

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 483 143**

51 Int. Cl.:

C08L 63/00 (2006.01)

G02B 1/10 (2006.01)

C09D 163/00 (2006.01)

C08G 59/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2009** **E 09775066 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.04.2014** **EP 2513185**

54 Título: **Composición epoxi-funcional termocurable y revestimientos duros cáustico-resistentes termocurados transparentes, preparados a partir de la misma**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.08.2014

73 Titular/es:
ESSILOR INTERNATIONAL (COMPAGNIE GÉNÉRALE D'OPTIQUE) (100.0%)
147 Rue de Paris
94220 Charenton le Pont, FR

72 Inventor/es:
VALERI, ROBERT

74 Agente/Representante:
LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 483 143 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

Composición epoxi-funcional termocurable y revestimientos duros cáustico-resistentes termocurados transparentes, preparados a partir de la misma

La presente invención se refiere a composiciones epoxi-funcionales termocurables, a revestimientos duros cáustico-resistentes termocurados transparentes, obtenidos a partir de las mismas, y a artículos fotocromáticos, en particular lentes oftálmicas, que contienen un revestimiento duro de este tipo tal como un revestimiento protector de la capa fotocromática subyacente.

Artículos de plástico fotocromáticos se pueden preparar mediante la incorporación del material fotocromático en el sustrato de plástico mediante técnicas de imbibición, o mediante la aplicación de revestimientos fotocromáticos orgánicos a la superficie de un sustrato de plástico de este tipo (véase, por ejemplo, el documento US 6.187.444 que describe la aplicación de un revestimiento de poliuretano fotocromático a un sustrato de plástico). Además, se ha propuesto aplicar un revestimiento duro sobre la superficie expuesta del revestimiento fotocromático para protegerlo contra arañazos o defectos cosméticos similares que resultan de la manipulación física del artículo (véase, por ejemplo, el documento US 6.268.055).

En determinadas circunstancias que implican lentes oftálmicas que tienen un revestimiento polimérico fotocromático y un revestimiento duro por encima se observó durante ensayos con los usuarios que, con el tiempo, algunos usuarios desarrollan defectos en sus lentes que se asemejaban a pequeños gusanos o ampollas en el revestimiento duro. Lo que estaba ocurriendo era que cuando una lente se rayaba o mellaba y subsiguientemente se dejó que la humedad o disoluciones de limpieza basadas en alcohol accedieran a la capa de polímero fotocromática por debajo del revestimiento duro, la lente se hinchaba en la zona del arañazo o mella y resultaba en defectos cosméticos que se asemejan respectivamente a gusanos o ampollas. Se espera que supere este problema un revestimiento protector adicional sobre el revestimiento duro, o un revestimiento duro que, por sí mismo, sea lo suficientemente grueso y lo suficientemente resistente para evitar que arañazos o muescas alcancen la capa fotocromática polimérica.

Además, no es raro encontrar que un revestimiento resistente a la abrasión o antirreflectante que se aplica a un artículo fotocromático tal como una lente, no logre superar los requisitos del producto o no cumpla las normas cosméticas comercialmente aceptables para lentes oftálmicas. Cuando esto ocurre, es económicamente deseable eliminar el recubrimiento defectuoso, por ejemplo mediante un tratamiento químico utilizando disoluciones cáusticas calentadas (disoluciones acuosas o alcohólicas de NaOH al 5 - 10% a 50 - 70 °C), y después aplicar un nuevo revestimiento. En el proceso de eliminar químicamente el revestimiento defectuoso, los revestimientos subyacentes deberían, por supuesto, no ser dañados.

El documento WO 03/058300 proporciona composiciones curables por UV a base de acrilato que forman revestimientos duros transparentes cáustico-resistentes que atenúan o incluso resuelven los problemas antes mencionados. Sin embargo, tales sistemas no son compatibles con un gran equipo de revestimiento por inmersión y condiciones en las que grandes cantidades de composiciones de revestimiento curables se almacenan durante varias semanas. Como cuestión de hecho, se establece en el documento WO 03/058300 que las composiciones basadas en acrilato alternativamente podrían ser curadas térmicamente. Esto, sin embargo, requeriría el uso de iniciadores de tipo azo o iniciadores de peróxido que son mucho más reactivos y menos estables y seguros de utilizar en la producción de equipo de revestimiento por inmersión a gran escala. Además de ello, la resistencia al rayado de las composiciones curadas basadas en acrilato, descritas en el documento WO 03/058300 no es totalmente satisfactoria y es significativamente peor que la de las composiciones curadas de base epoxídica de la presente invención.

La solicitante ha desarrollado composiciones curables alternativas para la protección de capas de polímeros fotocromáticas de artículos ópticos, no estando dichas composiciones termocurables basadas en (met)acrilato y en silano que se pueden almacenar durante varias semanas y se pueden aplicar convenientemente mediante revestimiento por inmersión o revestimiento por centrifugación. Dichas composiciones, tras el curado, conducen a revestimientos duros-cáustico-resistentes y transparentes claros que proporcionan una excelente protección para la capa fotocromática subyacente y una buena compatibilidad y adherencia para capas adicionales de polisiloxano resistentes a la abrasión y resistentes a arañazos o capas de imprimación de látex revestidas sobre las mismas.

