(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 627 931**

(51) Int. CI.:

C09D 183/04 (2006.01)
C08K 3/20 (2006.01)
G02B 1/10 (2015.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.12.2012 PCT/EP2012/076940**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **04.07.2013 WO13098318**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.12.2012 E 12808838 (2)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.04.2017 EP 2798021**

(54) Título: **Composición de revestimiento para un artículo óptico, que comprende una suspensión coloidal de partículas de circonia**

(30) Prioridad:

30.12.2011 EP 11306815

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
01.08.2017

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

LECLAIRE, YVES y
PEGA, STÉPHANIE

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición de revestimiento para un artículo óptico, que comprende una suspensión coloidal de partículas de circonia

Campo de la invención

La presente invención trata de una composición de revestimiento que comprende una suspensión coloidal de nanopartículas de circonia específicas, al menos un epoxisilano y al menos un catalizador. También trata de un método para preparar esta composición, y de su uso para revestir un sustrato óptico transparente. Esta invención también se dirige a un artículo óptico, tal como una lente oftálmica, que comprende un sustrato polimérico, especialmente un sustrato acrílico, transparente y a un revestimiento preparado a partir de la susodicha composición, que se aplica directamente sobre dicho sustrato.

Antecedentes de la invención

Se conoce bien en el campo de los vidrios oculares el uso de coloides inorgánicos en revestimiento resistentes al rayado y/o resistentes a la abrasión (también denominados "revestimientos duros") para mejorar las propiedades superficiales y/o para modificar el índice de refracción de los mismos.

La circonia, o dióxido de circonio, es uno de estos coloides conocidos, debido a que proporciona un número de propiedades mecánicas y físicas útiles, incluyendo altas resistencia a la fractura, resistencia mecánica y dureza, baja conductividad térmica, altos índice de refracción y transparencia en las regiones espectrales visible e infrarroja.

Sin embargo, puede ser difícil producir de un modo simple y reproducible una suspensión coloidal de circonia con alta cristalinidad en la forma de una dispersión homogénea estable de nanopartículas (que tienen un tamaño de partícula medio de menos de 20 nm) con alto contenido de sólidos (al menos 20% en peso y hasta 35% en peso), y también evitar su agregación tanto durante la preparación del sol como durante la incorporación en una matriz polimérica, a modo de ejemplo una matriz de epoxisilano. Sin embargo, tal dispersión homogénea se requiere para la formación de una película de material que contiene circonia transparente y afecta directamente a la turbidez y la transparencia del revestimiento óptico. Esta dispersión homogénea estable se puede expresar mediante el potencial zeta de la suspensión, cuyo valor absoluto debe ser al menos 30 mV, y mediante su viscosidad, que debe ser menor de 10 cPs a 25°C (no se debe producir gelificación). La transparencia también está asegurada por el bajo tamaño de partícula con una distribución de tamaño uniforme y estrecha.

Así, los métodos que se han propuesto para preparar circonia coloidal dan como resultado bien un producto que tiene baja cristalinidad, lo que afecta al índice de refracción de los coloides de circonia y también a su aplicación en revestimientos ópticos (documento EP 0 229 657) o bien polvos secos formados por partículas que, cuando se dispersan en un disolvente, permanecerán agregados hasta algún grado (CN-101613123; de HUANG Y. y cols. en *Wujiyan Gongye*, 37(7), 15-17 (2005). Esto también será perjudicial para la transparencia de las suspensiones coloidales obtenidas. Estos coloides no son adecuados para preparar revestimientos ópticos.

Por otra parte, los documentos US 2010/0144918 y WO 2008/139100 divulgan un método para preparar suspensiones coloidales de circonia que se pueden usar en la fabricación de capas duras. Este método en varias etapas de síntesis da como resultado un sol de circonia ácido en el que la circonia se proporciona en cristales que tienen una fase cristalina principalmente tetragonal y que están suspendidos en un medio acuoso. Estos cristales tetragonales no se pueden dispersar fácilmente en la composición del revestimiento duro de sol-gel basada en silano, ni cuando los cristales se dispersan en agua ni cuando se dispersan en metanol después de una etapa de intercambio de disolvente. La apariencia de la composición de revestimiento duro resultante se hace así progresivamente lechosa o se produce la precipitación de coloide, lo que no es deseable para la transparencia final del revestimiento.

Otros soles de circonia ácidos que comprenden partículas de circonia que tienen estructuras de la cristalina principalmente tetragonales y cúbicas se han divulgado en el documento US 2002/004544. Se considera que estos cristales proporcionan una relación de dimensiones inferior que los que tienen una fase cristalina monoclínica, que se dice que son favorables para su incorporación en altas cantidades de matrices orgánicas.

Se están vendiendo actualmente otros coloides de circonia para la fabricación de capas duras, tales como los comercializados por NISSAN CHEMICAL. Las nanopartículas en estos coloides comprenden otros óxidos metálicos además de la circonia.

Los inventores han descubierto ahora que soles de circonia que comprenden partículas que tienen principalmente una estructura de la red cristalina monoclínica permitían la formación de una composición con alto contenido de sólidos, que se podría usar para formar un revestimiento duro transparente bajo condiciones económicas.

Sorprendentemente, también se ha encontrado que este revestimiento se podría aplicar directamente a los sustratos poliméricos generalmente usados en lentes oftálmicas, sin la necesidad de ningún pretratamiento físico del sustrato como plasma, corona o irradiación UV, o insertar un revestimiento de imprimación (tal como un látex de poliuretano o una capa de aminosilano) entre el sustrato y el revestimiento duro a fin de mejorar la adherencia del revestimiento duro. Por otra parte, los inventores han mostrado que esto sigue siendo cierto también para sustratos acrílicos que se sabe que proporcionan escasa adherencia a sus revestimientos sin los tratamientos anteriores. Esta invención ofrece así un modo de producir lentes oftálmicas de bajo coste con alto rendimiento de producción, debido a que ni requiere tratamientos costosos del sustrato ni el suministro de una imprimación.

