

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 505 698**

51 Int. Cl.:

C09D 133/14 (2006.01)

C09D 133/04 (2006.01)

C09D 4/00 (2006.01)

C09D 4/02 (2006.01)

C09D 4/06 (2006.01)

C09D 171/02 (2006.01)

C09D 147/00 (2006.01)

G02B 1/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.03.2004 E 04716518 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.06.2014 EP 1599554**

54 Título: **Tintado de sustratos ópticos**

30 Prioridad:

03.03.2003 AU 2003900960

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

10.10.2014

73 Titular/es:

**CARL ZEISS VISION AUSTRALIA HOLDINGS
LTD. (100.0%)
SHERRIFFS ROAD
LONSDALE, SA 5160, AU**

72 Inventor/es:

DIGGINS, DAVID ROBERT

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 505 698 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

Tintado de sustratos ópticos

5 La presente invención se refiere a métodos para recubrir sustratos ópticos con un recubrimiento tintado o coloreado. La invención se refiere también a composiciones que pueden usarse para recubrir sustratos ópticos tales como lentes oftálmicas con un recubrimiento tintado o coloreado, y a sustratos ópticos que se han recubierto usando los métodos y/o las composiciones de la invención.

10 **Antecedentes de la invención**

Actualmente se usan de manera extensa resinas ópticamente transparentes para la fabricación de sustratos ópticos tales como lentes para gafas. Estas resinas son ventajosas porque son ligeras, robustas y se procesan fácilmente.

15 Se usan resinas tanto termoplásticas como termoestables para la fabricación de sustratos ópticos. Las resinas termoestables particulares que se han usado incluyen polímeros de bis(alilcarbonato) de dietilenglicol tales como CR-39™ (una marca comercial de PPG Industries) que proporcionan sustratos ópticos que tienen buena transparencia y resistencia al calor y tienen mínima aberración cromática. Otra ventaja de estas resinas particulares es que son relativamente fáciles de tinter introduciendo un agente de tinter en la resina. En el campo de las lentes para gafas está de moda tinter o teñir lentes para dar a las lentes un tinte coloreado.

20 Una resina termoplástica popular que se usa en la fabricación de sustratos ópticos es un policarbonato de bisfenol A. Esta resina de policarbonato tiene buena transparencia, resistencia al impacto y resistencia al calor y tiene un índice de refracción relativamente alto. Sin embargo, los policarbonatos son más difíciles de teñir que algunas de las resinas termoestables mencionadas anteriormente tales como CR-39.

25 Un problema asociado con sustratos ópticos tanto termoestables como termoplásticos, y especialmente con sustratos de policarbonato, es su escasa resistencia a la abrasión. Con el fin de superar esta escasa resistencia a la abrasión, se han desarrollado recubrimientos resistentes a la abrasión ("recubrimientos duros"). Desafortunadamente, a menudo los recubrimientos duros no pueden tintarse.

30 Una clase de recubrimientos duros son los recubrimientos duros de organosiloxano. Los recubrimientos de organosiloxano se aplican a menudo a materiales para lentes termoestables. Sin embargo, se encuentra que cuanto más resistente a la abrasión sea el recubrimiento de organosiloxano, menos puede tintarse. En general, las resinas de organosiloxano no pueden tintarse por sí mismas. En su lugar, actúan como medio a través del cual pueden pasar las moléculas de tinte. Por tanto, independientemente de si puede tintarse el recubrimiento de organosiloxano, todavía se requiere que el sustrato subyacente pueda tintarse.

35 Otra clase de recubrimientos duros son los recubrimientos a base de acrilato. A menudo se usan estos recubrimientos para recubrir termoplásticos tales como policarbonato. Los recubrimientos de acrilato resistentes a la abrasión generalmente tampoco pueden tintarse. Hasta ahora, los recubrimientos de acrilato que pueden tintarse tienen una muy escasa resistencia a la abrasión.

40 Un método que puede usarse para aplicar un recubrimiento a sustratos termoestables es mediante recubrimiento en molde. Esto implica aplicar un recubrimiento a una superficie de molde, curar parcialmente el recubrimiento, ensamblar un par de molde, llenar el molde con un monómero de sustrato y después curar el sustrato de manera normal. Entonces se retira un sustrato recubierto del conjunto. El recubrimiento en molde es una manera muy económica de recubrir un sustrato óptico. Para sustratos ópticos tales como lentes terminadas, es necesario aplicar un recubrimiento tanto a la parte posterior como a la anterior de la lente. Con el fin de tinter una lente terminada es necesario haber aplicado un recubrimiento que puede tintarse a una o ambas superficies. Desafortunadamente, hasta ahora no existen sistemas conocidos adecuados como recubrimiento en molde que puede tintarse.

45 La presente invención tiene como objetivo proporcionar un método y/o una composición para tinter sustratos ópticos plásticos, incluyendo sustratos ópticos de policarbonato y termoestables, que alivia alguno de los problemas con los métodos y las composiciones de la técnica anterior.

50 A lo largo de toda esta memoria descriptiva puede hacerse referencia a documentos con el fin de describir los antecedentes de la invención o para describir aspectos de la invención. Sin embargo, no se hace ninguna admisión de que cualquier referencia, incluyendo cualquier patente o documento de patente, citado en esta memoria descriptiva constituya técnica anterior. En particular, se entenderá que, a menos que se indique lo contrario, la referencia a cualquier documento en el presente documento no constituye una admisión de que cualquiera de estos documentos forma parte del conocimiento general común en la técnica en Australia o en cualquier otro país. La discusión de las referencias indica lo que sus autores afirman, y el solicitante se reserva el derecho a cuestionar la precisión y la veracidad de cualquiera de los documentos citados en el presente documento.

65 El documento US-A-5827923 da a conocer una composición que puede usarse para formar un recubrimiento duro

que puede tintarse sobre un sustrato. La composición contiene: (A) sílice coloidal; (B) un monómero de acrilato o metacrilato que puede reaccionar con la sílice coloidal; (C) un monómero que contiene dos o más grupos acriloxilo o metacriloxilo; (D) un iniciador por radicales; y (E) un aditivo de tintabilidad.

5 Sumario de la invención

La presente invención proporciona un método para tinter un sustrato óptico según la reivindicación 1.

10 La presente invención también proporciona una composición de recubrimiento, que es adecuada para formar una capa de recubrimiento que puede tintarse resistente a la abrasión sobre un sustrato óptico según la reivindicación 23.

La presente invención también proporciona un sustrato óptico tintado que se tinta según el método de la invención.

