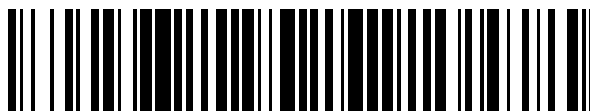


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 382 008**

51 Int. Cl.:
G02B 1/10 (2006.01)
G02B 1/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07866538 .7**
96 Fecha de presentación: **22.11.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2092377**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.08.2009**

54 Título: **Artículo de óptica que comprende un revestimiento antiabrasión y antirrayaduras bicapa, y procedimiento de fabricación**

30 Prioridad:
23.11.2006 FR 0655085

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
04.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
04.06.2012

73 Titular/es:
**ESSILOR INTERNATIONAL (COMPAGNIE
GÉNÉRALE D'OPTIQUE)
147, RUE DE PARIS
94220 CHARENTON LE PONT, FR**

72 Inventor/es:
**BERIT-DEBAT, Fabien;
BOVET, Christian;
CANO, Jean-Paul;
KUDLA, Amélie y
LECLAIRE, Yves**

74 Agente/Representante:
Curell Aguilá, Mireia

ES 2 382 008 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 un revestimiento antiabrasión y antirrayaduras bicapa, y procedimiento de fabricación.

5 La presente invención se refiere a un artículo de óptica, tal como una lente oftálmica de vidrio orgánico, revestida con un revestimiento bicapa en particular a base de composiciones de polisiloxanos termoendurecibles que le confieren simultáneamente unos rendimientos en términos de resistencia a la abrasión y a las rayaduras parecidas a las del vidrio mineral, y a un procedimiento de fabricación de este artículo de óptica.

10 Las lentes oftálmicas de material orgánico transparente, o vidrio orgánico, más ligero que el vidrio mineral, son ahora de uso muy extendido. Los vidrios orgánicos adolecen, sin embargo, del inconveniente de ser más sensibles a las rayaduras y a la abrasión de lo que lo son los vidrios de minerales clásicos.

15 Es habitual revestir una lente oftálmica con diversos revestimientos con el fin de conferir a esta lente unas propiedades mecánicas y/o ópticas mejoradas. Así, clásicamente, se forman sobre una lente oftálmica, sucesivamente, unos revestimientos tales como unos revestimientos antichoques, antiabrasión y/o antirrayaduras y antirreflejos.

20 Los revestimientos antiabrasión y/o antirrayaduras utilizados para proteger la superficie de los vidrios orgánicos son generalmente unos revestimientos duros monocapas de naturaleza poli(met)acrílica o a base de hidrolizados de silanos.

25 Una técnica conocida para formar unos revestimientos antiabrasión consiste en polimerizar unos alcoxisilanos en presencia de catalizadores de endurecimiento, tales como unos derivados de aluminio. A título de ejemplo de la bibliografía referente a esta técnica, se puede citar la patente US nº 4.211.823, que describe unas composiciones que contienen un hidrolizado de un silano que posee un grupo epoxi y no menos de dos grupos alcoxi directamente unidos al átomo de silicio, finas partículas de sílice, algunos quelatos de aluminio, en un medio disolvente que contiene más de 1% en masa de agua, y que se utilizan para revestir unos sustratos de material plástico.

30 La patente US nº 5.916.669 describe un revestimiento bicapa cuya capa superior, de tipo poli(uretano-acrilato) es una capa dura, más frágil que la capa inferior, que es una capa más flexible de naturaleza acrilato. La capa superior es una capa que confiere una protección contra las rayaduras, mientras que la capa inferior permite aumentar la resistencia a la abrasión de la capa superior sin perjudicar a las propiedades de resistencia a las rayaduras de ésta. La patente indica que la combinación de estas dos capas permite obtener simultáneamente una buena resistencia a la abrasión y a las rayaduras.

35 Las patentes US nº 5.254.395 y US nº 5.114.783 describen asimismo unos revestimientos antiabrasión y antirrayaduras bicapas, que comprenden una capa superior dura a base de un copolímero acrílico altamente reticulado, que se adhieren a una capa inferior flexible formada a partir de una mezcla de un copolímero uretano-acrilato alifático reticulado y de una proporción más baja de monómero acrílico multifuncional.

40 La patente US nº 6.808.812 describe una composición de revestimiento antiabrasión o antirrayaduras, que comprende el producto de la reacción entre el ácido oxálico y un derivado organometálico, preferentemente un titanato tal como el tetra-isopropoxititanio, un epoxialcoxisilano tal como el γ -glicidoxipropiltrimetoxisilano (GLYMO) y opcionalmente un segundo alcoxisilano tal como el dimetildietoxisilano (DMDES).

45 Según un modo de realización descrito en esta patente, esta composición puede ser depositada sobre un sustrato ya revestido con un revestimiento antiabrasión de tipo (met)acrílico o polisiloxano, por ejemplo a base de un hidrolizado de epoxialcoxisilano y de sílice coloidal. Dicho revestimiento bicapa presenta una combinación de excelentes propiedades de resistencia a la abrasión y a las rayaduras.

50 La patente FR 2 721 720 da a conocer un revestimiento bicapa que comprende una capa superior de imprimación antichoque de tipo polisiloxano (metil-GLYMO o GLYMO) y una capa inferior antiabrasión asimismo de tipo polisiloxano, que comprende una matriz de metil-GLYMO (γ -glicidoxipropilmetildimetoxisilano) en la que se dispersa sílice coloidal.

Es deseable mejorar las propiedades antirrayaduras de estos revestimientos.

60 La presente invención tiene por lo tanto como objetivo proporcionar un artículo de óptica transparente, en particular una lente oftálmica, que comprende un sustrato de vidrio mineral u orgánico y un revestimiento que le confiere unas propiedades de resistencia a las rayaduras y a la abrasión significativamente mejoradas, no debiendo la obtención de una de estas dos propiedades ir en detrimento de la otra, incluso cuando dicho revestimiento está asociado a un revestimiento antirreflejos.

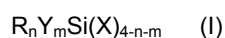
65 La presente invención tiene asimismo como objetivo proporcionar un revestimiento antirrayaduras y antiabrasión tal

como el citado anteriormente, que no debilite el sustrato en el que se aplica. El revestimiento antirrayaduras y antiabrasión debe poseer la transparencia requerida para la aplicación en el campo óptico y presentar una buena adherencia a los sustratos, en particular los de material orgánico. Además, las capas que lo componen deben presentar una buena adherencia entre sí.

5 Otro objetivo de la invención es proporcionar un procedimiento de preparación de dichos artículos de óptica, que se integra fácilmente en el proceso clásico de fabricación de los artículos de óptica.

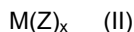
10 Los objetivos establecidos anteriormente se alcanzan según la invención mediante un artículo de óptica que comprende un sustrato que tiene por lo menos una superficie principal revestida con un revestimiento antiabrasión y antirrayaduras, estando compuesto dicho revestimiento, a partir del sustrato, por una capa inferior y por una capa superior que se adhieren entre sí, siendo la capa superior una capa de composición de capa superior endurecida y siendo la capa inferior una capa de composición de capa inferior endurecida, comprendiendo dicha composición de capa superior:

15 - por lo menos un compuesto organosilano, o hidrolizado de éste, de fórmula:



20 en la que los grupos R, idénticos o diferentes, son unos grupos orgánicos monovalentes unidos al silicio por un átomo de carbono y que contienen por lo menos una función epoxi, los grupos X, idénticos o diferentes, son unos grupos hidrolizables, Y es un grupo orgánico monovalente unido al silicio por un átomo de carbono, siendo n y m unos números enteros tales que $n = 1$ o 2 , siendo $n+m = 1$ o 2 , y

25 - por lo menos un compuesto, o hidrolizado de éste, de fórmula:



30 en la que M designa un metal o un metaloide, los grupos Z, idénticos o diferentes, son unos grupos hidrolizables, y x, igual o superior a 4, es la valencia del metal o metaloide M, siendo la proporción:

$$R_s = \frac{\text{peso del extracto seco teórico en compuestos I en la composición de capa superior}}{\text{peso del extracto seco teórico en compuestos II en la composición de capa superior}}$$

inferior o igual a 2,3, y

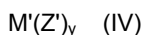
35 comprendiendo dicha composición de capa inferior:

- por lo menos un compuesto organosilano, o hidrolizado de éste, de fórmula:



en la que los grupos R', idénticos o diferentes, son unos grupos orgánicos monovalentes unidos al silicio mediante un átomo de carbono y que contienen por lo menos una función epoxi, los grupos X', idénticos o diferentes, son unos grupos hidrolizables, Y' es un grupo orgánico monovalente unido al silicio por un átomo de carbono, siendo n' y m' unos números enteros tales que $n' = 1$ o 2 , siendo $n'+m' = 1$ o 2 , y

45 - opcionalmente, por lo menos un compuesto, o hidrolizado de éste, de fórmula:



en la que M' designa un metal o un metaloide, los grupos Z', idénticos o diferentes, son unos grupos hidrolizables, e y, igual o superior a 4, es la valencia del metal o metaloide M', siendo la proporción:

$$R_i = \frac{\text{peso del extracto seco teórico en compuestos III en la composición de capa inferior}}{\text{peso del extracto seco teórico en compuestos IV en la composición de capa inferior}}$$

55 superior a 2,3.

En la presente solicitud, cuando un artículo de óptica comprende uno o varios revestimientos en su superficie, la expresión "depositar una capa o un revestimiento sobre el artículo" significa que una capa o un revestimiento se deposita sobre la superficie descubierta (expuesta) del revestimiento externo del artículo, es decir su revestimiento más alejado del sustrato.

Un revestimiento que está "sobre" un sustrato o que se ha depositado "sobre" un sustrato se define como un

revestimiento que (i) se posiciona encima del sustrato, (ii) no está necesariamente en contacto con el sustrato, es decir que uno o varios revestimientos intermedios pueden estar dispuestos entre el sustrato y el revestimiento en cuestión, y (iii) no recubre necesariamente el sustrato completamente.

5 El artículo de óptica de la invención comprende un sustrato, preferentemente transparente, de vidrio orgánico o mineral, que tiene unas caras principales delantera y trasera, comprendiendo una por lo menos de dichas caras principales un revestimiento antiabrasión y antirrayaduras bicapa, preferentemente las dos caras principales. En el resto de la solicitud, el revestimiento antiabrasión y antirrayaduras de la invención se denominará en general sencillamente "revestimiento antiabrasión" o "revestimiento bicapa".

10 De manera general, el revestimiento antiabrasión del artículo de óptica según la invención puede ser depositado sobre cualquier sustrato, y preferentemente sobre unos sustratos de vidrio orgánico, por ejemplo un material plástico, termoplástico o termoendurecible.

15 Entre los materiales termoplásticos adecuados para los sustratos, se pueden citar los (co)polímeros (met)acrílicos, en particular el poli(metacrilato de metilo) (PMMA), los (co)polímeros tio(met)acrílicos, el polivinilbutiral (PVB), los policarbonatos (PC), los poliuretanos (PU), los poli(tiouretanos), los (co)polímeros de alilcarbonatos de polioles, los copolímeros termoplásticos etileno/acetato de vinilo, los poliésteres tales como el poli(tereftalato de etileno) (PET) o el poli(teteftalato de butileno) (PBT), los poliepisulfuros, los poliepóxidos, los copolímeros policarbonatos/poliésteres, los copolímeros de cicloolefinas tales como los copolímeros etileno/norborneno o etileno/ciclopentadieno, y sus combinaciones.

20 Por (co)polímero, se entiende un copolímero o un polímero. Por (met)acrilato, se entiende un acrilato o un metacrilato.

25 Entre los sustratos preferidos según la invención, se pueden citar unos sustratos obtenidos mediante polimerización de los (met)acrilatos de alquilo, en particular unos (met)acrilatos de alquilo de C₁-C₄, tales como el (met)acrilato de metilo y el (met)acrilato de etilo, unos (met)acrilatos aromáticos polietoxilados tales como los di(met)acrilatos de bisfenoles polietoxilados, unos derivados de alilos tales como los alilcarbonatos de polioles alifáticos o aromáticos, lineales o ramificados, unos tio(met)acrilatos, unos episulfuros, y de mezclas precursoras politioles/poliisocianatos (para la obtención de politiouretanos).

30 Por policarbonato (PC) se entiende, en el sentido de la presente invención, tanto los homopolicarbonatos como los copolicarbonatos y los copolicarbonatos secuenciados. Los policarbonatos están disponibles en el comercio, por ejemplo en las compañías GENERAL ELECTRIC COMPANY bajo la marca LEXAN[®], TEIJIN bajo la marca PANLITE[®], BAYER bajo la marca BAYBLEND[®], MOBAY CHEMICAL CORP. bajo la marca MAKROLON[®] y DOW CHEMICALS Co. bajo la marca CALIBRE[®].

35 Como ejemplos de (co)polímeros de alilcarbonatos de polioles, se pueden citar los (co)polímeros de etilenglicol-bis-(alilcarbonato), de dietilenglicol-bis-2-metilcarbonato, de dietilenglicol-bis-(alilcarbonato), de etilenglicol-bis-(2-cloroalilcarbonato), de trietilenglicol-bis-(alilcarbonato), de 1,3-propanodiol-bis-(alilcarbonato), de propilenglicol-bis-(2-etilalilcarbonato), de 1,3-butenediol-bis-(alilcarbonato), de 1,4-butenediol-bis-(2-bromo-alilcarbonato), de dipropilenglicol-bis-(alilcarbonato), de trimetilenglicol-bis-(2-etil-alilcarbonato), de pentametilenglicol-bis-(alilcarbonato), de isopropileno-bisfenol-A-bis-(alilcarbonato).

40 Los sustratos particularmente recomendados son los sustratos obtenidos mediante (co)polimerización del bis-alilcarbonato de dietilenglicol, vendido, por ejemplo, bajo la denominación comercial CR39[®] por la compañía PPG Industries (lentes ORMA[®] ESSILOR).

45 Entre los sustratos asimismo particularmente recomendados, se pueden citar los sustratos obtenidos mediante polimerización de los monómeros tio(met)acrílicos, tales como los descritos en la solicitud de patente francesa FR 2 734 827.

50 Evidentemente, los sustratos se pueden obtener mediante polimerización de mezclas de los monómeros anteriores, o también pueden comprender unas mezclas de estos polímeros y (co)polímeros.

55 Según un modo de realización de la invención, el sustrato comprende una cara delantera y una cara trasera, pudiendo el revestimiento antiabrasión ser aplicado sobre por lo menos una de las dos. Se aplica preferentemente sobre las caras delantera y trasera del sustrato.

60 Por cara trasera (generalmente cóncava) del sustrato, se entiende la cara que, durante el uso del artículo, está más próxima al ojo del portador. A la inversa, por cara delantera (generalmente convexa) del sustrato, se entiende la cara que, durante el uso del artículo, está más alejada del ojo del portador.

65 Antes del depósito del revestimiento antiabrasión sobre el sustrato eventualmente revestido, por ejemplo con una capa de imprimación antichoques, es habitual someter la superficie de dicho sustrato eventualmente revestida a un

tratamiento destinado a aumentar la adhesión de la capa antiabrasión inferior, que se lleva a cabo generalmente al vacío, tal como un bombardeo con unas especies energéticas, por ejemplo un haz de iones ("Ion Pre-Cleaning" o "IPC"), un tratamiento mediante descarga con efecto corona, por efluvios o un tratamiento por plasma al vacío. Gracias a estos tratamientos de limpieza, se optimiza la limpieza de la superficie. Se prefiere un tratamiento por bombardeo iónico, que utiliza preferentemente como gas ionizante el argón, el oxígeno, o sus mezclas, bajo una tensión de aceleración comprendida generalmente entre 50 y 200 V.

