(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 553 886**

(51) Int. Cl.:

G02B 1/11 (2015.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.06.2007** **E 07803952 (6)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.08.2015** **EP 2033021**

(54) Título: **Artículo de óptica revestido de una subcapa y de un revestimiento antirreflectante multicapas resistente a la temperatura, y procedimiento de fabricación**

(30) Prioridad:

28.06.2006 FR 0652690

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.12.2015

(73) Titular/es:

ESSILOR INTERNATIONAL (COMPAGNIE GENERALE D'OPTIQUE) (100.0%)
147, RUE DE PARIS
94220 CHARENTON LE PONT, FR

(72) Inventor/es:

BEINAT, OLIVIER;
SIRJEAN, JEAN-LOUIS y
THOMAS, MICHÈLE

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 553 886 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 revestido de una subcapa y de un revestimiento antirreflectante multicapas resistente a la temperatura, y procedimiento de fabricación

El presente invento se refiere, de manera general, a un artículo de óptica que comprende un sustrato revestido con un revestimiento antirreflectante multicapas, que posee una resistencia aumentada frente a la temperatura y una buena resistencia a la abrasión, en particular una lente oftálmica para gafas, así como a un procedimiento de fabricación de tal artículo.

En el campo de la óptica oftálmica, es clásico revestir una lente oftálmica de diversos revestimientos con el fin de conferir a esta lente diversas propiedades mecánicas y/u ópticas. Así, clásicamente, se forman sucesivamente sobre una lente oftálmica revestimientos tales como revestimientos antichoque, anti-abrasión y/o antirreflectante.

Un revestimiento antirreflectante se define como un revestimiento, depositado en la superficie de un artículo óptico, que mejora las propiedades antirreflectantes del artículo de óptica final. Permite reducir la reflexión de la luz en la interfaz artículo-aire sobre una parte relativamente grande del espectro visible.

Los revestimientos antirreflectantes son bien conocidos y comprenden clásicamente un apilamiento monocapa (o de una sola capa) o multicapas de materiales dieléctricos tales como SiO, SiO_2, Al_2O_3, MgF_2, LiF, Si_3N_4, TiO_2, ZrO_2, Nb_2O_5, Y_2O_3, HfO_2, Sc_2O_3, Ta_2O_5, Pr_2O_3, o sus mezclas.

Como es bien conocido igualmente, los revestimientos antirreflectantes son, de preferencia, revestimientos multicapas que comprenden alternativamente capas de índice de refracción alto y capas de índice de refracción bajo.

Es conocido el hecho de interponer una subcapa entre el sustrato y el revestimiento antirreflectante con el propósito de mejorar la resistencia a la abrasión y/o al rayado de dicho revestimiento.

De manera general, los revestimientos antirreflectantes clásicos presentan una buena resistencia a la temperatura hasta temperaturas del orden de 70 ºC. Cuando la temperatura sobrepasa este valor, pueden aparecer grietas al nivel del apilamiento antirreflectante, en particular en la superficie del sustrato del artículo, lo que se traduce en una degradación del revestimiento antirreflectante. En la presente solicitud, la temperatura crítica de un artículo o de un revestimiento es definida como aquella a partir de la cual se observa la aparición de grietas.

En el caso de sustratos de cristal orgánico (resina sintética), los depósitos de la eventual subcapa y del revestimiento antirreflectante deben ser efectuados por procedimientos que funcionan a temperaturas moderadas a fin de evitar la degradación del sustrato, una precaución que es inútil en el caso de los sustratos de cristal mineral.

De ello se deduce, en el caso de sustratos de cristal orgánico, una durabilidad menos buena del revestimiento antirreflectante, especialmente una adherencia menos buena de este revestimiento al sustrato, y propiedades menos buenas de resistencia térmica.

Además, los sustratos de cristal orgánico que tienen un coeficiente de expansión térmica más elevado que los sustratos de cristal mineral o que los materiales inorgánicos que constituyen las subcapas o las capas de un revestimiento antirreflectante, conducen a artículos que pueden desarrollar tensiones elevadas, provocando la aparición de grietas.

Algunas patentes describen el reemplazamiento, en una o varias capas de índice de refracción bajo de un apilamiento antirreflectante, de la sílice, el material más clásico, por otros materiales tales como sílice dopada por aluminio, con el fin de obtener mejores propiedades.

La solicitud de patente US 2005/0219724 describe un artículo de óptica revestido con una película dieléctrica multicapas tal como un revestimiento antirreflectante, compuesto de una alternancia de capas de índice de refracción alto (TiO_2) y de capas de índice de refracción bajo. Todas las capas de índice bajo son a base de SiO_2 adicionado de una pequeña cantidad de Al_2O_3 de modo que su índice de refracción (denominado n) vale 1,47.

Este documento recomienda no utilizar capas de índice de refracción bajo compuestas exclusivamente de SiO_2 (n = 1,46), pues tales capas conducen a películas que desarrollan tensiones de compresión intensas, aunque no es posible obtener una película duradera y que tenga una buena adherencia al sustrato. La utilización de una mezcla SiO_2 / Al_2O_3 permite reducir las tensiones en las capas de índice bajo y, por tanto, la probabilidad de aparición de grietas en la superficie del sustrato.

La patente rusa SU 1176280 describe un sustrato revestido de un apilamiento de cinco capas alternativamente de índice de refracción alto (ZrO_2, n = 1,95-2,05) y de índice de refracción bajo (SiO_2 dopado por 3% de Al_2O_3, n = 1,45-1,47).

La solicitud de patente WO 2005/059603, a nombre de la solicitante, describe un artículo que comprende un revestimiento antirreflectante multicapas coloreado que comprende al menos dos capas de índice de refracción alto absorbentes en lo visible a base de óxido de titanio sub-estequiométrico TiO_x ($x < 2$) y, de preferencia, al menos una

capa de índice de refracción bajo (BI) a base de SiO_2 dopado por 1-5% en masa de Al_2O_3, con respecto a la masa total SiO_2 + Al_2O_3. Tal capa de BI mejora la duración de vida del revestimiento y la homogeneidad de la coloración. El factor relativo de transmisión en lo visible (Tv) del artículo es como máximo del 40% y óptimamente del orden del 15%.

Este documento describe, más particularmente, un sustrato revestido sucesivamente de una subcapa de sílice de 100-110 nm de grosor (que tiene una misión anti-rayado), de una capa de TiO_x, de una capa de SiO_2/Al_2O_3, de una capa de TiO_x, de una capa de SiO_2/Al_2O_3, de una capa de TiO_x, de una capa de SiO_2/Al_2O_3 y de un revestimiento anti-manchas. El problema de obtención de un artículo térmicamente resistente no ha sido considerado.

La patente japonesa H05-011101 describe la preparación de artículos ópticos que tienen inicialmente una buena resistencia térmica y cuyas propiedades de resistencia al calor, que caen inevitablemente con el tiempo, se mantienen a un nivel elevado al cabo de varios meses. Estas dos características son obtenidas gracias a la utilización de un subcapa de SiO_2/Al_2O3 de índice de refracción n = 1,48-1,52.

El artículo de óptica descrito en esta patente comprende por tanto un sustrato revestido de dicha subcapa (de grosor 0,125 λ – 0,8, con λ = 500 nm) y de un apilamiento antirreflectante que comprende una capa de índice de refracción alto intercalada entre dos capas de índice de refracción bajo. La capa de índice de refracción bajo más alejada del sustrato es siempre una capa de SiO_2 de grosor elevado (0,25 λ). La subcapa permite mejorar la temperatura crítica de aparición de grietas en la superficie del sustrato, que es del orden de 100-105 ºC en el estado inicial.

