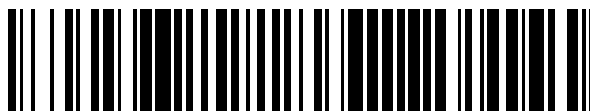


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 701 377**

51 Int. Cl.:

G02B 1/10 (2015.01)

G02B 1/11 (2015.01)

G02C 7/10 (2006.01)

G02C 7/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.03.2010** **E 17150894 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.09.2018** **EP 3190436**

54 Título: **Artículo óptico revestido con un revestimiento antirreflectante o reflectante que comprende una capa eléctricamente conductora a base de óxido de estaño y procedimiento de fabricación**

30 Prioridad:

27.03.2009 FR 0901475

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

21.02.2019

73 Titular/es:

ESSILOR INTERNATIONAL (100.0%)
147, rue de Paris
94220 Charenton-le-Pont, FR

72 Inventor/es:

CONTE, DOMINIQUE;
PASSARD, DELPHINE;
SCHERER, KARIN y
SIRJEAN, JEAN-LOUIS

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 701 377 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 óptico revestido con un revestimiento antirreflectante o reflectante que comprende una capa eléctricamente conductora a base de óxido de estaño y procedimiento de fabricación

5 La presente invención se refiere de manera general a un artículo óptico, especialmente una lente oftálmica, que tiene al mismo tiempo propiedades antiestáticas, y antirreflectantes o reflectantes, que presentan la ventaja de no desarrollar con el tiempo defectos cosméticos debidos al tratamiento antiestático al que se sometió, así como a un procedimiento de preparación de tal artículo óptico.

10 Se conoce proteger la superficie de los cristales oftálmicos, ya sean minerales u orgánicos, mediante revestimientos duros (anti-abrasión y/o anti-rayaduras) generalmente a base de polisiloxano. Se conoce también tratar las lentes oftálmicas con el fin de impedir la formación de reflejos parásitos molestos para el portador de la lente y sus interlocutores. La lente está entonces provista de un revestimiento antirreflectante mono- o multicapas generalmente de material mineral.

15 Cuando la lente comprende en su estructura un revestimiento duro anti-abrasión, el revestimiento antirreflectante está generalmente depositado sobre la superficie de la capa anti-abrasión. Tal apilado disminuye la resistencia a los choques, rigidificando el sistema, que se vuelve entonces quebradizo. Este problema es bien conocido en la industria de las lentes oftálmicas de cristal orgánico.

20 Para remediar este inconveniente, se ha propuesto disponer una capa primaria antichoque entre la lente de cristal orgánico y el revestimiento duro anti-abrasión.

25 Se conoce también que los artículos ópticos, que están compuestos de materiales esencialmente aislantes, tienden a ver su superficie cargarse fácilmente de electricidad estática, particularmente cuando se limpian en condiciones secas por fricción de su superficie mediante un trapo, un trozo de espuma sintética o de poliéster (triboelectricidad). Las cargas presentes en su superficie crean un campo electrostático capaz de atraer y fijar los objetos de muy baja masa que se encuentran cerca (algunos centímetros), generalmente partículas dimensiones reducidas, tales como polvos, y esto durante todo el tiempo en el que la carga permanece en el artículo.

30 Con el fin de disminuir o anular la atracción de las partículas, es necesario disminuir la intensidad del campo electrostático, es decir disminuir el número de cargas estáticas presentes en la superficie del artículo. Esto se puede realizar volviendo las cargas móviles, por ejemplo introduciendo una capa de un material que induce una fuerte movilidad de los "portadores de carga". Los materiales que inducen la movilidad más alta son los materiales conductores. Así, un material de conductividad elevada permite disipar más rápidamente las cargas.

35 El estado de la técnica revela que un artículo óptico puede adquirir unas propiedades antiestáticas gracias a la incorporación en su superficie, en el apilado de revestimientos funcionales, al menos una capa eléctricamente conductora, o "capa antiestática", siendo estas dos expresiones utilizadas indistintamente.

40 Esta capa antiestática puede constituir la capa externa del apilado de revestimientos funcionales, una capa intermedia (interna) o estar depositada directamente sobre el sustrato del artículo óptico. La presencia de tal capa en un apilado confiere al artículo unas propiedades antiestáticas, incluso si el revestimiento antiestático está intercalado entre dos revestimientos o sustratos no antiestáticos.