Por especies energéticas, se entienden unas especies que tienen una energía comprendida entre 1 y 150 eV, preferentemente entre 10 y 150 eV, y mejor entre 40 y 150 eV. Las especies energéticas pueden ser unas especies químicas tales como iones, radicales, o especies tales como fotones o electrones.

Asimismo, se puede utilizar un pretratamiento de superficie química ácido, básico o por medio de un disolvente, o mezcla de disolventes.

Según la presente invención, el revestimiento antiabrasión y antirrayaduras bicapa puede ser depositado directamente sobre un sustrato desnudo. En algunas aplicaciones, se prefiere que la superficie principal del sustrato esté revestida con uno o varios revestimientos funcionales previamente al depósito del revestimiento antiabrasión de la invención. Estos revestimientos funcionales pueden ser, sin limitación, una capa de imprimación antichoques, un revestimiento polarizado, un revestimiento fotocromico, un revestimiento antiestático, un revestimiento antiabrasión y/o antirrayaduras adicional o un revestimiento coloreado.

El revestimiento antiabrasión bicapa de la invención se deposita preferentemente sobre un sustrato desnudo, sobre un sustrato revestido con un revestimiento antiabrasión y/o antirrayaduras adicional que es preferentemente monocapa, o sobre un sustrato revestido con una capa de imprimación que mejora la resistencia a los choques y/o la adhesión de las capas posteriores en el producto final.

Este revestimiento puede ser cualquier capa de imprimación antichoques utilizada clásicamente para los artículos de material polimérico transparente, tales como unas lentes oftálmicas.

Entre las composiciones de imprimación preferidas, se pueden citar las composiciones a base de poliuretanos termoplásticos, tales como las descritas en las patentes japonesas JP 63-141001 y JP 63-87223, las composiciones de imprimación poli(met)acrílicas, tales como las descritas en la patente US nº 5.015.523, las composiciones a base de poliuretanos termoendurecibles, tales como las descritas en la patente EP 0 404 111 y las composiciones a base de látex poli(met)acrílicos o de látex de tipo poliuretano, tales como las descritas en las patentes US nº 5.316.791 y EP 068 492.

Las composiciones de imprimación preferidas son las composiciones a base de poliuretanos y las composiciones a base de látex, en particular los látex de poliuretano.

Los látex poli(met)acrílicos son unos látex de copolímeros constituidos principalmente por un (met)acrilato, tal como, por ejemplo, el (met)acrilato de etilo, de butilo, de metoxietilo o de etoxietilo, con una proporción generalmente menor de por lo menos otro comonomero, tal como por ejemplo estireno.

Los látex poli(met)acrílicos preferidos son los látex de copolímeros acrilato-estireno. Dichos látex de copolímeros acrilato-estireno están disponibles comercialmente en la compañía ZENECA RESINS bajo la denominación NEOCRYL®.

Los látex de poliuretano son también conocidos y están disponibles en el comercio. A título de ejemplo, se pueden citar los látex de poliuretano que contienen unas unidades poliésteres. Dichos látex son asimismo comercializados por la compañía ZENECA RESINS bajo la denominación NEOREZ® y por la compañía BAXENDEN CHEMICALS bajo la denominación WITCOBOND®.

Entre las composiciones de imprimación comerciales adecuadas para la invención, se pueden citar las composiciones Witcobond® 232, Witcobond® 234, Witcobond® 240, Witcobond® 242, Neorez® R-962, Neorez® R-972, Neorez® R-986 y Neorez® R-9603.

Se pueden utilizar asimismo en las composiciones de imprimación unas mezclas de estos látex, en particular de látex de poliuretano y de látex poli(met)acrílico.

La composición de imprimación comprende preferentemente unas cargas, que son generalmente unas nanopartículas, con el fin de aumentar la dureza y/o el índice de refracción del revestimiento endurecido, y asimismo impedir una difusión eventual de la capa inmediatamente depositada sobre la imprimación. Las nanopartículas pueden ser orgánicas o inorgánicas. Se puede utilizar asimismo una mezcla de nanopartículas orgánicas e inorgánicas.

Preferentemente, se utilizan unas nanopartículas inorgánicas, en particular unas nanopartículas de tipo óxido-

metálico o metaloide, nitruro o fluoruro, o sus mezclas.

Unos ejemplos de nanopartículas adecuadas para la invención son, por ejemplo, unas nanopartículas de los compuestos siguientes: SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , Sb_2O_5 , Ta_2O_5 , ZnO_2 , óxido de estaño, óxido de indio, óxido de cerio, WO_3 , Y_2O_3 , y sus mezclas.

Las cargas se utilizan preferentemente en forma de coloides, es decir en forma de finas partículas, cuyo diámetro (o la dimensión más grande) es inferior a $1\ \mu\text{m}$, preferentemente inferior a $150\ \text{nm}$, mejor inferior a $100\ \text{nm}$, aún mejor comprendido entre 10 y $80\ \text{nm}$, dispersas en un medio dispersante tal como agua, alcohol, cetona, éster, o sus mezclas, preferentemente alcohol.

Las cargas son preferentemente unos coloides de alto índice de refracción (o unos precursores de éstos), es decir unos coloides constituidos por un material que tiene un índice de refracción superior a $1,55$. En particular, las cargas pueden ser unos coloides de TiO_2 , ZrO_2 , Sb_2O_5 , SnO_2 , WO_3 , Al_2O_3 , Y_2O_3 , Ta_2O_5 , y sus mezclas. La composición de imprimación comprende preferentemente de 5% a 65% , preferentemente de 5 a 50% en masa de cargas.

Las cargas pueden ser también unas partículas compuestas, preferentemente unos coloides de partículas compuestas, por ejemplo a base de los óxidos siguientes: $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$, $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SnO}_2$. Dichos coloides de partículas compuestas están disponibles en la compañía Catalysts and Chemical.

Unas partículas compuestas particularmente recomendadas se describen en las patentes EP 730 168, JP 11310755, JP 200204301 y JP 2002363442.

Estas composiciones de imprimación pueden ser depositadas sobre las caras del artículo por inmersión o centrifugación, y después secadas a una temperatura de por lo menos 70°C y que puede alcanzar hasta 100°C , preferentemente del orden de 90°C , durante un tiempo de 2 minutos hasta 2 horas, generalmente del orden de 15 minutos, para formar unas capas de imprimación que tienen unos grosores, después de la cocción, de $0,2$ a $2,5\ \mu\text{m}$, preferentemente de $0,5$ a $1,5\ \mu\text{m}$.

El revestimiento opcional antiabrasión y/o antirrayaduras sobre el cual se puede depositar el revestimiento antiabrasión y antirrayaduras bicapa de la invención se denominará generalmente "revestimiento antiabrasión y/o antirrayaduras adicional". Este revestimiento antiabrasión y/o antirrayaduras adicional es preferentemente un revestimiento monocapa.

Puede estar formado por cualquier capa utilizada clásicamente como revestimiento antiabrasión y/o antirrayaduras en el campo de las lentes oftálmicas. Se trata, preferentemente, de un revestimiento duro a base de poli(met)acrilatos o de siliconas que comprenden generalmente una o varias cargas minerales destinadas a aumentar la dureza y/o el índice de refracción del revestimiento una vez endurecido. Entre los revestimientos duros antiabrasión y/o antirrayaduras adicionales recomendados en la presente invención, se pueden citar los revestimientos obtenidos a partir de composiciones que comprenden por lo menos un silano, preferentemente un alcoxisilano y/o un hidrolizado de éste, obtenido por ejemplo mediante hidrólisis con una disolución de ácido clorhídrico y opcionalmente unos catalizadores de condensación y/o de endurecimiento.

Los revestimientos antiabrasión y/o antirrayaduras adicionales preferidos en la presente invención son los revestimientos a base de hidrolizados de epoxisilanos, en particular los descritos en la solicitud de patente francesa FR 2 702 486 y en las patentes US nº 4.211.823 y US nº 5.015.523, o los revestimientos a base de poli(met)acrilatos, tales como los descritos en la solicitud WO 2007/051841.

La composición de revestimiento antiabrasión y/o antirrayaduras adicional puede ser depositada sobre la cara principal del sustrato mediante inmersión o centrifugación. Después, se endurece de la forma adecuada (preferentemente térmica, o UV).

En el artículo de óptica final, el grosor de este revestimiento antiabrasión y/o antirrayaduras adicional varía generalmente de 2 a $10\ \mu\text{m}$, preferentemente de 2 a $5\ \mu\text{m}$.

El revestimiento resistente a la abrasión y a las rayaduras de la invención está compuesto por dos capas adyacentes que tienen unas características diferentes y que presentan una muy buena adhesión entre sí. Las composiciones que sirven para la preparación de las dos capas, la composición de capa antiabrasión superior y la composición de capa antiabrasión inferior están formuladas de manera que dicho revestimiento presente un gradiente de dureza, siendo la capa superior más dura que la capa inferior.

Por capa superior de revestimiento antiabrasión, que se denominará simplemente "capa superior", se entiende la capa del revestimiento antiabrasión más alejada del sustrato.

Por capa inferior del revestimiento antiabrasión, que se denominará simplemente "capa inferior", se entiende la capa

del revestimiento antiabrasión más próxima al sustrato.

Las dos composiciones de revestimiento antiabrasión de la invención son unas composiciones termoendurecibles que conducen, después de la aplicación sobre una superficie principal del sustrato del artículo de óptica y después del endurecimiento, a un revestimiento antiabrasión y antirrayaduras bicapa, preferentemente de tipo polisiloxano.

La composición de capa superior comprende necesariamente un agente reticulante de fórmula II, mientras que la presencia del agente reticulante de fórmula IV es sólo opcional en la composición de capa inferior. Su cantidad está voluntariamente limitada con el fin de obtener una capa inferior más flexible que la capa superior que posee a su vez una dureza superior, debido a su porcentaje de reticulación más elevado.

En la presente solicitud, las características y preferencias indicadas para los compuestos de fórmulas I a IV se aplican asimismo a sus hidrolizados.

Los compuestos epoxisilanos de fórmulas I y III se describirán en primer lugar simultáneamente. Evidentemente, la naturaleza del compuesto I presente en la capa superior y la del compuesto III presente en la capa inferior son independientes. Esto significa, por ejemplo, que los valores de los números enteros n y m son independientes de los de los números enteros n' y m'.

Los compuestos de fórmulas I o III comprenden dos o tres grupos X o X' hidrolizables directamente unidos a los átomos de silicio que conducen cada uno a un grupo OH después de la hidrólisis, uno o dos grupos orgánicos R o R' monovalentes unidos al silicio por un átomo de carbono y que contienen por lo menos una función epoxi, y ninguno o un grupo orgánico monovalente Y o Y' (m y m' = 0 o 1). Se debe señalar que unas funciones Si-OH pueden estar inicialmente presentes en los compuestos de fórmulas I o III, en cuyo caso están considerados como unos hidrolizados.

Los números enteros n y m tales como se han definido anteriormente definen tres categorías de compuestos I. Los compuestos de fórmula RYSi(X)₂, los compuestos de fórmula R₂Si(X)₂, y por último los compuestos de fórmula RSi(X)₃. Entre éstos, se prefieren los epoxisilanos de fórmula RSi(X)₃ que comprenden tres grupos hidrolizables unidos al átomo de silicio. Las mismas conclusiones se aplican a los compuestos de fórmula III definidos por los números enteros n' y m'.

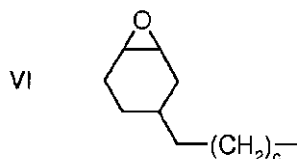
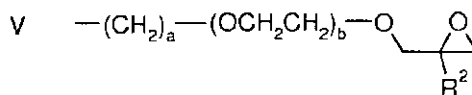
Los grupos hidrolizables X o X' pueden designar, independientemente entre sí y sin limitación, unos grupos alcoxi -O-R¹, en los que R¹ designa preferentemente un grupo alquilo lineal o ramificado, preferentemente de C₁-C₄, o un grupo alcoxialquilo, unos grupos alcoxi -O-C(O)R³ en los que R³ es un grupo alquilo, preferentemente de C₁-C₆, preferentemente metilo o etilo, los halógenos tales como Cl y Br, los grupos amino eventualmente sustituidos por uno o dos grupos funcionales tales como un grupo alquilo o silano, por ejemplo el grupo -NHSiMe₃.

Preferentemente, los grupos X o X' son unos grupos alcoxi, y en particular metoxi, etoxi, propoxi o butoxi, mejor metoxi o etoxi, lo que hace de los compuestos de fórmulas I o III unos epoxialcoxisilanos.

Los grupos R o R' monovalentes unidos al silicio por un átomo de carbono son unos grupos orgánicos en la medida en la que contienen por lo menos una función epoxi, preferentemente una sola función epoxi.

Por función epoxi, se entiende un grupo de átomos en el que un átomo de oxígeno está directamente unido a dos átomos de carbono adyacentes o no adyacentes de una cadena carbonada o de un sistema carbonado cíclico. Entre las funciones epoxi, se prefieren las funciones oxiranos, es decir los grupos éteres cíclicos saturados de tres cadenas.

Los grupos R o R' preferidos responden a las fórmulas V y VI siguientes:

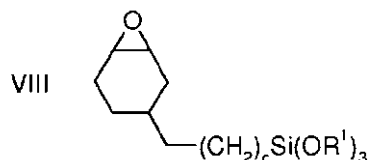
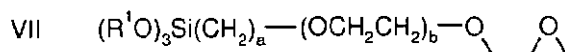


en las que R² es un grupo alquilo, preferentemente un grupo metilo, o un átomo de hidrógeno, idealmente un átomo de hidrógeno, a y c son unos números enteros comprendidos entre 1 y 6, y b representa 0, 1 o 2.

El grupo de fórmula V preferido es el grupo γ-glicidoxipropilo (R² = H, a = 3, b = 0) y el grupo (3,4-

epoxiciclohexil)alquilo de fórmula VI preferido es el grupo β -(3,4-epoxiciclohexil)etilo ($c = 1$). También se puede utilizar el grupo γ -glicidioxietoxipropilo ($R^2 = H$, $a = 3$, $b = 1$).

5 Los epoxisilanos de fórmula I o III preferidos son los epoxialcoxisilanos, que comprenden preferentemente un grupo R o R' y tres grupos alcoxi, estando estos últimos directamente unidos al átomo de silicio. Los epoxitrialcoxisilanos particularmente preferidos responden a las fórmulas VII y VIII siguientes:



10 en las que R¹ es un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, preferentemente un grupo metilo o etilo, y a, b y c son tales como se han definido anteriormente.

15 Unos ejemplos de dichos epoxisilanos son el γ -glicidoxipropiltrimetoxisilano, el γ -glicidoxipropiltrimetoxisilano, el 2-(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano, el 2-(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano. Otros ejemplos de epoxitrialcoxisilanos que se pueden utilizar se proporcionan en la patente US n° 4.294.950. Entre estos, se prefiere el γ -glicidoxipropiltrimetoxisilano (GLYMO).