La patente japonesa H05-034502 presenta una variante del invento descrita anteriormente, en la que la subcapa de SiO_2/Al_2O_3 de índice de refracción n = 1,48-1,52 es reemplazada por una subcapa estratificada que comprende las tres capas siguientes: una capa de SiO_2 de poco grosor (0,05 λ – 0,15 λ) y de índice de refracción n = 1,45-1,47, una capa de Ta_2O_5 de muy poco grosor (0,01 λ – 0,10 λ) y de índice de refracción n = 2-2,1, y una capa de SiO_2/Al_2O_3 de índice de refracción n = 1,48-1,52 más gruesa que la descrita en la patente H05-011101 (0,75 λ – 1,50 λ), estando dispuestas estas tres capas sobre el sustrato en el orden en el que han sido citadas. La temperatura crítica de aparición de grietas en la superficie del sustrato, mencionada en la patente H05-034502, es del orden de 95-120 ºC en el estado inicial gracias a esta subcapa que comprende esencialmente una capa de SiO_2/Al_2O_3. Por otro lado, todas la capas de índice de refracción bajo del apilamiento antirreflectante no son a base de SiO_2/Al_2O_3.

Sin embargo, es preferible evitar la preparación de tal subcapa estratificada, lo que aumenta el número de operaciones de depósito.

El presente invento tiene por tanto como objetivo proporcionar un artículo de óptica transparente, en particular una lente oftálmica, que comprende un sustrato de cristal mineral orgánico, una subcapa y un apilamiento antirreflectante que remedie los inconvenientes de la técnica anterior conservando al mismo tiempo excelentes propiedades de transparencia, de ausencia de defectos ópticos, y una aptitud para soportar variaciones de temperatura.

Los artículos de óptica según el invento presentan igualmente una excelente resistencia a la fotodegradación bajo una radiación luminosa, en particular UV. Presentan igualmente una buena resistencia a un tratamiento de templado en agua caliente seguida de una solicitación mecánica de superficie.

Otro objetivo del invento es la obtención de un artículo de óptica dotado de propiedades antiestáticas y de una buena resistencia a la abrasión.

El presente invento tiene aún por objeto un procedimiento de fabricación de un artículo tal como se ha definido anteriormente que se integra fácilmente en el proceso clásico de fabricación y que evita un calentamiento del sustrato.

El presente invento ha sido concebido para resolver el problema de la resistencia a la temperatura de los revestimientos antirreflectantes. Está basado en una doble selección que recae por una parte sobre la naturaleza de la subcapa y por otra parte sobre las capas de índice de refracción bajo del apilamiento antirreflectante, y permite obtener un artículo de óptica con propiedades antirreflectantes que tiene a la vez una resistencia térmica y una resistencia a la abrasión aumentadas. Descansa igualmente sobre una elección del posicionamiento de las diferentes capas.

Los propósitos fijados son conseguidos según el invento por un artículo de óptica con propiedades antirreflectantes que comprende un sustrato y, partiendo del sustrato:

- una subcapa que comprende una capa a base de SiO_2, teniendo dicha capa a base de SiO_2 un grosor superior o igual a 75 nm y que está exenta de Al_2O_3; y

- un revestimiento antirreflectante multicapas que comprende un apilamiento de al menos una capa de índice de refracción alto y de al menos una capa de índice de refracción bajo, del que todas las capas de índice de refracción bajo comprenden una mezcla de SiO_2 y de Al_2O_3 y del que las capas de índice de refracción alto no son capas absorbentes en lo visible comprenden un óxido de titanio sub-estequiométrico y reducen el factor de transmisión en lo visible (τ_v, en lo sucesivo designado por Tv) aún llamado factor relativo de transmisión en lo visible, del artículo de óptica de al menos un 10% con respecto al mismo artículo que no incluye dichas capas absorbentes en lo visible.

El factor Tv responde a una definición internacional estándar (norma ISO 13666:1998) y es medido conforme a la norma ISO 8980-3). Está definido en la gama de longitud de onda que va de 380 a 780 nm

Las capas de índice de refracción alto pueden contener un óxido de titanio sub-estequiométrico, de fórmula TiO_x, con $x < 2$, siempre que no reduzcan el factor relativo de transmisión en lo visible (Tv) del artículo de óptica del invento de al menos un 10% con respecto al mismo artículo que no incluye dichas capas absorbentes en lo visible. En efecto, es necesario precisar que el óxido de titanio, generalmente representado por la fórmula TiO_2, es en realidad ligeramente sub-estequiométrico.

Según un modo de realización particular del invento, el artículo de óptica del invento no absorbe en lo visible o absorbe poco en lo visible, lo que significa, en el sentido de la presente solicitud, que su factor relativo de transmisión en lo visible (Tv) es superior al 90%, mejor superior al 95%, mejor superior al 96% y de manera óptima superior al 97%.

Según otros modos de realización, las capas de índice de refracción alto del revestimiento antirreflectante no absorben en lo visible; las capas de índice de refracción alto del revestimiento antirreflectante no comprenden óxido de titanio sub-estequiométrico de fórmula TiO_x tal que $x \leq 1,5$, preferiblemente $x \leq 1,7$ y mejor $x \leq 1,9$.

De preferencia, la absorción luminosa del artículo revestido según el invento es inferior o igual a 1%.

De preferencia, el factor medio de reflexión en el dominio visible (400-700nm) de un artículo revestido según el invento, indicado R_m, es inferior a 2,5% por cara, mejor inferior a 2% por cara y aún mejor inferior a 1% por cara del artículo. En un modo de realización óptimo, el artículo presenta un valor de R_m total (cúmulo de reflexión debida a las dos caras) inferior a 1%, preferiblemente comprendido entre 0,7 y 0,8%.

En la presente solicitud, el "factor medio de reflexión" es tal como se ha definido en la norma ISO 13666:1998, y medido conforme a la norma ISO 8980-4, es decir, que se trata de la media de la reflexión espectral sobre el conjunto del espectro visible entre 400 y 700 nm.

Según el invento, el artículo óptico comprende un sustrato, de preferencia transparente, de cristal orgánico o mineral, que tiene caras principales anterior y posterior, comprendiendo al menos una de dichas caras una subcapa revestida de un revestimiento antirreflectante multicapas.

En el presente invento, una subcapa a base de SiO_2 exenta de Al_2O_3 es utilizada en combinación con capas de índice de refracción bajo a base de SiO_2/Al_2O_3. Los presentes inventores han constatado que no era deseable utilizar una subcapa a base de SiO_2/Al_2O_3, como se ha mostrado en las patentes japonesas H05-011101 y H05-034502, en combinación con el apilamiento antirreflectante del presente invento. Sin querer estar ligado por una teoría cualquiera, se puede pensar que tal subcapa induce tensiones en compresión demasiado importantes, pudiendo estas tensiones entrañar una desestratificación y una disminución de la resistencia a la abrasión del artículo.

Por subcapa, o capa de adherencia, se entiende un revestimiento es depositado sobre el sustrato (desnudo o revestido) antes del depósito del apilamiento antirreflectante. La subcapa debe tener un grosor suficiente para promover la resistencia a la abrasión del revestimiento antirreflectante, pero de preferencia demasiado importante para no provocar una absorción luminosa que reduciría significativamente el factor relativo de transmisión Tv.

Habida cuenta de su grosor relativamente importante, la subcapa no participa en la actividad óptica antirreflectante. No forma parte del apilamiento antirreflectante y no tiene ningún efecto óptico significativo.

La subcapa comprende una capa a base de SiO_2 exenta de Al_2O_3 y de grosor superior o igual a 75 nm, de preferencia superior o igual a 80 nm, mejor superior o igual a 100 nm y aún mejor superior o igual a 120 nm. Su grosor es generalmente inferior a 250 nm, mejor inferior a 200 nm.

