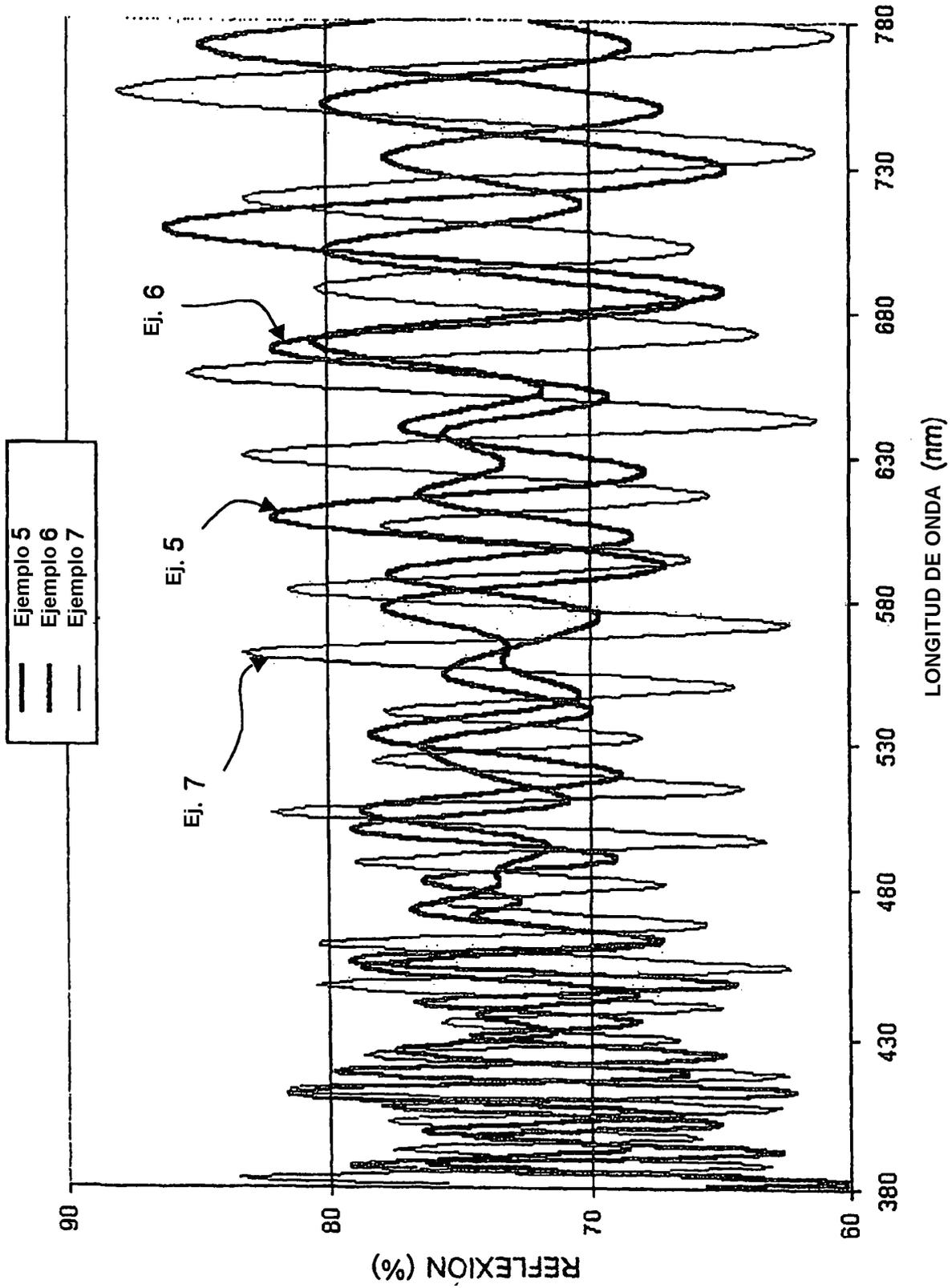
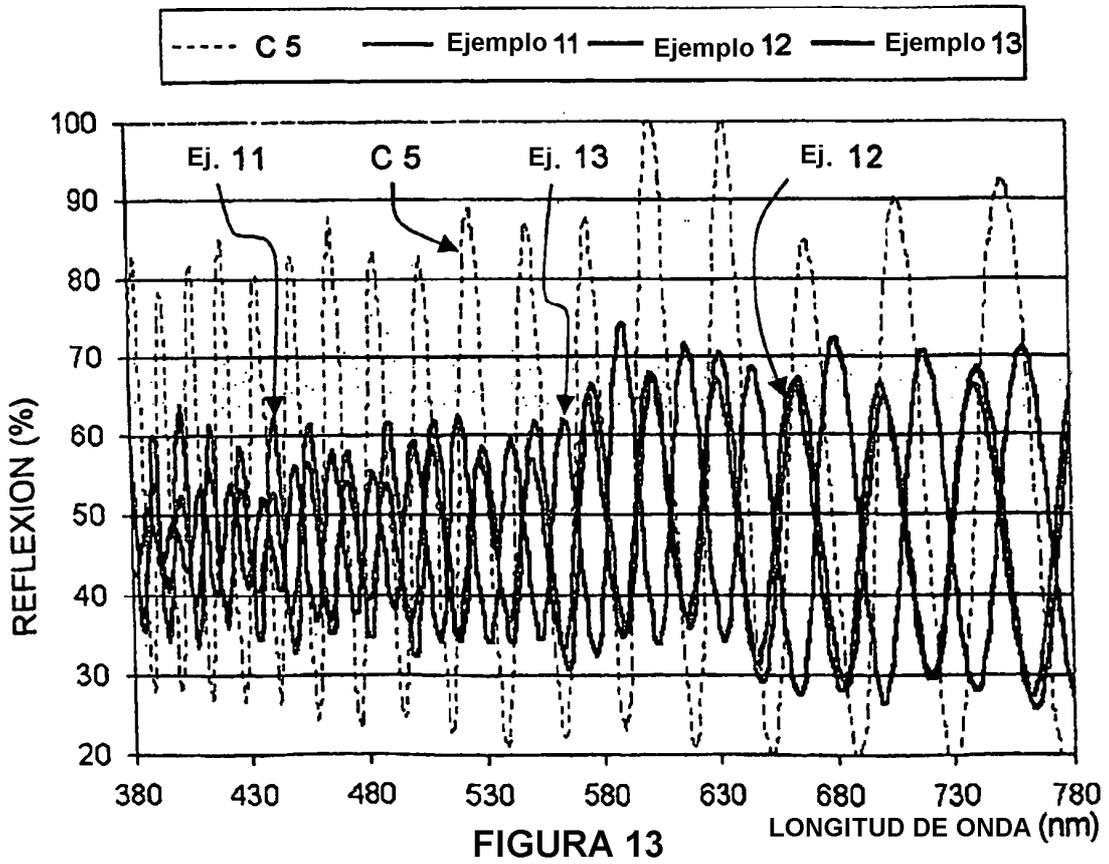