20 Los epoxisilanos I o III pueden comprender opcionalmente un grupo orgánico monovalente Y o Y' unido directamente al átomo de silicio mediante un enlace Si-C. Estos grupos pueden ser unos grupos hidrocarbonados saturados o no, preferentemente de C₁-C₁₀ y mejor de C₁-C₄, por ejemplo un grupo alquilo, preferentemente de C₁-C₄, tal como metilo o etilo, un grupo alcenilo tal como el grupo vinilo, un grupo arilo de C₅-C₁₀, por ejemplo fenilo, eventualmente sustituidos, en particular por uno o varios grupos alquilo de C₁-C₄, un grupo (met)acriloxialquilo, o representan los grupos análogos fluorados o perfluorados de los grupos hidrocarbonados citados anteriormente, por ejemplo unos grupos fluoroalquilo o perfluoroalquilo, o bien unos grupos (poli)fluoro o perfluoro alcoxi[(poli)alquilenoxi]alquilo.

25 Preferentemente, los grupos Y (o Y') no comprenden ninguna función susceptible de reaccionar con los silanos hidrolizados presentes en la composición de capa superior (o inferior), y en particular con los grupos SiOH y/o epoxi de estos silanos. Idealmente, Y (o Y') representa un grupo alquilo, preferentemente de C₁-C₄, y mejor un grupo metilo.

30 Los epoxisilanos I o III preferidos que comprenden un grupo Y o Y' son unos epoxialcoxisilanos tales como el γ -glicidoxipropil(metil)dimetoxisilano, el γ -glicidoxipropil(metil)dietoxisilano y el γ -glicidoxietoxipropil(metil)dimetoxisilano. Cuando se emplean, los epoxisilanos están preferentemente combinados con unos epoxitrialcoxisilanos tales como los descritos anteriormente, y se utilizan entonces preferentemente con contenidos más bajos que dichos epoxitrialcoxisilanos.

35 Los compuestos de fórmulas II y IV se describirán ahora simultáneamente. Evidentemente, la naturaleza del compuesto II presente en la capa superior y la del compuesto IV presente en la capa inferior son independientes. Esto significa, por ejemplo, que la naturaleza de los grupos Z es independiente de la de los grupos Z'.

40 Los grupos Z o Z' son unos grupos hidrolizables que pueden ser seleccionados, independientemente entre sí, de entre los grupos hidrolizables citados anteriormente en el ámbito de la descripción de los grupos X y X'. Se debe señalar que unas funciones M-OH o M'-OH pueden estar inicialmente presentes en los compuestos de fórmulas II o IV, en cuyo caso están considerados como hidrolizados.

45 M o M' representan, independientemente entre sí, unos metales o metaloides, cuyas valencias respectivas x o y son iguales o superiores a 4, y varían generalmente de 4 a 6. Son preferentemente tetravalentes o pentavalentes. Preferentemente, los compuestos II o IV son unas especies tetravalentes ($x = 4$, $y = 4$). Entre los átomos representados por M o M', se pueden citar unos metales tales como Sn, unos metales de transición tales como Zr, Hf, Nb, Cr, Ta, W o Ti o unos metaloides tales como el silicio o el germanio. También puede ser adecuado el antimonio en su forma pentavalente. M o M' representan preferentemente el silicio, el zirconio, el aluminio o el titanio, idealmente el silicio.

50 Así, el compuesto II preferido es un compuesto de fórmula Si(Z)₄, en la que los grupos Z, idénticos o diferentes, son unos grupos hidrolizables, y el compuesto IV preferido es un compuesto de fórmula Si(Z')₄, en la que los grupos Z', idénticos o diferentes, son unos grupos hidrolizables.

Entre éstos, los compuestos II o IV preferidos son los ortosilicatos de tetraalquilo (o tetraalcoxilanos). Se utiliza ventajosamente el tetraetoxisilano (o ortosilicato de tetraetilo) $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ conocido como TEOS, el tetrametoxisilano $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ conocido como TMOS, el tetra-(propoxi)silano, el tetra-(i-propoxi)silano, el tetra-(n-butoxi)silano, el tetra(sec-butoxi)silano o el tetra(t-butoxi)silano, y preferentemente el TEOS.

De manera sorprendente, los inventores han descubierto que la utilización de un precursor de una matriz de sílice tal como TEOS era preferible a la utilización de sílice coloidal, lo cual se pondrá más claramente de manifiesto a partir de la lectura de los ejemplos. Los revestimientos a base de una composición que comprende una mezcla de un epoxialcoxisilano y de sílice coloidal, ampliamente utilizados en la técnica anterior, dan lugar a unos revestimientos cuyos rendimientos en términos de resistencia a la abrasión y/o a las rayaduras, en particular a la abrasión, son inferiores a las de los revestimientos antiabrasión de acuerdo con la invención.

En las composiciones de capa superior o inferior de la invención, los compuestos I a IV pueden ser hidrolizados, parcial o totalmente. Ventajosamente, están completamente hidrolizados. Se prefiere utilizar para la hidrólisis una cantidad de agua por lo menos estequiométrica, es decir una cantidad molar en agua que corresponde por lo menos al número de moles de grupos hidrolizables.

Los hidrolizados se preparan de manera conocida en sí. Se pueden utilizar en particular las técnicas expuestas en las patentes FR 2 702 486 y US nº 4.211.823.

Los hidrolizados de los compuestos I a IV pueden ser preparados añadiendo en las composiciones agua o un disolvente orgánico, o una mezcla de agua y de disolvente orgánico, y preferentemente un catalizador de hidrólisis de los grupos X, X', Z o Z', tal como un ácido mineral, típicamente una disolución acuosa de ácido clorhídrico, sulfúrico, nítrico o fosfórico, o un ácido orgánico tal como el ácido acético, preferentemente HCl o H_3PO_4 .

Los disolventes orgánicos o la mezcla de disolventes orgánicos adecuados para la etapa de hidrólisis son preferentemente unos disolventes polares, en particular los alcoholes tal como el metanol, el etanol, el isopropanol, el isobutanol, el *n*-butanol, los éteres metílicos del propilenglicol y sus mezclas. Se pueden utilizar otros disolventes, por ejemplo unas cetonas tales como la acetona, unos éteres tales como el tetrahydrofurano o el 1,4-dioxano, el acetonitrilo, unos disolventes aromáticos tales como el tolueno o el xileno o unos cloruros de alquilo. El disolvente orgánico preferido es el metanol.

Las composiciones de revestimiento antiabrasión según la invención comprenden, después de la hidrólisis, preferentemente por lo menos 1% en masa de agua con relación a la masa de dicha composición. Esta agua puede proceder de una hidrólisis incompleta de los silanos de partida, de la reacción de condensación de los silanos formados durante esta hidrólisis o del uso de un exceso de agua.

Después de la etapa de hidrólisis de los compuestos precursores I a IV, cuya duración está generalmente comprendida entre 1 h y 24 h, preferentemente entre 2 h y 6 h, por lo menos un catalizador de condensación y/o por lo menos un catalizador de endurecimiento pueden ser añadidos opcionalmente en las composiciones de capa antiabrasión inferior y/o superior, con el fin de disminuir la temperatura y la duración de la condensación y del endurecimiento. Numerosos ejemplos de catalizadores de condensación y/o de endurecimiento que se pueden utilizar se proporcionan en las obras "Chemistry and Technology of the Epoxy Resins", B. Ellis (Ed.) Chapman Hall, New York, 1993 y "Epoxy Resins Chemistry and Technology" 2ª edición, C. A. May (Ed.), Marcel Dekker, New York, 1988.

Entre los catalizadores de condensación de los compuestos I a IV hidrolizados que se pueden utilizar, se pueden citar los ácidos o anhídridos de ácidos polifuncionales saturados o insaturados. Por ácido o anhídrido polifuncional, se entiende un ácido o un anhídrido de ácido que contiene varias funciones ácida o anhídrida de ácido. Preferentemente, son unos compuestos de tipo carboxílico, entre los cuales se pueden citar los ácidos maleico, cloromaleico, fumárico, itacónico, citracónico, tetrahydroftálico, trimelítico, oxálico, cloréndico (ácido 1,4,5,6,7,7-hexaclorobis[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarboxílico), y los anhídridos maleico, itacónico, ftálico, hexahydroftálico, hexahidro-4-metilftálico, tetracloroftálico, citracónico, 1,2-trimelítico (1,2,4-bencenotricarboxílico), 1,2-ciclohexanodicarboxílico, bis[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarboxílico, metilbis[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarboxílico, bis[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarboxílico, dodecenilsuccínico, dicloromaleico, el dianhídrido piromelítico, y sus mezclas. También se pueden utilizar unos ácidos o anhídridos no carboxílicos tales como el anhídrido vanádico. Los catalizadores de condensación preferidos son el ácido maleico, el ácido itacónico, el ácido trimelítico y el anhídrido trimelítico.

Los catalizadores de endurecimiento actúan en particular al nivel de la polimerización de las funciones epoxi y facilitan la acción de los catalizadores de condensación. Entre los compuestos que se pueden utilizar, se pueden citar los derivados de imidazol y sus sales de imidazolio, la *N*-cianoguanidina ($\text{H}_2\text{NC}(=\text{NH})\text{NHCN}$, dímero del cianamido), que se conoce asimismo con el nombre de dicianidamida, las sales metálicas de acetilcetona que tienen por fórmula $\text{M}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_n$, en la que M representa un ión metálico, preferentemente Zn^{2+} , Co^{3+} , Fe^{3+} o Cr^{3+} , y n un número entero comprendido generalmente entre 1 y 3, preferentemente igual al grado de oxidación del metal M, el tetratiocianatodiaminocromato (III) de amonio $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]$, que se conoce asimismo con el nombre de

sal de Reinecke, los compuestos a base de aluminio, los carboxilatos de metales tales como el zinc, el titanio, el zirconio, el estaño o el magnesio, por ejemplo el octoato de zinc o el octoato estañoso, las sales de yodonio tales como los hexafluoroantimonatos y tetraquis(pentafluorofenil)borato de diarylodonio, las sales de sulfonio tales como los hexafluorofosfatos y hexafluoroantimonatos de triarilsulfonio, y sus mezclas.

Unos ejemplos no limitativos de derivados de imidazol que se pueden utilizar como catalizadores de endurecimiento son los 2-alquilimidazoles tales como el 2-metilimidazol, 2-fenil-4-metilimidazol o 2-propil-4-metilimidazol, los 1-cianoalquilimidazoles tales como el 1-cianoetil-2-metilimidazol, el 1-cianoetil-2,4-dimetilimidazol o el 1-cianoetil-2-fenil-4,5-dicianoetoximetilimidazol, y los 5-hidroalquilimidazoles tales como el 2-fenil-4-metil-5-hidroximetilimidazol o el 2-fenil-4,5-dihidroximetilimidazol. Otros ejemplos de estos compuestos se dan en la patente US nº 4.294.950.

Unos ejemplos no limitativos de compuestos a base de aluminio que se pueden utilizar como catalizadores de endurecimiento son los quelatos de aluminio y los acilatos y alcoholatos de aluminio (III) que tienen por fórmulas generales preferidas $Al(OC(O)R)_n(OR')_{3-n}$ y $Al(OSiR''_3)_n(OR')_{3-n}$, en las que R y R' son unos grupos alquilo de cadena lineal o ramificada que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, R'' es un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo fenilo, un grupo acilato de fórmula $OC(O)R$ en la que R tiene el significado indicado anteriormente, y n es un número entero de 1 a 3. Preferentemente, R' es un grupo isopropilo o etilo, R y R'' son unos grupos metilo.

Los quelatos de aluminio se pueden formar haciendo reaccionar un alcoholato o un acilato de aluminio con unos agentes quelantes libres de nitrógeno y de azufre, que contienen oxígeno como átomo de coordinación, por ejemplo la acetilcetona, el acetoacetato de etilo o el malonato de dietilo. Estos se pueden seleccionar de entre el acetilacetato de aluminio conocido como $Al(acac)_3$, el bisacetilacetato de aluminio mono(acetoacetato de etilo), el monoacetilacetato de aluminio bis(acetoacetato de etilo), el di-n-butoxi aluminio mono(acetoacetato de etilo) y el di-i-propoxi aluminio mono(acetoacetato de etilo). Otros ejemplos de estos compuestos se proporcionan en la patente EP 0 614 957. Cuando el catalizador de endurecimiento es un quelato de aluminio, la composición de revestimiento comprende preferentemente un disolvente orgánico cuya temperatura de ebullición a presión atmosférica está comprendida entre 70 y 140°C, por ejemplo el etanol, el isopropanol, el acetato de etilo, la metiletilcetona o el tetrahidropirano.

Preferentemente, se utiliza como sistemas catalíticos en las composiciones de revestimiento antiabrasión de la invención una combinación ácido itacónico/N-cianoguanidina o bien un quelato de aluminio tal como el acetilacetato de aluminio. Las composiciones de revestimiento antiabrasión que comprenden una mezcla de compuestos I/II o III/IV, por ejemplo las composiciones de capas superiores, así como las composiciones de capa inferiores, comprenden preferentemente una combinación ácido itacónico/N-cianoguanidina como sistema catalítico.

Sin querer estar limitados por cualquier teoría, los inventores piensan que más allá de un cierto contenido en agentes reticulantes de naturaleza II o IV, el uso de un sistema catalítico tan activo como un quelato de aluminio da lugar a una capa endurecida cuyo porcentaje de reticulación es demasiado elevado.

Por lo tanto, es preferible que las composiciones de capas inferiores que comprenden más de 10% en masa de compuestos IV con relación a la masa de la composición, no comprendan quelato de aluminio.

Los catalizadores de endurecimiento y de condensación se utilizan en unas proporciones clásicas que permiten obtener la condensación y el endurecimiento de las composiciones según la invención en un periodo del orden de algunas horas a temperaturas del orden de 100°C. Los catalizadores de endurecimiento se utilizan generalmente en una proporción de 0 a 5% en masa con relación a la masa total de la composición de capa superior (o inferior), preferentemente de 0,1 a 3%. Los catalizadores de condensación se utilizan generalmente en una proporción de 0 a 10% en masa con relación a la masa total de la composición de capa superior (o inferior), preferentemente de 0 a 8%.

Las dos composiciones de revestimiento antiabrasión de la invención pueden contener unos aditivos empleados clásicamente en las composiciones de revestimiento antiabrasión y/o antirrayaduras, tales como unos tensioactivos que favorecen la calidad óptica del depósito, preferentemente unos tensioactivos fluorados o siliconados, unos estabilizantes, por ejemplo unos aditivos para prolongar la duración de almacenamiento de las composiciones tales como unos agentes quelantes de naturaleza β -dicetona o β -cetoéster tal como el acetilacetato o el acetoacetato de etilo, unas cargas, unos pigmentos, unos colorantes, unos absorbentes de UV, unos antioxidantes, unos agentes de reticulación adicionales y, eventualmente, unos fotoiniciadores si ésta contiene unos compuestos fotopolimerizables.

Las composiciones de capa superior o inferior de la invención pueden contener unas cargas en baja proporción, generalmente una o varias cargas minerales destinadas a aumentar la dureza y/o el índice de refracción del revestimiento una vez endurecido.