La subcapa puede ser estratificada, es decir comprender otras capas que la capa a base de SiO_2 de grosor superior o igual a 75 nm y exenta de Al_2O_3.

La subcapa comprende preferiblemente una capa de SiO_2 de grosor superior o igual a 75 nm y exenta de Al_2O_3 y como máximo tres capas, de preferencia como máximo dos capas, intercaladas entre el sustrato, eventualmente revestido, y esta capa de SiO_2 exenta de Al_2O_3.

En particular, cuando el sustrato posee un índice de refracción elevado (superior o igual a 1,55, preferiblemente superior o igual a 1,57) y la subcapa es depositada directamente sobre el sustrato o el sustrato está revestido de un revestimiento anti-abrasión de índice de refracción elevado (superior o igual a 1,55, preferiblemente superior o igual a 1,57), preferiblemente a base de epoxisilanos, y la subcapa es depositada directamente sobre el revestimiento anti-abrasión, la subcapa comprende preferiblemente, además de la capa de SiO_2 ya citada, una capa de índice de refracción elevado y de poco grosor, inferior o igual a 80 nm, mejor inferior o igual a 50 nm y mejor aún inferior o igual a 30 nm.

Esta capa de índice de refracción elevado está directamente en contacto con el sustrato de índice elevado o el revestimiento anti-abrasión de índice elevado.

Alternativamente, la subcapa comprende, además de la capa de SiO_2 ya citada y la capa de índice de refracción elevada ya citada, una capa de material de índice de refracción bajo a base de SiO_2, exenta o no de Al_2O_3 sobre la que es depositada la capa de índice de refracción elevado.

Típicamente, en este caso, la subcapa comprende, depositadas en este orden a partir del sustrato, una capa de 25 nm de SiO_2, una capa de 10 nm de ZrO_2, una capa de 160 nm de SiO_2.

Se prefiere utilizar una subcapa de tipo monocapa.

Dicha capa a base de SiO_2 de grosor superior o igual a 75 nm puede comprender, además de la sílice, uno u otros varios materiales convencionalmente utilizados para la fabricación de subcapas, por ejemplo uno o varios materiales elegidos entre los materiales dieléctricos descritos precedentemente en la presente descripción, con la excepción de la alúmina.

La subcapa del presente invento comprende de preferencia al menos un 70% en masa de SiO_2, mejor un 80% en masa y mejor aún un 90% en masa. En una realización óptima, dicha capa comprende el 100% en masa de sílice.

En la presente solicitud, una capa de un apilamiento antirreflectante es llamada capa de índice de refracción alto cuando su índice de refracción es superior o igual a 1,6, de preferencia superior o igual a 1,7, mejor superior o igual a 1,8 y aún mejor superior o igual a 1,9. Una capa de un apilamiento antirreflectante es llamada capa de índice de refracción bajo cuando su índice de refracción es inferior o igual a 1,54, preferiblemente inferior o igual a 1,52, mejor inferior o igual a 1,50.

A menos que se indique lo contrario, los índices de refracción a los que se ha hecho referencia en el presente invento se expresan a 25 ºC para una longitud de onda de 550 nm.

Las capas BI del revestimiento antirreflectante comprenden todas una mezcla de SiO_2 y de Al_2O_3. En el resto de la descripción, serán generalmente denominadas como capas SiO_2/Al_2O_3.

Pueden comprender, además de la sílice y de la alúmina, uno u otros varios materiales convenientemente utilizados para la fabricación de una capa antirreflectante, por ejemplo, uno o varios materiales elegidos de entre los materiales dieléctricos descritos precedentemente la presente descripción.

De preferencia, las capas BI del revestimiento antirreflectante consisten sin embargo todas en una mezcla de SiO_2 y de Al_2O_3. Comprenden preferiblemente del 1 a 10%, preferiblemente de 1 a 5% en masa de Al_2O_3 con respecto a la masa total de SiO_2 + Al_2O_3 en estas capas. Una proporción de alúmina demasiado importante es desfavorable para las prestaciones del revestimiento antirreflectante.

Pueden emplearse mezclas de SiO_2/Al_2O_3 disponibles en el comercio, tales como LIMA® comercializada por Umicore Material AG (índice de refracción n = 1,48-1,50 a 550 nm), o la sustancia L5® comercializada por Merck KGaA (índice de refracción n = 1,48 a 500 nm).

Las capas de índice de refracción bajo (BI) a base de una mezcla de óxido de silicio y de óxido de aluminio presentan esencialmente dos efectos con respecto a las capas de BI a base de óxido de silicio. Por una parte, permiten mejorar la duración de vida del revestimiento antirreflectante, su resistencia a las degradaciones exteriores, en particular a los UV, y, por otra parte, permiten aumentar la temperatura de aparición de las grietas de la película delgada, dicho de otro modo, la temperatura crítica del revestimiento.

La temperatura crítica de un artículo revestido según el invento es, de preferencia, superior o igual a 80 ºC, mejor superior o igual a 85 ºC y aún mejor superior o igual a 90 ºC.

Sin querer dar una interpretación limitativa del invento, los inventores piensan que la sustitución de la sílice pura por sílice dopada por aluminio, siendo todo lo demás estrictamente igual por otra parte, permite aumentar la tensión en compresión del conjunto del apilamiento, lo que mejora la temperatura crítica del artículo. Esto es contrario a las enseñanzas de la solicitud de patente US 2005/0219724, que indica como una capa de SiO_2/Al_2O_3 induce tensiones menores que una capa de SiO_2.

Por otro lado, una tensión en compresión demasiado elevada puede entrañar problemas de adherencia y una disminución de la resistencia a la abrasión, lo que aparecerá claramente con la lectura de los ejemplos.

Las capas HI son capas de índice de refracción elevado clásicas, bien conocidas en la técnica. Comprenden generalmente uno o varios óxidos minerales tales como, sin limitación, la zirconia (ZrO_2), el óxido de titanio (TiO_2), el pentóxido de tántalo (Ta_2O_5), el óxido de neodimio (Nd_2O_5), el óxido de praseodimio (Pr_2O_3), el titanato de praseodimio ($PrTiO_3$), La_2O_3, Dy_2O_5, Nb_2O_5, Y_2O_3. Eventualmente, las capas de índice de refracción alto pueden contener igualmente sílice o alúmina, siempre que su índice de refracción sea superior o igual a 1,6, preferiblemente superior o igual a 1,7, mejor superior o igual a 1,8. Los materiales preferidos son TiO_2, $PrTiO_3$, ZrO_2 y sus mezclas.

Según un modo de realización particular del invento, al menos una capa HI del apilamiento antirreflectante es una capa a

base de TiO_2, cuyo índice de refracción elevado es particularmente interesante. De preferencia es depositada bajo asistencia iónica (IAD), lo que aumenta la comprensión de esta capa y por ello su índice de refracción.

Según otro modo de realización particular del invento, al menos una capa HI del apilamiento antirreflectante es una capa a base de $PrTiO_3$, cuya resistencia térmica elevada es particularmente interesante.

Generalmente, las capas HI tienen un grosor físico que varía de 10 a 120 nm, y las capas BI tienen un grosor físico que varía de 10 a 100 nm.

Preferiblemente, el grosor físico total del revestimiento antirreflectante es inferior a 1 micrón, mejor inferior o igual a 500 nm y mejor aún inferior o igual a 250 nm. El grosor físico total del revestimiento antirreflectante es generalmente superior a 100 nm, preferiblemente superior a 150 nm. Los grosores mencionados en la presente solicitud son grosores físicos, a menos que se indique lo contrario.

De preferencia, el revestimiento antirreflectante multicapas está directamente en contacto con la subcapa.