Sumario de la invención

Un primer objetivo de esta invención se dirige a una composición de revestimiento que comprende: (a) una suspensión coloidal de partículas de circonia que comprenden principalmente cristalitos monoclínicos aciculares individuales, partículas que representan de 10 a 85% en peso seco del peso seco de la composición, (b) al menos un hidrolizado de epoxisilano, (c) opcionalmente, al menos un alcoxisilano que no contiene ningún grupo funcional reactivo, y (d) un catalizador de curado, en donde la composición no contiene ningún otro óxido metálico aparte de la circonia.

Un segundo objetivo de esta invención trata de un método para preparar dicha composición, que comprende:

1- hidrolizar el epoxisilano por medio de un ácido fuerte en una concentración de entre 0,005 N y 0,1 N, preferiblemente entre 0,005 y 0,05 N,

2- introducir el coloide de circonia en el hidrolizado de epoxisilano después del comienzo de la hidrólisis,

3- añadir el catalizador de curado a la mezcla resultante de la etapa 2.

Un tercer objetivo de esta invención se dirige al uso de la susodicha composición para revestir un sustrato óptico transparente, especialmente un sustrato acrílico, en el que el revestimiento se aplica directamente a dicho sustrato.

Un cuarto objetivo de esta invención se dirige a un artículo óptico, tal como una lente oftálmica, que comprende un sustrato polimérico, especialmente un sustrato acrílico, transparente que no se ha sometido a ningún pretratamiento físico adecuado para activar su superficie, y a un revestimiento preparado a partir de la susodicha composición, que se aplica directamente sobre dicho sustrato.

Un quinto objetivo de esta invención trata de un método para fabricar un artículo óptico, que comprende:

proporcionar un sustrato polimérico, especialmente un sustrato acrílico, transparente

aplicar un revestimiento preparado a partir de la susodicha composición directamente sobre dicho sustrato, sin someter en primer lugar a dicho sustrato a ningún pretratamiento físico adecuado para activar su superficie.

Descripción detallada de la invención

En la presente descripción, la expresión "cristales de circonia que tienen una fase cristalina principalmente monoclínica" se refiere a cristales de circonia, cuyo difractograma de rayos X exhibe, a temperatura ambiente, picos característicos de la fase monoclínica según Noh y cols., Materials Letters 57 (2003) 2425 y no exhibe ningún pico situado a 30° (en 29°) característico de las fases cúbica y/o tetragonal según R. Srinivasan y cols., J. Mater. Res. (1991) Vol. 6, Nº 6, 1287. La morfología acicular de las partículas también es una característica distintiva de la fase cristalina de circonia monoclínica según Noh y cols., Materials Letters 57 (2003) 2425.

Según se menciona anteriormente, la presente invención se dirige principalmente a una composición que comprende: (a) una suspensión coloidal de partículas de circonia que comprenden principalmente cristalitos de circonia monoclínicos aciculares individuales, (b) al menos un hidrolizado de epoxisilano, (c) opcionalmente, al menos un alcoxisilano que no contiene ningún grupo funcional reactivo, y (d) un catalizador de curado, en donde la composición no contiene ningún otro óxido metálico además de la circonia.

Por la expresión "la composición no contiene ningún otro óxido metálico además de la circonia", se entiende que ni se ha añadido óxido metálico a dicha composición, ni separadamente de la circonia ni como un producto de combinación con circonia, que pueda estar unido a la circonia en las mismas partículas, a modo de ejemplo en partículas de núcleo-envuelta en las que cualquiera del núcleo o la envuelta comprende circonia y el otro comprende el otro óxido metálico. Sin embargo, esta expresión no excluye soluciones sólidas de circonia con otro óxido metálico

resultes de la síntesis de circonia, en donde otro metal, tal como hafnio, sustituye a parte de los átomos de circonio en la red cristalina de ZrO2. La sustitución puede afectar a menos de 50%, preferiblemente menos de 20%, de los átomos de circonio.

La suspensión coloidal de partículas de circonia usada en esta invención se puede preparar según un procedimiento que se describirá ahora.

Este procedimiento comprende las siguientes etapas sucesivas:

a) someter a una mezcla de oxicloruro de circonio y un haluro de metal alcalino en un disolvente acuoso a tratamiento hidrotérmico a una temperatura por encima de 150°C,

b) desalar dicha lechada, por ejemplo mediante ultrafiltración, a fin de formar una suspensión coloidal de circonia, y

c) opcionalmente sustituir parte o la totalidad del disolvente acuoso por al menos un disolvente alcohólico, tal como metanol, a modo de ejemplo mediante diálisis.

En la primera etapa de este método, se usa oxicloruro de circonio como un precursor de circonio. Los experimentos han mostrado que este precursor da como resultado circonia que se dispersa mejor que cuando se usan otras fuentes de circonio, tales como nitrato de circonio. El oxicloruro de circonio se combina con un mineralizador, a saber un haluro de metal alcalino. La elección de este mineralizador también es crítica debido a que los experimentos han mostrado que mejora la cristalinidad del coloide de circonia, lo que afecta directamente a la dispersión, la transparencia y la estabilidad de este coloide. El haluro de metal alcalino se puede seleccionar de KF, KCl, KBr, KI, NaF, NaCl, NaBr, NaI, LiF, LiCl, LiBr, LiI y sus mezclas. Se prefiere el cloruro potásico como un mineralizador.