Las cargas minerales se pueden seleccionar de entre los óxidos o fluoruros de metales o metaloides tales como Si, Sb, Ti, Ta, Zr, Al, Ce, In, W, y sus mezclas, preferentemente la sílice, el dióxido de titanio, Sb_2O_5 , ZrO_2 , Al_2O_3 y/o

unos óxidos mixtos tales como TiO_2/ZrO_2 , $TiO_2/ZrO_2/SiO_2$, y TiO_2/Fe_2O_3 (partículas compuestas de estos óxidos). Preferentemente, las cargas minerales se emplean en forma coloidal, es decir en forma de finas partículas cuyo diámetro (o dimensión más grande) es, preferentemente, inferior a 1 μm , mejor inferior a 150 nm y mejor aún inferior a 100 nm, en dispersión en un medio dispersante, tal como el agua, un alcohol, una cetona, un éster, o sus mezclas, preferentemente un alcohol. Un ejemplo de tal carga es la sílice coloidal, por ejemplo la sílice Nissan Sun Colloid Mast que contiene 30% en masa de materia sólida SiO_2 en suspensión en el metanol.

Según un modo de realización preferido, la composición de capa superior y/o la composición de capa inferior de la invención comprenden menos de 10% en masa de cargas (materias sólidas) con relación a la masa total de la composición, mejor si no comprenden ninguna. En particular, se desea que la composición de capa superior y/o la composición de capa inferior de la invención comprendan menos de 10% en masa de sílice coloidal con relación a la masa total de la composición, mejor no comprenden nada.

Preferentemente, la masa total de las cargas presentes en la composición de capa superior y/o la composición de capa inferior, dicho de otra manera la masa del extracto seco teórico en cargas, representa menos de 30% de la masa del extracto seco teórico de la composición, mejor menos de 20% y mejor aún menos de 10%. Estas preferencias se aplican asimismo a la masa del extracto seco teórico en sílice coloidal.

Por "masa del extracto seco teórico en un constituyente de una composición" se entiende la masa teórico de materia sólida representada por este constituyente en dicha composición, es decir su contribución en masa a la masa del extracto seco teórico de la composición.

La masa del extracto seco teórico de una composición se define como la suma de la masa del extracto seco teórico en cada uno de sus constituyentes.

Por "masa del extracto seco teórico en componente I, II, III o IV" se entiende:

- para los compuestos I y III, la masa de dichos compuestos calculado en unidades $R_n V_m Si(O)_{(4-n-m)/2}$ o $R'_n Y'_m Si(O)_{(4-n'-m')/2}$ en las que R, Y, n, m, R', Y', n' y m' son tales como se han definido anteriormente;
- para los compuestos II y IV, la masa de dichos compuestos calculado en unidades $M(O)_{x/2}$ o $M'(O)_{y/2}$ en las que M, M', x e y son tales como se han definido anteriormente.

La masa del extracto seco teórico en componente I, II, III o IV es más baja que la masa de componente I, II, III o IV realmente utilizada. La masa del extracto seco teórico en catalizadores o cargas minerales es generalmente igual a la masa de compuestos realmente utilizada.

Las composiciones de capa antiabrasión superior e inferior de la invención pueden contener en ciertos modos de realización las mismas categorías de compuestos, pero se distinguen por sus contenidos en constituyentes.

Así, la proporción R_s es inferior o igual a 2,3, preferentemente inferior o igual a 2,0, mejor inferior o igual a 1,5, aún mejor inferior o igual a 1,25, y de manera óptima es inferior o igual a 1,1, estando R_s definido de la siguiente manera:

$$R_s = \frac{\text{masa del extracto seco teórico en compuestos I en la composición de capa superior}}{\text{masa del extracto seco teórico en compuestos II en la composición de capa superior}}$$

Esta definición de la proporción R_s implica que una composición de capa superior que no comprende el componente II no responde a la definición de la invención. R_s es preferentemente superior o igual a 0,85, mejor superior o igual a 0,9, aún mejor superior o igual a 0,95.

La masa del extracto seco teórico en los compuestos I representa preferentemente de 30 a 60% de la masa del extracto seco de la composición de capa superior, mejor de 40 a 55%. La masa del extracto seco teórico en los compuestos II representa preferentemente de 30 a 60% de la masa del extracto seco de la composición de capa superior, mejor de 40 a 55%. La suma de la masa de los extractos secos teóricos en los compuestos I y II representa preferentemente por lo menos 75% de la masa del extracto seco de la composición de la capa inferior, mejor por lo menos 80%, mejor aún por lo menos 85%.

El extracto seco teórico de la composición de la capa superior representa preferentemente de 5 a 40%, mejor de 15 a 25% en masa, con relación a la masa total de la composición.

La composición de la capa superior contiene preferentemente de 5 a 30% en masa de los compuestos I con respecto a la masa de la composición, preferentemente de 10 a 25%, mejor de 10 a 20%. La composición de la capa superior contiene preferentemente de 15 a 50% en masa de los compuestos II con respecto a la masa de la composición, preferentemente de 20 a 40%, mejor de 25 a 40%.

5 La suma de la masa de los compuestos I y II representa preferentemente de 25 a 65% de la masa de la composición de capa superior, preferentemente de 30 a 60%, mejor de 35 a 55%. La proporción entre la masa de los compuestos I y la masa de los compuestos II en esta composición está preferentemente comprendida entre 0,25 y 0,60, mejor entre 0,30 y 0,60, y aún mejor entre 0,35 y 0,45.

La proporción R_i es superior a 2,3, preferentemente superior o igual a 3,0, mejor superior o igual a 3,5, aún mejor superior o igual a 4,5, y de manera óptima es superior o igual a 10, estando R_i definido de la manera siguiente:

10
$$R_i = \frac{\text{masa del extracto seco teórico en compuestos III en la composición de capa inferior}}{\text{masa del extracto seco teórico en compuestos IV en la composición de capa inferior}}$$

Esta definición de la proporción R_i implica que una composición de capa inferior que no comprende el componente IV responde a la definición de la invención, tendiendo R_i , en efecto, hacia un valor infinito.

15 La masa del extracto seco teórico en los compuestos III representa preferentemente más del 40% de la masa del extracto seco de la composición de capa inferior, mejor más del 50%, mejor aún más del 60% y de manera óptima más del 65%. La masa del extracto seco teórico en los compuestos IV representa preferentemente menos del 30% de la masa del extracto seco de la composición de capa inferior, mejor menos del 25%, aún mejor menos del 20% y de manera óptima menos del 10%. La suma de la masa de los extractos secos teóricos en los compuestos III y IV
20 representa preferentemente por lo menos el 70% de la masa del extracto seco de la composición de capa inferior, mejor por lo menos el 75%, aún mejor por lo menos el 80%.

25 El extracto seco teórico de la composición de capa inferior representa preferentemente de 10 a 15%, mejor de 25 a 40% en masa, con respecto a la masa total de la composición.

30 La composición de capa inferior contiene preferentemente de 15 a 70% en masa de los compuestos III con respecto a la masa de la composición, preferentemente de 20 a 60%, mejor de 25 a 55%. La composición de capa inferior contiene preferentemente de 0 a 35% en masa de los compuestos IV con respecto a la masa de la composición, preferentemente de 0 a 25%, mejor de 0 a 15% y aún mejor de 0 a 10%. Según un modo de realización particular, la composición de capa inferior no comprende ningún compuesto de fórmula IV o de hidrolizado de compuestos de fórmula IV.

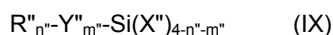
35 La suma de la masa de los compuestos III y IV representa preferentemente de 25 a 75% de la masa de la composición de capa inferior, preferentemente de 30 a 70%, mejor de 35 a 65%. La proporción entre la masa de los compuestos III y la masa de los compuestos IV en esta composición es preferentemente superior o igual a 1,25, mejor superior o igual a 1,50, aún mejor superior o igual a 1,75. Según un modo de realización particular, esta proporción es superior o igual a 4.

40 En el artículo de óptica final, el grosor del revestimiento antiabrasión y antirrayaduras de la invención varía generalmente de 1 a 15 μm , preferentemente de 1 a 10 μm , mejor de 2 a 8 μm , y aún mejor de 3 a 6 μm . El grosor de la capa inferior del revestimiento antiabrasión varía preferentemente de 1 a 6 μm , mejor de 2 a 5 μm , y mejor aún de 3 a 5 μm , y el grosor de la capa superior del revestimiento antiabrasión varía, de manera independiente, preferentemente de 0,5 a 4 μm , mejor de 0,7 a 2 μm y mejor aún de 0,7 a 1,5 μm . La proporción entre el grosor de la capa inferior y el grosor de la capa superior es preferentemente superior o igual a 1,5, mejor superior o igual a 2,0, y aún mejor superior o igual a 3,0.
45

50 Una capa suplementaria de revestimiento antiabrasión y/o antirrayaduras puede opcionalmente ser depositada sobre la capa superior del revestimiento bicapa de la invención. Se denominará generalmente "capa suplementaria antiabrasión y/o antirrayaduras". Esta capa suplementaria y dicha capa superior son preferentemente adyacentes, es decir están directamente en contacto y son adherentes entre sí.

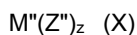
La capa suplementaria antiabrasión y/o antirrayaduras es una capa de composición de capa suplementaria antiabrasión y/o antirrayaduras endurecida, que comprende:

55 - por lo menos un compuesto organosilano, o hidrolizado de éste, de fórmula:



60 en la que los grupos R'' , idénticos o diferentes, son unos grupos orgánicos monovalentes unidos al silicio por un átomo de carbono, y que contienen por lo menos una función epoxi, los grupos X'' , idénticos o diferentes, son unos grupos hidrolizables, Y'' es un grupo orgánico monovalente unido al silicio por un átomo de carbono, siendo n'' y m'' unos números enteros tales que $n'' = 1$ o 2 , siendo $n''+m'' = 1$ o 2 , y

- por lo menos un compuesto, o hidrolizado de éste, de fórmula:



5 en la que M'' designa un metal o un metaloide, los grupos Z'', idénticos o diferentes, son unos grupos hidrolizables, y z, igual o superior a 4, preferentemente de 4 a 6, es la valencia del metal o metaloide M'', siendo la proporción:

$$R_{ss} = \frac{\text{masa del extracto seco teórico en compuestos IX en la composición de capa suplementaria}}{\text{masa del extracto seco teórico en compuestos X en la composición de capa suplementaria}}$$

10 inferior o igual a 2,3 y estrictamente inferior a la proporción Rs definida anteriormente, representando la masa del extracto seco teórico en compuestos X por lo menos 45% de la masa del extracto seco de la composición de capa suplementaria antiabrasión y/o antirrayaduras, y siendo el grosor de la capa suplementaria antiabrasión y/o antirrayaduras inferior al de la capa superior del revestimiento bicapa de la invención.

15 Las características estructurales de la capa suplementaria antiabrasión y/o antirrayaduras, y las relativas a su preparación, pueden ser seleccionadas de entre las que han sido descritas anteriormente en el caso de la capa superior del revestimiento bicapa de la invención, y por lo tanto no se repetirán por esta razón, con la excepción sin embargo de las características relativas a la proporción Rss, al grosor de esta capa y a la proporción de la masa del extracto seco teórico en epoxisilanos de fórmula X con respecto a la masa del extracto seco de la composición, que difieren.

20 Así, por ejemplo, los epoxisilanos de fórmula IX se pueden seleccionar de entre los compuestos citados anteriormente en el ámbito de la descripción de los compuestos de fórmula I, y los compuestos de fórmula X se pueden seleccionar de entre los compuestos citados anteriormente en el ámbito de la descripción de los compuestos de fórmula II.

25 Preferentemente, la masa del extracto seco teórico en compuestos X representa por lo menos el 50% de la masa del extracto seco de la composición de capa suplementaria antiabrasión y/o antirrayaduras, y preferentemente el 65% o menos, mejor el 60% o menos, siendo el intervalo ideal 55-60%.

30 En el artículo de óptica final, el grosor de la capa suplementaria antiabrasión y/o antirrayaduras, siendo al mismo tiempo inferior a la de la capa superior del revestimiento bicapa de la invención, varía preferentemente de 0,5 a 2 μm , mejor de 0,5 a 1,5 μm .

35 La proporción Rss es estrictamente inferior a la proporción Rs, lo cual permite obtener un gradiente de dureza aumentando el porcentaje de los compuestos de tipo II/IV/X de la capa antiabrasión inferior a la capa suplementaria antiabrasión y/o antirrayaduras. Rss es preferentemente inferior o igual a 2,0, mejor inferior o igual a 1,5, aún mejor inferior o igual a 1,25, y de manera óptima es inferior o igual a 1,1. Rss es preferentemente superior o igual a 0,85, mejor superior o igual a 0,9, aún mejor superior o igual a 0,95.

40 Preferentemente, el artículo de óptica de la invención comprende 4 capas o menos de revestimiento antiabrasión y/o antirrayaduras, mejor 3 capas o menos de revestimiento antiabrasión y/o antirrayaduras, y aún mejor dos capas de revestimiento antiabrasión y antirrayaduras, es decir que no comprende más capas antiabrasión y/o antirrayaduras que las del revestimiento bicapa de la invención.

45 Un revestimiento antirreflejos puede, eventualmente, ser depositado sobre el revestimiento antiabrasión y antirrayaduras, es decir sobre la capa superior de éste, o sobre la capa suplementaria antiabrasión y/o antirrayaduras. Un revestimiento antirreflejos se define como un revestimiento depositado en la superficie de un artículo de óptica, que mejora las propiedades antirreflectantes del artículo óptico final. Permite reducir la reflexión de la luz en la interfaz artículo-aire sobre una porción relativamente amplia del espectro visible.

50 Los revestimientos antirreflejos son bien conocidos y comprenden clásicamente un apilamiento monocapa o multicapa de materiales dieléctricos tales como SiO, SiO₂, Al₂O₃, MgF₂, LiF, Si₃N₄, TiO₂, ZrO₂, Nb₂O₅, Y₂O₃, HfO₂, Sc₂O₃, Ta₂O₅, Pr₂O₃, o sus mezclas.

55 Tal como se conoce bien también, los revestimientos antirreflejos son, preferentemente, unos revestimientos multicapas que comprenden, alternativamente, unas capas de alto índice de refracción (HI) y unas capas de bajo índice de refracción (BI). Ventajosamente, las capas BI del revestimiento antirreflejo comprenden una mezcla de SiO₂ y de Al₂O₃.

60 En la presente solicitud, una capa de un apilamiento antirreflejo se denomina capa de alto índice de refracción cuando su índice de refracción es superior a 1,55, preferentemente superior o igual a 1,6, mejor superior o igual a 1,8 y aún mejor superior o igual a 2,0. Una capa de apilamiento antirreflejos se denomina capa de bajo índice de refracción cuando su índice de refracción es inferior o igual a 1,55, preferentemente inferior o igual a 1,50, mejor

inferior o igual a 1,45.

Salvo que se indique lo contrario, los índices de refracción a los que se hace referencia en la presente invención están expresados a 25°C para una longitud de onda de 550 nm.

5 Preferentemente, el grosor físico total del revestimiento antirreflejos es inferior a 1 micrómetro, mejor inferior o igual a 500 nm y mejor aún inferior o igual a 250 nm. El grosor físico total del revestimiento antirreflejos es generalmente superior a 100 nm, preferentemente superior a 150 nm.

10 Es posible interponer una sub-capa, generalmente de SiO₂, entre el revestimiento antirreflejos y el revestimiento subyacente, que es generalmente el revestimiento antiabrasión y antirrayaduras, con el fin de mejorar la resistencia a la abrasión y/o a las rayaduras del revestimiento antirreflejos y mejorar su adhesión al revestimiento subyacente.