15 En un aspecto preferido, las cantidades relativas del agente resistente a la abrasión (y) como porcentaje en p/p de sólidos y el monómero de alta reticulación (x) como porcentaje en p/p de monómeros son de entre $y = -0,75x + 60$ e $y = -0,60x + 30$, y más preferiblemente entre $y = -0,67x + 50$ e $y = -0,60x + 30$.

20 El sustrato óptico puede ser cualquier sustrato que funciona transmitiendo o reflejando la luz. Por tanto, el término incluye artículos ópticos tales como lentes oftálmicas y cualquier otro artículo óptico que puede requerir un recubrimiento que puede tintarse.

25 El método y la composición de la presente invención pueden ser particularmente adecuados para tinter sustratos ópticos que se forman a partir de un policarbonato aromático tal como el policarbonato de bisfenol A, aunque se apreciará que la invención no se limita necesariamente a esa aplicación particular.

30 La etapa de recubrir el sustrato óptico puede implicar aplicar la composición de recubrimiento a un sustrato óptico preformado o puede implicar aplicar el recubrimiento durante la formación del sustrato óptico, tal como en un procedimiento de recubrimiento en molde.

El compuesto de tintado puede ser uno o más de los tintes fijos que se conocen en la técnica. Alternativamente, el compuesto de tintado puede ser uno o más de tintes fotocromicos.

35 Las unidades de oxialquileo del monómero que tiene al menos cuatro unidades de oxialquileo contiguas pueden ser unidades de oxietileno. El monómero puede ser un monómero de di(met)acrilato con una estructura principal de polioxietileno de cadena larga. Tal como se usa en el presente documento el término "(met)acrilato" se refiere a o bien un grupo acrilato o bien un grupo metacrilato. También tal como se usa en el presente documento el término "oxialquileo" se refiere a grupos de fórmula $-(CH_2)_n-O-$ en la que n es superior o igual a dos. Los ejemplos no limitativos de grupos oxialquileo incluyen oxietileno, oxipropileno y oxibutileno.

40 En una forma de la invención el agente resistente a la abrasión es una especie coloidal acrilada tal como sílice coloidal, dióxido de titanio, dióxido de zirconio u otro óxido inorgánico. Lo más preferiblemente, el agente resistente a la abrasión es sílice coloidal acrilada que promueve la durabilidad de la adhesión y la resistencia a la abrasión del recubrimiento.

45 Breve descripción de la figura

La presente invención se describirá ahora en relación con diversas realizaciones ilustradas en la figura adjunta. Sin embargo, debe apreciarse que la siguiente descripción no limita la generalidad de la descripción anterior.

50 La figura 1 muestra un gráfico de la concentración de sílice coloidal frente a la concentración de monómero de alta reticulación (tris[2-acrilóiloxi]etil]isocianurato) y muestra el efecto de la concentración de cada uno sobre la tintabilidad de la composición de la invención. Los datos para la figura 1 se obtuvieron usando un sistema en el que se curó el recubrimiento bajo una cobertura de nitrógeno.

55 Descripción detallada de la invención

60 En una forma preferida de la presente invención el sustrato óptico es una lente oftálmica. Sin embargo, se apreciará que en una forma más amplia la invención no se restringe a la misma y la composición y los métodos pueden usarse para recubrir cualquier superficie óptica transparente.

65 La composición de recubrimiento de la invención incluye un monómero que tiene una estructura principal de polioxialquileo que contiene al menos cuatro unidades de oxialquileo, un agente resistente a la abrasión y un monómero de alta reticulación. La composición puede recubrirse sobre una lente preformada o sobre una superficie de molde antes de la colada de una lente en un procedimiento de recubrimiento en molde. El procedimiento de recubrimiento en molde básico es similar al descrito en la solicitud de patente internacional WO01/21375, que se

incorpora en el presente documento solamente con el fin de mostrar a modo de ejemplo procedimientos de recubrimiento en molde.

5 El procedimiento de recubrimiento en molde implica normalmente recubrir la superficie de colada de una sección de molde con la composición de la invención, opcionalmente en un disolvente adecuado. La composición puede aplicarse mediante una variedad de técnicas incluyendo pulverización, inmersión, aplicación con brocha, recubrimiento por flujo, recubrimiento por centrifugación y similares. Entonces puede curarse parcial o completamente la composición, por ejemplo mediante polimerización parcial iniciada por UV. El grado de polimerización puede controlarse tal como se describe en el documento WO01/21375.

10 Tras el recubrimiento de la sección de molde con la composición y el curado parcial y/o la eliminación del disolvente, se unen las partes del molde para formar una cavidad de molde recubierta. Entonces se vierte el monómero de lente en el interior del molde y se cura el plástico de la manera habitual.

15 El monómero que tiene una estructura principal de polioxialquileno que contiene al menos cuatro unidades de oxialquileno puede estar presente en la composición de recubrimiento en una cantidad de desde aproximadamente el 10 hasta aproximadamente el 100% en p/p del monómero total (es decir, monómero de polioxialquileno y monómero de alta reticulación). El monómero que tiene una estructura principal de polioxialquileno que contiene al menos cuatro unidades de oxialquileno puede ser un monómero que contiene una estructura principal de polioxietileno de cadena larga y es preferiblemente un monómero de di(met)acrilato con una estructura principal de polioxietileno de cadena larga. Los di(met)acrilatos de polioxietileno adecuados incluyen di(met)acrilato de polietilenglicol (200), di(met)acrilato de polietilenglicol (400) y di(met)acrilato de polietilenglicol (600).

25 El agente resistente a la abrasión es sílice coloidal acrilada aunque también podría usarse otra especie coloidal acrilada tal como dióxido de titanio, dióxido de zirconio u otro óxido inorgánico. El agente resistente a la abrasión promueve la durabilidad de la adhesión y la resistencia a la abrasión del recubrimiento. Preferiblemente, la sílice coloidal acrilada no contiene ninguna cantidad significativa de diacrilato de hexanodiol. El diacrilato de hexanodiol (HDDA) se usa comúnmente como dispersante en preparaciones de sílice coloidal acrilada comerciales. La cantidad de sílice coloidal acrilada que está presente en la composición puede variar hasta aproximadamente el 70% (sólidos en p/p), sin embargo, tal como se comenta en más detalle a continuación, la cantidad usada dependerá de la cantidad de monómero de alta reticulación que está presente en la composición.

35 Tal como se usa en el presente documento, el término "monómero de alta reticulación" se refiere a un monómero que tiene una estructura principal rígida o una estructura principal flexible unida a un núcleo rígido (tal como un anillo aromático) en el que la polimerización del monómero de alta reticulación proporciona un polímero que tiene un alto nivel de resistencia a la abrasión. El nivel de resistencia a la abrasión del recubrimiento polimerizado puede determinarse usando pruebas convencionales, cuyos detalles se proporcionan en los ejemplos proporcionados en el presente documento.