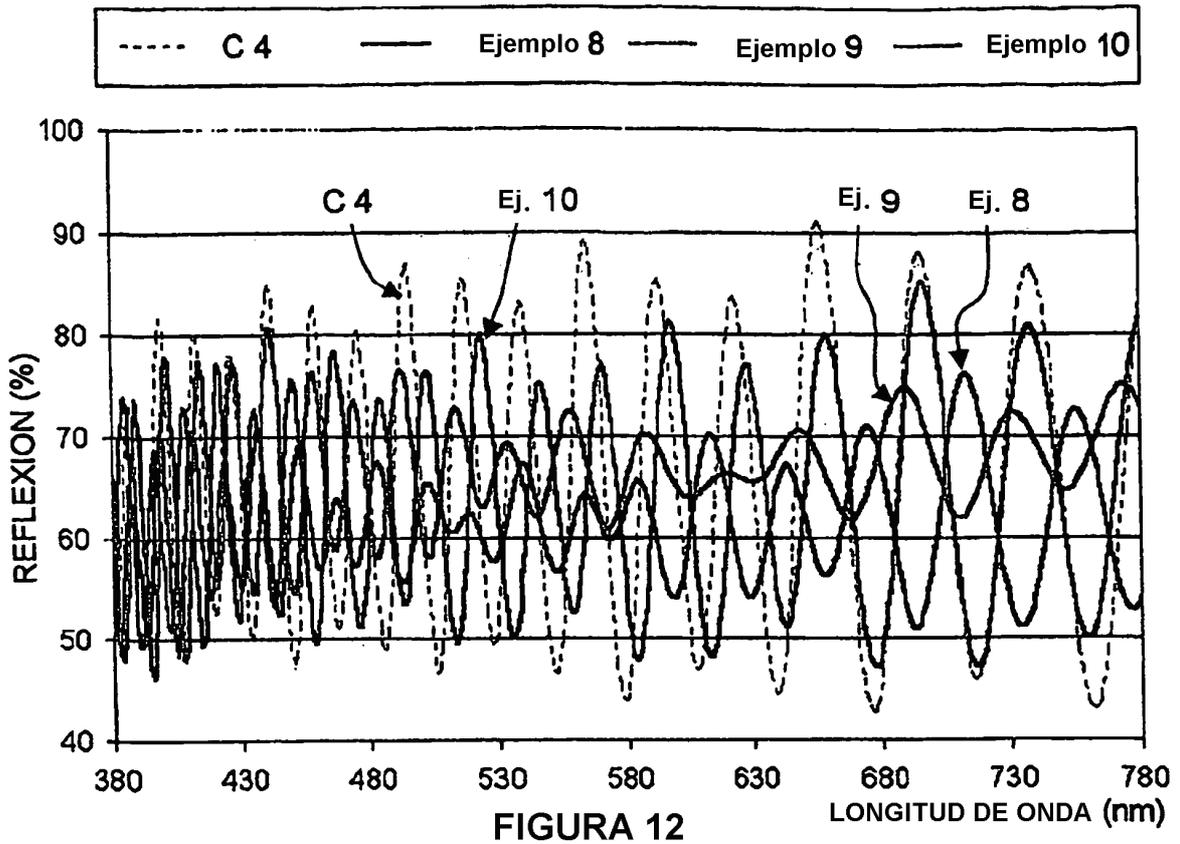