El precursor y el mineralizador se pueden combinar en cualquier orden, aunque se prefiere añadir lentamente una solución acuosa del mineralizador a una solución acuosa del precursor. Alternativamente, se puede añadir un mineralizador sólido a un polvo del precursor, y a continuación ambos sólidos se pueden disolver al añadir agua a los mismos. El oxicloruro de circonio se mezcla preferiblemente con el haluro de metal alcalino AX en una relación molar de of $AX/ZrOCl_2$ de 1/10 a 1/1 y preferiblemente de 1/4 a 1/2. Por otra parte, la concentración de oxicloruro de circonio en dicha mezcla puede variar de 0,5 a 4 mol/l y preferiblemente de 1 a 2 mol/l.

La mezcla usada en la etapa (a) preferiblemente no contiene ninguna sal amónica o amoníaco. Esta mezcla se somete a continuación a un tratamiento hidrotérmico, que se puede efectuar en un autoclave durante al menos un día, a una temperatura de 150 a 220°C, preferiblemente de 160 a 200°C y más preferiblemente de 175 a 190°C. En esta etapa, es preferible no añadir ningún otro disolvente a la mezcla, tal como un alcohol, debido a que se ha observado que usar disolventes mixtos de agua / metanol o agua / etanol daba como resultado una dispersión muy mala de la circonia, como es evidente a partir de imágenes de TEM, lo que afectaba perjudicialmente a la transparencia de la suspensión.

Este tratamiento hidrotérmico da como resultado un sistema bifásico, a saber una lechada espesa, blanca y viscosa que contiene la mayoría de la circonia producida, y una solución superior transparente (o sobrenadante). Según una realización, esta lechada se puede extraer y peptificar al añadir a la misma un ácido fuerte tal como ácido nítrico, sulfúrico o clorhídrico, preferiblemente ácido clorhídrico, antes de realizar la etapa (b). Según otra realización, la mezcla bifásica que comprende la lechada y el sobrenadante simplemente se puede diluir con agua desionizada, junto con remoción, antes de realizar la etapa (b). Según otra realización más, la suspensión obtenida en la etapa (a) se puede someter directamente al tratamiento desalador de la etapa (b).

A continuación, la suspensión resultante se puede purificar o desalar por cualquier medio apropiado, tal como mediante ultrafiltración o diálisis. La diálisis se realiza preferiblemente sobre la suspensión obtenida directamente de la etapa (a) o se somete a un tratamiento según la primera realización anterior, mientras que la ultrafiltración se prefiere en caso de que se lleva a cabo la segunda realización anterior.

El contenido de materia seca de la suspensión se pude ajustar a continuación, si es necesario, hasta 35% en peso. Este ajuste se puede obtener al concentrar la suspensión, a modo de ejemplo mediante evaporación o mediante ultrafiltración, a fin de obtener una suspensión coloidal de circonia con un alto contenido de sólidos, que se puede transportar y almacenar con un coste deseado y permite la formulación de un revestimiento óptico que tiene además un contenido de sólidos superior.

Este procedimiento puede incluir una etapa adicional (c) de intercambio de disolvente, a fin de sustituir el disolvente acuoso por al menos un disolvente alcohólico. Este disolvente asegura la redispersión eficaz del coloide de circonia en la composición de esta invención. El hecho de que se pueda dispersar fácilmente en un medio alcohólico es una

ventaja adicional del coloide de circonia usado en esta invención, en comparación con otros tipos de circonia coloidal que solo se pueden suspender en agua. El intercambio de disolvente se puede realizar mediante diálisis o diafiltración. El disolvente alcohólico se puede elegir de alcoholes tales como, pero no exhaustivamente, metanol, etanol, 1-metoxi-2-propanol y sus mezclas. El contenido de agua residual después del intercambio de disolvente se puede mantener de 0 a 10% en peso de la suspensión final.

El método de esta invención también puede incluir otras etapas intermedias o posteriores, además de las mencionadas anteriormente. A modo de ejemplo, puede incluir una etapa de mejora de la dispersión de circonia, bien al añadir un dispersante o bien mediante la modificación superficial de la circonia, ambos de los cuales se pueden realizar bien después de la etapa de purificación o bien incluso después de la etapa de intercambio de disolvente descrita anteriormente.

Otra etapa intermedia o posterior también puede ser una etapa de modificación del pH mediante la adición de una base orgánica o inorgánica, que puede estar seguida posiblemente mediante una etapa de desalado para obtener el coloide estable en un pH básico.

La estabilización y las etapas intermedias de modificación del pH se pueden realizar de forma ventajosa simultáneamente mediante la adición de un solo aditivo, seleccionado entre sales de α-hidroxiácido, tales como tartrato sódico-potásico y citrato trisódico, y sus mezclas, y posiblemente seguido por una etapa de desalado para ajustar el pH básico del coloide estable, típicamente entre 8 y 10.

Esta etapa se realiza preferiblemente después de la etapa de desalado o después de la etapa de intercambio de disolvente.

El método de esta invención da como resultado una suspensión coloidal transparente de circonia altamente cristalina, en el que la circonia se proporciona como cristales que tienen una fase cristalina principalmente monoclínica, que está en la forma de cristalitos aciculares, cuyas dimensiones varían preferiblemente de 1 a 30 nm y lo más preferiblemente de 1 a 15 nm a lo largo de su eje corto y preferiblemente de 3 a 90 y lo más preferiblemente de 3 a 30 nm a lo largo de su eje largo.

Se entiende bien que las dimensiones a lo largo del "eje corto" estarán comprendidas dentro de los intervalos anteriores pero en cualquier caso serán menores que las medidas a lo largo del "eje largo", que también estará comprendido dentro de los intervalos anteriores. Por otra parte, las dimensiones de los cristalitos se pueden ajustar al seleccionar haluros de metales alcalinos específicos; a modo de ejemplo, experimentos preliminares han mostrado que se pueden obtener partículas mayores usando fluoruros en lugar de cloruros.