40 El monómero de alta reticulación puede ser tris[2-(met)acriloloixi]etil]isocianurato, di(met)acrilato de tris(2-hidroxi)etil]isocianurato, N,N',N"-tris(met)acrilhexahidro-s-triazina, tetra(met)acrilato de pentaeritritol, hexa(met)acrilato de dipentaeritritol, tetra(met)acrilato de pentaeritritol, tri(met)acrilato de tris(2-hidroxi)etil]isocianurato, tri(met)acrilato de trimetilolpropilo, hexa(met)acrilato de dipentaeritritol, 2,2,4,4,6,6-hexahidro-2,2,4,4,6,6-hexakis(2-((2-metil-1-oxo-2-propenil)oxi)etoxi)-1,3,5,2,4,6-triazatrisfosforina, (met)acrilatos de uretano tetra, penta y hexafuncionales y di(met)acrilato de triciclodecano-dimetanol. Monómeros de alta reticulación con estructuras principales polares tales como tris[2-(met)acriloloixi]etil]isocianurato y di(met)acrilato de tris(2-hidroxi)etil]isocianurato y N,N',N"-tris(met)acrilhexahidro-s-triazina son los más preferibles ya que su polaridad potencia la tintabilidad inherente de la composición de recubrimiento. El uso de tris[2-(met)acriloloixi]etil]isocianurato y di(met)acrilato de tris(2-hidroxi)etil]isocianurato y N,N',N"-tris(met)acrilhexahidro-s-triazina en la composición de recubrimiento también permite que el sustrato óptico recubierto se recubra por encima con recubrimientos duros.

50 El monómero de alta reticulación puede estar presente en la composición de recubrimiento en una cantidad de hasta aproximadamente el 80% en p/p del monómero total (es decir, monómero de alta reticulación y monómero de polioxialquileno de cadena larga). De nuevo, la cantidad usada dependerá de la cantidad de agente resistente a la abrasión que está presente en la composición.

55 El régimen de formulación para la composición de recubrimiento se representa de la mejor manera mediante el diagrama mostrado en la figura 1 y mediante la ecuación (I). Las regiones rellenas del gráfico representan la región que puede tintarse. La región sombreada entramada más oscura (■) representa la región más preferible en cuanto a tasa de tinte y rendimiento de propiedades. Las regiones sombreadas entramadas más claras (▣ y ▤) indican un rendimiento de propiedades similar pero tasas de tinte inferiores. La región en negro representa una resistencia a la abrasión inaceptable. La región en blanco es la región que no puede tintarse. A partir del diagrama, puede observarse que la preferencia de razón de monómeros depende del nivel de sílice. Si la sílice es baja, se requieren niveles más altos de tris[2-acriloloixi]etil]isocianurato. Si la sílice es alta, se requieren niveles más altos de di(met)acrilato de polietilenglicol (400).

Cuando los datos de la figura 1 se representan algebraicamente, las cantidades relativas del agente resistente a la abrasión (y) como porcentaje en p/p de sólidos y el monómero de alta reticulación (x) como porcentaje en p/p de monómeros son de entre:

5 $-y = -0,76x + 68$ e $y = -0,60x + 30$

(es decir el área sombreada   )

- preferiblemente entre $y = -0,75x + 60$ e $y = -0,60x + 30$

10 (es decir el área sombreada  );

- y más preferiblemente entre $y = -0,67x + 50$ e $y = -0,60x + 30$

15 (es decir el área sombreada .

A partir del diagrama mostrado en la figura 1, para un extremo axial, cuando no está presente sílice acrilada (aunque se requiera un agente resistente a la abrasión en la composición de recubrimiento de la presente invención), el porcentaje en peso de tris[2-(acrililoiloxi)etil]isocianurato es preferiblemente de entre aproximadamente el 50 y aproximadamente el 90%. Lo más preferiblemente, cuando no está presente sílice acrilada (aunque se requiera un agente resistente a la abrasión en la composición de recubrimiento de la presente invención), el porcentaje en peso de tris[2-(acrililoiloxi)etil]isocianurato es de entre aproximadamente el 50 y aproximadamente el 75%. Para el otro extremo axial, cuando no está presente tris[2-(acrililoiloxi)etil]isocianurato (aunque se requiera un monómero de alta reticulación en la composición de recubrimiento de la presente invención), el porcentaje en peso de sílice coloidal acrilada se encuentra preferiblemente entre aproximadamente el 30 y aproximadamente el 68%. Lo más preferiblemente, cuando no está presente tris[2-(acrililoiloxi)etil]isocianurato (aunque se requiera un monómero de alta reticulación en la composición de recubrimiento de la presente invención), el porcentaje en peso de sílice coloidal acrilada se encuentra entre aproximadamente el 30 y aproximadamente el 50%.

30 La capa de recubrimiento que se forma proporciona buena resistencia a la abrasión. Por ejemplo, usando tris(2-(acrililoiloxi)etil]isocianurato y di(met)acrilato de polietilenglicol (400) es posible lograr resistencias a la abrasión que sean hasta 3 veces más resistentes a la abrasión en la prueba de Bayer convencional que CR-39 no recubierta, y hasta 20 veces más resistentes a la abrasión en la prueba de lana de acero convencional que CR-39 no recubierta.

35 Una diferencia clave entre un recubrimiento usado como recubrimiento en molde en comparación con uno usado como recubrimiento de policarbonato es el disolvente que se usa con la composición de recubrimiento. En el caso de recubrimiento en molde, la elección del disolvente no es crítica. En el caso de un recubrimiento de policarbonato, la elección del disolvente es crítica. Cuando se usa el método para tintar lentes ópticas de policarbonato, la composición de recubrimiento incluye preferiblemente un disolvente para promover la adhesión del recubrimiento al policarbonato. Si el disolvente no es suficientemente agresivo frente al policarbonato, entonces el nivel de adhesión del recubrimiento al sustrato de lente de policarbonato no será suficiente. Alternativamente, si el disolvente seleccionado es demasiado agresivo, entonces el recubrimiento se volverá opaco. Los disolventes adecuados incluyen cetonas tales como metil isobutil cetona, y ésteres tales como acetato de etilo. Sin embargo, puede ser necesario atenuar la agresividad de estos disolventes mediante la adición de alcohol tal como isopropanol o n-butanol.