FIGURA 11



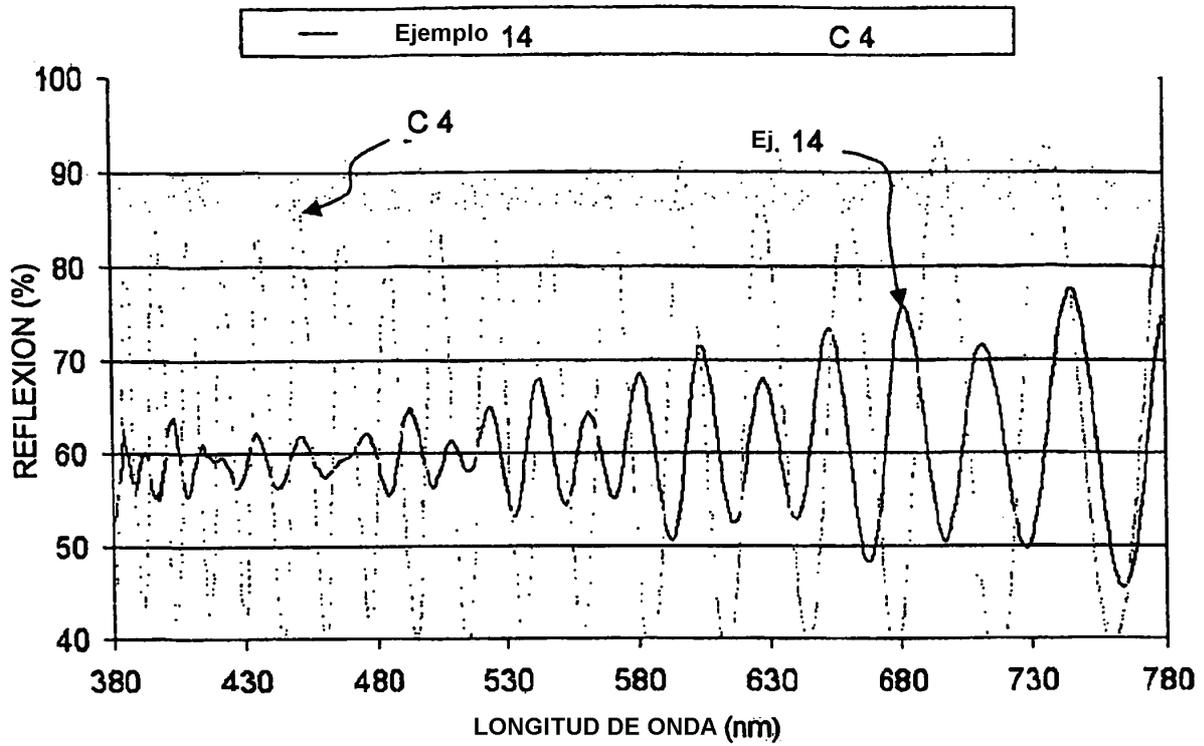


FIGURA 14