45 Por "antiestática", se entiende la propiedad de no retener y/o desarrollar una carga electrostática apreciable. Un artículo se considera generalmente como que tiene unas propiedades antiestáticas aceptables, cuando no atrae y no fija el polvo y las pequeñas partículas después de que una de sus superficies haya sido frotada mediante un trapo apropiado. Es capaz de disipar rápidamente unas cargas electrostáticas acumuladas, con lo que tal artículo parece más "limpio" después del secado.

Se pueden utilizar diferentes técnicas para cuantificar las propiedades antiestáticas de un material.

55 La propiedad antiestática de un material está frecuentemente relacionada con el potencial estático de éste. Cuando el potencial estático del material (medido mientras que el artículo no se haya 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 se denomina estático.

60 Según otra técnica, la capacidad de un cristal para evacuar una carga estática obtenida después de la fricción por un tejido o por cualquier otro procedimiento de generación de una cara electrostática (carga aplicada por corona, etc.) se puede cuantificar por una medición del tiempo de disipación de dicha carga. En la presente solicitud, un cristal se considera como antiestático si su tiempo de descarga es inferior o igual a 500 milisegundos. Los cristales estáticos pueden poseer unos tiempos de descarga del orden de varias decenas de segundos y, cuando acaban de secarse, pueden atraer los polvos de los alrededores durante todo el tiempo necesario para su descarga.

65

Los revestimientos antiestáticos conocidos comprenden al menos un agente antiestático, que es generalmente un óxido metálico (semi)-conductor eventualmente dopado, tal como el óxido de estaño-indio (ITO), el óxido de zinc).

5 El óxido de estaño-indio (ITO) es el material más utilizado. Puede tratarse de óxido de estaño dopado con indio u óxido de indio dopado con estaño. Generalmente, el material más utilizado es el óxido de indio dopado con estaño, utilizándose el estaño a razón del 5 al 17% en peso.

10 Las solicitudes o patentes EP 0834092, DE 3942990, DE 4117257, US 6,852,406, US 2008/028984 y US 2002/018887 describen unos artículos ópticos, en particular unas lentes oftálmicas, equipadas de un apilado antirreflectante de naturaleza mineral que comprende una capa eléctricamente conductora transparente de naturaleza mineral, depositada al vacío, a base de óxido de titanio, de óxido de estaño-indio (ITO), de óxido de zinc, de óxido de estaño, etc. La capa de ITO descrita en la patente US 6,852,406 se forma generalmente a partir de una fuente que comprende un 90% de óxido de indio y un 10% de óxido de estaño.

15 La solicitud WO 2009/004222 (o la correspondiente FR2917510), a nombre del depositante, describe un artículo óptico con propiedades antirreflectantes, que comprende un sustrato que tiene al menos una superficie principal revestida con un revestimiento antirreflectante, que puede comprender al menos una capa eléctricamente conductora. Esta capa comprende preferentemente un óxido metálico seleccionado entre los óxidos de indio, de estaño, de zinc y sus mezclas, siendo el material preferido el ácido de estaño-indio (ITO).

20 Sin embargo, los revestimientos antirreflectantes que comprenden una capa antiestática a base de ITO no son totalmente satisfactorios.

25 Las capas antiestáticas a base de ITO presentan el inconveniente de absorber en el campo de lo visible, de manera no insignificante, aunque su grosor debe ser relativamente reducido a fin de no perjudicar a las propiedades de transparencia de un artículo óptico. Así, las capas de ITO presentan un nivel de amarillo ligeramente demasiado elevado cuando se depositan sobre ciertos sustratos, tales como el sustrato ORMA[®], lo que es visible a simple vista si la capa de ITO tiene un grosor superior a 6,5 nm.

30 Pero el defecto más molesto relacionado con la utilización de capas antiestáticas conductoras, en particular de capas de ITO, es la aparición de defectos denominados defectos cosméticos en el artículo óptico al final de un tiempo relativamente corto después de la preparación del artículo óptico de propiedades antirreflectantes y antiestáticas. Tales defectos impiden la comercialización de los artículos ópticos en los que se observan. Según los sustratos, estos defectos están presentes inicialmente o se desarrollan al final de un tiempo que puede ir desde algunos días hasta algunos meses, durante el uso de las lentes oftálmicas. Estos defectos se presentan en forma de puntos o de líneas en la superficie del artículo.

35 Las capas conductoras se depositan generalmente bajo asistencia iónica. Los inventores han determinado que esta asistencia iónica reforzaba significativamente el porcentaje de aparición de defectos.