Las composiciones termocurables de la presente invención se basan exclusivamente en monómeros epoxi bi-, tri- y poli-funcionales, y están esencialmente exentas de cualquier otro tipo de monómeros. La solicitante ha descubierto que, con el fin de obtener revestimientos duros que exhiben tanto una excelente resistencia cáustica como previenen eficazmente la formación de defectos similares a "gusanos" y similares a "ampollas" en el revestimiento protector, es importante seleccionar cuidadosamente las cantidades de monómeros bi- y tri-funcionales, por un lado, y monómeros polifuncionales, por otro lado. También ha resultado ser importante utilizar un tipo particular de disolvente seleccionado de monoéteres de glicol y para mantener lo más baja posible la cantidad de alcoholes inferiores en la composición curable. Además de ello, con el fin de obtener composiciones de un solo componente, termocurables y estables al

almacenamiento, es necesario seleccionar el catalizador de polimerización a partir de catalizadores de ácidos fuertes latentes o bloqueados. Esos catalizadores son inactivos a temperatura ambiente y se activan sólo cuando se calienta a al menos 80 °C.

5 Por lo tanto, la presente invención se dirige a una composición termocurable líquida, que comprende:

- de 25 a 65% en peso, preferiblemente de 35% a 60% en peso, con respecto al peso total de la composición, de una mezcla de monómeros epoxi-funcionales, consistiendo dicha mezcla en

(a) al menos un monómero epoxi polifuncional seleccionado de monómeros que comprenden de 4 a 8, preferiblemente de 5 a 7 grupos glicidilo y/o grupos epoxi cicloalifáticos,

10 (b) al menos un monómero epoxi bi- o tri-funcional seleccionado de monómeros que comprenden dos o tres grupos glicidilo y/o grupos epoxi cicloalifáticos,

- de 25 a 70% en peso, preferiblemente de 55 a 60% en peso, con respecto al peso total de la composición de al menos un disolvente orgánico seleccionado de monoéteres de glicol,

15 - de 2,5 a 5% en peso, preferiblemente de 3,0 - 4,0% en peso, con respecto al peso total de los monómeros epoxi-funcionales (a) y (b), de al menos un catalizador ácido fuerte, latente o bloqueado, que es inactivo a la temperatura ambiente (20 °C) y cataliza la apertura del anillo epoxi sólo cuando se calienta a una temperatura de al menos 80 °C, no conteniendo dicha composición termocurable cualesquiera monómeros no epoxi-funcionales, en particular no conteniendo cualesquiera monómeros acrílicos, metacrílicos o de silano.

20 La mezcla de monómeros epoxi-funcionales utilizados en la presente invención debería comprender al menos un monómero epoxi polifuncional. Este monómero epoxi polifuncional es importante para un revestimiento denso y resistente a la abrasión, que tiene una buena resistencia cáustica. Los Ejemplos 4, 5 y 6, en comparación con los Ejemplos Comparativos D, E y F, demuestran que composiciones epoxi termocurables que contienen sólo monómeros epoxi bi- y tri-funcionales, pero ningún monómero epoxi hexafuncional (sorbitol poliglicidiléter), conducen a revestimientos que tienen una resistencia cáustica pobre o sólo justa, una abrasión Bayer bastante baja (0,44 a 0,61) y que exhiben calificaciones insatisfactorias de gusanos/ampollas.

25 La cantidad del al menos un monómero epoxi polifuncional en la mezcla de monómeros epoxi está comprendida, generalmente, entre 5% y 85% en peso.

30 Dichos monómeros epoxi polifuncionales, además, se seleccionan preferiblemente de monómeros polifuncionales de glicidilo.

35 En una realización, la composición termocurable contiene cantidades de monómeros polifuncionales más bien altas, en particular de 76 a 85% en peso, preferiblemente de 79 a 83% en peso, de monómeros epoxi polifuncionales (a). El resto hasta el contenido en epoxi total, es decir, de 15% a 24% en peso, forman preferiblemente el 17% a 21% de la mezcla de epoxi, seleccionándose al menos un monómero epoxi tri-funcional (b) de monómeros que comprenden tres grupos glicidilo. La combinación de comportamientos muy interesantes de revestimientos obtenidos mediante el curado de las composiciones que contienen tales altas cantidades de monómeros epoxi polifuncionales se demuestra en los

40 Ejemplos 1 y 2.

En una realización alternativa, la composición termocurable contiene cantidades relativamente bajas de monómeros polifuncionales (a). Tales cantidades bajas también conducen a buenos comportamientos con respecto a la abrasión Bayer, resistencia cáustica y clasificaciones de gusanos/ampollas (véanse los Ejemplos 3 - 6 de la presente invención).

45 La mezcla de monómeros epoxi-funcional comprende preferiblemente de 5 a 20% en peso, más preferiblemente de 8 a 15% en peso de monómeros epoxi polifuncionales (a), siendo el resto al menos un monómero epoxi bi- o tri-funcional (b) seleccionado de monómeros que comprenden dos o tres grupos glicidilo o epoxi cicloalifáticos.

50 La mezcla de epoxi contiene preferiblemente al menos un monómero epoxi cicloalifático. Tales monómeros epoxi cicloalifáticos disminuyen ligeramente la resistencia a la abrasión de los revestimientos curados, pero permiten el curado a una temperatura más baja y una respuesta fotocromica mejorada cuando se aplican como un revestimiento protector sobre una capa fotocromica. Sin embargo, la solicitante ha observado que la resistencia cáustica se vuelve deficiente cuando la concentración de monómeros epoxi cicloalifáticos es demasiado alta. Por consiguiente, la mezcla de monómeros epoxi contiene preferiblemente menos de 80% en peso de monómeros epoxi cicloalifáticos.