Esta suspensión también se puede caracterizar por su potencial zeta, cuyo valor absoluto es generalmente de al menos 30 mV y/o por el índice de refracción de las partículas de circonia, que es habitualmente de al menos 1,8, preferiblemente de al menos 1,9, con un contenido de sólidos de al menos 15% en peso, preferiblemente de al menos 20% en peso. Su pH puede estar entre 2 y 6 y está preferiblemente entre 3 y 5. Por otra parte, su viscosidad está preferiblemente por debajo de 10 cPs, según se mide a 25°C con un viscosímetro de Brookfield DV-C con un adaptador UL.

Además, esta suspensión habitualmente está libre de cualquier otro óxido mineral distinto de la circonia descrita anteriormente.

El coloide de circonia representa de 10 a 85% en peso seco, preferiblemente de 25 a 75% en peso seco, more preferiblemente de 35 a 65% en peso seco, del peso de la composición de esta invención.

Este coloide de circonia se mezcla, en la composición de esta invención, con al menos un hidrolizado de epoxisilano tal como los que se usan tradicionalmente en revestimientos resistentes a la abrasión o al rayado.

Ejemplos de epoxisilanos que se pueden usar como componente (b) son los de la fórmula (I):

$$(R^1O)_{3-n}Si(R^3)_n\text{-}W \qquad (I)$$

en la que:

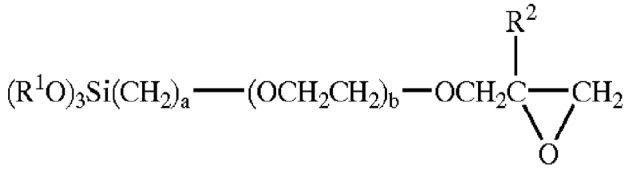
R^1 es un grupo alquilo lineal o ramificado con de 1 a 6 átomos de carbono, preferiblemente un grupo metilo o etilo, un grupo acetilo o un átomo de hidrógeno,

R^3 es un grupo no hidrolizable, tal como un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono,

n es 0 o 1,

W es un grupo orgánico que contiene al menos un grupo epoxi.

Epoxisilanos preferidos son los de fórmula (II):



(II)

en la que:

R^1 es como se define anteriormente,

R^2 es un grupo metilo o un átomo de hidrógeno,

a es un número entero de 1 a 6,

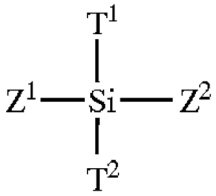
b es 0, 1 o 2.

Los siguientes son ejemplos de estos epoxisilanos: γ-glicidoxipropiltrimetoxisilano y γ-glicidoxipropiltrietoxisilano. Preferiblemente, se usa γ-glicidoxipropiltrimetoxisilano (GLYMO).

Cuando se prepara la composición de esta invención, el epoxisilano se hidroliza por medio de un ácido fuerte en una concentración de entre 0,005 N y 0,1 N, preferiblemente ente 0,005 y 0,05 N.

El hidrolizado de epoxisilano puede representar de 10 a 90% en peso, preferiblemente de 30 a 60% en peso, de la composición.

Según se menciona anteriormente, un alcoxisilano (c) se puede combinar con el epoxisilano (b), habitualmente para reducir la rigidez del revestimiento final obtenido y para incrementar la resistencia a los choques de la lente revestida correspondiente, mientras que se mantiene buena resistencia a la abrasión. El constituyente (c) puede tener la fórmula (III):



(III)

en la que cada uno de los dos grupos T^1 y T^2 unidos al silicio se pueden hidrolizar hasta un grupo hidroxi y se seleccionan independientemente de grupos alcoxi lineales o ramificados con de 1 a 10 átomos de carbono, y Z^1 y Z^2 se seleccionan independientemente entre sí de otros grupos alcoxi lineales o ramificados con de 1 a 10 átomos de carbono, grupos alquilo lineales o ramificados con de 1 a 10 átomos de carbono y grupos arilo con de 6 a 10 átomos de carbono, tales como un grupo fenilo. Ejemplos de alcoxisilanos de fórmula (III) son: dimetildimetoxisilano, dimetildietoxisilano (DMDES), metilfenildimetoxisilano y ortosilicato de tetraetilo (TEOS).

El componente (c) se hidroliza habitualmente a fin de producir el revestimiento resistente a la abrasión, usando procedimientos de sol-gel conocidos. Se pueden emplear las técnicas descritas en EP 0 614 957. Es preferible usar una cantidad estequiométrica de agua para la hidrólisis, es decir, una cantidad molar de agua que corresponde al número de moles de los grupos alcoxi que pueden producir silanoles. Se pueden emplear catalizadores de hidrólisis tales como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido nítrico y ácido acético. Es posible, por ejemplo, mezclar el alcoxisilano y el epoxisilano y a continuación hidrolizar la mezcla. Alternativamente, los componentes (b) y (c) se pueden someter separadamente a hidrólisis antes de ser mezclados con los otros constituyentes de la composición de esta invención.

Después de que el componente (b) y opcionalmente el componente (c) se hayan hidrolizado, el coloide de circonia descrito anteriormente se puede introducir en el hidrolizado de epoxisilano. Esta introducción se realiza generalmente entre 12 y 96 horas después del inicio de la hidrólisis.

A continuación, los hidrolizados se pueden condensar espontáneamente, en presencia del catalizador (d) que se puede elegir de los susodichos ácidos o de haluros metálicos, compuestos quelados de acetilacetona y acetoacetato, compuestos carboxílicos de diversos metales (magnesio, titanio, circonio estaño...) y percloratos. Preferiblemente, el catalizador es un quelato de aluminio, es decir un compuesto formado al hacer reaccionar un alcoholato o acilato de aluminio con agentes secuestradores libres de nitrógeno y azufre que contienen oxígeno como el átomo de coordinación. El quelato de aluminio se selecciona preferiblemente de compuestos que tienen la fórmula (IV):

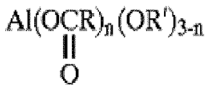
$$AlX_vY_{3-v} \qquad (IV)$$

en la que X es un grupo OL en el que L es un grupo alquilo lineal o ramificado con de 1 a 10 átomos de carbono,

Y es al menos un producto de coordinación obtenido de un compuesto que tiene la fórmula $M^1COCH_2COM^2$ o $M^3COCH_2COOM^4$, en la que M^1, M^2, M^3 y M^4 son grupos alquilo lineales o ramificados con de 1 a 10 átomos de carbono, y v toma el valor 0, 1 o 2.