15 El revestimiento antirreflejos se aplica generalmente mediante depósito al vacío según uno de los métodos siguientes: i) mediante evaporación, eventualmente asistida por un haz iónico; ii) mediante pulverización por haz de iones; iii) mediante pulverización catódica; iv) mediante depósito químico en fase de vapor asistido por plasma.

20 Además de los métodos de depósito al vacío, es posible depositar un revestimiento antirreflejos multicapas por vía húmeda, en particular mediante depósito centrífugo de composiciones líquidas que contienen un hidrolizado de silanos y unos materiales coloidales de alto o bajo índice de refracción. Dichos revestimientos, cuyas capas comprenden una matriz híbrida orgánica/inorgánica a base de silanos en la que se dispersan unos materiales coloidales que permiten ajustar el índice de refracción de cada capa, se describen por ejemplo en la patente FR 2 858 420.

25 Sin embargo, se prefiere un revestimiento antirreflejos que comprende únicamente un apilamiento de capas dieléctricas minerales. Comprende preferentemente un apilamiento de por lo menos tres capas dieléctricas que presentan una alternancia de capas HI y BI.

30 El artículo de óptica según la invención puede comprender también unos revestimientos formados sobre el revestimiento antirreflejos y capaces de modificar sus propiedades de superficie, tales como unos revestimientos hidrófobos y/o oleófobos (anti-suciedad "top coat"). Estos revestimientos están depositados preferentemente sobre la capa externa del revestimiento antirreflejos. Su grosor es generalmente inferior o igual a 10 nm, preferentemente de 1 a 10 nm, mejor de 1 a 5 nm.

35 Se trata generalmente de revestimientos de tipo fluorosilano o fluorosilazano. Estos pueden ser obtenidos mediante el depósito de un fluorosilano o fluorosilazano precursor, que comprende preferentemente por lo menos dos grupos hidrolizables por molécula. Los fluorosilanos precursores contienen preferentemente unos grupos fluoropolíéteres y mejor unos grupos perfluoropolíéteres. Estos fluorosilanos son bien conocidos y se describen, entre otros, en las patentes US nº 5.081.192, US nº 5.763.061, US nº 6.183.872, US nº 5.739.639, US nº 5.922.787, US nº 6.337.235, US nº 6.277.485 y EP 0 933 377.

40 Una composición de revestimiento hidrófobo y/o oleófobo preferida está comercializada por Shin-Etsu Chemical bajo la denominación de KP 801M[®]. Otra composición de revestimiento hidrófobo y/o oleófobo preferida está comercializada por Daikin Industries bajo la denominación OPTOOL DSX[®]. Se trata de una resina fluorada que comprende unos grupos perfluoropropileno.

45 Típicamente, un artículo de óptica según la invención comprende un sustrato sucesivamente revestido con una capa de imprimación antichoques, con el revestimiento antiabrasión y antirrayaduras bicapa de la invención, con un apilamiento antirreflejos y con un revestimiento hidrófobo y/o oleófobo. El artículo según la invención es preferentemente una lente óptica, mejor una lente oftálmica para gafas, o un semielaborado de lente óptica u oftálmica. La lente puede ser una lente polarizada o una lente fotocromática.

50 La invención se refiere asimismo a un procedimiento de preparación de un artículo de óptica que resiste a la abrasión y a las rayaduras tal como se ha definido anteriormente, que comprende por lo menos las etapas siguientes:

- a) proporcionar un artículo de óptica que comprende un sustrato que tiene por lo menos una superficie principal;
- 55 b) depositar sobre una superficie principal del sustrato una capa de composición de capa inferior tal como se ha definido anteriormente;
- 60 c) endurecer por lo menos parcialmente dicha composición de capa inferior por vía térmica;
- 65 d) depositar sobre la capa resultante de la etapa anterior una capa de composición de capa superior tal como se ha definido anteriormente;

e) endurecer dicha composición de capa superior por vía térmica;

f) recuperar un artículo de óptica que comprende un sustrato que tiene una superficie principal revestida con un revestimiento antiabrasión y antirrayaduras compuesto por una capa inferior que se adhiere a una capa superior.

5 La composición de capa inferior puede ser depositada sobre el sustrato del artículo de óptica según cualquier técnica adecuada, por ejemplo mediante inmersión, centrifugación, pulverización, riego o aplicación con cepillo o rodillo, preferentemente mediante inmersión o centrifugación.

10 Según una primera variante del procedimiento, la composición de capa inferior está completamente endurecida por vía térmica antes del depósito de la composición de capa superior, durante la etapa c). Su endurecimiento se lleva a cabo, de manera preferida, a una temperatura de 80 a 150°C, preferentemente 90 a 120°C, durante generalmente 30 minutos a 4 horas.

15 Preferentemente, la superficie del artículo de óptica resultante de la etapa c), es decir la capa inferior, está sometida a un tratamiento de preparación de superficie antes de la etapa d) de depósito en su superficie de la composición de capa superior.

20 Este tratamiento de activación física o química, destinado a aumentar la adhesión de la capa superior, se realiza generalmente al vacío. Puede tratarse de un bombardeo con las especies energéticas definidas anteriormente, por ejemplo un haz de iones (Ion Pre-Cleaning" o "IPC") o un haz de electrones, un tratamiento mediante descarga por efecto corona, mediante efluvios, un tratamiento UV, un tratamiento por plasma al vacío, generalmente un plasma de oxígeno o de argón, un tratamiento ácido o básico y/o mediante disolventes (agua o disolvente orgánico). Se pueden combinar varios de estos tratamientos.

25 La etapa intermedia de preparación de superficie es preferentemente un tratamiento mediante una disolución básica, que comprende típicamente un ataque químico de algunos minutos (1-3 minutos) a temperaturas próximas a 40-50°C en un baño de sosa al 5% en masa, eventualmente en presencia de agentes tensioactivos.

30 La composición de capa superior puede ser depositada sobre la capa inferior del revestimiento antiabrasión según las mismas técnicas que la composición de capa inferior y puede ser endurecida por vía térmica en las mismas condiciones.

35 Según una segunda variante del procedimiento, la composición de capa inferior está sólo parcialmente endurecida por vía térmica antes del depósito de la composición de capa superior, durante la etapa c). Esta etapa, que puede ser calificada de pre-polymerización o pre-cocción, se efectúa generalmente a una temperatura de 70 a 120°C, preferentemente 80 a 120°C, mejor 85-110°C, aún mejor 90-100°C, durante un tiempo relativamente corto, típicamente 1 a 30 minutos, mejor 3 a 20 minutos y aún mejor 5-10 minutos.

40 De manera inesperada, los presentes inventores han constatado que un tiempo de cocción demasiado elevado podía conllevar una disminución de las propiedades de resistencia a la abrasión del revestimiento final.

45 La segunda variante del procedimiento de la invención permite librarse de manera sorprendente de la etapa de preparación de superficie intermedia descrita anteriormente entre el depósito de la capa inferior y el de la capa superior, lo cual es particularmente ventajoso en términos de aplicación en el plano industrial. A pesar de la supresión de la etapa intermedia de preparación de la superficie de la capa inferior, se obtiene una muy buena adherencia en el producto final entre las dos capas del revestimiento antiabrasión.

50 Así, según la segunda variante del procedimiento, la superficie del artículo resultante de la etapa c) no está sometida antes de la etapa d) a un tratamiento de preparación de superficie, y la composición de capa superior puede ser depositada directamente sobre la capa inferior del revestimiento antiabrasión resultante de la etapa c), según las mismas técnicas como las expuestas anteriormente.

55 La composición de capa superior puede entonces ser endurecida por vía térmica de manera preferida a una temperatura de 80 a 150°C, preferentemente 90-120°C, durante generalmente 30 minutos a 4 horas, lo cual completa asimismo el endurecimiento de la composición de capa inferior.

60 Cuando una capa suplementaria de revestimiento antiabrasión y/o antirrayaduras se debe depositar sobre la capa superior del revestimiento bicapa de la invención, las etapas e) y f) del procedimiento según la invención serán:

e) endurecer por lo menos parcialmente dicha composición de capa superior por vía térmica;

e1) depositar sobre la capa resultante de la etapa anterior una capa de composición de capa suplementaria antiabrasión y/o antirrayaduras tal como se ha definido anteriormente;

65 e2) endurecer dicha composición de capa suplementaria por vía térmica;

f) recuperar un artículo de óptica que comprende un sustrato que tiene una superficie principal revestida con un revestimiento antiabrasión y antirrayaduras compuesto por una capa inferior que se adhiere a una capa superior, y revestido con una capa suplementaria de revestimiento antiabrasión y/o antirrayaduras que se adhiere a dicha capa superior.

Dicha capa superior puede ser sometida a un tratamiento de preparación de superficie antes de la etapa de depósito en su superficie de la composición de capa suplementaria. Este tratamiento de activación físico o químico, destinado a aumentar la adhesión de la capa suplementaria se puede seleccionar, sin limitación, de entre los tratamientos de activación de la capa inferior descritos anteriormente.

Según una primera variante, la composición de capa superior está completamente endurecida por vía térmica antes del depósito de la composición de capa suplementaria antiabrasión y/o antirrayaduras. Su endurecimiento se lleva a cabo de manera preferida a una temperatura de 80 a 150°C, preferentemente 90 a 120°C, durante generalmente 30 minutos a 4 horas.

Según una segunda variante, dicha composición de capa superior puede ser sólo parcialmente endurecida por vía térmica antes del depósito de la composición de capa suplementaria. Esta etapa, que puede ser calificada de pre-polymerización o pre-cocción, se efectúa generalmente a una temperatura de 80 a 120°C, preferentemente 85-110°C, mejor 90-100°C, durante un tiempo relativamente corto, típicamente de 1 a 30 minutos, mejor 3 a 20 minutos y aún mejor 5-10 minutos. Según esta segunda variante, la superficie de la capa superior del revestimiento bicapa de la invención no se somete preferentemente antes de la etapa de depósito de la capa suplementaria antiabrasión y/o antirrayaduras a un tratamiento de preparación de superficie, y la composición de capa suplementaria puede ser depositada directamente sobre la capa superior del revestimiento bicapa.

A pesar de la supresión de la etapa intermedia de preparación de la superficie de la capa inferior, se obtiene una muy buena adherencia en el producto final entre la capa superior del revestimiento antiabrasión y dicha capa suplementaria.

La composición de capa suplementaria puede entonces ser endurecida por vía térmica de manera preferida a una temperatura de 80 a 150°C, preferentemente 90 a 120°C, durante generalmente 30 minutos a 4 horas, lo cual completa asimismo el endurecimiento de las composiciones de capa superior y eventualmente inferior.

La composición de capa suplementaria antiabrasión y/o antirrayaduras puede ser depositada según cualquier técnica adecuada, por ejemplo mediante inmersión, centrifugación, pulverización, riego o aplicación con cepillo o rodillo, preferentemente mediante inmersión o centrifugación.

El artículo de óptica que comprende un sustrato sobre el cual se forma el revestimiento antiabrasión y antirrayaduras de la invención puede asimismo ser un soporte temporal, sobre el cual se almacena dicho revestimiento, a la espera de transferencia sobre otro sustrato, que es generalmente el sustrato definitivo, tal como un sustrato de lente oftálmica. En este caso, la capa inferior y la capa superior del revestimiento bicapa deben ser depositadas sobre el soporte temporal en el orden inverso con respecto al orden de apilamiento deseado sobre el soporte definitivo.

La invención se refiere así también a un procedimiento de preparación de un artículo de óptica que resiste a la abrasión y a las rayaduras, tal como se ha definido anteriormente, que comprende por lo menos las etapas siguientes:

- a) proporcionar un soporte temporal que tiene por lo menos una superficie principal;
- b) depositar sobre una superficie principal del soporte una capa de composición de capa superior tal como se ha definido anteriormente;
- c) endurecer por lo menos parcialmente dicha composición de capa superior por vía térmica;
- d) depositar sobre la capa que resulta de la etapa anterior una capa de composición de capa inferior, tal como se ha definido anteriormente;
- e) endurecer dicha composición inferior por vía térmica;
- f) transferir las capas presentes en la superficie principal del soporte temporal hacia una superficie principal del sustrato de un artículo de óptica;
- g) recuperar un artículo de óptica que comprende un sustrato que tiene una superficie principal revestida con un revestimiento antiabrasión y antirrayaduras compuesto por una capa inferior que se adhiere a una capa superior.

Dicho soporte temporal puede ser rígido o flexible, preferentemente flexible. Se trata de un soporte amovible, es

decir que está destinado a ser retirado una vez efectuada la transferencia del revestimiento antiabrasión y antirrayaduras de la invención sobre el soporte, que es generalmente el soporte definitivo.

5 El soporte temporal puede ser empleado habiendo sido revestido previamente con una capa de agente de desmoldeo destinada a facilitar la transferencia. Esta capa puede ser eventualmente eliminada al final de la etapa de transferencia.

10 Los soportes temporales flexibles son generalmente unos elementos delgados, de algunos milímetros de grosor, preferentemente de 0,2 a 5 mm, mejor de 0,5 a 2 mm, realizados en un material plástico, preferentemente un material termoplástico.

Unas películas más delgadas también pueden ser utilizadas como soportes temporales.

15 Unos ejemplos de (co)polímeros termoplásticos que se pueden emplear para la fabricación del soporte temporal son las polisulfonas, los poli(met)acrilatos alifáticos, tales como el poli(met)acrilato de metilo, el polietileno, el polipropileno, el poliestireno, los copolímeros de bloques SBM (estireno-butadieno-metacrilato de metilo), el sulfuro de polifenileno (PPS), los polióxidos de arileno, las poliimidas, los poliésteres, los policarbonatos tales como el policarbonato de bisfenol A, el policloruro de vinilo, las poliamidas tales como los náilon, sus copolímeros, y sus mezclas. El material termoplástico preferido es el policarbonato.

20 La superficie principal del soporte temporal puede comprender un apilamiento de uno o varios revestimientos funcionales (ya descritos) que se transferirán al mismo tiempo que el revestimiento antiabrasión y antirrayaduras de la invención sobre el soporte definitivo, en particular una capa suplementaria antiabrasión y/o antirrayaduras tal como se ha definido anteriormente. Evidentemente, los revestimientos que deben ser transferidos han sido depositados sobre el soporte temporal en el orden inverso con respecto al orden de apilamiento deseado sobre el soporte definitivo.

25 Por otra parte, se pueden formar otros revestimientos funcionales sobre la capa inferior del revestimiento bicapa antes de proceder a la transferencia.

30 La invención se refiere asimismo a un procedimiento de transferencia del revestimiento antiabrasión y antirrayaduras de la invención (o de un apilamiento de revestimientos que comprende dicho revestimiento antiabrasión y antirrayaduras) del soporte temporal hacia un sustrato definitivo.

35 La transferencia del o de los revestimientos soportados por el soporte temporal puede ser realizada según cualquier técnica adecuada conocida por el experto en la materia.

40 También es posible, en lugar de transferir, pegar sobre el sustrato definitivo el revestimiento antiabrasión y antirrayaduras que se ha formado sobre un soporte temporal, estando el soporte entonces integrado sobre el sustrato definitivo.

45 Las variantes del procedimiento de depósito clásico pueden ser adaptadas al procedimiento que incluye una etapa de transferencia. Así, por ejemplo, la composición de capa superior puede ser completamente endurecida por vía térmica antes del depósito de la composición de capa inferior, la capa superior puede ser sometida a un tratamiento de preparación de superficie antes de la etapa de depósito en su superficie de la composición de capa inferior, y la composición de capa superior puede ser sólo parcialmente endurecida por vía térmica antes del depósito de la composición de capa inferior.