55 Durante la búsqueda realizada de composiciones epoxi termocurables, la solicitante ha observado que, sorprendentemente, el disolvente utilizado para preparar la composición termocurable era crítica para obtener revestimientos con buenas calificaciones de gusanos/ampollas. Ha resultado ser importante mantener lo más baja posible la cantidad de alcoholes inferiores (alcoholes C₁₋₄). Como puede verse a partir de los Ejemplos Comparativos A, B y C, las composiciones termocurables que contienen una mezcla de cantidades iguales de 1-butanol, metanol y 1-metoxi-2-propanol conducen a revestimientos protectores que tienen buena resistencia cáustica y resistencia a la

60 abrasión, pero deficientes calificaciones de gusanos/ampollas. En cambio, cuando el metanol y 1-butanol fueron reemplazados por un monoéter de glicol tal como 1-metoxi-2-propanol (véanse los Ejemplos 1 - 6), las calificaciones de

gusanos/ampollas eran bastante más satisfactorias.

El disolvente monoéter de glicol se selecciona preferiblemente de alquil C₁₋₄-monoéteres de alquilenglicol, más preferiblemente de alquil C₁₋₄-monoéteres de etilenglicol, alquil C₁₋₄-monoéteres de propilenglicol, alquil C₁₋₄-monoéteres de dietilenglicol, alquil C₁₋₄-monoéteres de trietilenglicol, alquil C₁₋₄-monoéteres de propilenglicol, alquil C₁₋₄-monoéteres de dipropilenglicol, alquil C₁₋₄-monoéteres de trietilenglicol y alquil C₁₋₄-monoéteres de tripropilenglicol.

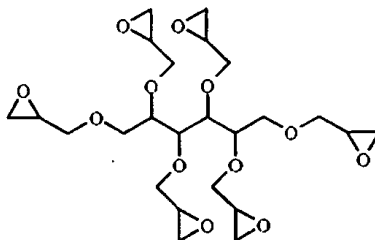
El monoéter de glicol más preferido es el metil éter (1-metoxi-2-propanol) de propilenglicol que se utiliza en todos los Ejemplos de la presente invención.

Sin embargo, la presencia de bajas cantidades de alcoholes inferiores primarios – además del disolvente monoéter de glicol - no es perjudicial para la calidad del revestimiento resultante. De hecho, algunos aditivos utilizados en las composiciones de la presente invención, por ejemplo el catalizador o el agente tensioactivo, se pueden proporcionar en forma de una disolución en un alcohol inferior. No es necesario el uso de una composición termocurable completamente exenta de cualquier alcohol inferior primario, pero las composiciones deberían contener menos de 15% en peso, preferiblemente menos de 13% en peso y lo más preferiblemente menos de 10% en peso de disolventes adicionales, en particular alcoholes inferiores tales como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol o butanol.

La cantidad total de disolvente depende de las resinas epoxídicas utilizadas, del tipo de lente oftálmica y del proceso de revestimiento. La finalidad del disolvente consiste en lograr una buena humectación de la superficie y un intervalo específico de viscosidades del revestimiento determinado por el equipo de revestimiento utilizado para lograr un intervalo específico de espesores del revestimiento. Para tener una buena resistencia cáustica y un buen comportamiento de gusanos/ampollas, es necesario tener un espesor del revestimiento de no menos de 2,90 µm. Sin embargo, especialmente en las lentes multifocales, los cosméticos de la lente final disminuyen con el aumento del espesor del revestimiento. El espesor del revestimiento, por lo tanto, no debería exceder preferiblemente 6,50 µm. Como se verá en los Ejemplos que figuran más adelante, los mejores resultados se han obtenido con espesores de revestimiento comprendidos entre 4 µm y 5 µm. Por consiguiente, la persona experta debería ajustar la concentración de disolvente total de las composiciones reivindicadas y las condiciones de revestimiento a fin de obtener un espesor del revestimiento en seco comprendido en los intervalos anteriores.

Las composiciones termocurables de la presente invención contienen además, ventajosamente, pequeñas cantidades, preferiblemente de 0,05 a 0,20% en peso, de al menos un compuesto tensioactivo. El agente tensioactivo es importante para una buena humectación del sustrato, lo que resulta en cosméticos satisfactorios del revestimiento duro final. Dicho tensioactivo puede incluir, por ejemplo, polidimetilsiloxanos o poliheptametilsiloxanos modificados con poli(alquilen glicol), o polisiloxanos modificados con fluorocarbono. Las composiciones termocurables contienen preferiblemente de 0,05% a 0,20%, más preferiblemente de 0,075% a 0,125% de polisiloxanos modificado con fluorocarbono tal como el producto comercial EFKA® vendido por CIBA.

El monómero epoxi polifuncional (a) se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en diglicerol-tetraglicidil-éter, dipentaeritritol-tetraglicidil-éter, sorbitol-poliglicidil-éter, poliglicerol- poliglicidil-éter, pentaeritritol-poliglicidil-éter tal como pentaeritritol-tetraglicidil-éter. Entre los monómeros epoxi-polifuncionales anteriores, la solicitante ha obtenido excelentes resultados con monómeros glicídlicos hexafuncionales, y en particular con sorbitol-poliglicidil-éter (CAS 68412-01 - 1) de fórmula

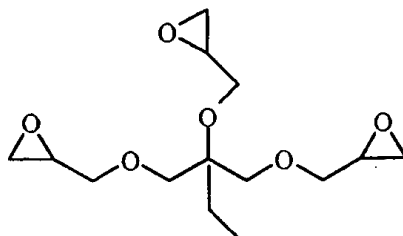


se puede adquirir como Erysis® GE-60 de Emerald Performance Materials.