Ejemplos de compuestos que tienen la fórmula (IV) son acetilacetonato de aluminio, bisacetilacetonato de etil-acetoacetato de aluminio, acetilacetonato de bisetil-acetoacetato de aluminio, monoetilacetoacetato de di-n-butóxido de aluminio y monometilacetoacetato de diisopropóxido de aluminio.

Alternativamente, el constituyente (d) puede ser un compuesto de la fórmula (V) o (VI):



(V)

(VI)

en las que R y R' son grupos alquilo lineales o ramificados con de 1 a 10 átomos de carbono, R" es un grupo alquilo lineal o ramificado con de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo fenilo o un grupo -OCOR en el que R tiene el significado dado anteriormente, y n es un número entero de 1 a 3.

Compuestos preferidos que tienen la fórmula (V) o (VI) o aquellos en los que R' es un grupo isopropilo o etilo y R y R" son grupos metilo. Uno o más compuestos que tienen la fórmula (IV), (V) o (VI) se pueden usar como constituyente (d).

En el procedimiento para preparar la composición de esta invención, el constituyente (d) se añade a la mezcla del coloide de circonia y el hidrolizado de epoxisilano entre 5 minutos y 2 horas después de introducir el coloide.

Este catalizador se usa que proporciones que endurecerán la mezcla a lo largo de un período de unas pocas horas a temperaturas del orden de 100°C. Generalmente, se usa en una proporción de 0,1% a 5% en peso del peso total de la composición. Cuando el constituyente (d) es un quelato de aluminio, preferiblemente la composición comprende además un constituyente (e) que es un disolvente orgánico cuyo punto de ebullición T_b a presión atmosférica está entre 70°C y 140°C. Etanol, isopropanol, acetato de etilo, metiletilcetona (MEK) o tetrahidropirano se pueden usar como constituyente (e), en donde se prefiere la MEK.

Por otra parte, la composición de esta invención puede comprender otros disolventes orgánicos (aparte del constituyente (e), si está presente), preferiblemente disolventes de tipo alcohólico tales como metanol, que sirven para ajustar la viscosidad de la composición.

Además, esta composición también puede incluir diversos aditivos, tales como tensioactivos o agentes humectantes para mejorar la extensión de la composición sobre la superficie que se va a revestir, entre los cuales se pueden mencionar éteres glicólicos tales como 1-metoxi-2-propanol, 2-metoxi-1-propanol y sus mezclas (Dowanol® PM comercializado por DOW CHEMICAL) y polisiloxanos orgánicamente modificados que contienen fluorocarbono (EFKA® 3034 comercializado por BASF). La composición puede incluir además absorbentes de radiación UV, agentes colorantes y/o pigmentos.

La composición de revestimiento anterior se puede aplicar, a modo de ejemplo, mediante revestimiento por inmersión o revestimiento giratorio, sobre un sustrato polimérico transparente. Este sustrato se puede seleccionar, a modo de ejemplo: poliamidas; poliimidas; polisulfonas; policarbonatos y copolímeros de policarbonato y poli(tereftalato de etileno); poliolefinas tales como polinorborneno; homo- y copolímeros de alilcarbonatos de polioles alifáticos o aromáticos lineales o ramificados, tales como homopolímeros de bis(alilcarbonato) de dietilenglicol (CR

39®); homo- y copolímeros de ácido (met)acrílico y ésteres del mismo, que se pueden derivar de bisfenol A; homo- y copolímeros de ácido tiomet)acrílico y ésteres del mismo; homo- y copolímeros de poli(tio)uretano; homo- y copolímeros epoxídicos; y homo- y copolímeros de episulfuro.

Sorprendentemente, se ha encontrado que la composición de esta invención se adhiere suficientemente a dichos sustratos, incluyendo los sustratos acrílicos, sin la necesidad de una imprimación o un pretratamiento físico mecánico (plasma o corona) o químico para activar la superficie y mejorar la adherencia.

La composición se puede endurecer térmicamente a una temperatura que varía de 60°C a 150°C, y preferiblemente entre 80 y 120°C, a modo de ejemplo entre 80°C y 150°C, durante un período de entre 30 min y 3 horas. El grosor de este revestimiento puede variar de 1 a 50 µm y preferiblemente entre 1 y 10 µm.

Así, es posible obtener un artículo óptico, tal como una lente oftálmica, que comprende un sustrato polimérico transparente revestido directamente con un revestimiento duro formado por la composición de esta invención.

Ejemplos

Esta invención se ilustrará adicionalmente mediante los siguientes ejemplos no limitativos que se dan solamente con propósitos ilustrativos y no deben restringir el alcance de las reivindicaciones adjuntas.

Ejemplo 1: Preparación de circonia coloidal

Se preparó una solución al disolver 13,0 g de KCl en 80 ml de agua bajo remoción magnética. Esta solución se añadió a una solución preparada al disolver 225,6 g de $ZrOCl_2.8H_2O$ en 250 ml de agua desionizada bajo remoción magnética. La remoción se continuó y la solución se completó a continuación hasta 500 ml con agua.

Se vertieron 375 ml de la solución previa a un autoclave revestido con Teflon® de 500 ml. El autoclave se puso en un horno y se sometió a una temperatura de 180°C durante 72 h. A continuación, el sobrenadante se retiró para dejar solamente la lechada blanca que contenía las partículas de circonia.