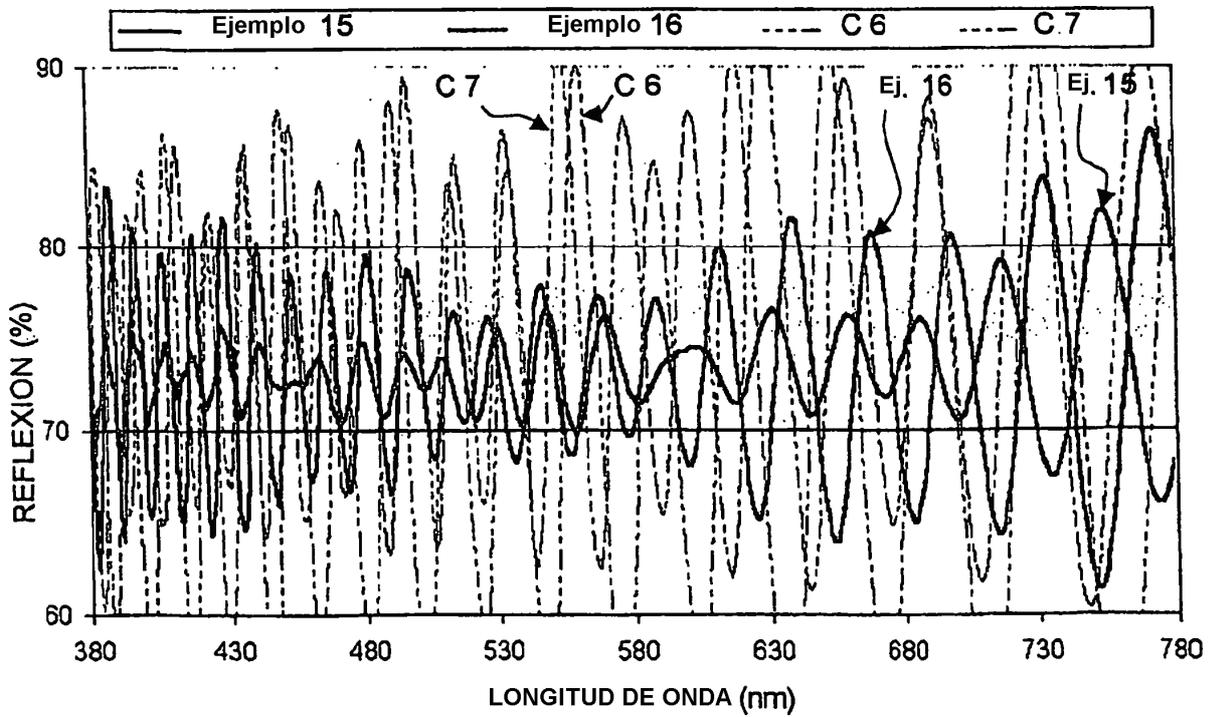


FIGURA 15