40 El problema de la aparición de defectos cosméticos no se ha abordado en ningún documento presentado anteriormente.

45 La presente invención tiene por lo tanto como objetivo proporcionar un artículo óptico transparente, en particular una lente oftálmica, que posea al mismo tiempo unas propiedades antiestáticas y antirreflectantes o reflectantes, eventualmente unas propiedades anti-abrasión y/o anti-rayaduras y/o anti-choque, pero que no desarrolle a lo largo del tiempo defectos cosméticos, y que conserve excelentes propiedades de adhesión de las diferentes capas de revestimiento las unas con respecto a las otras.

50 Otro objetivo de la invención es la obtención de un artículo óptico cuyas propiedades antiestáticas sean estables en el tiempo.

55 La presente invención tiene también 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 de dichos artículos, y al mismo tiempo que no comprenda una etapa de calentamiento del sustrato.

60 Los inventores han determinado que se necesitaba actuar sobre la naturaleza del material que constituye la capa antiestática y retener un material específico para resolver el problema técnico. Este problema no se puede resolver modificando la localización del revestimiento antiestático en el apilado.

Los inventores han determinado también la característica de los sustratos propensos a desarrollar este tipo de defectos, una vez revestidos con un revestimiento antirreflectante (o reflectante), antiestático, y cuyo sustrato no presentaba este tipo de defecto, sea cual sea la naturaleza de la capa antiestática.

65 La presente invención se basa en el hecho de que la utilización, en un revestimiento antirreflectante o reflectante, de ciertas capas antiestáticas a base de SnO₂, no provoca ningún defecto cosmético en sustratos cuyos porcentajes de

recogida de agua es superior al 0,6% en masa, y preserva así la transparencia, en particular en el tiempo, de dicho revestimiento, impidiendo su alteración.

5 Los objetivos fijados se alcanzan por lo tanto según la invención mediante un artículo óptico con propiedades antiestáticas y antirreflectantes o reflectantes, que comprende un sustrato que tiene al menos una superficie principal revestida de un revestimiento antirreflectante o reflectante, comprendiendo dicho revestimiento al menos una capa eléctricamente conductora que comprende al menos un 30%, preferentemente al menos un 40% y mejor al menos un 50% en masa de óxido de estaño (SnO_2) con respecto a la masa total de la capa eléctricamente conductora, realizándose el depósito de dicha capa eléctricamente conductora bajo asistencia iónica, y teniendo
10 dicho sustrato un porcentaje de recogida de agua superior o igual al 0,6% en masa con respecto a la masa total de dicho sustrato, siendo el porcentaje de recogida de agua medido después del secado previo de dicho sustrato y después del almacenamiento de este sustrato durante 800 horas en un recinto a 50°C bajo una humedad relativa del 100% y a presión atmosférica.

15 La invención se refiere también a un procedimiento de fabricación de tal artículo óptico que comprende al menos las etapas siguientes:

- proporcionar un artículo óptico que comprende un sustrato que tiene al menos una superficie principal, teniendo dicho sustrato un porcentaje de recogida de agua superior o igual al 0,6% en masa con respecto a la masa total de
20 dicho sustrato, midiéndose el porcentaje de recogida de agua de la manera descrita anteriormente,

- depositar sobre dicha superficie principal del sustrato un revestimiento antirreflectante o reflectante, comprendiendo dicho revestimiento al menos una capa eléctricamente conductora, que comprende al menos un 30% en masa de óxido de estaño (SnO_2) con respecto a la masa total de la capa eléctricamente conductora, realizándose el depósito
25 de dicha capa eléctricamente conductora bajo asistencia iónica,

- recuperar un artículo óptico que comprende un sustrato que tiene una superficie principal revestida de dicho revestimiento antirreflectante o reflectante que comprende dicha capa eléctricamente conductora.

30 La siguiente descripción se refiere esencialmente a unos revestimientos antirreflectantes, pero se aplica también a unos revestimientos reflectantes, mutatis mutandis. La invención se aplica sin embargo de manera preferida a unos revestimientos antirreflectantes.

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

40 Un revestimiento que está "sobre" un sustrato o que se ha depositado "sobre" un sustrato se define como un revestimiento que (i) está posicionado por encima del sustrato, (ii) no está necesariamente en contacto con el sustrato, es decir que pueden estar dispuestos uno o varios revestimientos intermedios entre el sustrato y el revestimiento en cuestión, y (iii) no recubre necesariamente el sustrato completamente. Cuando "una capa 1 está localizada en una capa 2", se comprenderá que la capa 2 está más alejada del sustrato que la capa 1.