De preferencia aún, el revestimiento antirreflectante multicapas está formado por un apilamiento que comprende al menos dos capas de índice de refracción bajo (BI) y al menos capas de índice de refracción alto (HI). Preferiblemente, el número total de capas del revestimiento antirreflectante es inferior o igual a 6.

No es necesario que las capas HI y BI sean alternadas en el apilamiento, aunque pueden serlo según un modo de realización del invento. Dos capas HI (o más) puede ser depositadas una sobre otra, así como dos capas de BI (o más) puede ser depositadas una sobre otra. Así, es interesante en términos de resistencia a la abrasión apilar una sobre la otra, por ejemplo, una capa HI de ZrO_2 y una capa HI de TiO_2 en vez de utilizar una capa de TiO_2 en lugar de estas dos capas HI adyacentes.

De preferencia, la capa a base de SiO_2 de la subcapa es adyacente a una capa de índice de refracción alto (HI) del apilamiento antirreflectante. De preferencia aún, la primera capa BI que comprende una mezcla de óxido de silicio y de óxido de aluminio en el orden de apilamiento es depositada sobre una capa HI y revestida de otra capa HI, de naturaleza química idéntica o diferente.

Según otra preferencia, la capa externa del revestimiento antirreflectante multicapas, es decir, su capa más alejada del sustrato, es una capa que comprende una mezcla de óxido de silicio y de óxido de aluminio.

Es bien conocido que los artículos de óptica tienen tendencia a cargarse de electricidad estática, particularmente cuando son limpiados en condiciones secas por frotamiento de su superficie por medio de un trapo, de un trozo de espuma sintética o de poliéster. Son capaces de atraer y fijar las pequeñas partículas que se encuentran en la proximidad tales como el polvo, y esto durante todo el tiempo en que la carga permanece sobre el artículo. Es bien conocido en el estado de la técnica que un artículo puede adquirir propiedades antiestáticas gracias a la presencia en su superficie de una capa eléctricamente conductora. Esta técnica ha sido aplicada en la solicitud internacional WO 01/55752 y en la patente EP 0834092. Esta capa permite una disipación rápida de la carga.

Por "antiestática", se entiende la propiedad de no retener y/o desarrollar una carga electroestática apreciable. Un artículo es generalmente considerado como que tiene propiedades antiestáticas aceptables, cuando no atrae y no fija el polvo y las pequeñas partículas después de que una de sus superficies ha sido frotada por medio de un trapo apropiado.

Existen diferentes técnicas para cuantificar las propiedades antiestáticas de un material.

Una de estas técnicas consiste en tener en cuenta el potencial estático del material. Cuando el potencial estático del material (medido mientras el artículo no ha sido cargado) es de 0 KV +/- 0,1 KV (en valor absoluto), el material es antiestático, por el contrario cuando su potencial estático es diferente de 0 KV +/- 0,1 KV (en valor absoluto), el material es llamado estático.

Según otra técnica, la capacidad de un vidrio para evacuar una carga estática obtenida después del frotamiento por un tejido o por cualquier otro procedimiento de generación de una carga electroestática (carga aplicada por efecto corona…) puede ser cuantificada por una medida del tiempo de disipación de dicha carga. Así, los vidrios antiestáticos poseen un tiempo de descarga del orden de una centena de milisegundos, mientras que es del orden de varias decenas de segundos para un vidrio estático.

El artículo del invento puede ser hecho antiestático gracias a la incorporación de al menos una capa eléctricamente conductora en el apilamiento antirreflectante. La capa eléctricamente conductora puede estar localizada en diferentes lugares del revestimiento antirreflectante, siempre que sus propiedades antirreflectantes no sean perturbadas. Por ejemplo, puede ser depositada sobre la subcapa del invento y constituir la primera capa del revestimiento antirreflectante. Está localizada de preferencia bajo una capa de índice de refracción bajo.

La capa eléctricamente conductora debe ser suficientemente fina para no alterar la transparencia del revestimiento antirreflectante. Generalmente, su grosor varía de 0,1 a 150 nm, mejor de 0,1 a 50 nm, según su naturaleza. Un grosor

inferior a 0,1 nm no permite generalmente obtener una conductividad eléctrica suficiente, mientras que un grosor superior a 150 nm no permite generalmente obtener las características de transparencia y de poca absorción requeridas.

La capa eléctricamente conductora es fabricada de preferencia a partir de un material eléctricamente conductor y muy transparente. En este caso, su grosor varía de preferencia de 0,1 a 30 nm, mejor de 1 a 20 nm y aún mejor de 1 a 10 nm. Dicho material es de preferencia un óxido metálico elegido entre los óxidos de indio, de estaño, de zinc y sus mezclas. Son preferidos el óxido de estaño-indio (In_2O_3:Sn, óxido de indio dopado con estaño) y el óxido de estaño (In_2O_3). Según un modo de realización óptimo, la capa eléctricamente conductora y ópticamente transparente es una capa de óxido de estaño-indio, denominada capa ITO.

Generalmente, la capa eléctricamente conductora contribuye a la obtención de propiedades antirreflectantes y constituye una capa de índice de refracción alto en el revestimiento antirreflectante. Este es el caso de capas fabricadas a partir de un material eléctricamente conductor y muy transparente tales como las capas ITO.

La capa eléctricamente conductora puede igualmente ser una capa de un metal noble de muy poco grosor, típicamente de menos de 1 nm de grosor, mejor de menos de 0,5 nm.

De manera particularmente ventajosa, el apilamiento antirreflectante comprende cinco capas y eléctricas y eventualmente una capa eléctricamente conductora que confiere propiedades antiestáticas al artículo.

Según un modo de realización preferido, son depositadas sucesivamente, desde la superficie del sustrato, una capa de SiO_2 de grosor superior o igual a 75 nm, una capa de ZrO_2, generalmente de 10 a 40 nm de grosor y preferiblemente de 15 a 35 nm, una capa de SiO_2/Al_2O_3, generalmente de 10 a 40 nm de grosor y preferiblemente de 15 a 35 nm, una capa de TiO_2, generalmente de 40 a 150 nm de grosor y preferiblemente de 50 a 120 nm, una capa de ZrO_2, generalmente de 10 a 30 nm de grosor y preferiblemente de 10 a 25 nm, eventualmente una capa eléctricamente conductora, preferiblemente una capa ITO, generalmente de 0,1 a 30 nm de grosor y preferiblemente de 1 a 20 nm, y una capa de SiO_2/Al_2O_3, generalmente de 40 a 150 nm de grosor y preferiblemente de 50 a 100 nm. Es preferible que el apilamiento antirreflectante del invento incluya una capa eléctricamente conductora. Mejor, el artículo del invento comprende un apilamiento TiO_2 / ZrO_2 / capa eléctricamente conductora.

Según un modo de realización particularmente preferido, son depositadas sucesivamente, desde la superficie del sustrato, una subcapa de SiO_2 de grosor superior o igual a 120 nm, una capa de ZrO_2 de 20 a 30 nm de grosor, una capa de SiO_2/Al_2O_3 de 20 a 30 nm de grosor, una capa de TiO_2 de 75 a 105 nm de grosor, una capa de ZrO_2 de 10 a 20 nm de grosor, una capa ITO de 2 a 20 nm de grosor, y una capa de SiO_2/Al_2O_3 de 60 a 90 nm de grosor.

Las tres capas sucesivas TiO_2 / ZrO_2 / capa eléctricamente conductora (de preferencia ITO) son depositadas preferiblemente bajo asistencia iónica (IAD).

Tal artículo posee una muy buena resistencia a la abrasión, medida por el ensayo BAYER.