El monómero epoxi bi- o tri-funcional se puede seleccionar del grupo que consiste en triglicidil-éter de trimetiletano, triglicidil-éter de trimetilolmetano, triglicidil-éter de trimetilolpropano, triglicidil-éter de trifenilolmetano, triglicidil-éter de trisfenol, triglicidil-éter de tetrafenilol-etano, tetraglicidil-éter de tetrafenilol-etano, triglicidil-éter de p-aminofenol, triglicidil-éter de 1,2,6-hexanotriol, triglicidil-éter de glicerol, triglicidil-éter de diglicerol, triglicidil-éter de etoxilato de glicerol, triglicidil-éter de aceite de ricino, triglicidil-éter de glicerina propoxilado, diglicidil-éter de etilenglicol, diglicidil-éter de 1,4-

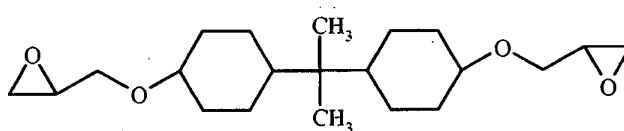
butanodiol, diglicidil-éter de neopentilglicol, diglicidil-éter de ciclohexanodimetanol, diglicidil-éter de dipropilenglicol, diglicidil-éter de polipropilenglicol, diglicidil-éter de dibromoneopentilglicol, diglicidil-éter de bisfenol A hidrogenado, 3,4-epoxiciclohexilcarboxilato de (3,4-epoxiciclohexano)metilo y mezclas de los mismos.

- 5 Un monómero funcional de tri-glicidilo adecuado es, por ejemplo, triglicidil-éter de trimetilolpropano (CAS 30499-70-8) de fórmula



que se vende bajo el nombre Erysis® GE 30 de Emerald Performance Materials.

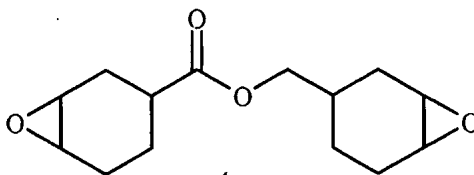
- 10 Diglicidil-éter de bisfenol A hidrogenado (DGEBA hidrogenado) de fórmula



se puede adquirir como EPALLOY® 5000 de CVC Thermoset Specialties.

- 15 La solicitante también ha utilizado con éxito el producto EPALLOY® 5001 (CAS n° 30583-72-3), una mezcla de dos componentes, que se describe como un bisfenol A epoxidado acelerado que tiene una funcionalidad epoxi media de 2,4.

3,4-epoxihexilcarboxilato de (3,4-epoxiciclohexano)metilo de fórmula



- 20 puede adquirirse bajo la denominación UVACURE® 1500 de Cytec Industries, Inc.

Los catalizadores que se encuentra que son capaces de curar la composición epoxídica a temperaturas lo suficientemente bajas para no dañar el sustrato subyacente ni causar efectos adversos a la capa fotocromática que está diseñada para proteger, son catalizadores ácidos fuertes diseñados para la apertura del anillo de grupos éter cíclicos.

- 25 Con el fin de obtener una composición termocurable estable al almacenamiento, el catalizador, por supuesto, no debería catalizar la apertura del anillo a temperatura ambiente. Catalizadores bloqueados o latentes, que son activados sólo tras el calentamiento son familiares para la persona experta.

- 30 Tales catalizadores ácidos fuertes bloqueados se basan, por ejemplo, en ácido trifluorometanosulfónico (ácido triflico), ácido dinonilnaftalenosulfónico (DNNSA), ácido dinonilnaftalenodisulfónico (DNNDSA) y hexafluoruro de amonio-antimonio (un ácido de Lewis) y están disponibles de King Industries, por ejemplo como Nacure® Super A233 (sal de dietilamina de ácido trifluorometanosulfónico), Nacure® 155 (un catalizador ácido bloqueado basado en DNNDSA), Nacure® Super XC-7231 (catalizador de hexafluoruro de amonio-antimonio) y Nacure® Super-A218 (ácido trifluorometanosulfónico).

35

El más eficaz de estos catalizadores es Nacure® Super A218.

La presente invención se refiere, además, a un método para formar un revestimiento duro protector en una lente oftálmica, en particular en una capa fotocromica de una lente oftálmica, comprendiendo dicho método las etapas sucesivas de

- (i) revestir una composición termocurable como se define anteriormente sobre una lente oftálmica, comprendiendo dicha lente preferiblemente una capa fotocromica,
- (ii) calentar la lente oftálmica revestida con la composición termocurable a una temperatura de al menos 80 °C, preferiblemente de 90 °C a 100 °C, durante al menos 5 minutos, a fin de formar un revestimiento libre de pegajosidad,
- (iii) calentar la lente oftálmica con el revestimiento libre de pegajosidad a una temperatura de al menos 95 °C, preferiblemente de 98 a 105 °C, durante al menos dos horas, preferiblemente durante 2,5 a 3,5 horas, a fin de obtener un revestimiento duro insoluble completamente curado.

La etapa (i) se realiza preferiblemente mediante revestimiento por centrifugación o revestimiento por inmersión, y más preferiblemente mediante revestimiento por inmersión. La excelente estabilidad al almacenamiento y el buen comportamiento de viscosidad de las composiciones termocurables permiten el revestimiento de lentes monofocales, bifocales e incluso multifocales, simplemente sumergiendo la lente fotocromica en un baño que contiene la composición termocurable. El espesor del revestimiento se puede ajustar fácilmente modificando la velocidad de retirada. Como se puede ver en el Ejemplo 2a, 2b y 2c, cuanto mayor sea el tiempo de retirada, más delgado será el revestimiento seco final.