50 Sorprendentemente, se ha encontrado que la combinación de disolventes seleccionada puede influir en la tasa de tinte del recubrimiento curado. Sin limitarse a ninguna teoría, puede especularse que los efectos jaula del disolvente pueden afectar al mecanismo de curado y por tanto afectar a la estructura de la matriz polimérica formada. A este respecto, se encontró que el uso de ésteres era ventajoso con respecto a cetonas en cuanto a aumento de la tasa de captación de tinte.

55 Tras haberse recubierto un sustrato de lente con la composición de la invención la composición se cura preferiblemente completa o parcialmente. Preferiblemente se usan fotoiniciadores de alta eficacia y/o UV de alta intensidad para superar la inhibición por oxígeno durante la polimerización de la composición de recubrimiento. El fotoiniciador óptimo depende del espectro y de la intensidad de la fuente de luz de irradiación. Son adecuadas lámparas de UV de alta intensidad que están disponibles de Fusion Corporation y Xenon Corporation.

60 Iniciadores de la fotopolimerización adecuados son acrilatoína y derivados de la misma, tales como benzoína, benzoin metil éter, benzoin etil éter, benzoin isopropil éter, benzoin isobutil éter y α -metilbenzoína; dicetonas tales como bencilo y diacetilo, etc.; sulfuros orgánicos tales como monosulfuro de difenilo, disulfuro de difenilo, sulfuro de decilfenilo y monosulfuro de tetrametiluram; ditiocarbamatos de S-acilo, tales como ditiocarbamato de S-benzoil-N,N-dimetilo; fenonas tales como acetofenona, α,α,α -tribromacetofenona, α,α -dietoxiacetofenona, α,α -dimetoxi- α -fenilacetofenona, o-nitro- α,α,α -tribromacetofenona, benzofenona y p,p'-bis(dimetilamino)benzofenona; sales de yodonio aromático y sulfonio aromático, haluros de sulfonio tales como cloruro de p-toluenosulfonio, cloruro de 1-naftalenosulfonio, cloruro de 2-naftalenosulfonio, cloruro de 1,3-bencenodisulfonio, bromuro de 2,4-

dinitrobenzenosulfonilo y cloruro de p-acetamidobenzenosulfonilo.

Aunque la elección de fotoiniciador no está restringida a ninguna clase específica, es necesario tenerlo en consideración de manera que no se confiera un color residual al recubrimiento curado. Los ejemplos de
5 fotoiniciadores disponibles comercialmente incluyen: Lucirin TPO, Irgacure 651, Irgacure 819, Irgacure 1800, Irgacure 500, Irgacure 907, Darocure 4043, Darocure 1664, Darocure 1116 y Vigure 55.

Dependiendo de la elección de fotoiniciador y de la fuente de irradiación, puede ser necesario o no llevar a cabo el curado en un entorno reducido en oxígeno. Sin embargo, si se seleccionan fuentes de irradiación y fotoiniciadores
10 óptimos la diferencia del rendimiento entre resinas de recubrimiento curadas al aire frente a las curadas en un entorno reducido en oxígeno es mínima. El curado en un entorno reducido en oxígeno también amplía la elección de fuentes de irradiación y fotoiniciadores.

Si el curado se lleva a cabo al aire, puede ser necesario aumentar la cantidad de agente resistente a la abrasión y/o monómero de alta reticulación con el fin de obtener una resistencia a la abrasión satisfactoria. Por este motivo la
15 gama de recubrimientos viables que pueden obtenerse con un sistema de curado reducido en oxígeno (por ejemplo un sistema con cobertura de nitrógeno) es mayor que para un sistema curado al aire.

La composición también puede polimerizarse mediante curado usando iniciadores térmicos. También puede ser necesario llevar a cabo el uso de un iniciador de este tipo en un entorno reducido en oxígeno. El iniciador puede ser
20 cualquiera de los iniciadores térmicos adecuados conocidos en la técnica. La naturaleza del iniciador utilizado en la composición depende del material etilénicamente insaturado usado. Por ejemplo, para aquellos materiales etilénicamente insaturados que experimentan polimerización por radicales libres, iniciadores adecuados son compuestos que liberan o generan un radical libre tras la adición de energía. Tales iniciadores incluyen sistemas
25 peroxi, azo y redox cada uno de los cuales se conoce bien y se describe en la técnica de polimerización.

Entre los iniciadores por radicales libres se incluyen los catalizadores activados por calor convencionales tales como peróxidos orgánicos e hidroperóxidos orgánicos. Ejemplos de estos catalizadores son peróxido de benzoilo, perbenzoato de terc-butilo, hidroperóxido de cumeno, azobis(isobutironitrilo) y similares.
30

Los compuestos de tintado adecuados incluyen tintes que se usan normalmente por laboratorios ópticos, tales como tintes BPI de Brain Power Incorporated, tintes Perma de Inland, tintes Shades Lens de Cerium Optical.

El procedimiento de tintado implica normalmente la inmersión de una lente en una disolución calentada (generalmente basada en agua) de tintes disueltos. Sin embargo, existe un procedimiento de tinte alternativo mediante el cual pueden sumergirse las lentes en una disolución de tinte que se calienta posteriormente en un microondas.
35

Cuando las moléculas de tinte son tintes fotocromáticos, los tintes pueden incorporarse en un recubrimiento aplicando un segundo recubrimiento que contiene tintes fotocromáticos sobre el recubrimiento de esta invención. Entonces se calienta la lente, junto con los dos recubrimientos hasta una temperatura elevada para permitir la difusión de los tintes fotocromáticos desde el recubrimiento que contienen el tinte fotocromático al interior del recubrimiento de esta invención. Entonces se elimina el recubrimiento original que contiene el tinte fotocromático dejando el recubrimiento de esta invención que ahora contiene el tinte fotocromático. Este procedimiento se conoce comúnmente como
40 procedimiento de imbibición y se describe en la patente estadounidense 5.130.353.