De manera general, la subcapa y el revestimiento antirreflectante del artículo de óptica según el invento pueden ser depositados sobre cualquier sustrato, de preferencia transparente, de cristal orgánico o mineral, y de preferencia sobre sustratos de cristal orgánico, por ejemplo, un material plástico, termoplástico o termoendurecible.

Entre los materiales termoplásticos convenientes 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 de etileno/acetato de vinilo, los poliésteres tales como el poli(tereftalato de etileno) (PET) o el poli(tereftalato de butileno) (PBT), los poliepisulfuros, los poliepóxidos, los copolímeros policarbonatos/poliésteres, los copolímeros de ciclo-olefinas tales como los copolímeros etileno/norborneno o etileno/ciclopentadieno y sus combinaciones.

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

Entre los sustratos preferidos del invento, pueden citarse sustratos obtenidos por polimerización de los (met)acrilatos de alquilo, en particular de los (met)acrilatos de alquilo en C_1-C_4 tales como el (met)acrilato de metilo y el (met)acrilato de etilo, de los (met)acrilatos aromáticos polietoxilados, tales como los di(metil)acrilatos de bisfenoles polietoxilados, de los derivados alilos tales como los alilcarbonatos de polioles alifáticos o aromáticos, lineales o ramificados, de los tio(met)acrilatos, de los episulfuros y de mezclas precursoras de politioles/poliisocianatos (para la obtención de politiouretanos).

Por policarbonato (PC), se entienden en el sentido del presente invento también los homopolicarbonatos así como los copolicarbonatos y los copolicarbonatos secuenciados. Los policarbonatos están disponibles en el comercio, por ejemplo, en las sociedades 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 CHEMICAL Co, bajo la marca CALIBRE®.

Como ejemplos de (co)polímeros de alil carbonatos de polioles, se pueden citar los (co)polímeros de etilenglicol bis (alil carbonato), de dietilenglicol bis 2-metil carbonato, de dietilenglicol bis (alil carbonato), de etilenglicol bis (2-cloro alil carbonato), de trietilenglicol bis (alil carbonato), de 1,3-propanodiol bis (alil carbonato), de propilenglicol bis (2-etil alil carbonato), de 1,3-butenodiol bis (alil carbonato), de 1,4-butenodiol bis (2-bromo alil carbonato), de dipropilenglicol bis (alil carbonato), de trimetilenglicol bis (2-etil alil carbonato), de pentametilenglicol bis (alil carbonato), de isopropileno bisfenol A bis (alil carbonato).

Los sustratos particularmente recomendados son los sustratos obtenidos por (co)polimerización del bis alil carbonato del dietilenglicol, vendido, por ejemplo, bajo la denominación comercial CR 39® por la sociedad PPG Industries (lentes ORMA® ESSILOR).

Igualmente, entre los sustratos particularmente recomendados, se pueden citar los sustratos obtenidos por polimerización de los monómeros tio(met)acrílicos, tales como los descritos en la solicitud de patente francesa FR 2734827.

Bien evidentemente, los sustratos pueden obtenerse por polimerización de mezclas de los monómeros anteriores, o puede comprender aún mezclas de estos polímeros y (co)polímeros.

Los sustratos orgánicos preferidos en el marco del invento son los que presentan un coeficiente de dilatación térmica de 50.10^{-6} ºC^{-1} a 180.10^{-6} ºC^{-1}, y preferiblemente de 100.10^{-6} ºC^{-1} a 180.10^{-6} ºC^{-1}.

Según el presente invento, la subcapa y el apilamiento antirreflectante pueden aplicarse sobre la cara anterior y/o la cara posterior del sustrato. Preferiblemente, son aplicados sobre las caras anterior y posterior del sustrato.

Por cara posterior del sustrato, se entiende la cara que, durante la utilización del artículo, es la más próxima del ojo del portador. Inversamente, por cara anterior del sustrato, se entiende la cara que, durante la utilización del artículo, está la más alejada del ojo del portador.

Antes del depósito de la subcapa sobre el sustrato eventualmente revestido con un revestimiento anti-abrasión a base de epoxisilanos, es corriente someter la superficie de dicho sustrato eventualmente revestida a un tratamiento destinado a aumentar la adherencia de la subcapa, que es generalmente conducido bajo vacío, tal como un bombardeo con especies energéticas, por ejemplo, un haz de iones ("Limpieza Previa con Iones" ("Ion Pre-Cleaning") o "IPC"), un tratamiento por descarga de corona, por efluvio o un tratamiento por plasma bajo vacío. Gracias a estos tratamientos de limpieza, la limpieza de la superficie del sustrato es optimizada. Se prefiere un tratamiento por bombardeo iónico.

Las diferentes capas del revestimiento antirreflectante, llamadas "capas ópticas", y la sub-capa son depositadas preferiblemente por depósito bajo vacío según una de las siguientes técnicas: i) por evaporación, eventualmente asistida por haz iónico; ii) por pulverización por haz de iones; iii) por pulverización catódica; iv) por depósito químico en fase de vapor asistido por plasma. Estas diferentes técnicas se describen en las obras "Thin Film Processes" and "Thin Film Processes II", Vossen & Kern, Ed., Academic Press, 1978 y 1991, respectivamente. Una técnica particularmente recomendada es la técnica de evaporación bajo vacío.

La capa eléctricamente conductora, que es generalmente una capa de índice de refracción alto del apilamiento antirreflectante, puede ser depositada según cualquier técnica apropiada, por ejemplo, por depósito bajo vacío por evaporación, de preferencia asistida por haz iónico (IAD), o bien por una técnica de pulverización catódica o por haz de iones.

Las características eléctricas y de transparencia de la capa eléctricamente conductora dependen, entre otras cosas, de un control preciso del contenido en oxígeno durante el proceso de revestimiento, lo que es bien conocido en el estado de la técnica.

Como se ha indicado precedentemente, es posible realizar una operación de tratamiento con especies energéticas, en particular iones, de manera concomitante al depósito de una o varias de las diferentes capas ya citadas. Los depósitos de las capas del revestimiento antirreflectante (de las cuales la capa eléctricamente conductora) y de la subcapa pueden ser realizadas en particular bajo asistencia iónica (procedimiento "IAD": Depósito Asistido por Iones (Ion Assisted Deposition)). Esta técnica consiste en tasar dichas capas con iones pesados, mientras que están formándose, con el fin de aumentar su densidad. Además de una densificación, permite mejorar la adherencia de las capas depositadas y aumentar su índice de refracción.

Por especies energéticas, se entienden especies que tienen una energía que va de 1 a 150 eV, preferiblemente de 10 a 150 eV, y mejor de 40 a 150 eV. Las especies energéticas pueden ser especies químicas tales como iones, radicales, o especies tales como fotones o electrones.

Las operaciones de IAD y de IPC se pueden realizar utilizando un cañón de iones (Commonwealth de tipo Mark II, por ejemplo), siendo los iones partículas constituidas de átomos de gas de las que se han extraído uno o varios electrones. Preferiblemente, consisten en un bombardeo de la superficie a tratar por iones de argón (Ar^+), de una densidad de corriente comprendida entre 10 y 100 μA/cm^2 sobre la superficie activada y bajo una presión residual en el recinto en

vacío que puede variar de 8.10^{-5} a 2.10^{-4} mbar.

La subcapa y el revestimiento antirreflectante pueden ser depositados directamente sobre un sustrato desnudo. En algunas aplicaciones, es preferible que la superficie principal del sustrato esté revestida con una capa de anti-abrasión y/o anti-rayado, con una capa de imprimación resistente a los impactos, o con una capa de imprimación resistente a los impactos y una capa anti-abrasión y/o anti-rayado, en este orden. Igualmente, pueden emplearse otros revestimientos utilizados clásicamente.