La lente con la capa no curada se somete a continuación a una primera etapa de curado calentándola durante al menos 5 minutos, preferiblemente durante aproximadamente 10 a 25 minutos, a una temperatura de al menos 80 °C. Esta temperatura depende, por supuesto, del catalizador bloqueado utilizado. En caso de que la temperatura de activación del catalizador sea superior a 80 °C, la lente debe ser calentado a una temperatura más alta.

Las lentes libres de pegajosidad obtenidas se someten a continuación a una segunda etapa de curado a una temperatura superior. La temperatura de calentamiento preferiblemente no excede de 110 °C y lo más preferiblemente está comprendida entre 98 y 105 °C. La solicitante ha demostrado que el aumentar la temperatura de calentamiento por encima de 100 °C es inútil, ya que el revestimiento está completamente curado a 100 °C (3 horas). El calentamiento a temperaturas superiores a 100 °C, y especialmente por encima de 110 °C o incluso 120 °C podría ser perjudicial para la capa fotocromica subyacente y provocar la difusión de los colorantes fotocromicos en el sustrato subyacente, evitando con ello el desempeño de su función.

El método de la presente invención puede comprender, además, una etapa que consiste en formar una capa resistente a la abrasión a base de polisiloxano sobre el revestimiento duro claro insoluble curado obtenido en la etapa (ii). Esta capa a base de polisiloxano se puede revestir directamente sobre el revestimiento duro de la presente invención, o sobre un revestimiento de imprimación de látex intermedio.

Finalmente, la presente invención también se refiere a lentes oftálmicas que comprenden un revestimiento duro, claro e insoluble que resulta del curado térmico de una composición termocurable tal como se definió anteriormente.

Dicha lente es preferiblemente una lente fotocromica, lo que significa que comprende una capa fotocromica subyacente a la capa de revestimiento duro, siendo dicha capa fotocromica preferiblemente un revestimiento basado en acrilato de uretano, por ejemplo un revestimiento a base de acrilato de uretano preparado mediante revestimiento por moldeo de lentes oftálmicas tal como se describe, por ejemplo, en los documentos EP 1963085 y EP 1963070.

La presente invención se describe ahora con mayor detalle mediante los siguientes Ejemplos que se proporcionan para ilustrar la presente invención, pero no deben entenderse como limitativos del alcance de la misma.

Ejemplos

Método de revestimiento

Lentes de policarbonato semi-acabadas superiores rectas (SFST – siglas en inglés) que tienen una capa fotocromica aplicada a la cara convexa mediante post-sujeción en la prensa de moldeo por inyección se revistieron mediante inmersión con una composición termocurable (Ejemplo 1):

Sorbitol-poliglicidil-éter (Erisys GE-60)	30,63%
Triglicidil-éter de trimetilolpropano (Erisys GE-30)	7,07%
1-metoxi-2-propanol (DOWANOL PM, disolvente)	56,55
EFKA 3034 (tensioactivo)	0,10
Nacure A-218 (ácido triflico al 25%, catalizador)	5,65

Esta composición tiene un contenido total en epoxi de 37,70% y contiene 3,75% de catalizador basado en el contenido total en epoxi (5,65 x 0,25 / 0,377).

Las lentes se sumergieron de una vez en un vaso de precipitados de 1 litro de dicha composición a una temperatura de aproximadamente 15 °C utilizando un colgador de la lente de acero inoxidable para sujetar las lentes. Las lentes se sumergieron durante un período de aproximadamente 10 segundos y después se extrajeron mediante un elevador hidráulico a una velocidad de 1,83 mm/segundo.

Curado térmico del revestimiento

Las lentes revestidas fueron entonces volteadas manualmente de manera que la superficie convexa miraba hacia arriba y se colocaron en un horno de convección en un bastidor, la superficie convexa hacia arriba, a una temperatura de 90 °C durante un periodo de 15 minutos para curar y pasar a un estado no pegajoso. Después de haber revestido y pre-curado todas las lentes a un estado libre de pegajosidad, las lentes se dejaron en el horno y la temperatura se elevó a 100 °C durante un período de tres horas. Se ha encontrado en experimentos posteriores que un curado de este tipo era suficiente para curar por completo el revestimiento de barrera y que un curado final a una temperatura de 110 °C o incluso tan alto como 120 °C no conducía a mejores resultados del ensayo.

Abrasión Bayer

Resistencia a la abrasión Bayer se determina midiendo el porcentaje de turbidez de una lente revestida y no revestida antes y después del ensayo a prueba en un dispositivo de abrasión por chorro de arena oscilante como en la norma ASTM F 235-81. El dispositivo de abrasión se hace oscilar durante 300 ciclos con aproximadamente 500 g de óxido de aluminio (Al₂O₃) ZF 152412 suministrado por Specially Ceramics Grains. La turbidez se mide usando un medidor de la turbidez Pacific Scientific modelo XL-211. La relación de la turbidez de la lente no revestida (final -inicial) es una medida del comportamiento del revestimiento, significando una relación alta una elevada resistencia a la abrasión.

Las lentes se sometieron a ensayo en cuanto a la abrasión Bayer utilizando la metodología descrita por el Consejo de Visión que es una modificación de la norma ASTM F-735.