50 Además, las dos capas del revestimiento antiabrasión y antirrayaduras bicapa de la invención pueden ser transferidas separadamente hacia un sustrato, al igual que cualquier otro revestimiento, tal como una capa suplementaria antiabrasión y/o antirrayaduras.

55 Los ejemplos siguientes ilustran la invención de manera más detallada pero no limitativa. Salvo que se indique lo contrario, todos los porcentajes expresados son unos porcentajes en masa.

Ejemplos

1. Procedimientos generales

60 Los artículos de óptica empleados en los ejemplos 1 a 8 y 11 a 15 comprenden un sustrato de lente ORMA[®] ESSILOR de 65 mm de diámetro, de potencia -2,00 dioptrías y de 1,2 mm de grosor, cuya cara convexa está sucesivamente revestida:

65 - opcionalmente con una capa de 1 µm de grosor de una imprimación antichoques de tipo poliuretano a base de Witcobond[®] 234 eventualmente cargado (ejemplos 15, 19, 21, 22);

- opcionalmente con una capa de 2,5 µm de grosor de un revestimiento monocapa antiabrasión y/o antirrayaduras adicional a base de un hidrolizado de epoxisilano (únicamente el ejemplo 18). La constitución y el modo de preparación de este revestimiento se describen más en detalle a continuación;
- 5 - con un revestimiento antiabrasión y antirrayaduras bicapa de acuerdo con la invención, en el que el gradiente de dureza se obtiene mediante aumento del porcentaje de TEOS entre la capa antiabrasión inferior y la capa antiabrasión superior;
- opcionalmente con una capa suplementaria de revestimiento antiabrasión y/o antirrayaduras (ejemplo 20); y
- 10 - opcionalmente con un revestimiento antirreflejos compuesto por un apilamiento de cuatro capas $ZrO_2/SiO_2/ZrO_2/SiO_2$ formadas por evaporación al vacío, de grosores respectivos 27, 21, 80 y 81 nm (únicamente los ejemplos 1, 2, 4, 5).
- 15 Los ejemplos 9, 10, 16 y 17 son unos ejemplos comparativos que utilizan unas composiciones de capa inferior y/o superior que no forman parte de la invención.

a) Preparación de las composiciones de capas antiabrasión inferiores

20 Composición de capa inferior A:

Se dejan caer gota a gota 180 g de ácido clorhídrico 0,1N en una disolución que contiene 280 g de Glymo y 150 g de tetraetoxisilano (TEOS). Durante la hidrólisis, la temperatura sube hasta 45°C. La disolución hidrolizada se agita durante 24 horas a temperatura ambiente y después se añaden 45 g de ácido itacónico, 14 g de N-cianoguanidina, 330 g de metanol y 1,5 g de tensioactivo FC 430 con el fin de mejorar la capacidad de extensión de esta formulación. El extracto seco teórico (EST) de esta composición es del orden de 30% en masa.

Composición de capa inferior A1:

30 Se dejan caer gota a gota 102,8 g de ácido clorhídrico 0,1N en un vaso de precipitado que contiene 385,8 g de Glymo. Durante la hidrólisis, la temperatura sube hasta 40-42°C. La disolución hidrolizada se agita durante 24 horas a temperatura ambiente y después se añaden 61,6 g de ácido itacónico, 15,4 g de N-cianoguanidina, 432,9 g de metanol y 1,5 g de tensioactivo FC 430. El extracto seco teórico (EST) de esta composición es de aproximadamente 35% en masa.

35 Composición de capa inferior A2:

40 Se deja caer gota a gota 101,8 g de ácido clorhídrico 0,1N en un vaso de precipitado que contiene 445,2 g de Glymo. Durante la hidrólisis, la temperatura sube hasta 43°C. La disolución hidrolizada se agita durante 24 horas a temperatura ambiente y después se añaden 18,9 g de acetilacetato de aluminio, 333 g de metanol y 1,5 de tensioactivo FC 430. El extracto seco teórico (EST) de esta composición es de aproximadamente 35% en masa.

Composición de capa inferior A3:

45 Se dejan caer gota a gota 151,5 g de ácido clorhídrico 0,1N en una disolución que contiene 365 g de Glymo y 196,6 g de tetraetoxisilano (TEOS). Durante la hidrólisis, la temperatura sube hasta 42°C. La disolución hidrolizada se agita durante 24 horas a temperatura ambiente y después se añaden 18,9 g de acetilacetato de aluminio, 166,6 g de metanol y 1,35 g de tensioactivo FC 430. El extracto seco teórico (EST) de esta composición es del orden de 35% en masa.

50 Composición de capa inferior A4 (composición comparativa):

55 Se dejan caer gota a gota 64 g de ácido clorhídrico 0,1N en 183 g de Glymo bajo agitación. Durante la hidrólisis, la temperatura sube hasta 46°C. Al cabo de 30 minutos, la temperatura del hidrolizado disminuye a 28°C, y se añaden entonces gota a gota 91 g de DMDES (dimetildietoxisilano). Esta adición es ligeramente exotérmica (29°C).

60 La disolución hidrolizada se agita durante 24 horas a temperatura ambiente y después se añaden 583,3 g de dispersión de sílice coloidal Suncolloid MAST de la compañía NISSAN, a 30% de extracto seco en el metanol, 10,5 g de acetilacetato de aluminio, 31,5 g de metiletilcetona, 35,2 g de metanol y 1,5 g de tensioactivo FC 430. El extracto seco teórico (EST) de esta composición es de 35% en masa.

Composición de capa inferior A5:

65 Se dejan caer gota a gota 2,15 g de ácido fosfórico (pureza: 99%) en una disolución que contiene 271,3 g de Glymo y 166,4 g de TEOS. Durante la hidrólisis, la temperatura sube hasta 45°C. La disolución hidrolizada se agita durante 24 horas a temperatura ambiente y después se añaden 9,6 g de N-cianoguanidina, 239,3 g de agua desionizada,

ES 2 382 008 T3

110,4 g de 1-metoxipropan-2-ol comercializado bajo el nombre de DOWANOL PM[®] por la compañía Dow Chemical, y 0,8 g de tensioactivo EFKA[®] 3034 (Ciba Specialty Chemicals) con el fin de mejorar la capacidad de extensión de esta formulación. El extracto seco teórico (EST) de esta composición es de 31,2% en masa.

5 Observación: en el ensayo comparativo 16, la composición A5 se ha utilizado como composición de capa superior.

Composición de capa inferior A6:

10 Se dejan caer gota a gota 77,6 g de ácido clorhídrico 0,1N en un vaso de precipitado que contiene 339,2 g de Glymo. Durante la hidrólisis, la temperatura sube hasta 40-42°C. La disolución hidrolizada se agita durante 24 horas a temperatura ambiente y después se añaden 10,8 g de ácido itacónico, 3,4 g de N-cianoguanidina, 367,9 g de metanol y 1,2 g de tensioactivo EFKA[®] 3034 (Ciba Specialty Chemicals). El extracto seco teórico (EST) de esta composición es de 31,35% en masa.

15 Composición de capa inferior A7:

20 Se dejan caer gota a gota 102,4 g de ácido clorhídrico 0,1N en un vaso de precipitado que contiene 224 g de Glymo y 120 g de TEOS. Durante la hidrólisis, la temperatura sube hasta 45°C. La disolución hidrolizada se agita durante 24 horas a temperatura ambiente y después se añaden 36 g de ácido itacónico, 11,2 g de N-cianoguanidina, 264 g de metanol y 0,8 g de tensioactivo EFKA[®] 3034 (Ciba Specialty Chemicals). El extracto seco teórico (EST) de esta composición es de 30% en masa.

Composición de capa inferior A8:

25 La composición se obtiene mezclando los componentes que aparecen en la tabla siguiente. La capa resultante presenta un índice de refracción elevado debido a la presencia del coloide de titanio.

| Constituyentes | En gramos |
|--|-----------|
| Glymo | 174,88 |
| TEOS | 95,36 |
| HCl 0,1N | 71,99 |
| Coloide de partículas compuestas por TiO ₂ /SiO ₂ /ZrO ₂ (20% en masa, compañía CCIC) | 609,61 |
| Al(Acac) ₃ | 9,08 |
| Metiletilcetona | 27,23 |
| Metanol | 9,36 |
| EFKA [®] 3034 | 1,50 |

30 b) Preparación de las composiciones de capas antiabrasión superiores

Composición de capa superior B:

35 Se dejan caer gota a gota 130,5 g de ácido clorhídrico 0,1 N en una disolución que contiene 126,1 g de Glymo y 294,4 g de TEOS. Durante la hidrólisis, la temperatura sube hasta 49°C. La disolución hidrolizada se agita durante 24 horas a temperatura ambiente y después se añaden 20,8 g de ácido itacónico, 5 g de N-cianoguanidina, 423,1 g de metanol y 1,5 g de tensioactivo FC 430 con el fin de mejorar la capacidad de extensión de esta formulación. El extracto seco teórico (EST) de esta composición es del orden de 20% en masa.

40 Composición de capa superior B1:

45 Se dejan caer gota a gota 152,3 g de ácido clorhídrico 0,1 N en una disolución que contiene 141,3 g de Glymo y 346,7 g de TEOS. Durante la hidrólisis, la temperatura sube hasta 47°C. La disolución hidrolizada se agita durante 24 horas a temperatura ambiente y después se añaden 12 g de acetilacetato de aluminio, 346 g de metanol y 1,5 g de tensioactivo FC 430 con el fin de mejorar la capacidad de extensión de esta formulación. El extracto seco teórico (EST) de esta composición es de 20% en masa.

Composición de capa superior B2 (composición comparativa):

50 Se dejan caer gota a gota 29,1 g de ácido clorhídrico 0,1 N en una disolución que contiene 127,2 g de Glymo. Durante la hidrólisis, la temperatura sube hasta 45°C. La disolución hidrolizada se agita durante 24 horas a temperatura ambiente y después se añaden 366,7 g de dispersión de sílice coloidal Suncilloid MAST de la compañía NISSAN, a 30% de extracto seco en el metanol, 6,3 g de acetilacetato de aluminio, 18,9 g de metiletilcetona, 450,4 g de metanol y 1,5 g de tensioactivo FC 430. El extracto seco teórico (EST) de esta composición es de 20% en masa.

55

Composición de capa superior B3:

Se dejan caer gota a gota 2,43 g de ácido fosfórico (pureza: 99%) en una disolución que contiene 169,6 g de Glymo y 277,4 g de TEOS. Durante la hidrólisis, la temperatura sube hasta 45°C. La disolución hidrolizada se agita durante 24 horas a temperatura ambiente y después se añaden 9,6 g de N-cianoguanidina, 269,5 g de agua desionizada, 72,3 g de 1-metoxipropano-2-ol comercializado bajo el nombre de DOWANOL PM[®] por Dow Chemical, y 0,8 g de tensioactivo EFKA[®] 3034 (Ciba Specialty Chemicals) con el fin de mejorar la capacidad de extensión de esta formulación. El extracto seco teórico (EST) de esta composición es de 26% en masa.

Observación: en el ensayo comparativo 17, la composición B3 se ha empleado como composición de capa inferior.

Composición de capa superior B4 (composición comparativa):

Se dejan caer gota a gota 2,45 g de ácido fosfórico (pureza: 99%) en una disolución que contiene 90,4 g de Glymo y 332,9 g de TEOS. Durante la hidrólisis, la temperatura sube hasta 45°C. La disolución hidrolizada se agita durante 24 horas a temperatura ambiente y después se añaden 9,6 g de N-cianoguanidina, 271,7 g de agua desionizada, 95,3 g de 1-metoxipropano-2-ol comercializado bajo el nombre de DOWANOL PM[®] por Dow Chemical, y 0,8 g de tensioactivo EFKA[®] 3034 (Ciba Specialty Chemicals) con el fin de mejorar la capacidad de extensión de esta formulación. El extracto seco teórico (EST) de esta composición es de 20,8% en masa.

Composición de capa superior B5:

Se dejan caer gota a gota 1,92 g de ácido fosfórico (pureza: 99%) en una disolución que contiene 102,4 g de Glymo y 249,6 g de TEOS. Durante la hidrólisis, la temperatura sube hasta 45°C. La disolución hidrolizada se agita durante 24 horas a temperatura ambiente y después se añaden 5,6 g de N-cianoguanidina, 219,2 g de agua desionizada, 220,5 g de 1-metoxipropano-2-ol comercializado bajo el nombre de DOWANOL PM[®] por Dow Chemical, y 0,8 g de tensioactivo EFKA[®] 3034 (Ciba Specialty Chemicals) con el fin de mejorar la capacidad de extensión de esta formulación. El extracto seco teórico (EST) de esta composición es de 18% en masa.

c) Procedimiento de depósito del revestimiento antiabrasión bicapa

Modo de realización 1

Un sustrato de lente oftálmica ORMA[®] (eventualmente revestido con una capa de imprimación, ejemplo 15) se reviste mediante inmersión en una composición de capa inferior. Se ajusta la velocidad de deshumectación de estas lentes de tal manera que el grosor depositado sea de 3,5 µm. La composición de capa inferior se polimeriza entonces en autoclave durante 3 h a 100°C.

Después de esta polimerización, la lente revestida con la capa antiabrasión inferior se somete a un tratamiento de preparación de superficie intermedia que tiene como objetivo activar la superficie de la capa antiabrasión inferior con el fin de facilitar el enganche de la capa antiabrasión superior.

Después, la lente se reviste mediante "dip-coating" con una composición de capa superior, ajustando la velocidad de deshumectación con el fin de obtener un grosor depositado de 1 µm. Esta composición de capa superior se polimeriza después en autoclave durante 3h a 100°C.

Modo de realización 2

Un sustrato de lente oftálmica ORMA[®] se reviste mediante inmersión en una composición de capa inferior. Se ajusta la velocidad de deshumectación de estas lentes de tal manera que el grosor depositado sea de 3,5 µm. La composición de capa inferior se pre-polimeriza entonces en autoclave durante 10 min. a 90°C.

Después, la lente se deja enfriar durante 15 minutos a temperatura ambiente y entonces se reviste directamente mediante "dip-coating" con una composición de capa superior, ajustando la velocidad de deshumectación con el fin de obtener un grosor depositado de 1 µm.

Esta composición de capa superior se polimeriza después en autoclave durante 3 h a 100°C, lo cual completa asimismo la polimerización de la composición de capa inferior.

Modo de realización 3

Idéntico al modo de realización 2, excepto la etapa de pre-polimerización de la capa inferior, que se efectúa durante 15 min. a 90°C.

Modo de realización 4

Idéntico al modo de realización 2, excepto la etapa de pre-polimerización de la capa inferior, que se efectúa durante 5 min. a 100°C.

Modo de realización 5

Idéntico al modo de realización 2, excepto la etapa de pre-polimerización de la capa inferior, que se efectúa durante 10 min. a 100°C.

Modo de realización 6

Idéntico al modo de realización 2, excepto la etapa de pre-polimerización de la capa inferior, que se efectúa a 100°C durante 30 min., y la etapa de polimerización, que se lleva a cabo a 100°C durante 30 minutos.

Además, la velocidad de deshumectación de las lentes se ajusta de tal manera que el grosor de la composición de la capa inferior depositada sea de 3 µm y que el grosor de la composición de la capa superior depositada sea de 1,5 µm.