La subcapa y el revestimiento son depositados de preferencia sobre un revestimiento anti-abrasión y/o anti-rayado. El revestimiento anti-abrasión y/o anti-rayado puede ser cualquier capa utilizada clásicamente como revestimiento anti-abrasión y/o anti-rayado en el dominio de las lentes oftálmicas.

Los revestimientos resistentes a la abrasión y/o al rayado son de preferencia revestimientos duros a base de poli(met)acrilatos o de silanos.

Los revestimientos duros anti-abrasión y/o anti-rayado son de preferencia elaborados a partir de composiciones que comprenden al menos un alcoxisilano y/o un hidrolizado de éste, obtenido, por ejemplo, por hidrólisis con una solución de ácido clorhídrico. Después de la etapa de hidrólisis, cuya duración está generalmente comprendida entre 2h y 24h, preferiblemente entre 2h y 6h, opcionalmente pueden añadirse catalizadores. Un compuesto tensioactivo es de preferencia igualmente añadido con el fin de favorece la calidad óptica del depósito.

Entre los revestimientos recomendados en el presente invento, se pueden citar los revestimientos a base de hidrolizados de epoxisilanos tales como los descritos en las patentes FR 2702486 (EP 0614957), US 4.211.823 y US 5.015.523.

Una composición para revestimiento anti-abrasión y/o anti-rayado preferida es la divulgada en la patente FR 2702486, a nombre de la depositante. Comprende un hidrolizado de epoxi trialcoxisilano y de dialquil dialcoxisilano, sílice coloidal y una cantidad catalítica de catalizador de endurecimiento a base de aluminio tal como el acetilacetonato de aluminio, estando el resto esencialmente constituido por disolventes utilizados clásicamente para la formulación de tales composiciones. Preferiblemente, el hidrolizado utilizado es un hidrolizado de γ-glicidoxipropiltrimetoxisilano (GLYMO) y de dimetildietoxisilano (DMDES).

La composición de revestimiento anti-abrasión y/o anti-rayado puede ser depositada sobre la superficie principal del sustrato por inmersión o centrifugado. A continuación, es endurecida por la vía apropiada (de preferencia, térmica, o UV).

El grosor del revestimiento anti-abrasión y/o anti-rayado varía generalmente de 2 a 10 µm, preferiblemente de 3 a 5 µm.

Previamente al depósito del revestimiento anti-abrasión y/o anti-rayado, es posible depositar sobre el sustrato un revestimiento de imprimación que mejora la resistencia a los choques y/o la adherencia de las capas ulteriores en el producto final.

Este revestimiento puede ser cualquier capa de imprimación anti-choque utilizada clásicamente para los artículos de material polímero transparente, tales como las 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 5.015.523, las composiciones a base de poliuretanos termoendurecibles, tales como las descritas en la patente EP 0404111 y las composiciones a base de látex poli(met) acrílicos o de látex de tipo poliuretano, tales como las descritas en las patentes US 5.316.791 y EP 0680492.

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 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 al menos otro co-monómero, tal como por ejemplo estireno.

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

Los látex de poliuretano son igualmente conocidos y están disponibles en el comercio. A título de ejemplo, se pueden citar los látex de poliuretano que contienen motivos de poliéster. Tales látex son comercializados igualmente por la sociedad ZENECA RESINS bajo la denominación NEOREZ® y por la sociedad BAXENDEN CHEMICALS bajo la denominación WITCOBOND®.

Igualmente, pueden utilizarse en las composiciones de imprimación mezclas de estos látex, en particular de látex de poliuretano y de látex poli(met)acrílico.

Estas composiciones de imprimación se pueden depositar sobre las caras del artículo por inmersión o centrifugado y

luego secadas a una temperatura de al menos 70 ºC que puede llegar hasta 100 ºC, preferiblemente del orden de 90 ºC, durante una duración de 2 minutos a 2 horas, generalmente del orden de 15 minutos, para formar capas de imprimación que tienen grosores, después de cocción, de 0,2 a 2,5 µm, preferiblemente de 0,5 a 1,5 µm.

Bien evidentemente, el artículo de óptica según el invento puede incluir igualmente revestimientos formados sobre el revestimiento antirreflectante y capaces de modificar sus propiedades de superficie, tales como revestimientos hidrófobos y/u oleófobos (capa superior antimanchas). Estos revestimientos de preferencia son depositados sobre la capa externa del revestimiento antirreflectante. Su grosor es generalmente inferior o igual a 10 nm, preferiblemente de 1 a 10 nm, mejor de 1 a 5 nm.

Se trata generalmente de revestimientos del tipo fluorosilano o fluorosilazano. Pueden ser obtenidos por depósito de un fluorosilano o fluorosilazano precursor, que comprende preferiblemente al menos dos grupos hidrolizables por molécula. Los fluorosilanos precursores contienen preferiblemente agrupamientos de fluoropoliéteres y mejor agrupamiento perfluoropoliéteres. Estos fluorosilanos son bien conocidos y están descritos, entre otras, en las patentes US 5.081.192, US 5.763.061, US 6.183.872, US 5.739.639, US 5.922.787, US 6.337.235, US 6.277.485 y EP 0933377.

Típicamente, un artículo de óptica según el invento comprende un sustrato revestido sucesivamente con una capa de imprimación anti-choques, con una capa anti-abrasión y/o anti-rayado, con una subcapa según el invento, con un revestimiento antirreflectante según el invento y con un revestimiento hidrófobo y/u oleófobo. El artículo según el invento es de preferencia una lente óptica, mejor una lente oftálmica, o una pieza elemental de lente óptica u oftálmica.

El invento se refiere igualmente a un procedimiento de fabricación de un artículo de óptica con propiedades antirreflectantes tal como se ha descrito anteriormente, en el que todas las capas de la subcapa y luego todas las capas del revestimiento antirreflectante son depositadas por evaporación bajo vacío. Tal procedimiento presenta la ventaja de evitar calentar el sustrato, lo que es particularmente interesante en el caso de los cristales orgánicos.

Los ejemplos siguientes ilustran el invento de forma más detallada pero no limitativa.

EJEMPLOS

1. Procedimiento generales

Los artículos de óptica empleados en los ejemplos comprenden un sustrato de lente ORMA® ESSILOR de 65 nm de diámetro, de potencia -2,00 dioptrías y de grosor 1,2 mm, revestidos con el revestimiento anti-abrasión y/o anti-rayado (capa dura) divulgado en el ejemplo 3 de la patente EP 0614957 (de índice de refracción igual a 1,50), a base de un hidrolizado de GLYMO y DMDES, de sílice coloidal y de acetilacetonato de aluminio. Este revestimiento anti-abrasión es obtenido por depósito y endurecimiento de una composición que comprende en masa, 224 partes de GLYMO, 80,5 partes de HCl 0,1 N, 120 partes de DMDES, 718 partes de sílice coloidal con 30% de masa en el metanol, 15 partes de acetilacetonato de aluminio y 44 partes de etilcellosolve. La composición incluye igualmente 0,1% de tensioactivo FLUORAD™ FC-430® de 3M en masa con respecto a la masa total de la composición. Este revestimiento anti-abrasión es depositado directamente sobre el sustrato.

Las subcapas y las capas del revestimiento antirreflectante han sido depositadas sin calentamiento de los sustratos por evaporación bajo vacío eventualmente asistida por haz iónico, cuando se precisa (fuente de evaporación: cañón de electrones).

La mezcla SiO_2/Al_2O_3 utilizada es el LIMA® comercializado por Umicore Materials AG que comprende un 4% en masa de Al_2O_3, con respecto a la masa total de SiO_2 + Al_2O_3 (ejemplos 1, 2, 3, 5), o la sustancia L5® comercializada por Merck KGaA (ejemplo 4).