La naturaleza química de una resina de recubrimiento requerida para aceptar moléculas de tinte es similar a la requerida para aceptar moléculas de tinte fotocromático. Sin embargo, en el caso de tintes fotocromáticos su incorporación en un recubrimiento es más problemática que con moléculas de tinte. Las moléculas de tinte fotocromático son más grandes y también requieren concentraciones más altas por volumen unitario de resina de recubrimiento para que sean eficaces.
50

Pueden seleccionarse tintes fotocromáticos adecuados de uno o más del grupo que consiste en antraquinonas, ftalocianinas, espiro-oxazinas, cromenos, piranos y fulgidas.
55

Pueden seleccionarse ejemplos de tintes fotocromáticos preferidos del grupo que consiste en:

1,3-dihidroespiro[2H-antra[2,3-d]imidazol-2,1'-ciclohexano]-5,10-diona,

60 1,3-dihidroespiro[2H-antra[2,3-d]imidazol-2,1'-ciclohexano]-5,11-diona,

1,3-dihidro-4-(feniltio)espiro[2H-antra-1',2-diimidazol-2,1'-ciclohexano-6,11-diona,

1,3-dihidroespiro[2-H-antra[1,2-d]imidazol-2,1'-cicloheptano]-6,11-diona,

65 1,3,3-trimetilespiroindol-2,3'-[3H]nafto[2,1-b]-1,4-oxazina,

2-metil-3,3'-espiro-bi-[3H-nafto[2,1-bipiran](2-Me),

2-fenil-3-metil-7-metoxi-8'-nitroespiro[4H-1-benzopiran-4,3'-[3H]-nafto[2,1-b]pirano,
 5 espiro[2H-1-benzopiran-2,9'-xanteno],

8-metoxi-1',3',3'-dimetilespiro(2H-1-benzopiran-2,2'-(1'H)-quinolina,

10 2,2'-espiro-bi-[2H-1-benzopirano],

5'-amino-1',3',3'-trimetilespiro[2H-1-benzopiran-2,2'-indolina,

15 etil-β-metil-β-(3',3'-dimetil-6-nitroespiro(2H-1-benzopiran-2,2'-indolin-1'-il)-propenoato,

(1,3-propanodiol)bis[3',3'-dimetil-6-nitroespiro[2H-1-benzopiran-2,2'-indolina],

3,3'-dimetil-6-nitroespiro[2H-1-benzopiran-2,2'-benzoxazolona],

20 6'-metiltio-3,3'-dimetil-8-metoxi-6-nitroespiro[2H-1-benzopiran-2,2'-benzotiozolona],

(1,2-etanodiol)bis[8-metoxi-3-metil-6-nitroespiro[2H-1-benzopiran-2,2'-benzotiozolona],

N-N'-bis(3,3'-dimetil-6-nitroespiro[2H-1-benzopiran-2,2'(3'H)-benzotioazol-6'-il)decanodiamida],

25 anhídrido α-(2,5-dimetil-3-furil)etiliden(Z)-etilidensuccínico,

α-(2,5-dimetil-3-furil)- α',δ-dimetilfulgida,

30 2,5-difenil-4-(2'-clorofenil)imidazol,

(2',4'-dinitrofenil)metil-1H-bencimidazol,

35 N,N-dietil-2-fenil-2H-fenantro[9,10-d]imidazol-2-amina y

2-nitro-3-aminofluoren-2-amino-4-(2'-furanil)-6H-1,3-tiazin-6-tiona.

Un método de imbibición de tintes fotocromicos en una lente que es particularmente adecuado para el recubrimiento de esta invención es el descrito en la patente estadounidense 5.130.353.

40 Con el fin de proporcionar un sistema fotocromico de intensidad deseada, es necesario que esté presente una cantidad suficiente de tinte fotocromico. Si va embeberse un elemento óptico con recubrimiento duro con tinte fotocromico o bien se aplica un recubrimiento que puede embeberse fácilmente fino sobre un elemento que puede embeberse fácilmente o bien es necesario que el recubrimiento que puede embeberse fácilmente tenga un grosor suficiente para alojar un nivel suficiente de tinte fotocromico. Generalmente se requiere una profundidad de recubrimiento de aproximadamente 30 micrómetros para que se embeba. Tal recubrimiento que puede embeberse fácilmente puede aplicarse o bien mediante un procedimiento de recubrimiento en molde o bien mediante un procedimiento de recubrimiento convencional.

50 Descripción de realizaciones preferidas de la invención

A continuación se hará referencia a los ejemplos que representan los principios generales anteriores de la presente invención. Sin embargo, debe entenderse que los ejemplos son realizaciones preferidas de la invención y que la siguiente descripción no limita la generalidad de la descripción anterior.

55 Ejemplo 1

Se usó la siguiente composición en un procedimiento de recubrimiento por centrifugación para una lente de policarbonato tal como se describe en el presente documento.

60 Se suministra sílice coloidal acrilada como un concentrado en diacrilato de polietilenglicol (400). Tras su análisis, la descomposición química del concentrado es tal como sigue:

Contenido en sílice	56,6%
Contenido en sólidos de sílice	80,6%
Isopropanol	10,0%

ES 2 505 698 T3

Metil isobutil cetona	7,1%
Agua	2,3%

Formulación de resina final deseada:

tris[2-(acrililoiloxi)etil]isocianurato	20% (p/p de monómero)
di(met)acrilato de polietilenglicol (400)	80% (p/p de monómero)

Sílice coloidal acrilada	20% (p/p de sólidos)
Irgacure 651	5% (p/p de sólidos)
BYK 300	0,8% (p/p de sólidos)
Sólidos	50% (p/p)

Acetato de etilo (más disolvente residual)* 50% (p/p)

*El disolvente consiste principalmente en el acetato de etilo añadido. Sin embargo, están presentes metil isobutil cetona, isopropanol y agua residuales en la sílice coloidal acrilada que contribuirán a la formulación final.

5 Procedimiento

A un vaso de precipitados de 200 ml se le añaden 22,0 g de diacrilato de polietilenglicol (400), 7,4 g de tris[2-(acrililoiloxi)etil]isocianurato, 21,9 g de sílice coloidal acrilada, 45,8 g de acetato de etilo, 0,4 g de Byk 300 y 2,5 g de benzofenona. Se cubre el vaso de precipitados con papel de aluminio para impedir que la luz UV dispersa inicie la polimerización. Esta mezcla producirá la siguiente formulación exacta:

10

tris[2-(acrililoiloxi)etil]isocianurato	20% (p/p de monómero)
diacrilato de polietilenglicol (400)	80% (p/p de monómero)
Sílice coloidal acrilada	20% (p/p de sólidos)
Irgacure 651	5% (p/p de sólidos)
BYK 300	0,8% (p/p de sólidos)
Acetato de etilo	45,8% (p/p)
Isopropanol	2,2% (p/p)
Metil isobutil cetona	1,6% (p/p)
Agua	0,5% (p/p)
Sólidos	50% (p/p)

Se recubrió por centrifugación la composición sobre una lente de policarbonato usando procedimientos de recubrimiento convencionales.

15

Modo de curado

Se curó la composición mediante exposición de 15 segundos a una lámpara D de Fusion Corporation con cobertura de nitrógeno.

20

Método de tizado

Se añaden 100 ml de BPI Black (de Brain Power Incorporated) a 1 litro de agua, se mezclan y se calientan hasta 96°C. Se sumergen las lentes en la disolución durante un periodo de tiempo fijado y se mide la transmisión. Se repite este procedimiento periódicamente hasta que se alcanza la transmisión deseada. Se registra el tiempo total que la lente está en la disolución de tizado.