45 El artículo óptico preparado según la invención comprende un sustrato, preferentemente transparente, que tiene unas caras principales delantera y trasera, comprendiendo una al menos de dichas caras principales un revestimiento antirreflectante antiestático, preferentemente las dos caras principales.

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

Aunque el artículo según la invención puede ser un artículo óptico cualquiera, tal como una pantalla o un espejo, es preferentemente una lente óptica, mejor una lente oftálmica, para gafas, o un pieza bruta de lente óptica u oftálmica.
55 La lente puede ser una lente polarizada, teñida o una lente fotocromática. Preferiblemente, la lente oftálmica según la invención presenta una transmisión elevada.

60 El revestimiento antirreflectante según la invención puede estar formado sobre al menos una de las caras principales de un sustrato desnudo, es decir no revestido, o sobre al menos una de las caras principales de un sustrato ya revestido de uno o varios revestimientos funcionales.

El sustrato del artículo óptico según la invención es necesariamente un cristal orgánico, por ejemplo de material plástico termoplástico o termoendurecible.

65 Debe presentar un porcentaje de recogida de agua superior o igual al 0,6% en masa con respecto a la masa total de dicho sustrato, preferentemente superior o igual al 0,7%, midiéndose el porcentaje de recogida de agua después del

secado previo de dicho sustrato y después del almacenamiento de este sustrato durante 800 horas en un recinto a 50°C bajo una humedad relativa del 100% y a presión atmosférica. Los inventores han constatado, en efecto, que los sustratos que presentan un porcentaje de recogida de agua inferior al 0,6% en masa en las condiciones de ensayo anteriores no daban lugar a la aparición de defectos cosméticos.

5 La determinación del porcentaje de recogida de agua de un sustrato utiliza unos procedimientos clásicos, bien conocidos por el experto en la materia, y que no presentan ninguna dificultad de realización. Se describen en detalle en la parte experimental.

10 El sustrato del artículo óptico de la invención se puede seleccionar entre las familias de materiales siguientes, con la condición que verifiquen la característica del porcentaje de recogida de agua indicada anteriormente: los (co)polímeros (met)acrílicos, en particular el poli(metacrilato de metilo)(PMMA), los (co)polímeros tio(met)acrílicos, el polivinilbutiral (PVB), los poliuretanos (PU), los poli(tiouretanos), los (co)polímeros de alilcarbonatos de polioles, los copolímeros termoplásticos etileno/acetato de vinilo, los poliésteres tales como el poli(tereftalato de etileno) (PET) o
15 el poli(tereftalato de butileno) (PBT), los poliepóxidos, los copolímeros policarbonatos/poliésteres, los copolímeros de ciclo-olefinas tales como los copolímeros etileno/norborneno o etileno/ciclopentadieno y sus combinaciones. Por supuesto, los sustratos se pueden obtener por polimerización de mezclas de monómeros, o también pueden comprender unas mezclas de estos polímeros y copolímeros.

20 Las clases de sustratos particularmente preferidas son los poli(tiouretanos), los poliepisulfuros y las resinas resultantes de la polimerización o copolimerización de bis alilcarbonatos de alquilenglicoles, con la condición de que presenten un porcentaje de recogida de agua superior o igual al 0,6%.

25 Unos ejemplos de sustratos que son convenientes para la invención son los sustratos obtenidos a partir de las resinas de MR6[®], MR7[®] y MR8[®] (resinas de poliuretanos termoendurecibles). Los diferentes sustratos a base de resinas de poliuretano están comercializados por Mitsui Toatsu Chemicals, y estos sustratos así como los monómeros que sirven para su preparación, se describen en particular en las patentes US 4,689,387, US 4,775,733, US 5,059,673, US 5,087,758 y US 5,191,055.

30 Son también adecuados los sustratos obtenidos por (co)polimerización del bis alilcarbonato de dietilenglicol (lentes ORMA[®] ESSILOR). El monómero de base para su síntesis se vende, por ejemplo, bajo la denominación comercial CR-39[®] por la compañía PPGIndustries.

35 Unos ejemplos de sustratos que no son convenientes para la invención, ya que presentan un porcentaje de recogida de agua muy inferior al 0,6%, son los sustratos minerales (cristales a base de sílice), el sustrato 1,74[®], que es a base de una resina poliepisulfuro, y los sustratos de resina de homopolicarbonato de bisfenol-A, comercializados en particular por TEIJIN bajo la marca PANLITE[®], por GENERAL ELECTRIC COMPANY bajo la marca de LEXAN[®], por BAYER bajo la marca de BAYBLEND[®], por MOBAY CHEMICAL Corp. bajo la marca de MAKROLON[®] y por DOW CHEMICAL Co. bajo la marca de CALIBRE[®].