Se añadieron lentamente a la lechada 2,4 l de HCl (0,1 M) bajo remoción. A continuación, la suspensión se purificó mediante ultrafiltración hasta que se alcanzaba un pH de 3,8. El contenido de materia seca se ajustó entre 16% y 16,5% y se obtuvieron así 380 ml de suspensión coloidal.

A continuación, la suspensión se dializó en contacto con metanol puro hasta que el contenido de agua fuera menor de 0,1%. Se obtuvieron así 330 ml de suspensión coloidal en metanol, con un contenido de materia seca de 21,6% en peso que incluía 21,16% en peso de circonia y 0,44% en peso de iones conjugados cloruro. Según el análisis por difracción de rayos X y XFS, las partículas de circonia estaban compuestas por fase cristalina de ZrO_2 monoclínica pura en la que 6,5% de los átomos de Zr estaban sustituidos por átomos de Hf (impurezas presentes en el material en bruto usado para la síntesis de la circonia).

La circonia coloidal así obtenida tenía además las siguientes características:

Apariencia de las partículas (microscopía electrónica de transmisión): nanocristalitos aciculares individuales con un intervalo del eje corto de 2 a 5 nm y un intervalo del eje largo de 3 a 14 nm (dimensiones medias de las partículas = 12 nm de longitud y 5 nm de anchura)

Potencial zeta del coloide: 34,5 mV

pH de la suspensión: 4,0

Ejemplo 2: Preparación de composiciones según esta invención

Se han preparado tres composiciones como sigue.

Composición A:

Se han hidrolizado 20,77 g de GLYMO mediante 4,75 g de HCl 0,01 N. Después de 24 horas de remoción a temperatura ambiente, se añadieron 30,03 g del coloide preparado en el Ejemplo 1. Después de agitar adicionalmente la mezcla durante 30 min, se añadieron 0,88 g de $Al(acac)_3$ con 2,65 g de metil-etil-cetona (MEK) y 10,81 g de metanol. La agitación se mantuvo durante un período adicional de 30 min a fin de disolver el catalizador y

a continuación se añadieron 0,11 g de EFKA® 3034. La composición se dejó bajo agitación a temperatura ambiente durante 24 horas antes de congelarla o usarla.

El contenido de materia seca de esta composición (sin catalizador) era 30% en peso.

Composición B:

Se han hidrolizado 95,39 g de glicidoxipropiltrimetoxisilano (GLYMO) mediante 21,82 g de HCl 0,01 N. Después de 24 horas de remoción a temperatura ambiente, se añadieron 311,35 g del coloide preparado en el Ejemplo 1. Después de agitar adicionalmente la mezcla durante 30 min, se añadieron 4,05 g de $Al(acac)_3$, usado como un catalizador, 12,15 g de MEK y 4,57 g de metanol. La agitación se mantuvo durante un período adicional de 30 min a fin de disolver el catalizador y a continuación se añadieron 0,68 g de EFKA® 3034 como un agente humectante. La composición se dejó bajo remoción a temperatura ambiente durante 24 horas antes de congelarla o usara. El contenido de materia seca de esta composición (sin catalizador) era 30% en peso.

Composición C:

Se han hidrolizado 59,35 g de GLYMO mediante 13,57 g de HCl 0,01 N. Después de 24 horas de remoción a temperatura ambiente, se añadieron 359,78 g del coloide preparado en el Ejemplo 1. Después de agitar adicionalmente la mezcla durante 30 min, se añadieron 2,52 g de $Al(acac)_3$. La agitación se mantuvo durante un período adicional de 30 min a fin de disolver el catalizador y a continuación se añadieron 0,60 g de EFKA® 3034. La composición se dejó bajo remoción a temperatura ambiente durante 24 horas antes de congelarla o usarla. El contenido de materia seca de esta composición (sin catalizador) era 27,53% en peso.

Ejemplo 3: Preparación de composiciones comparativas

La preparación de las siguientes composiciones comparativas se ha ajustado a fin de evitar la precipitación del coloide de circonia en el hidrolizado de epoxisilano.

Composición 1:

Se han mezclado 106 g de GLYMO, en un reactor equipado con una camisa de enfriamiento, con 250 g de HZ® 307M6, un coloide suministrado por NISSAN CHEMICAL, en el que cada partícula está constituida principalmente por ZrO_2 mezclado con pocas partes de SnO_2, Sb_2O_5 y SiO_2 y dispersada en metanol (contenido de materia seca = 30%). La mezcla se ha enfriado hasta 5°C, antes de añadir a la misma 24,57 g de HCl 0,01 N. Después de 24 horas, se añadieron 4,5 g de $Al(acac)_3$, 13,5 g de MEK y 101 g de metanol a la mezcla hidrolizada mantenida a 5°C. La remoción se continuó durante 30 min a fin de disolver el catalizador. Después de añadir 0,75 g de EFKA® 3034, la formulación se mantuvo a 5°C durante 72 horas antes de congelarla o usarla. El contenido de materia seca de esta composición (sin el catalizador) era 30%.

Composición 2:

Se han mezclado 84,8 g de GLYMO, en un reactor equipado con una camisa de enfriamiento, con 155,8 de HZ® 400M7, un coloide suministrado por NISSAN CHEMICAL, en el que cada partícula está constituida principalmente por ZrO_2 mezclado con pocas partes de SnO_2 y SiO_2 y dispersada en metanol (contenido de materia seca = 38,5%). La mezcla se ha enfriado hasta 5°C, antes de añadir a la misma 19,4 g de HCl 0,01 N. Después de 24 horas, se añadieron 3,6 g de $Al(acac)_3$, 10,8 g de MEK y 125 g de metanol a la mezcla hidrolizada mantenida a 5°C. La agitación se continuó durante 30 min a fin de disolver el catalizador.