Resistencia cáustica

Parte de las otras lentes se utilizaron para someter a ensayo la resistencia cáustica del revestimiento duro curado. Están expuestos a dos pases a través de una línea de cinta de revestimiento de producción que consiste en Novastrip (disolución de hidróxido de sodio y carbonato de sodio) / Citrikleen ECO (mezcla de triacetato trisódico de N-hidroxietil-etilendiamina, alcohol-etoxilato de trietanolamina, metanol y d-limoneno) / alcohol isopropílico (23 °C), seguido de disolución de hidróxido de sodio al 10% (60 °C), y una disolución de hidróxido de sodio al 5% (50 °C).

Resistencia a los gusanos/ampollas

La resistencia a los gusanos/ampollas se sometió a ensayo tanto en lentes tal como se obtienen después de curado térmico como en lentes revestidas con un revestimiento adicional de imprimación de látex superpuesto y un revestimiento duro de producción a base de polisiloxano (revestimiento duro Mithrill de Essilor, combinación de látex de poliuretano seguido de revestimiento duro de polisiloxano (Altius)).

El ensayo de gusanos/ampollas es un ensayo acelerado duro para replicar estos defectos. Las lentes se someten primero a un ensayo de caída en un cilindro que contiene muchos tipos de materiales abrasivos y que producen arañazos y el cilindro gira durante aproximadamente 20 minutos para producir arañazos y mellas en las lentes revestidas. Las lentes se impregnan después en isopropanol durante treinta minutos y se examinan por encima de una rejilla para evidenciar la presencia de gusanos o ampollas y se les da una puntuación de uno a cinco, siendo uno el mejor (cobertura de menos de 10% con gusanos y/o ampollas) y siendo cinco el peor (más del 50% de cobertura con gusanos y/o ampollas).

Las lentes son examinados de nuevo una hora más tarde y se les da una segunda puntuación. Los gusanos y las ampollas de hecho pueden desaparecer después de una hora y luego el defecto no es tan relativo como si se mantiene.

Resultados del ensayo

Las etapas de revestimiento y de curado anteriores se llevaron a cabo de la misma manera con todas las composiciones de los Ejemplos 2 - 6 y Ejemplos Comparativos A - F. Los resultados (abrasión Bayer, resistencia cáustica, calificaciones de gusanos/ampollas) se presentan en las Tablas 1 y 2 siguientes.

Tabla 1 Revestimientos duros obtenidos con composiciones basadas únicamente en monómeros glicídicos

funcionales

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ej. Comp. A	Ej. Comp. B	Ej. Comp. C
Componente	%	%	%	%	%	%
DGBA hidrogenado (Epalloy 5001)	---	---	33,74			
Sorbitol-poliglicidil-éter (Erysis GE-60)	30,63	23,27	6,57	23,27	30,63	29,22
Triglicidil-éter de trimetilolpropano (Erysis GE-30)	7,07	5,37	12,27	5,37	7,07	6,74
1-metoxi-2-propanol	56,55	66,96	39,44	22,32	18,85	19,45
1-butanol	---	---	---	22,32	18,85	19,45
Alcohol metílico	---	---	---	22,32	18,85	19,45
Tensioactivo EFKA 3034	0,10	0,10	0,08	0,10	0,10	0,30
Nacure A-218 (catalizador de ácido trifílico al 25%)	5,65	4,30	7,89	4,30	5,65	5,40
Epoxi total	37,70	28,64	52,58	28,64	37,70	35,96
% de catalizador (basado en la masa total de epoxi)	3,75	3,75	3,75	3,75	3,75	3,75
Resultados del Ensayo:						
Aspectos cosméticos	goteo y línea aceptables	goteo y línea aceptables	no evaluados	buena línea	goteo y línea aceptables en el límite	pequeño goteo y acumulación en línea
% de sólidos	39,8%	30,8%	54,6%	30,8%	39,8%	36,0%
Resistencia cáustica	muy buena	muy buena	muy buena	muy buena	muy buena	muy buena
Abrasión Bayer	2,44	2,88	0,70	1,5	1,90	2,38
Espesor del revestimiento (micras)	4,79 µm	2,90 µm	4,00 µm	1,50 µm	5,60 µm	4,27 µm
Adherencia a la capa fotocrómica	muy buena	muy buena	muy buena	muy buena	muy buena	muy buena
Calificación de gusanos/ampollas sin revestimiento duro de polisiloxano** (control de revestimiento duro = 4/2)	1/1	4/3	No sometida a ensayo	1/1	5/5	4/4
Calificación de gusanos/ampollas con revestimiento duro de polisiloxano* (control = 5/5)	5/2	5/2	No sometida a ensayo	5/5	4/3	5/5

* capa fotocrómica basada en uretano-acrilato, preparada mediante revestimiento en molde de la lente oftálmica con revestimiento duro de polisiloxano

5 ** el primer resultado se obtiene a t = 0, el segundo resultado se obtiene mediante inspección después de una hora

La concentración de catalizador (Nacure® A-218) era 15% en peso, basado en la masa total de epoxi utilizado y era constante para todos los ejemplos. Dado que Nacure® A-218 es una disolución al 25% de ácido trifílico en 1-butanol, la cantidad total de catalizador sólido es 3,75%, basada en la masa total de epoxi.

10 Como se puede observar en la Tabla anterior, el tipo de disolvente utilizado puede afectar drásticamente a la calificación de gusanos/ampollas del artículo óptico. En los Ejemplos Comparativos A, B y C, en que se utilizó como disolvente una mezcla de cantidades iguales de 1-metoxi-2-butanol, 1-butanol y metanol, las calificaciones de gusanos/ampollas son insatisfactorias, excepto la calificación de gusanos/ampollas del Ejemplo Comparativo A sin revestimiento duro de polisiloxano adicional. Este comportamiento aparente bueno (calificación de gusanos/ampollas = 1) es debido al hecho de que la capa protectora es tan delgada (1,50 µm) que es permeable al disolvente y permite que al menos parte de ella escape a través de la capa protectora y se evapore. El comportamiento es deficiente con un revestimiento duro de polisiloxano, como era de esperar, debido a que el disolvente que penetra en la capa protectora delgada no puede

avanzar más lejos e hinchará las mellas y arañazos, formando de esta manera "ampollas" y "gusanos".