25

Propiedades

Lana de acero	★★★★★
Bayer	★★★★
Tiempo hasta alcanzar el 20% de T	10 min

30

Las clasificaciones de resistencia a la abrasión de Bayer y con lana de acero se basan en la resistencia a la abrasión de un material seleccionado en relación con CR-39. Se cuantifica la resistencia a la abrasión en cuanto a la cantidad de opacidad desarrollada cuando se somete a abrasión una lente. Cuanto mayor es el nivel de opacidad, menos resistente a la abrasión es una lente. La valoración por estrellas se basa en la razón del nivel de opacidad para una lente de muestra con respecto al nivel de opacidad para una lente de CR-39 no recubierta. La valoración por

35

estrellas se basa en las siguientes razones de opacidad.

Resistencia a la abrasión con lana de acero

<0,5	sin estrellas
0,5 ~ 1,0	★
1,0 □ 1,5	★★
1,5 □ 2,5	★★★
2,5 □ 10	★★★★
>10	★★★★★

5

Resistencia a la abrasión de Bayer

<0,5	sin estrellas
0,5 □ 1,0	★
1,0 □ 1,5	★★
1,5 □ 2,5	★★★
2,5 □ 5	★★★★
>5	★★★★★

Ejemplo 2

10

Se usó la siguiente composición en un procedimiento de recubrimiento por centrifugación para una lente de policarbonato tal como se describe en el presente documento.

tris[2-(acrililoilo)etil]isocianurato	30% (p/p de monómero)
diacrilato de polietilenglicol (400)	70% (p/p de monómero)
Sílice coloidal acrilada	25% (p/p de sólidos)
Benzofenona	5% (p/p de sólidos)
BYK 300	0,8% (p/p de sólidos)
Sólidos	50% (p/p)
Acetato de etilo (más disolvente residual)	50% (p/p)

15 *Modo de curado*

Se curó la composición mediante exposición de 15 segundos a una lámpara D de Fusion Corporation al aire.

Propiedades

20

Lana de acero	★★★★ - ★★★★★
Bayer	★★★
Tiempo hasta alcanzar el 20% de T	40 min

Ejemplo 3

25 Se usó la siguiente composición en un procedimiento de recubrimiento por centrifugación para una lente de policarbonato tal como se describe en el presente documento.

tris[2-(acrililoilo)etil]isocianurato	40% (p/p de monómero)
diacrilato de polietilenglicol (400)	60% (p/p de monómero)
Sílice coloidal acrilada	20% (p/p de sólidos)
Benzofenona	5% (p/p de sólidos)
BYK 300	0,8% (p/p de sólidos)
Sólidos	50% (p/p)
Acetato de etilo (más disolvente residual)	50% (p/p)

Modo de curado

30 Exposición de 15 segundos a una lámpara D de Fusion Corporation al aire.

Propiedades

ES 2 505 698 T3

Lana de acero ★★★★★
Bayer ★★★
Tiempo hasta alcanzar el 50% de T 15 min

Ejemplo 4

- 5 Se usó la siguiente composición en un procedimiento de recubrimiento en molde para una lente de CR-39 tal como se describe en el presente documento.

tris[2-(acrililoilo)etil]isocianurato	20% (p/p de monómero)
diacrilato de polietilenglicol (400)	80% (p/p de monómero)
Sílice coloidal acrilada	20% (p/p de sólidos)
Irgacure 651	5% (p/p de sólidos)
BYK 300	0,8% (p/p de sólidos)
Sólidos	14% (p/p)
Acetato de etilo (más disolvente residual)	86% (p/p)

Modo de curado

- 10 Se aplicó la composición a la superficie posterior de un molde anterior y se curó parcialmente con una exposición de 5 segundos a una lámpara D de Fusion Corporation al aire. Se ensamblaron el molde posterior y anterior y se llenaron con monómero de CR-39 y se curó térmicamente usando procedimientos convencionales.

Propiedades

15

Lana de acero ★★★★★
Bayer ★★★★★
Tiempo hasta alcanzar el 50% de T 7 min

(superficie posterior enmascarada)

Ejemplo 5

- 20 Se usó la siguiente composición en un procedimiento de recubrimiento por centrifugación para una lente de policarbonato tal como se describe en el presente documento

diacrilato de polietilenglicol (400)	100% (p/p de monómero)
Sílice coloidal acrilada	40% (p/p de sólidos)
Irgacure 651	5% (p/p de sólidos)
BYK 300	0,8% (p/p de sólidos)
Sólidos	50% (p/p)
Acetato de etilo (más disolvente residual)	50% (p/p)

Modo de curado

- 25 Exposición de 15 segundos a una lámpara D de Fusion Corporation al aire.

Propiedades

Lana de acero ★★★★★
Bayer ★★★
Tiempo hasta alcanzar el 50% de T 10 min

30 Ejemplo 6

Se usó la siguiente composición en un procedimiento de recubrimiento por centrifugación para una lente de policarbonato tal como se describe en el presente documento

tris[2-(acrililoilo)etil]isocianurato	70% (p/p de monómero)
diacrilato de polietilenglicol (400)	30% (p/p de monómero)

ES 2 505 698 T3

Sílice coloidal acrilada	0% (p/p de sólidos)
Irgacure 651	5% (p/p de sólidos)
BYK 300	0,8% (p/p de sólidos)
Sólidos	50% (p/p)
Acetato de etilo (más disolvente residual)	50% (p/p)

Modo de curado

5 Exposición de 15 segundos a una lámpara D de Fusion Corporation al aire.

Propiedades

Lana de acero	★★★★★
Bayer	★★
Tiempo hasta alcanzar el 50% de T	35 min

10 Finalmente, pueden hacerse otras variaciones y modificaciones en las preparaciones y los métodos descritos en el presente documento que también están dentro del alcance de la presente invención.

REIVINDICACIONES

1.- Método para tinter un sustrato óptico, incluyendo el método las etapas de:

5 - aplicar una composición de recubrimiento que contiene:

un monómero polimerizable que tiene una estructura principal de polioxialquileno que contiene al menos cuatro unidades de oxialquileno contiguas, y

10 un agente resistente a la abrasión y un monómero polimerizable de alta reticulación al sustrato óptico,

- polimerizar la composición de recubrimiento para formar una capa de recubrimiento resistente a la abrasión, e

15 - introducir un compuesto de tintado en la capa de recubrimiento para tinter de ese modo el sustrato óptico, en el que las cantidades relativas del agente resistente a la abrasión (y) como porcentaje en p/p de sólidos y el monómero de alta reticulación (x) como porcentaje en p/p de monómeros son de entre $y = -0,76x + 68$ e $y = -0,60x + 30$.