Después de añadir 0,60 g de EFKA® 3034, la formulación se mantuvo a 5°C durante 72 horas antes de congelarla o usarla. El contenido de materia seca de esta composición (sin el catalizador) era 30%.

Composición 3:

Se han hidrolizado 63,59 g de GLYMO mediante 14,54 g de HCl 0,01 N. Durante la hidrólisis, la temperatura se elevaba hasta 43,2°C. Después de 24 horas de remoción a temperatura ambiente, se añadieron 116,88 g de HZ® 400M7. Después de agitar adicionalmente la mezcla durante 30 min, se añadieron 2,70 g de $Al(acac)_3$, 8,10 g de MEK y 93,73 g de metanol. La agitación se mantuvo durante un período adicional de 30 min a fin de disolver el catalizador y a continuación se añadieron 0,45 g de EFKA® 3034. La composición se dejó bajo remoción a temperatura ambiente durante 24 horas antes de congelarla o usarla. El contenido de materia seca de esta composición (sin catalizador) era 30% en peso.

Ejemplo 4: Pruebas de adherencia

Las composiciones preparadas según los Ejemplos 2 y 3 se aplicaron a diversas lentes oftálmicas, a saber:

- HITOLEN® KR 60 TA (SHI DAE SPECIALTIES), que es un sustrato acrílico con un índice de refracción de 1,60
- MR-7® (MTSUI), que es un sustrato de politiouretano con un índice de refracción de 1,67

y se sometieron a una prueba de adherencia como sigue.

La superficie de la lente se limpió en primer lugar y se preparó mediante un tratamiento sódico habitual en solución acuosa de NaOH al 10% a 60°C con ultrasonidos durante 4 min seguido por enjuague con agua desionizada. Algunas de las lentes se revistieron sin esta preparación superficial. Las composiciones de revestimiento duro probadas se depositaron mediante revestimiento giratorio sobre la cara convexa. Las lentes revestidas se curaron durante 3 horas a 100°C para lentes MR-7® y 3 horas a 110°C para lentes HITOLEN® . El grosor del revestimiento duro después del curado era 2,0 µm (± 0,3 µm).

La adherencia de las diferentes formulaciones de revestimiento duro se evaluó a continuación sobre los diversos sustratos. Para hacer esto, se realizó una prueba de adherencia de patrón cruzado (ISTM 02-010) sobre las lentes en diversas condiciones:

- sin acondicionamiento específico de las lentes (prueba llamada "adherencia en seco")

- después de haber sometido las lentes a envejecimiento UV durante período de tiempo que varían de 40 h a 200 h.

El envejecimiento UV se realizó en una cámara de prueba de xenón Q-SUN® Xe-3 de Q-LAB a una humedad relativa de 20% (± 5%) y a una temperatura de 23°C (± 5°C). La lente se introdujo en la cámara y la cara convexa se expuso a la luz. La lente se expuso a UV durante 40 h y a continuación se sometió a la prueba de patrón cruzado. Si la lente pasaba la prueba, se sometió de nuevo a 40 h de exposición UV, etc. hasta 200 h.

Según la prueba de patrón cruzado ISTM 02-010, se daba a la lente una marca de 0 a 5. Con la marca 0 o 1, la lente era aceptable (pasaba), mientras que las marcas 2 a 5 no eran aceptables (no pasan). Las Tablas 1, 2 y 3 posteriores muestran los resultados de la prueba de adherencia. En estas tablas, las composiciones de revestimiento duro descritas en el ejemplo 2 y el ejemplo comparativo 3 se apuntaban "+" cuando todas las lentes probadas pasaban le prueba de patrón cruzado y "-" cuando una o más lentes eran rechazadas. Si la prueba de "adherencia en seco" fallaba, entonces no se efectuaba la "adherencia después del envejecimiento UV".

Tabla 1: Adherencia sobre sustrato acrílico HITOLEN® con preparación superficial sódica.

Composición	Relación en peso relativa en el revestimiento en seco		Adherencia en seco	Adherencia después de envejecimiento UV*				
	Nanopartículas	Glymo		40 h	80 h	120 h	160 h	200 h
A	30	70	+	+	+	+	+	+
B	50	50	+	+	+	+	+	+
C	65	35	+	+	+	+	+	+
1	50	50	-	np	np	np	np	np
2	50	50	-	np	np	np	np	np
3	50	50	-	np	np	np	np	np

*np significa no probado

Como se puede observar a partir de esta tabla, solo las composiciones de esta invención, que comprendían circonia pura (es decir, sin ningún otro óxido metálico), proporcionaban adherencia en seco al sustrato acrílico. Por otra parte, este resultado se alcanzaba con un amplio intervalo de contenido de coloide en el revestimiento.

Tabla 2: Adherencia sobre sustrato acrílico HITOLEN® sin ninguna preparación superficial.

Composición	Relación en peso relativa en el revestimiento en seco		Adherencia en seco	Adherencia después de envejecimiento UV*				
	Nanopartículas	Glymo		40 h	80 h	120 h	160 h	200 h
B	50	50	+	+	+	+	+	+
C	65	35	+	+	+	+	+	+
1	50	50	-	np	np	np	np	np
2	50	50	-	np	np	np	np	np
3	50	50	-	np	np	np	np	np

*np significa no probado

Los resultados de la tabla 2 muestran que las composiciones de revestimiento de esta invención, que contiene partículas de circonia puras, tienen buena adherencia sobre materiales acrílicos, incluso sin ninguna preparación superficial química de las lentes antes del revestimiento duro.

Tabla 3: Resultados de adherencia sobre lentes MR-7, con preparación superficial sódica.