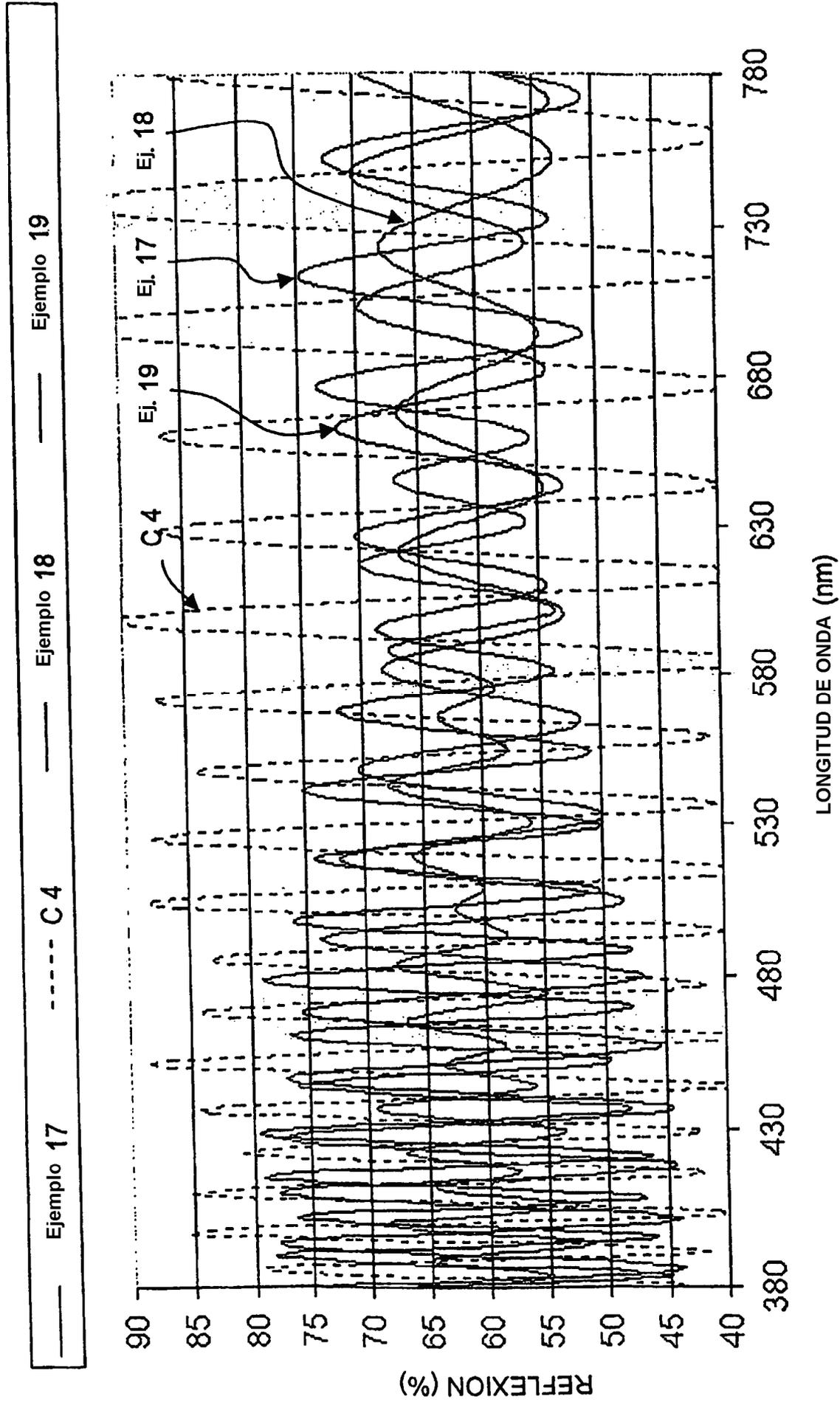


FIGURA 16

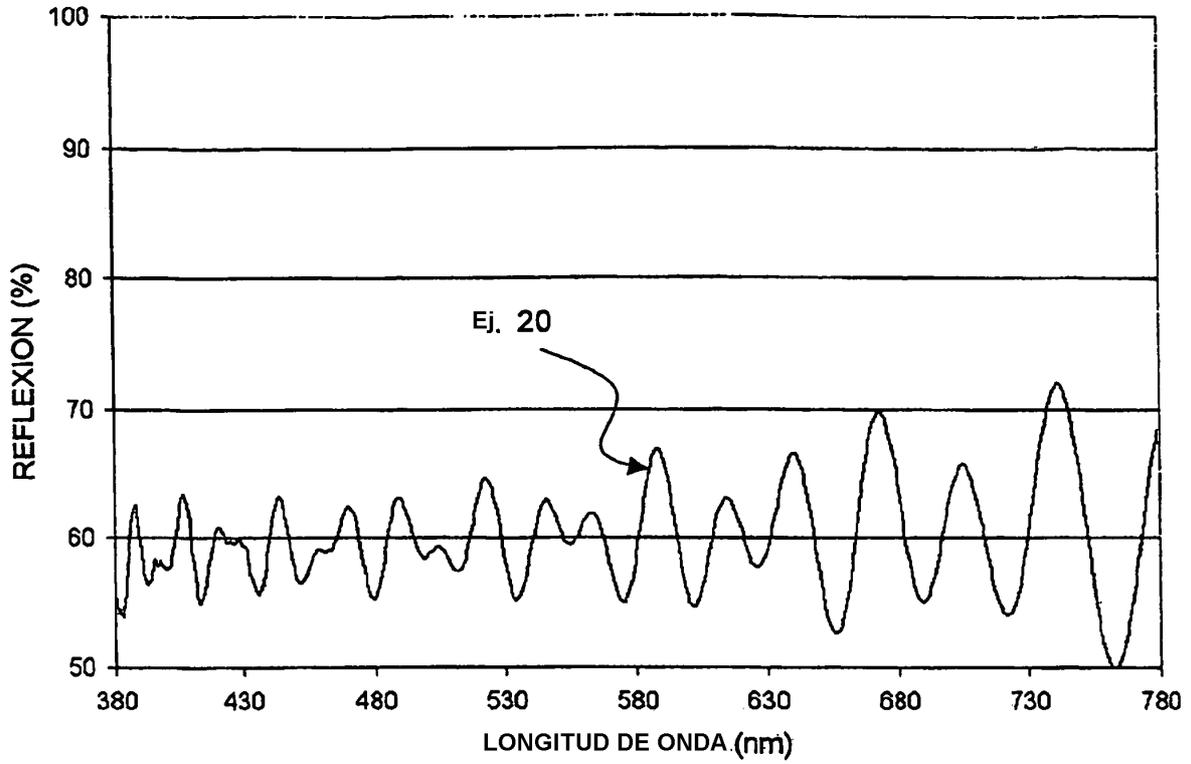