Tabla 2 Revestimientos duros obtenidos con composiciones basadas en monómeros epoxi glicidil-funcionales y cicloalifáticos

5

	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. Comp. D	Ej. Comp. E	Ej. Comp. F
Componente	%	%	%	%	%	%
Epoxi cicloalifático (UVACURE 1500)	11,96	37,39	34,44	37,00	43,20	45,67
DGEBA hidrogenado (Epalloy 5001)	12,93	---	---	---	10,80	5,71
Sorbitol-poliglicidil-éter (Erysis GE-60)	4,85	7,27	5,74	---	---	---
Triglicidil-éter de trimetilolpropano (Erysis GE-30)	9,05	13,6	22,96	12,33	---	---
1-metoxi-2-propanol	55,31	34,0	28,70	43,16	37,80	39,96
1-butanol	---	---	---	---	---	---
Alcohol metílico	---	---	---	---	---	---
Tensioactivo EFKA 3034	0,10	0,14	0,11	0,11	0,10	0,10
Nacure A-218 (catalizador de ácido trifílico al 25%)	5,82	7,61	8,04	7,40	8,10	8,56
Epoxi total	38,79	58,26	63,14	49,33	54,00	51,38
% de catalizador (basado en la masa total de epoxi)	3,75	3,27	3,18	3,75	3,75	4,17
% de sólidos	40,30	60,23	65,21%	51,24	56,08	53,57
Resultados del Ensayo:						
Resistencia cáustica	excelente	Excelente	excelente	buena	Justa	deficiente
Abrasión Bayer	1,20	1,36	1,52	0,61	0,53	0,44
Espesor del revestimiento (micras)	5,2 µm	4,95 µm	6,37 µm	5,28 µm	5,18 µm	5,17 µm
Calificación de gusanos/ampollas sin revestimiento duro** (control de revestimiento duro = 4/2)	1/1	No sometida a ensayo	No sometida a ensayo	2/2	5/5	5/5
Calificación de gusanos/ampollas con revestimiento duro de polisiloxano (control* = 5/5)	4/2	No sometida a ensayo	No sometida a ensayo	5/5	5/3	No sometida a ensayo

* capa fotocrómica basada en uretano-acrilato, preparada mediante revestimiento en molde de la lente oftálmica con revestimiento duro de polisiloxano

** el primer resultado se obtiene a t = 0, el segundo resultado se obtiene mediante inspección después de una hora

- 10 En la Tabla 3 que figura a continuación, el Ejemplo 2 se aplica en tres espesores diferentes de revestimiento (Ejemplo 2 (a), (b) y (c)) mediante la variación del tiempo de retirada de la lente en un método de revestimiento por inmersión. Cuanto más lentamente se retire la lente, tanto más fino será el revestimiento.

Tabla 3 Espesor de la capa como una función de la velocidad de retirada

15

	Ejemplo 2 (a)	Ejemplo 2 (b)	Ejemplo 2 (c)
Tiempo de retirada de la lente	15 segundos	30 segundos	60 segundos
Espesor del revestimiento	6,93 micras	4,70 micras	2,90 micras
Calificación de	1/1	1/1	4/3

gusanos/ampollas revestimiento duro polisiloxano**	sin de			
Calificación gusanos/ampollas revestimiento duro polisiloxano**	de con de	5/2	5/2	5/3
Abrasión Bayer		2,41	2,88	1,74

** el primer resultado se obtiene a $t = 0$, el segundo resultado se obtiene mediante inspección después de una hora

Como se puede ver, los comportamientos de gusanos/ampollas disminuyen con la disminución del espesor del revestimiento. Las mejores calificaciones se obtienen para el revestimiento epoxi que tiene un espesor de entre 4 y 5 μm .