Modo de realización 7

Idéntico al modo de realización 6, exceptuando que antes del depósito de la composición de capa inferior, el sustrato de lente oftálmica ORMA[®] se reviste mediante inmersión en una monocapa de revestimiento antiabrasión y/o antirrayaduras adicional (velocidad de deshumectación de la lente ajustada de tal manera que el grosor depositado sea de 2,5 µm), que es pre-polimerizada en autoclave durante 30 min. a 100°C.

Además, la velocidad de deshumectación de las lentes se ajusta de tal manera que el grosor de la composición de la capa inferior depositada sea de 2 µm y que el grosor de la composición de la capa superior depositada sea de 1,5 µm.

Dicho revestimiento antiabrasión y/o antirrayaduras monocapa adicional está formado a partir de una composición obtenida de la manera siguiente:

Se dejan caer gota a gota 77,6 g de ácido clorhídrico 0,1 N en un vaso de precipitado que contiene 339,2 g de Glymo. Durante la hidrólisis, la temperatura sube hasta 40-42°C. La disolución hidrolizada se agita durante 24 horas a temperatura ambiente, y después se añaden 10,8 g de ácido itacónico, 3,4 g de N-cianoguanidina, 367,9 g de metanol y 1,2 g de tensioactivo EFKA[®] 3034 (Ciba Specialty Chemicals). El extracto seco teórico (EST) de esta composición es de 31,35% en masa.

Modo de realización 8

Idéntico al modo de realización 2, exceptuando que antes del depósito de la composición de capa inferior, el sustrato de lente oftálmica ORMA[®] se reviste mediante inmersión en una capa de imprimación antichoques de 0,8 µm de grosor, pre-polimerizada durante 30 minutos a 90°C.

La capa de imprimación está formada a partir de una composición preparada mezclando sucesivamente 225,7 g de látex poliuretano Witcobond[®] 234, 774,4 g de agua desmineralizada, 370,8 g de cargas coloidales HX305 W1 (coloide de SnO₂) comercializadas por la compañía CCIC, y 3 g de tensioactivo Silwet L-77[®]. El extracto seco teórico de esta composición de imprimación es de 20%.

Además, la velocidad de deshumectación de las lentes se ajusta de tal manera que el grosor de la composición de la capa inferior depositada sea de 3 µm y la etapa de pre-polimerización de la capa inferior se efectúa a 90°C durante 30 minutos.

Modo de realización 9

Un sustrato de lente oftálmica ORMA[®] se reviste mediante inmersión en una composición de capa inferior. Se ajusta la velocidad de deshumectación de estas lentes de tal manera que el grosor depositado sea de 2,5 µm. La composición de la capa inferior se pre-polimeriza entonces en autoclave durante 30 minutos a 100°C.

Después, se deja enfriar la lente durante 15 minutos a temperatura ambiente, y se reviste entonces directamente mediante inmersión en una composición de capa superior ajustando la velocidad de deshumectación con el fin de obtener un grosor depositado de 1,5 µm. La composición de la capa superior se pre-polimeriza entonces en autoclave durante 30 minutos a 90°C.

La lente se deja enfriar durante 15 minutos a temperatura ambiente y se reviste entonces directamente mediante

inmersión en una capa suplementaria de revestimiento antiabrasión y/o antirrayaduras (velocidad de deshumectación de la lente ajustada de tal manera que el grosor depositado sea de 1 µm), estando este depósito seguido después de una etapa final de polimerización del conjunto llevado a cabo a 90°C durante 30 minutos.

- 5 La capa suplementaria de revestimiento antiabrasión y/o antirrayaduras monocapa se forma a partir de una composición obtenida de la manera siguiente:

10 Se dejan caer gota a gota 2,45 g de ácido fosfórico (pureza: 99%) en una disolución que contiene 90,4 g de Glymo y 332,9 g de TEOS. Durante la hidrólisis, la temperatura sube hasta 45°C. La disolución hidrolizada se agita durante 24 horas a temperatura ambiente, y después se añaden 9,6 g de N-cianoguanidina, 271,7 g de agua desionizada, 95,3 g de 1-metoxipropan-2-ol comercializado bajo el nombre de DOEANOL PM[®] por Dow Chemical y 0,8 g de tensioactivo EFKA[®] 3034 (Ciba Specialty Chemicals) con fin de mejorar la capacidad de extensión de esta formulación. El extracto seco teórico (EST) de esta composición es de 20,8% en masa.

15 Modo de realización 8

Idéntico al modo de realización 8, exceptuando que la capa de imprimación está formada a partir de una composición preparada mezclando sucesivamente 171,81 g de látex poliuretano Witcobond[®] 234, 201,8 g de agua desmineralizada, 196,98 g de cargas coloidales de sílice LUDOX H540 (a 40% de contenido en masa de sílice), 531,2 g de agua desmineralizada y 1,844 g de tensioactivo Silwet L-77[®]. El extracto seco teórico de esta composición de imprimación es de 15%.

d) Procedimientos de pretratamiento de la superficie de la capa antiabrasión inferior

25 Preparación de superficie sódica

Las lentes revestidas con la capa antiabrasión inferior son sumergidas en un baño de sosa al 5% en masa a la temperatura de 50°C (excepto los ensayos 1 y 15, a 40°C), equipado con ultrasonidos, durante 1 minuto. Después, se aclaran en agua desmineralizada y se secan.

30 Preparación de superficie de plasma

Las lentes revestidas con la capa antiabrasión inferior son sometidas a un tratamiento de plasma oxígeno (potencia 1200 W durante 4,5 minutos, caudal de O₂: 200 ml/min., presión 0,2 bares).

35 Preparación de superficie por efecto corona

Las lentes revestidas con la capa antiabrasión inferior son sometidas a un tratamiento por efecto corona (distancia entre el vidrio y el electrodo de 1 cm a 2 cm, tiempo de tratamiento de 10 segundos, potencia del emisor 100 W).

40 2. Caracterizaciones

45 Para la apreciación de las propiedades de los vidrios revestidos obtenidos en los ejemplos, se ha medido la resistencia a la abrasión, mediante el valor obtenido con el ensayo BAYER ISTM, la resistencia a las rayaduras mediante el ensayo con estropajo metálico, y la adherencia del revestimiento antiabrasión por medio de un "cross-hatch test".

50 Un valor elevado en el ensayo BAYER ISTM indica un grado elevado de resistencia a la abrasión, mientras que un valor bajo en el ensayo con estropajo metálico indica un grado elevado de resistencia a las rayaduras.

Los tres ensayos realizados se describen a continuación.

a) Caracterización de la resistencia a la abrasión: Ensayo BAYER ISTM (Bayer alumine)

55 La resistencia a la abrasión se ha evaluado mediante determinación de valores BAYER ISTM sobre unos sustratos revestidos con el revestimiento antiabrasión de la invención o con un revestimiento antiabrasión comparativo, sobre unos sustratos revestidos con el revestimiento antiabrasión de la invención y con un revestimiento antirreflejos (ejemplos 1, 2, 4 y 5), sobre unos sustratos revestidos con un revestimiento de imprimación y con el revestimiento antiabrasión de la invención (ejemplos 15, 19, 21, 22), sobre unos sustratos revestidos con un revestimiento antiabrasión y/o antirrayaduras adicional y con el revestimiento antiabrasión bicapa de la invención (ejemplo 18), o sobre unos sustratos revestidos con el revestimiento antiabrasión bicapa de la invención y con una capa suplementaria de revestimiento antiabrasión y/o antirrayaduras (ejemplo 20).

65 La determinación de este valor BAYER se ha establecido según la norma ASTM F735-81, con las modificaciones siguientes: se han realizado 300 ciclos en lugar de 200, y el polvo abrasivo no es arena sino alúmina (Al₂O₃) ZF 152412 proporcionada por la compañía Ceramic Grains (antiguamente Norton Materials, New Bon Street, PO box

15137 Worcester, Mass. 01615-00137).

5 Este ensayo consiste en agitar simultáneamente un vidrio de muestra y un vidrio patrón de un movimiento alternativo determinado en una bandeja que contiene el polvo abrasivo (aproximadamente 500 g) de granulometría definida a una frecuencia de 100 ciclos/minutos durante 3 minutos. La medición de difusión H "antes/después" del vidrio de muestra se compara con la de un vidrio patrón, en este caso un vidrio desnudo a base de CR-39®, para el cual el valor BAYER ISTM se fija en 1. El valor Bayer ISTM es $R = H \text{ patrón}/H \text{ vidrio de muestra}$.

10 Las mediciones de difusión se han efectuado utilizando un sistema Hazeguard modelo XL-211 producido por Pacific Scientific.

El valor Bayer ISTM se califica de bueno cuando R es superior o igual a 3 e inferior a 4,5, y de excelente para unos valores de 4,5 y más.

15 b) Caracterización de la dureza - resistencia a las rayaduras (ensayo Pdf manual)

20 La resistencia a las rayaduras se ha medido gracias al ensayo con estropajo metálico (pdf, o ensayo con lana de acero), que consiste en efectuar 5 idas y vueltas frotando manualmente en una amplitud de 4 a 5 cm la cara de un vidrio revestido de acuerdo con la invención con un estropajo metálico, en el sentido de las fibras, aplicando al mismo tiempo una presión constante sobre el estropajo metálico durante esta operación (5 kg durante la ida, 2,5 kg durante la vuelta). En este caso, se ha empleado un trozo de aproximadamente 3 cm de 3 cm de lana de acero extra fina STARWAX (grado 000) plegado sobre sí mismo.

25 El vidrio se seca después con un trapo seco, se aclara con alcohol, y después se inspecciona visualmente. Se atribuye una nota en función de la graduación siguiente (que comprende 3 notas: 1, 3 o 5):

1: ninguna rayadura observada o vidrio muy poco rayado (1 a 10 rayaduras)

3: vidrio bastante rayado (11 a 50 rayaduras)

5: vidrio muy rayado (número de rayaduras superior a 50)

30 c) Caracterización de la adherencia del revestimiento antiabrasión ("cross-hatch test")

35 El ensayo de adherencia se ha efectuado según la norma ASTM D3359-93 y ha dado lugar a una clasificación cualitativa que va de 0 a 5, siendo 0 el mejor resultado.

40 Consiste en cortar el revestimiento antiabrasión bicapa de la invención depositado sobre un sustrato con la ayuda de un cúter, según una red cuadrículada de líneas de incisión, para aplicar una cinta adhesiva sobre el revestimiento así cuadrículado e intentar arrancarlo con la ayuda de éste. Los resultados son considerados como buenos en el nivel cero cuando los bordes de las incisiones practicadas siguen perfectamente lisos, y ninguno de los cuadros que delimitan esté arrancado.

45 Este ensayo de adherencia puede ser realizado también después de que el sustrato de lente revestido con el revestimiento antiabrasión bicapa de la invención haya sido sumergido en un baño de agua hirviendo durante 30 minutos.

3. Resultados

Los rendimientos en términos de resistencia a la abrasión y a las rayaduras de los diferentes artículos de óptica se presentan en la tabla 1. Los resultados de los ensayos comparativos aparecen en negrita.

Tabla 1

| Ejemplo | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15* | 16 | 17 | 18 | 19* | 20 | 21* | 22* |
|---|------|------|------|------|------|------|------|------|-----|-----|------|------|------|------|------|-----|------|------|------|------|------|-----|
| Composición de capa inferior | A | A | A | A1 | A2 | A3 | A | A1 | A | A4 | A | A | A | A | A | A6 | B3 | A7 | A7 | A5 | A7 | A8 |
| Preparación de superficie intermedia | S | P | C | S | S | S | S | S | S | S | — | — | — | — | S | — | — | — | — | — | — | — |
| Composición de capa superior | B | B | B | B | B | B | B1 | B1 | B2 | B2 | B | B | B | B | B | A5 | B4 | B5 | B5 | B3 | B5 | B5 |
| Revestimiento AR | sí | sí | no | sí | sí | no | no | no | no | no | no | no | no | no | no | no | no | no | no | no | no | no |
| Ri | 4,7 | 4,7 | 4,7 | +∞ | +∞ | 4,6 | 4,7 | +∞ | 4,7 | +∞ | 4,7 | 4,7 | 4,7 | 4,7 | 4,7 | +∞ | 1,5 | 4,6 | 4,6 | 4 | 4,6 | 4,5 |
| Rs | 1,05 | 1,05 | 1,05 | 1,05 | 1,05 | 1,05 | 1,05 | 1,05 | +∞ | +∞ | 1,05 | 1,05 | 1,05 | 1,05 | 1,05 | 4 | 0,67 | 1 | 1 | 1,5 | 1 | 1 |
| Modo de realización del depósito del revestimiento antiabrasión | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 1 | 6 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 8 |
| Ensayo de Bayer ISTM sin revestimiento AR | 19,2 | 12,6 | 9,8 | 15,8 | 17,1 | 8,1 | 7,6 | 9,1 | 6,4 | 5,2 | 16,5 | 13,5 | 18,2 | 14,2 | 19,4 | 0,9 | 6,6 | 12,5 | 12,2 | 11,7 | 12,7 | 9,7 |
| Ensayo Pdf sin revestimiento AR | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 3 | 1 | 3 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | | | | 3 | | 3 | 3 |
| Ensayo de Bayer ISTM con revestimiento AR | 11,2 | 4,8 | | 6,1 | 5,8 | | | | | | | | | | | | | | 10 | | | |

S = sódico, P = Plasma, C = corona, AR = antirreflejos. * Sustrato previamente revestido con una capa de imprimación antichoques.

5 Los revestimientos antiabrasión de acuerdo con la invención presentan unos rendimientos muy superiores a los que se obtendrían si se usase un revestimiento monocapa. Después del depósito de un revestimiento antirreflejos sobre el revestimiento antiabrasión, los rendimientos son asimismo muy superiores a los que se obtendrían si se usase un revestimiento monocapa.

10 Los ejemplos 1 a 3 muestran que una preparación intermedia de superficie sódica es preferible a un tratamiento plasma o por efecto corona.

15 Las composiciones A y B, que contienen una mezcla de GLYMO y de TEOS y que utilizan el sistema catalítico ácido itacónico/*N*-cianoguanidina, tienen mejores rendimientos que las composiciones A3 y B1, en las que se utiliza el catalizador Al(acac)₃.

20 Los resultados de los ejemplos comparativos 9 y 10, que utilizan sílice coloidal en lugar de TEOS, son muy inferiores en términos de resistencia a la abrasión y a la rayadura. Asimismo, los artículos de los ejemplos comparativos 16 y 17, que no poseen proporciones Rs y/o Ri de acuerdo con los de la invención, presentan una baja resistencia a la abrasión.

25 Los ensayos de adherencia practicados (cross hatch test) revelan una muy buena adherencia (resultado de cero) entre las capas, incluso después de una permanencia de los vidrios ensayados de 30 minutos en agua a 100°C, y esto, aunque se utilice la primera variante del procedimiento de la invención (ejemplos 1 a 8 y 15, con preparación de superficie intermedia) o la segunda variante del procedimiento de la invención (ejemplos 11 a 14, sin preparación de superficie intermedia). En el último caso, la adherencia entre las dos capas del revestimiento antiabrasión se obtiene mediante pre-polimerización de la capa inferior.

30 La introducción de un revestimiento de imprimación no modifica las propiedades de resistencia a la abrasión y a las rayaduras de los artículos de óptica (resultados de los ejemplos 1, 15, 19, 21 y 22).