FIGURA 17

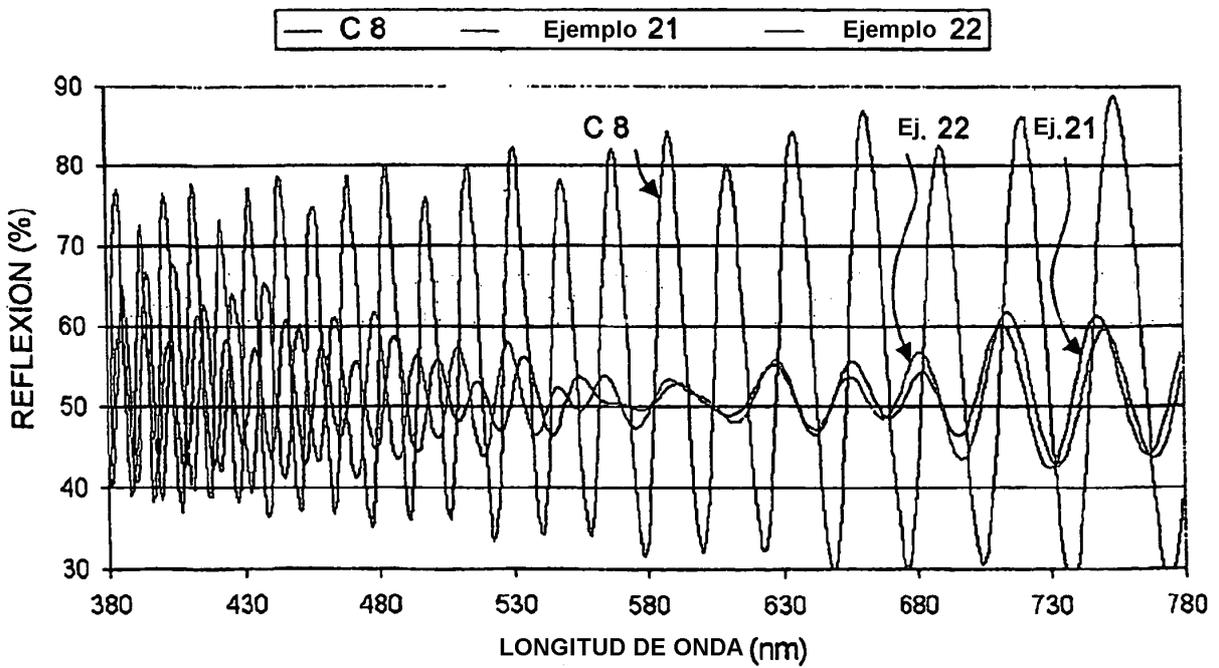