Composición	Relación en peso relativa en el revestimiento en seco		Adherencia en seco	Adherencia después de envejecimiento UV*				
	Nanopartículas	Glymo		40 h	80 h	120 h	160 h	200 h
B	50	50	+	+	+	+	-	np
1	50	50	+	+	-	np	np	np
2	50	50	+	+	+	-	np	np
3	50	50	+	-	np	np	np	np

*np significa no probado

Los resultados de la Tabla 3 muestran que la composición de revestimiento de esta invención, que contiene partículas de circonia puras, demuestra mejor durabilidad de adherencia con la exposición UV que los otros revestimientos que contienen nanopartículas de sílice u óxidos mixtos. En efecto, con la composición B, los resultados son buenos hasta 120 h en lugar de solamente 80 h para el otro mejor resultado (composición 2).

Ejemplo 5: Preparación y caracterización de circonia comparativa

Se preparó un sol de circonia coloidal como se describe en el documento US 2010/144918. A este fin, se añadieron 335 ml de una solución de amoníaco 3 M a 1 l de una solución acuosa de oxicloruro de circonio 0,5 M. Precipitaba hidróxido de circonio bajo remoción intensa. El precipitado se recuperó mediante filtración sobre un vidrio sinterizado. La torta húmeda así obtenida se purificó mediante redispersión alterna en agua destilada bajo remoción vigorosa y filtración. Una vez que el pH del agua de lavado se hubo estabilizado alrededor de 7, la purificación se terminó. A continuación, la torta se redispersó en agua bajo remoción vigorosa en presencia de HCl con una relación molar de HCl/Zr de 0,1. La leche resultante se introdujo en un vaso de precipitados que se puso en un autoclave para llevar a cabo el tratamiento hidrotérmico a 165°C durante 6 horas. Se obtuvo así un sol coloidal acuoso de circonia. Su estabilidad se mejoró al dializar el mismo con una membrana de Cellophane durante 7 días y a continuación tratar con ultrasonidos el sol así obtenido.

Las partículas incluidas en este sol se analizaron mediante difracción de rayos X e imágenes de TEM de alta resolución y se compararon con las obtenidas según el Ejemplo 1.

El patrón de XRD de las partículas comparativas exhibía un pico de difracción situado a 30° (en 2θ) y picos más intensos a 50 y 60° que las partículas de esta invención. Estos son característicos de la presencia de una fase tetragonal en la muestra (J. Mater. Res., Vol. 6, No. 6, Jun 1991) además de una fase monoclínica. Por otra parte, las partículas comparativas exhibían una conformación isotrópica, mientras que las partículas de esta invención tenían una conformación acicular característica de la fase monoclínica. Esta observación sugiere que la fracción de fase monoclínica en la muestra comparativa era mucho menor de 50% en volumen (J. Mater. Res., Vol. 6, Nº 6, Jun 1991).

REIVINDICACIONES

1. Composición de revestimiento que comprende: (a) una suspensión coloidal de nanopartículas de circonia que comprenden principalmente cristalitos monoclínicos aciculares individuales, partículas que representan de 10 a 85% en peso seco del peso seco de la composición, (b) al menos un hidrolizado de epoxisilano, (c) opcionalmente, al menos un alcoxisilano que no contiene ningún grupo funcional reactivo, y (d) un catalizador de curado, en donde la composición no contiene ningún otro óxido metálico aparte de la circonia.

2. Composición según la reivindicación 1, caracterizada por que la suspensión coloidal tiene un pH de 2 a 6, preferiblemente de 3 a 5.

3. Composición según la reivindicación 1 o 2, caracterizada por que la suspensión coloidal se prepara mediante un procedimiento que comprende las siguientes etapas sucesivas:

a) someter a una mezcla de oxicloruro de circonio y un haluro de metal alcalino en un disolvente acuoso a tratamiento hidrotérmico a una temperatura por encima de 150°C,

b) desalar dicha lechada, por ejemplo mediante ultrafiltración, a fin de formar una suspensión coloidal de circonia, y

c) opcionalmente sustituir parte o la totalidad del disolvente acuoso por al menos un disolvente alcohólico, tal como metanol, a modo de ejemplo mediante diálisis.

4. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que las dimensiones de los cristalitos varían de 1 a 15 nm, y preferiblemente de 1 a 4 nm, a lo largo de su eje corto, y de 3 a 30 nm, y preferiblemente de 5 a 15 nm, a lo largo de su eje largo.

5. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por que el epoxisilano es γ-glicidoxipropiltrimetoxisilano (GLYMO).

6. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por que el catalizador es acetilacetonato de aluminio.

7. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada por que también comprende un disolvente orgánico tal como metil-etil-cetona, un disolvente alcohólico y/o un agente humectante.

8. Método para preparar la composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende:

1- hidrolizar el epoxisilano por medio de un ácido fuerte en una concentración de entre 0,005 N y 0,1 N, preferiblemente entre 0,005 y 0,05 N,

2- introducir el coloide de circonia en el hidrolizado de epoxisilano después del comienzo de la hidrólisis,

3- añadir el catalizador de curado a la mezcla resultante de la etapa 2.

9. Uso de la composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, para revestir un sustrato óptico transparente, especialmente un sustrato acrílico, en donde el revestimiento se aplica directamente a dicho sustrato.

10. Artículo óptico, tal como una lente oftálmica, que comprende un sustrato polimérico, especialmente un sustrato acrílico, transparente que no se ha sometido a ningún pretratamiento físico adecuado para activar su superficie, y un revestimiento preparado a partir de la composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que se aplica directamente sobre dicho sustrato.

11. Método para fabricar un artículo óptico, que comprende:

- proporcionar un sustrato polimérico, especialmente un sustrato acrílico, transparente

- aplicar un revestimiento preparado a partir de la composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 directamente sobre dicho sustrato, sin someter en primer lugar a dicho sustrato a ningún pretratamiento físico adecuado para activar su superficie.