35 La introducción de un revestimiento antiabrasión suplementario entre el sustrato y el revestimiento bicapa de la invención da lugar asimismo a unos artículos que poseen una muy buena resistencia a la abrasión (ejemplo 18), así como la introducción de una capa suplementaria de revestimiento antiabrasión y/o antirrayaduras en contacto con la capa superior del revestimiento bicapa de la invención (ejemplo 20).

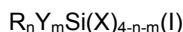
40 Los ejemplos 19, 21 y 22 ilustran la invención para un apilamiento que contiene una imprimación cargada de coloide (SiO₂ para el ejemplo 21 y SmO₂ para los ejemplos 19 y 22) y la capa inferior del revestimiento bicapa, cargada a su vez de coloide (ejemplo 22).

REIVINDICACIONES

1. Artículo de óptica que comprende un sustrato que tiene por lo menos una superficie principal revestida con un revestimiento antiabrasión y antirrayaduras, estando compuesto dicho revestimiento, partiendo del sustrato, por una capa inferior y por una capa superior que se adhieren entre sí, siendo la capa superior una capa de composición de capa superior endurecida, y siendo la capa inferior una capa de composición de capa inferior endurecida,

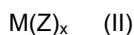
caracterizado porque dicha composición de capa superior comprende:

- por lo menos un compuesto organosilano, o hidrolizado de éste, de fórmula:



en la que los grupos R, idénticos o diferentes, son unos grupos orgánicos monovalentes unidos al silicio mediante un átomo de carbono y que contienen por lo menos una función epoxi, los grupos X, idénticos o diferentes, son unos grupos hidrolizables, Y es un grupo orgánico monovalente unido al silicio mediante un átomo de carbono, siendo n y m unos números enteros tales que $n = 1$ o 2 , siendo $n+m = 1$ o 2 , y

- por lo menos un compuesto, o hidrolizado de éste, de fórmula:



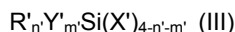
en la que M designa un metal o un metaloide, los grupos Z, idénticos o diferentes, son unos grupos hidrolizables, y x, igual o superior a 4, preferentemente de 4 a 6, es la valencia del metal o metaloide M, siendo la proporción:

$$RS = \frac{\text{masa del extracto seco teórico en compuestos I en la composición de capa superior}}{\text{masa del extracto seco teórico en compuestos II en la composición de capa superior}}$$

inferior o igual a 2,3,

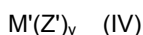
y porque dicha composición de capa inferior comprende:

- por lo menos un compuesto organosilano, o hidrolizado de éste, de fórmula:



en la que los grupos R', idénticos o diferentes, son unos grupos orgánicos monovalentes unidos al silicio mediante un átomo de carbono y que contienen por lo menos una función epoxi, los grupos X', idénticos o diferentes, son unos grupos hidrolizables, Y' es un grupo orgánico monovalente unido al silicio mediante un átomo de carbono, siendo n' y m' unos números enteros tales que $n' = 1$ o 2 , siendo $n'+m' = 1$ o 2 , y

- opcionalmente, por lo menos un compuesto, o hidrolizado de éste, de fórmula:



en la que M' designa un metal o un metaloide, los grupos Z', idénticos o diferentes, son unos grupos hidrolizables, e y, igual o superior a 4, preferentemente de 4 a 6, es la valencia del metal o metaloide M', siendo la proporción:

$$Ri = \frac{\text{masa del extracto seco teórico en compuestos III en la composición de capa inferior}}{\text{masa del extracto seco teórico en compuestos IV en la composición de capa inferior}}$$

superior a 2,3.

2. Artículo según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto (II) responde a la fórmula $Si(Z)_4$, en la que los grupos Z, idénticos o diferentes, son unos grupos hidrolizables, y/o porque el compuesto (IV) responde a la fórmula $Si(Z')_4$, en la que los grupos Z', idénticos o diferentes, son unos grupos hidrolizables.

3. Artículo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque Rs es inferior o igual a 2,0, preferentemente inferior o igual a 1,5, mejor inferior o igual a 1,25, y aún mejor inferior o igual a 1,1, y superior o igual a 0,85, mejor superior o igual a 0,9, aún mejor superior o igual a 0,95.

4. Artículo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque Ri es superior o igual a 3,0, preferentemente superior o igual a 3,5, mejor superior o igual a 4,5, aún mejor superior o igual a 10.

5. Artículo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la masa del extracto seco teórico en compuestos I representa de 30 a 60% de la masa del extracto seco de la composición de capa superior, mejor de 40 a 55%.

5 6. Artículo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la masa del extracto seco teórico en compuestos III representa más del 40% de la masa del extracto seco de la composición de capa inferior, mejor más del 50%, mejor aún más del 60% y de manera óptima más del 65%.

10 7. Artículo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la masa del extracto seco teórico en compuestos IV representa menos del 30% de la masa del extracto seco de la composición de capa inferior, mejor menos del 25%, aún mejor menos del 20% y de manera óptima menos del 10%.

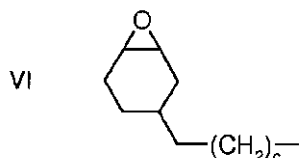
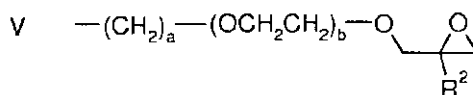
15 8. Artículo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el grosor del revestimiento antiabrasión y antirrayaduras varía de 1 a 15 μm , preferentemente de 1 a 10 μm , mejor de 2 a 8 μm , y aún mejor de 3 a 6 μm .

20 9. Artículo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la proporción entre el grosor de la capa inferior y el grosor de la capa superior es superior o igual a 1,5, mejor superior o igual a 2,0, y aún mejor superior o igual a 3,0.

25 10. Artículo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los grupos hidrolizables X, X', Z, Z' se seleccionan, independientemente entre sí, de entre los grupos alcoxi $-\text{O}-\text{R}^1$, en el que R^1 designa un grupo alquilo lineal o ramificado, preferentemente de C_1-C_4 , o un grupo alcoxialquilo, los grupos aciloxi $-\text{O}-\text{C}(\text{O})\text{R}^3$ en el que R^3 es un grupo alquilo, preferentemente de C_1-C_6 , preferentemente metilo o etilo, los halógenos tales como Cl y Br y los grupos amino eventualmente sustituidos con uno o dos grupos alquilo o silano.

30 11. Artículo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los grupos Y o Y' se seleccionan, independientemente entre sí, de entre los grupos alquilo de C_1-C_4 , alcenilo, arilo de C_6-C_{10} , metacriloxialquilo, acriloxialquilo, fluoroalquilo, perfluoroalquilo, (poli)fluoroalcoxi[(poli)alquilenoxi]alquilo y perfluoroalcoxi[(poli)alquilenoxi]alquilo.

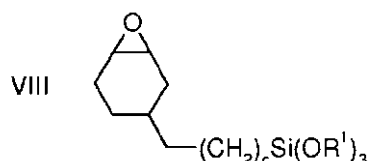
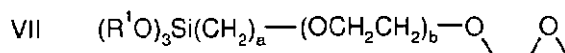
12. Artículo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los grupos R o R' se seleccionan, independientemente entre sí, de entre los grupos de fórmula V y IV:



35 en las que R^2 es un grupo alquilo, preferentemente un grupo metilo, o un átomo de hidrógeno, a y c son unos números enteros que comprendidos entre 1 y 6, y b representa 0, 1 o 2.

40 13. Artículo según la reivindicación 12, caracterizado porque los grupos R o R' se seleccionan, independientemente entre sí, de entre los grupos γ -glicidoxipropilo, β -(3,4-epoxiciclohexil)etilo y γ -glicidoxietoxipropilo, y representan preferentemente el grupo γ -glicidoxipropilo.

45 14. Artículo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los compuestos de fórmula I y/o III se seleccionan, independientemente entre sí, de entre los compuestos de fórmulas VII y VIII:



en las que R¹ es un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, preferentemente un grupo metilo o etilo, y a y c son unos números enteros comprendidos entre 1 y 6, y b representa 0, 1 o 2.

5 15. Artículo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los compuestos de fórmula II y/o IV se seleccionan, independientemente entre sí, de entre los tetraalcoxisilanos, preferentemente de entre el tetraetoxisilano, el tetrametoxisilano, el tetra(n-propoxi)silano, el tetra(i-propoxi)silano, el tetra(n-butoxi)silano, el tetra(sec-butoxi)silano y el tetra(t-butoxi)silano.

10 16. Artículo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las composiciones de capa inferior y/o superior comprenden por lo menos un catalizador de condensación y/o por lo menos un catalizador de endurecimiento.

15 17. Artículo según la reivindicación 16, caracterizado porque el catalizador de condensación se selecciona de entre los ácidos o anhídridos de ácidos polifuncionales saturados o insaturados, preferentemente de entre el ácido maleico, el ácido itacónico, el ácido trimetílico y el anhídrido trimetílico.

20 18. Artículo según la reivindicación 16 o 17, caracterizado porque el catalizador de endurecimiento se selecciona de entre los derivados del imidazol y sus sales de imidazolio, la N-cianoguanidina, las sales metálicas de acetilacetato que tienen por fórmula M(CH₃COCHCOCH₃)_n, en la que M representa un ión metálico, preferentemente Zn²⁺, Co³⁺, Fe³⁺ o Cr³⁺, y n es un número entero comprendido entre 1 y 3, el tetratiocianatodiaminocromato (III) de amonio, los compuestos a base de aluminio, los carboxilatos de metales tales como el zinc, el titanio, el zirconio, el estaño o el magnesio, preferentemente el octoato de zinc o el octoato estañoso, las sales de yodonio y las sales de sulfonio.

25 19. Artículo según la reivindicación 18, caracterizado porque el compuesto a base de aluminio se selecciona de entre los quelatos de aluminio, los acilatos y alcooolatos de aluminio (III), preferentemente de entre el acetilacetato de aluminio, el bisacetilacetato de aluminio mono(acetoacetato de etilo), el monoacetilacetato de aluminio bis(acetoacetato de etilo), el di-n-butoxi aluminio mono(acetoacetato de etilo) y el di-i-propoxi aluminio mono(acetoacetato de etilo).

30 20. Artículo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado porque las composiciones de capa inferior y/o superior comprenden un sistema catalítico compuesto por acetilacetato de aluminio o compuesto por ácido itacónico y por N-cianoguanidina.

35 21. Artículo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las composiciones de capa inferior y/o superior comprenden menos de 10% en masa de cargas con respecto a la masa total de la composición, mejor no comprenden nada.

40 22. Artículo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque comprende, partiendo del sustrato, una capa de imprimación antichoques revestida por dicho revestimiento antiabrasión y antirrayaduras, comprendiendo dicha capa de imprimación preferentemente unas cargas coloidales.

45 23. Artículo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque comprende una capa suplementaria de revestimiento antiabrasión y/o antirrayaduras en contacto con dicha capa superior, siendo la capa suplementaria antiabrasión y/o antirrayaduras una capa de composición de capa suplementaria antiabrasión y/o antirrayaduras endurecida, comprendiendo dicha composición de capa suplementaria:

- por lo menos un compuesto organosilano, o hidrolizado de éste, de fórmula:



en la que los grupos Rⁿ, idénticos o diferentes, son unos grupos orgánicos monovalentes unidos al silicio por un átomo de carbono, y que contienen por lo menos una función epoxi, los grupos X^m, idénticos o diferentes, son unos grupos hidrolizables, Y^m es un grupo orgánico monovalente unido al silicio por un átomo de carbono, siendo nⁿ y m^m unos números enteros tales que nⁿ = 1 o 2, siendo nⁿ+m^m = 1 o 2, y

- por lo menos un compuesto, o hidrolizado de éste, de fórmula:



en la que M^m designa un metal o un metaloide, los grupos Z^z, idénticos o diferentes, son unos grupos hidrolizables, y z, igual o superior a 4, preferentemente de 4 a 6, es la valencia del metal o metaloide M^m, siendo la proporción:

$$R_{ss} = \frac{\text{masa del extracto seco teórico en compuestos IX en la composición de capa suplementaria}}{\text{masa del extracto seco teórico en compuestos X en la composición de capa suplementaria}}$$

5 inferior o igual a 2,3 y estrictamente inferior a la proporción R_s , representando la masa del extracto seco teórico en compuestos X por lo menos 45% de la masa del extracto seco de la composición de capa suplementaria antiabrasión y/o antirrayaduras, y siendo el grosor de la capa suplementaria antiabrasión y/o antirrayaduras inferior a la de la de dicha capa superior.

10 24. Artículo según la reivindicación 23, caracterizado porque R_{ss} es inferior o igual a 2,0, mejor inferior o igual a 1,5, aún mejor inferior o igual a 1,25, y de manera óptima inferior o igual a 1,1.

25 25. Artículo según la reivindicación 24, caracterizado porque R_{ss} es superior o igual a 0,85, mejor superior o igual a 0,9, aún mejor superior o igual a 0,95.

15 26. Artículo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se deposita un revestimiento antirreflejos sobre el revestimiento antiabrasión y antirrayaduras.

27. Artículo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque es una lente óptica, preferentemente una lente oftálmica.

20 28. Procedimiento de fabricación de un artículo de óptica resistente a la abrasión y a las rayaduras que comprende un sustrato, que comprende por lo menos las etapas siguientes:

a) proporcionar un artículo de óptica que comprende un sustrato que tiene por lo menos una superficie principal;

25 b) depositar sobre una superficie principal del sustrato una capa de composición de capa inferior, tal como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21;

c) endurecer por lo menos parcialmente dicha composición de capa inferior por vía térmica;

30 d) depositar sobre la capa resultante de la etapa anterior una capa de composición de capa superior, tal como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21;

e) endurecer dicha composición de capa superior por vía térmica;

35 f) recuperar un artículo de óptica que comprende un sustrato que tiene una superficie principal revestida con un revestimiento antiabrasión y antirrayaduras compuesto por una capa inferior que se adhiere a una capa superior.

40 29. Procedimiento según la reivindicación 28, caracterizado porque la composición de capa inferior se endurece completamente por vía térmica durante la etapa c) a una temperatura de 80 a 150°C, durante 30 minutos a 4 horas.

30. Procedimiento según la reivindicación 28 o 29, caracterizado porque la superficie del artículo que resulta de la etapa c) se somete antes de la etapa d) a un tratamiento de preparación de superficie destinado a aumentar la adhesión de la capa superior.

45 31. Procedimiento según la reivindicación 30, caracterizado porque el tratamiento de preparación de superficie se selecciona de entre un bombardeo con las especies energéticas, preferentemente un haz de iones o un haz de electrones, un tratamiento de descarga por efecto corona, mediante efluvios, mediante UV, mediante plasma al vacío, un tratamiento ácido o básico y/o mediante disolventes, o una combinación de estos tratamientos, preferentemente un tratamiento mediante una disolución básica.

50 32. Procedimiento según la reivindicación 28, caracterizado porque la composición de capa inferior se endurece parcialmente por vía térmica durante la etapa c) a una temperatura comprendida entre 70 y 120°C, preferentemente entre 80 y 120°C, durante 1 a 30 minutos, mejor 3 a 20 minutos y aún mejor 5 a 10 minutos, y porque la superficie del artículo que resulta de la etapa c) no está sometida antes de la etapa d) a un tratamiento de preparación de superficie.

55