20 2.- Método para tinter un sustrato óptico según la reivindicación 1, en el que las cantidades relativas del agente resistente a la abrasión (y) como porcentaje en p/p de sólidos y el monómero de alta reticulación (x) como porcentaje en p/p de monómeros son de entre $y = -0,75x + 60$ e $y = -0,60x + 30$.

25 3.- Método para tinter un sustrato óptico según la reivindicación 2, en el que las cantidades relativas del agente resistente a la abrasión (y) como porcentaje en p/p de sólidos y el monómero de alta reticulación (x) como porcentaje en p/p de monómeros son de entre $y = -0,67x + 50$ e $y = -0,60x + 30$.

4.- Método para tinter un sustrato óptico según la reivindicación 1, en el que el monómero polimerizable que tiene una estructura principal de polioxialquileno tiene una estructura principal de polioxietileno.

30 5.- Método para tinter un sustrato óptico según la reivindicación 4, en el que el monómero polimerizable que tiene una estructura principal de polioxialquileno es un monómero de diacrilato.

6.- Método para tinter un sustrato óptico según la reivindicación 4, en el que el monómero polimerizable que tiene una estructura principal de polioxialquileno es un monómero de dimetacrilato.

35 7.- Método para tinter un sustrato óptico según la reivindicación 4, en el que el monómero que tiene una estructura principal de polioxialquileno se selecciona del grupo que consiste en diacrilato de polietilenglicol (200), diacrilato de polietilenglicol (400), diacrilato de polietilenglicol (600), dimetacrilato de polietilenglicol (200), dimetacrilato de polietilenglicol (400) y dimetacrilato de polietilenglicol (600).

40 8.- Método para tinter un sustrato óptico según la reivindicación 7, en el que el agente resistente a la abrasión es una especie coloidal acrilada.

9.- Método para tinter un sustrato óptico según la reivindicación 8, en el que la especie coloidal acrilada se selecciona del grupo que consiste en sílice coloidal, dióxido de titanio y dióxido de zirconio.

45 10.- Método para tinter un sustrato óptico según la reivindicación 9, en el que el agente resistente a la abrasión es sílice coloidal acrilada.

50 11.- Método para tinter un sustrato óptico según la reivindicación 10, en el que el monómero de alta reticulación se selecciona de la lista que consiste en tris[2-(met)acriloloxi]etil]isocianurato, di(met)acrilato de tris(2-hidroxietil)isocianurato, N,N',N"-tris(met)acrilhexahidro-s-triazina, tetra(met)acrilato de pentaeritritol, hexa(met)acrilato de dipentaeritritol, tetra(met)acrilato de pentaeritritol, tri(met)acrilato de tris(2-hidroxietil)isocianurato, tri(met)acrilato de trietilpropilo, hexa(met)acrilato de dipentaeritritol, 2,2,4,4,6,6-hexahidro-2,2,4,4,6,6-hexakis(2-((2-metil-1-oxo-2-propenil)oxi)etoxi)-1,3,5,2,4,6-triazatrisfosforina, (met)acrilatos de uretano tetra, penta y hexafuncionales y di(met)acrilato de triciclodecano-dimetanol.

55 12.- Método para tinter un sustrato óptico según la reivindicación 11, en el que el monómero de alta reticulación es tris[(2-acriloloxi)etil]isocianurato.

60 13.- Método para tinter un sustrato óptico según la reivindicación 11, en el que el monómero de alta reticulación es diacrilato de tris(2-hidroxietil)isocianurato.

65 14.- Método para tinter un sustrato óptico según la reivindicación 1, en el que el sustrato óptico es una lente oftálmica.

15.- Método para tinter un sustrato óptico según la reivindicación 1, en el que el sustrato óptico se forma a partir de

un policarbonato aromático.

- 5 16.- Método para tinter un sustrato óptico según la reivindicación 15, en el que la composición de recubrimiento incluye un disolvente.
- 17.- Método para tinter un sustrato óptico según la reivindicación 16, en el que el disolvente se selecciona del grupo que consiste en cetonas y ésteres.
- 10 18.- Método para tinter un sustrato óptico según la reivindicación 17, en el que el disolvente es metil isobutil cetona.
- 19.- Método para tinter un sustrato óptico según la reivindicación 17, en el que el disolvente es acetato de etilo.
- 15 20.- Método para tinter un sustrato óptico según la reivindicación 17, en el que el disolvente también incluye isopropanol o n-butanol.
- 21.- Método para tinter un sustrato óptico según la reivindicación 1, en el que el compuesto de tinterado es un tinte fijo.
- 20 22.- Método para tinter un sustrato óptico según la reivindicación 1, en el que el compuesto de tinterado es un tinte fotocromico.
- 23.- Composición de recubrimiento que es adecuada para formar una capa de recubrimiento que puede tintarse resistente a la abrasión sobre un sustrato óptico, incluyendo la composición de recubrimiento:
- 25 - un monómero polimerizable que tiene una estructura principal de polioxialquileno que contiene al menos cuatro unidades de oxialquileno contiguas, y
- un agente resistente a la abrasión y un monómero polimerizable de alta reticulación,
- 30 en la que la composición de recubrimiento puede polimerizarse para formar una capa de recubrimiento resistente a la abrasión sobre el sustrato óptico en el que puede introducirse un compuesto de tinterado, en la que las cantidades relativas del agente resistente a la abrasión (y) como porcentaje en p/p de sólidos y el monómero de alta reticulación (x) como porcentaje en p/p de monómeros son de entre $y = -0,76x + 68$ e $y = -0,60x + 30$.
- 35 24.- Composición de recubrimiento para tinter un sustrato óptico según la reivindicación 23, en la que las cantidades relativas del agente resistente a la abrasión (y) como porcentaje en p/p de sólidos y el monómero de alta reticulación (x) como porcentaje en p/p de monómeros son de entre $y = -0,75x + 60$ e $y = -0,60x + 30$.
- 40 25.- Composición de recubrimiento para tinter un sustrato óptico según la reivindicación 24, en la que las cantidades relativas del agente resistente a la abrasión (y) como porcentaje en p/p de sólidos y el monómero de alta reticulación (x) como porcentaje en p/p de monómeros son de entre $y = -0,67x + 50$ e $y = -0,60x + 30$.
- 26.- Composición de recubrimiento según la reivindicación 23, en la que el monómero polimerizable que tiene una estructura principal de polioxialquileno tiene una estructura principal de polioxietileno.
- 45 27.- Composición de recubrimiento según la reivindicación 26, en la que el monómero que tiene una estructura principal de polioxialquileno es un monómero de diacrilato.
- 28.- Composición de recubrimiento según la reivindicación 26, en la que el monómero que tiene una estructura principal de polioxialquileno es un monómero de dimetacrilato.
- 50 29.- Composición de recubrimiento según la reivindicación 26, en la que el monómero que tiene una estructura principal de polioxialquileno se selecciona del grupo que consiste en diacrilato de polietilenglicol (200), diacrilato de polietilenglicol (400), diacrilato de polietilenglicol (600), dimetacrilato de polietilenglicol (200), dimetacrilato de polietilenglicol (400) y dimetacrilato de polietilenglicol (600).
- 55 30.- Composición de recubrimiento según la reivindicación 29, en la que el agente resistente a la abrasión es una especie coloidal acrilada.
- 60 31.- Composición de recubrimiento según la reivindicación 30, en la que la especie coloidal acrilada se selecciona del grupo que consiste en sílice coloidal, dióxido de titanio y dióxido de zirconio.
- 32.- Composición de recubrimiento según la reivindicación 31, en la que la especie coloidal acrilada es sílice coloidal acrilada.
- 65 33.- Composición de recubrimiento según la reivindicación 32, en la que el monómero de alta reticulación se selecciona de la lista que consiste en tris[2-(met)acriloloxi]etil]isocianurato, di(met)acrilato de tris(2-