El bastidor de depósito es una máquina Leybold 1104 equipada con un cañón de iones ESV14 (8kV) para la evaporación de los óxidos, de un crisol de efecto Joule para el depósito de la capa superior y de un cañón de iones (Commonwealth Mark II) para la fase preliminar de preparación de superficie por iones de argón.

El grosor de las capas es controlado por medio de una balanza de cuarzo.

2. Modos operatorios

Ejemplos 1 a 7

El procedimiento de depósito comprende la introducción del artículo en un recinto de depósito bajo vacío, una operación de bombeo, una operación de preparación de superficie iónica por IPC (a una presión de 2.10^{-5} mbar), una operación de depósito de la subcapa BI anti-abrasión (SiO_2 o SiO_2/Al_2O_3) con una velocidad de 1 nm/s, el depósito de la 1ª capa HI (ZrO_2) con una velocidad de 0,3 nm/s, el depósito de la 1ª capa BI (SiO_2 o SiO_2/Al_2O_3) con una velocidad de 0,7 nm/s, el depósito de la 2ª capa HI (TiO_2) a una presión de 1.10^{-4} mbar con una velocidad de 0,3 a 0,5 nm/s y una asistencia de iones oxigenados correspondientes a 2,5 A – 120 V, el depósito de la 3ª capa HI (ZrO_2) con una velocidad de 0,3 nm/s (salvo los ejemplos 2, 5, 7), el depósito de una capa ITO con una velocidad de 0,3 a 0,5 nm/s y una asistencia de iones

oxigenada correspondiente a 2,5 A – 120 V (salvo los ejemplos 3 y 6), el depósito de la 2ª capa BI (SiO_2 o SiO_2/Al_2O_3) con una velocidad de 1 nm/s, una operación de depósito de un revestimiento antimanchas (capa superior) y una operación de ventilación.

Ejemplo 8

El procedimiento de depósito comprende la introducción del artículo en u recinto de depósito bajo vacío, una operación de bombeo, una operación de preparación de superficie iónica por IPC (a una presión de 1.10^{-4} mbar), el depósito de la deposición 1ª capa HI (ZrO_2) bajo atmósfera de O_2 a una presión de 8.10^{-5} mbar y con una velocidad de 0,3 nm/s, el depósito de la 1ª capa BI (SiO_2) con una velocidad de 0,7 nm/s, el depósito de la 2ª capa HI (ZrO_2) regulada bajo atmósfera de O_2 a una presión de 8.10^{-5} mbar con una velocidad de 0,3 nm/s, el depósito de la 2ª capa BI (SiO_2) con una velocidad de 1 nm/s, una operación de depósito de un revestimiento antimanchas (capa superior) y una operación de ventilación.

3. Caracterizaciones

a. Caracterización de la resistencia térmica: determinación de la temperatura crítica

El cristal orgánico oftálmico revestido con un revestimiento antirreflectante es colocado durante 1 hora en un horno con termostato a una temperatura T de 50° C, retirado del horno y luego se evalúa el aspecto visual del artículo en reflexión bajo una lámpara de escritorio. Si el revestimiento antirreflectante aparece intacto, el cristal orgánico oftálmico es vuelto a colocar en el horno durante 1 hora a la temperatura T + 5 °C. Una vez que el revestimiento antirreflectante aparece agrietado, se detiene el ensayo. La temperatura crítica corresponde a la temperatura de aparición de las grietas.

Cuando se ensayan varios cristales, la temperatura de aparición de las grietas mencionadas es la media de los resultados.

b. Caracterización de la resistencia a la abrasión

La resistencia a la abrasión ha sido evaluada por determinación del valor BAYER sobre los substratos revestidos con una subcapa (salvo el ejemplo 8) y con un revestimiento antirreflectante.

Ensayo BAYER ASTM (arena de Bayer)

La determinación de este valor BAYER ha sido establecida conforme a la norma ASTM F 735.81. Cuanto más elevado es el valor obtenido en el ensayo BAYER, más elevada es la resistencia a la abrasión.

Este ensayo consiste en agitar simultáneamente un cristal de muestra y un cristal patrón con un movimiento alternativo determinado en una cubeta que contiene un polvo abrasivo (arena) de granulometría definida a una frecuencia de 100 ciclos/minutos durante 2 minutos. La medida de difusión H “antes/después” del cristal de muestra es comparada con la de un cristal patrón, en este caso un cristal desnudo a base de CR-39®, para el que el valor BAYER es fijado en 1.

El valor de Bayer es R = H patrón/H cristal de muestra.

Ensayo Bayer ISTM

La determinación de este valor BAYER ha sido establecida según la norma ASTM F735-81, con las siguientes modificaciones:

La abrasión se efectúa sobre 300 ciclos utilizando aproximadamente 500 g de alúmina (óxido de aluminio Al_2O_3) ZF 152412 proporcionado por la sociedad Ceramic Grains (antiguamente Norton Materials, New Bond Street, PO Box 15137 Worcester, Mass. 01615-00137). La difusión es medida utilizando un aparato Hazemeter modelo XL-211.

El valor de Bayer ASTM (arena de Bayer) es calificado de bueno cuando R es superior o igual a 3,4 e inferior a 4,5.

El valor de Bayer ISTM es calificado de bueno cuando R es superior o igual a 3 e inferior a 4,5.

El valor de Arena Bayer o ISTM es calificado de excelente para valores de 4,5 y más.

4. Resultados

Los apilamientos obtenidos según los ejemplos 1 a 8 se detallan en la página 26 más adelante. Los resultados de las mediciones de temperaturas críticas (TC, en ºC) y de resistencia a la abrasión son reagrupados en la tabla 1.

Ejemplo	TC (24 h) en ºC	Ensayo Bayer ASTM (ARENA BAYER)	Ensayo Bayer ISTM
1 (invento)	85	4,7	11
2 (invento)	93	4,3	8,7

3 (comparativo)	93	2,9	
4 (invento)	88	4,8	13
5 (comparativo)	96	3,8	5,6
6 (comparativo)	70	3,8	
7 (comparativo)	83	4,3	8,5
8 (comparativo)	70	5,0	8,5

La lente del ejemplo 8 (revestimiento antirreflectante tetracapa clásico) posee una resistencia a la abrasión muy buena, pero su temperatura crítica no es más que de 70 ºC.

Las lentes de los ejemplos 1, 2 y 4 correspondientes al invento poseen a la vez una resistencia a la abrasión y una temperatura crítica elevadas. El ejemplo 4 proporcionar el mejor compromiso entre estas dos propiedades. Una comparación de los ejemplos 1 y 2 revela que la utilización de dos capas HI TiO_2/ZrO_2 yuxtapuestas en lugar de una simple capa de TiO_2 mejora la resistencia a la abrasión sin disminuir más que débilmente la temperatura crítica. Por otro lado, el hecho de integrar una capa de ZrO_2 entre una capa de TiO_2 y una capa ITO permite reducir la difusión con respecto a un artículo en el que se yuxtaponen una capa ITO y una capa de TiO_2.

La lentes de los ejemplos 3 y 5 tienen una buena resistencia térmica gracias a la presencia de SiO_2/Al_2O_3 en las capas BI y la subcapa, pero una resistencia débil a la abrasión, particularmente la del ejemplo 3. De manera sorprendente, se constata que no es ventajoso emplear una subcapa que comprenda una mezcla de SiO_2 y de Al_2O_3 (una comparación directa es posible entre los ejemplos 2 y 5). Sin querer estar atado por una teoría cualquiera, los inventores piensan que el aumento de la tensión global del apilamiento en compresión, aportada por la sustitución de la sílice por sílice dopada con alúmina, resulta en efecto demasiado importante, si bien la adherencia del apilamiento de las capas es debilitada y la respuesta a los ensayos de abrasión es menor.