FIGURA 18

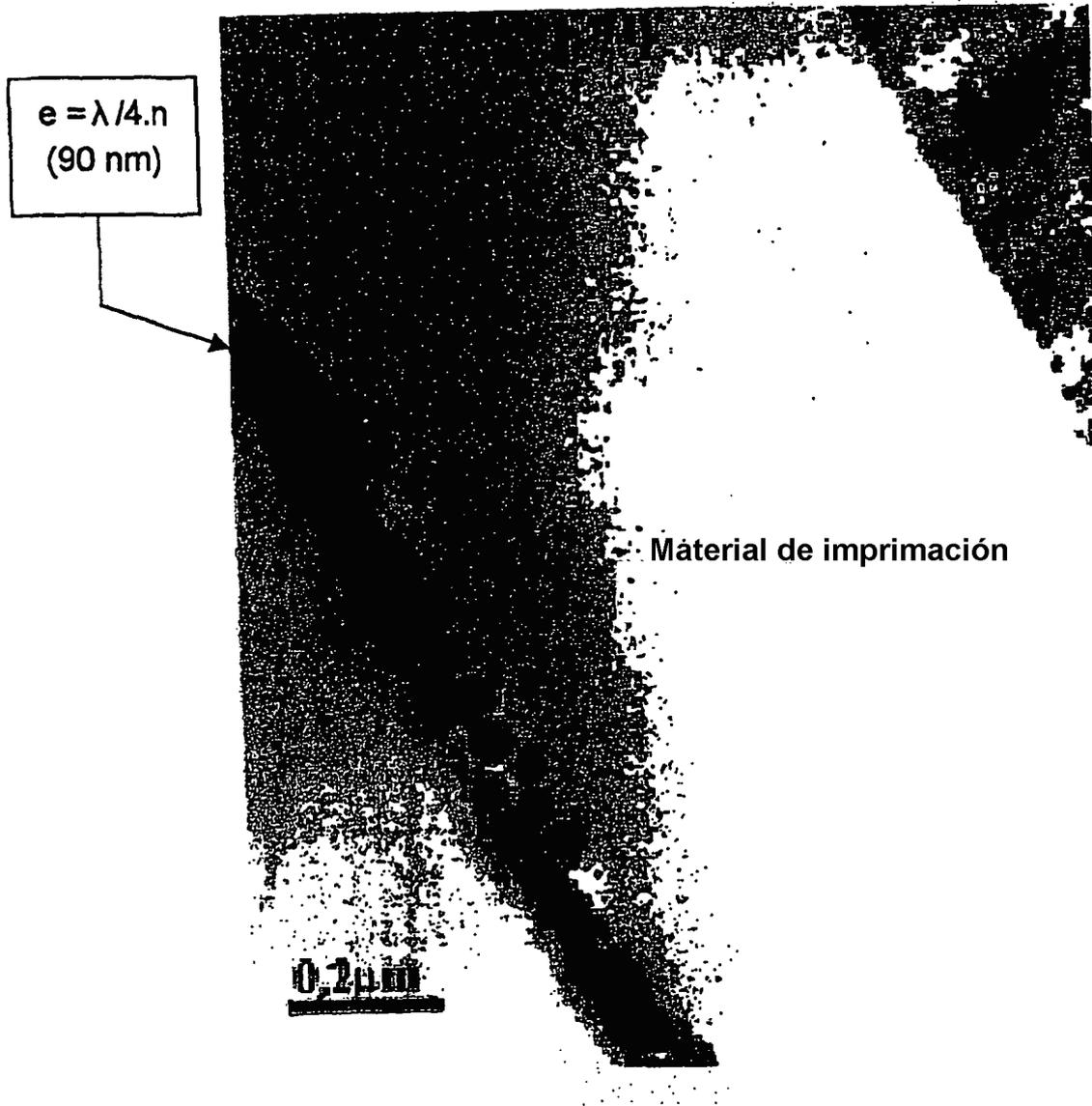


FIGURA 19