- 5 hidroxietil)isocianurato, N,N',N"-tris(met)acrilhexahidro-s-triazina, tetra(met)acrilato de pentaeritritol, hexa(met)acrilato de dipentaeritritol, tetra(met)acrilato de pentaeritritol, tri(met)acrilato de tris(2-hidroxietil)isocianurato, tri(met)acrilato de trietilolpropilo, hexa(met)acrilato de dipentaeritritol, 2,2,4,4,6,6-hexahidro-2,2,4,4,6,6-hexakis(2-((2-metil-1-oxo-2-propenil)oxi)etoxi)-1,3,5,2,4,6-triazatrisfosforina, (met)acrilatos de uretano tetra, penta y hexafuncionales y di(met)acrilato de triciclodecano-dimetanol.
- 10 34.- Composición de recubrimiento según la reivindicación 33, en la que el monómero de alta reticulación es tris[(2-acriloiloxi)etil]isocianurato.
- 15 35.- Composición de recubrimiento según la reivindicación 33, en la que el monómero de alta reticulación es diacrilato de tris(2-hidroxietil)isocianurato.
- 36.- Composición de recubrimiento según la reivindicación 33, en la que la composición de recubrimiento incluye un disolvente.
- 20 37.- Composición de recubrimiento según la reivindicación 36, en la que el disolvente se selecciona del grupo que consiste en cetonas y ésteres.
- 38.- Composición de recubrimiento según la reivindicación 37, en la que el disolvente es metil isobutil cetona.
- 39.- Composición de recubrimiento según la reivindicación 37, en la que el disolvente es acetato de etilo.
- 40.- Composición de recubrimiento según la reivindicación 39, en la que el disolvente también incluye isopropanol o n-butanol.

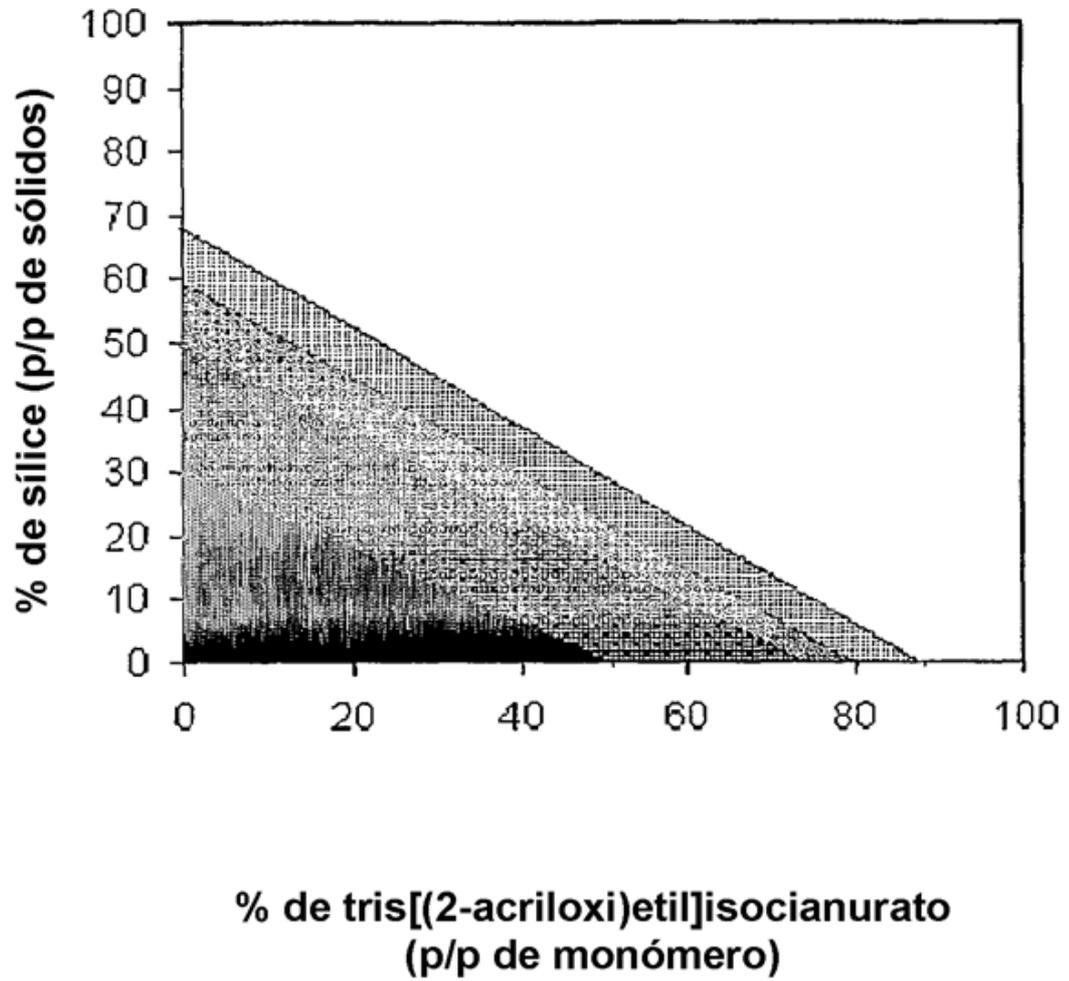


Figura 1