REIVINDICACIONES

1. Composición termocurable, que comprende,
 - de 25 a 65% en peso, preferiblemente de 35% a 60% en peso, con respecto al peso total de la composición, de una
 5 mezcla de monómeros epoxi-funcionales, consistiendo dicha mezcla en
 - (a) al menos un monómero epoxi polifuncional seleccionado de monómeros que comprenden de 4 a 8, preferiblemente de 5 a 7 grupos glicidilo y/o grupos epoxi cicloalifáticos,
 - (b) al menos un monómero epoxi bi- o tri-funcional seleccionado de monómeros que comprenden dos o
 10 tres grupos glicidilo y/o grupos epoxi cicloalifáticos,
 - de 25 a 70% en peso, preferiblemente de 55 a 60% en peso, con respecto al peso total de la composición de al menos un disolvente orgánico seleccionado de monoéteres de glicol,
 - de 2,5 a 5% en peso, preferiblemente de 3,0 - 4,0% en peso, con respecto al peso total de los monómeros epoxi-funcionales (a) y (b), de al menos un catalizador ácido fuerte, que es inactivo a la temperatura ambiente (20 °C) y cataliza la apertura del anillo epoxi sólo cuando se calienta a una temperatura de al menos 80 °C,
 15 no conteniendo dicha composición termocurable cualesquiera monómeros no epoxi-funcionales, en particular no conteniendo cualesquiera monómeros acrílicos, metacrílicos o de silano.
2. Composición termocurable de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende, además, de 0,05 a 0,20% en peso de al menos un agente tensioactivo, seleccionándose dicho agente tensioactivo preferiblemente de polisiloxanos modificados con fluorocarbonos.
 20
3. Composición termocurable de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en donde la mezcla de monómeros epoxi-funcionales comprende de 5% a 85% en peso de monómeros epoxi polifuncionales, seleccionándose dichos monómeros epoxi polifuncionales preferiblemente de monómeros de glicidilo polifuncionales.
 25
4. Composición termocurable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 - 3, en donde la mezcla de monómeros epoxi-funcionales comprende de 76 a 85% en peso, preferiblemente de 79 a 83% en peso de monómeros epoxi polifuncionales (a), siendo el resto al menos un monómero epoxi tri-funcional (b) seleccionado de monómeros que comprenden tres grupos glicidilo.
 30
5. Composición termocurable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 - 3, en donde la mezcla de monómeros epoxi-funcionales comprende de 5 a 20% en peso, preferiblemente de 8 a 15% en peso de monómeros epoxi polifuncionales (a), siendo el resto al menos un monómero epoxi bi- o tri-funcional (b) seleccionado de monómeros que comprenden tres grupos glicidilo o epoxi cicloalifáticos.
 35
6. Composición termocurable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el disolvente monoéter de glicol se selecciona de alquil C₁₋₄-monoéteres de alquilenglicol, preferiblemente de alquil C₁₋₄-monoéteres de etilenglicol, alquil C₁₋₄-monoéteres de propilenglicol, alquil C₁₋₄-monoéteres de dietilenglicol, alquil C₁₋₄-monoéteres de trietilenglicol, alquil C₁₋₄-monoéteres de dipropilenglicol, y alquil C₁₋₄-monoéteres de tripropilenglicol.
 40
7. Composición termocurable de acuerdo con la reivindicación 6, en donde el monoéter de glicol es metil-éter de propilenglicol (1-metoxi-2-propanol).
8. Composición termocurable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que contiene menos de 15% en peso, preferiblemente menos de 13% en peso y lo más preferiblemente menos de 10% en peso de disolventes adicionales, en particular alcoholes inferiores tales como metanol, etanol, propanol o butanol.
 45
9. Composición termocurable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde el monómero epoxi polifuncional (a) se selecciona del grupo que consiste en diglicerol-tetraglicidil-éter, dipentaeritritol-tetraglicidil-éter, sorbitol-poliglicidil-éter, poliglicerol-poliglicidil-éter, pentaeritritol-poliglicidil-éter tal como pentaeritritol-tetraglicidil-éter.
 50
10. Composición termocurable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 - 9, en donde el monómero epoxi polifuncional es un monómero de glicidilo hexafuncional.
11. Composición termocurable de acuerdo con la reivindicación 10, en donde el monómero epoxi polifuncional (a) es sorbitol-poliglicidil-éter.
 55
12. Composición termocurable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde el monómero epoxi bi- o tri-funcional se selecciona del grupo que consiste en triglicidil-éter de trimetiloetano, triglicidil-éter de trimetilolmetano, triglicidil-éter de trimetilolpropano, triglicidil-éter de trifenilolmetano, triglicidil-éter de trisfenol, triglicidil-éter de tetrafenilol-etano, tetraglicidil-éter de tetrafenilol-etano, triglicidil-éter de p-aminofenol, triglicidil-éter de 1,2,6-hexanotriol, triglicidil-éter de glicerol, triglicidil-éter de diglicerol, triglicidil-éter de etoxilato de glicerol, triglicidil-éter de aceite de ricino, triglicidil-éter de glicerina propoxilado, diglicidil-éter de etilenglicol, diglicidil-éter de 1,4-butanodiol,
 60

diglicidil-éter de neopentilglicol, diglicidil-éter de ciclohexanodimetanol, diglicidil-éter de dipropilenglicol, diglicidil-éter de polipropilenglicol, diglicidil-éter de dibromoneopentilglicol, diglicidil-éter de bisfenol A hidrogenado, 3,4-epoxyciclohexilcarboxilato de (3,4-epoxyciclohexano)metilo y mezclas de los mismos.

- 5 13. Un método para formar un revestimiento duro protector en una lente oftálmica, en particular en una capa fotocromica de una lente oftálmica, comprendiendo dicho método las etapas sucesivas de
 - (i) revestir una composición termocurable como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 sobre una lente oftálmica, comprendiendo dicha lente preferiblemente una capa fotocromica,
 - 10 (ii) calentar la lente oftálmica revestida con la composición termocurable a una temperatura de al menos 80 °C, preferiblemente de 90 °C a 100 °C, durante al menos 5 minutos, a fin de formar un revestimiento libre de pegajosidad,
 - (iii) calentar la lente oftálmica con el revestimiento libre de pegajosidad a una temperatura de al menos 95°C, preferiblemente de 98 a 105 °C, durante al menos dos horas, preferiblemente durante 2,5 a 3,5 horas, a fin de obtener un revestimiento duro insoluble completamente curado.
- 15 14. El método de acuerdo con la reivindicación 13, que comprende, además, una etapa que consiste en formar una capa resistente a la abrasión basada en polisiloxano sobre el revestimiento duro claro insoluble curado obtenido en la etapa (ii).
- 20 15. Una lente oftálmica que comprende un revestimiento duro claro insoluble que resulta del curado térmico de una composición termocurable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.
- 25 16. La lente oftálmica de acuerdo con la reivindicación 15, que comprende, además, una capa fotocromica subyacente a la capa de revestimiento duro.