Las lentes de los ejemplos 6 y 7, cuyas capas BI del revestimiento antirreflectante están hechas de SiO_2, tienen una temperatura crítica relativamente baja. Una comparación de los ejemplos 2 y 7 muestra que el reemplazamiento de las dos capas BI de SiO_2 por dos capas BI de SiO_2/Al_2O_3, a igualdad de todas las cosas por otro lado, no tiene influencia sobre la resistencia a la abrasión pero aumenta la temperatura crítica de forma consecuente (+10° C).

Se ha verificado gracias a un espectrofotómetro, tal como el lambda 900 de Perkin Elmer, que el factor relativo de transmisión en lo visible Tv de los artículos según el invento, calculado entre 380 y 780 nm, era superior al 90%.

CONSTITUCIÓN DE LAS LENTES PREPARADAS EN LOS EJEMPLOS

Ejemplo 1 (invento)	
Sustrato + capa dura	
SiO_2	150 nm
ZrO_2	**24 nm**
SiO_2/Al_2O_3	23 nm
TiO_2	**90 nm**
ZrO_2	**15 nm**
ITO	**13 nm**
SiO_2/Al_2O_3	77 nm
Capa superior	
Aire	

Ejemplo 2 (invento)	
Sustrato + capa dura	
SiO_2	150 nm
ZrO_2	**24 nm**
SiO_2/Al_2O_3	23 nm
TiO_2	**98 nm**
ITO	**13 nm**
SiO_2/Al_2O_3	77 nm
Capa superior	
Aire	

Ejemplo 3 (invento)	
Sustrato + capa dura	
SiO_2/Al_2O_3	150 nm
ZrO_2	**22 nm**
SiO_2/Al_2O_3	28 nm
TiO_2	**101 nm**
ZrO_2	**15 nm**
SiO_2/Al_2O_3	76 nm
Capa superior	
Aire	

Ejemplo 4 (invento)	
Sustrato + capa dura	
SiO_2	150 nm
ZrO_2	**24 nm**
SiO_2/Al_2O_3	23 nm
TiO_2	**90 nm**
ZrO_2	**15 nm**
ITO	**13 nm**
SiO_2/Al_2O_3	77 nm
Capa superior	
Aire	

Ejemplo 5 (comparativo)	
Sustrato + capa dura	
SiO_2/Al_2O_3	150 nm
ZrO_2	**24 nm**
SiO_2/Al_2O_3	23 nm
TiO_2	**98 nm**
ITO	**13 nm**
SiO_2/Al_2O_3	77 nm
Capa superior	
Aire	

*SiO_2/Al_2O_3: sustancia L5® (Merck KGaA)

Ejemplo 6 (comparativo)	
Sustrato + capa dura	
SiO_2	150 nm
ZrO_2	**22 nm**
SiO_2	28 nm
TiO_2	**101 nm**
ZrO_2	**15 nm**
SiO_2	76 nm
Capa superior	
Aire	

Ejemplo 7 (comparativo)	
Sustrato + capa dura	
SiO_2	150 nm
ZrO_2	**24 nm**
SiO_2	23 nm
TiO_2	**98 nm**
ITO	**13 nm**
SiO_2	77 nm
Capa superior	
Aire	

Ejemplo 8 (comparativo)	
Sustrato + capa dura	
ZrO_2	**27 nm**
SiO_2	21 nm
ZrO_2	**80 nm**
SiO_2	81 nm
Capa superior	
Aire	

Las subcapas aparecen en gris

Las capas HI aparecen en grueso o negrita.

REIVINDICACIONES

1. Artículo de óptica con propiedades antirreflectantes, que comprende un sustrato y, partiendo del sustrato:

- una subcapa que comprende una capa a base de SiO_2, teniendo dicha capa a base SiO_2 un grosor superior o igual a 75 nm y estando exenta de Al_2O_3; y

- un revestimiento antirreflectante multicapas que comprende un apilamiento de al menos una capa de índice de refracción alto y de al menos una capa de índice de refracción bajo,

caracterizado por que todas las capas de índice de refracción bajo del revestimiento antirreflectante comprenden una mezcla de SiO_2 y de Al_2O_3, y porque las capas de índice de refracción alto del revestimiento antirreflectante no son capas absorbentes en lo visible que comprenden un óxido de titanio sub-estequiométrico y que reducen el factor relativo de transmisión en lo visible (Tv) del artículo de óptica en al menos un 10% con respecto al mismo artículo que no incluye dichas capas absorbentes en lo visible.

2. Artículo según la reivindicación 1, caracterizado por que su factor relativo de transmisión en lo visible (Tv) es superior al 90%.

3. Artículo según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que su factor medio de reflexión por cara del artículo en el dominio visible (R_m) es inferior a 2,5%, mejor inferior a 2% y aún mejor inferior a 1%.

4. Artículo según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que su temperatura crítica es superior o igual a 80 ºC, mejor superior o igual a 85 ºC y aún mejor superior o igual a 90 ºC.

5. Artículo según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que dicha capa a base de SiO_2 exenta de Al_2O_3 tiene un grosor superior o igual a 80 nm, de preferencia superior o igual a 100 nm, mejor superior o igual a 120 nm.

6. Artículo según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que todas la capas de índice de refracción bajo del revestimiento antirreflectante comprenden de 1 al 10%, preferiblemente de 1 a 5% en masa de Al_2O_3 con respecto a la masa total de SiO_2 + Al_2O_3 en estas capas.

7. Artículo según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que las capas de índice de refracción alto del revestimiento antirreflectante comprenden al menos un material elegido entre TiO_2, $PrTiO_3$, ZrO_2 y mezclas de los mismos.

8. Artículo según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que al menos una capa de índice de refracción alto del revestimiento antirreflectante es una capa a base de TiO_2.

9. Artículo según la reivindicación 8, caracterizado por que la capa a base de TiO_2 ha sido depositada bajo asistencia iónica.

10. Artículo según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el revestimiento antirreflectante comprende una capa de TiO_2 y una capa de ZrO_2 depositadas una sobre otra.

11. Artículo según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el revestimiento antirreflectante comprende al menos una capa eléctricamente conductora.

12. Artículo según la reivindicación 11, caracterizado por que el grosor de la capa eléctricamente conductora varía de 0,1 a 30 nm, mejor de 1 a 20 nm y aún mejor de 1 a 10 nm.

13. Artículo según la reivindicación 11 ó 12, caracterizado por que el óxido metálico es el óxido de estaño-indio.

14. Artículo según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, caracterizado por que la capa eléctricamente conductora ha sido depositada bajo asistencia iónica.

15. Artículo según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el revestimiento antirreflectante comprende un apilamiento TiO_2 / ZrO_2 / capa eléctricamente conductora.

16. Artículo según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que comprende, partiendo del sustrato, una subcapa de SiO_2 de grosor superior o igual a 75 nm, una capa de ZrO_2 de 10 a 40 nm de grosor, una capa de SiO_2/Al_2O_3 de 10 a 40 nm de grosor, una capa de TiO_2 de 40 a 150 nm de grosor, una capa de ZrO_2 de 10 a 30 nm de grosor, una capa eléctricamente conductora de 0,1 a 30 nm de grosor y una capa de SiO_2/Al_2O_3 de 40 a 150 nm de grosor.

17. Artículo según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el sustrato es un cristal

orgánico que tiene un coeficiente de dilatación térmica de 50.10^{-6} ºC^{-1} a 180.10^{-6} ºC^{-1}, y preferiblemente de 100.10^{-6} ºC^{-1} a 180.10^{-6} ºC^{-1}.

18. Artículo según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que es una lente óptica.