40 Antes del depósito del revestimiento antirreflectante sobre el sustrato eventualmente revestido, por ejemplo con un revestimiento anti-abrasión y/o anti-rayaduras, es habitual someter la superficie de dicho sustrato, eventualmente revestido, a un tratamiento de activación física o química, destinado a aumentar la adhesión del revestimiento antirreflectante. Este pre-tratamiento se lleva a cabo generalmente al vacío. Puede tratarse de un bombardeo con
45 unas especies energéticas y/o reactivas, por ejemplo un haz de iones (Ion Pre-Cleaning" o "IPC") o un haz de electrones, de un tratamiento por descarga en corona, por espalación, por un tratamiento UV, o por un tratamiento por plasma al vacío, generalmente un plasma de oxígeno o de argón. Puede también tratarse de un tratamiento de superficie ácida o básica y/o por disolventes (agua o disolvente orgánico). Varios de estos tratamientos se pueden combinar. Gracias a estos tratamientos de limpieza, se optimizan la limpieza y la reactividad de la superficie del
50 sustrato.

Por especies energéticas (y/o reactivas), se entienden en particular unas especies iónicas que tiene una energía que va de 1 a 300 eV, preferiblemente de 1 a 150 eV, mejor de 10 a 150 eV, y mejor aún de 40 a 150 eV. Las especies energéticas pueden ser unas especies químicas tales como unos iones, unos radicales, o unas especies tales como
55 fotones o electrones.

El pretratamiento preferido de la superficie del sustrato es un tratamiento por bombardeo iónico, efectuado mediante un cañón de iones, siendo los iones unas partículas constituidas de átomos de gas de los cuales se ha extraído uno o varios electrones. Se utiliza preferentemente como gas ionizado el argón (iones Ar⁺), pero también el oxígeno, o
60 sus mezclas, en una tensión de aceleración que va generalmente de 50 a 200 V, una densidad de corriente generalmente comprendida entre 10 y 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ sobre la superficie activada, y generalmente bajo una presión residual en el recinto al vacío que puede variar de $8 \cdot 10^{-5}$ mbares a $2 \cdot 10^{-4}$ mbares.

65 El artículo óptico según la invención comprende un revestimiento antirreflectante (o reflectante), formado preferentemente en un revestimiento anti-abrasión.

A excepción de la o las capas a base de óxido de estaño que comprende, el revestimiento antirreflectante o reflectante puede ser cualquier revestimiento antirreflectante o reflectante clásicamente utilizado en el campo de la óptica, en particular de la óptica oftálmica.

5 Un revestimiento antirreflectante se define como un revestimiento depositado en la superficie de un artículo óptico que mejora las propiedades anti-reflectantes del artículo óptico final. Permite reducir la reflexión de la luz en la interfase artículo-aire sobre una porción relativamente amplia del espectro visible.

10 Un revestimiento reflectante realiza el efecto inverso, es decir que aumenta la reflexión de los rayos luminosos. Tal tipo de revestimiento se utiliza, por ejemplo, para obtener un efecto de espejo en lentes solares. Los revestimientos anti-reflectantes o reflectantes pueden también poseer una o varias capas absorbentes en el espectro de lo visible, lo que conduce a unos artículos ópticos utilizables para gafas solares.

15 Como también es bien conocido, los revestimientos antirreflectantes comprenden clásicamente un apilado monocapa o multicapas de materiales dieléctricos. Son preferentemente unos revestimientos multicapas, que comprenden unas capas de alto índice de refracción (HI) y unas capas de bajo índice de refracción (BI).

20 Los revestimientos reflectantes están constituidos de capas de la misma naturaleza que los revestimientos antirreflectantes, pero los índices de refracción, el número y el grosor de las capas se seleccionan de manera que el revestimiento presente un efecto reflectante, lo que es bien conocido por el experto en la técnica.

25 En la presente solicitud, una capa del revestimiento antirreflectante se denomina capa de alto índice de refracción cuando su índice de refracción es superior a 1,55, preferentemente superior o igual a 1,6, mejor superior o igual a 1,8, y aún mejor superior o igual a 2,0. Una capa de un revestimiento antirreflectante se denomina capa de bajo índice de refracción cuando su índice de refracción es inferior o igual a 1,55, preferentemente inferior o igual a 1,50, mejor inferior o igual a 1,45. Salvo que se indique lo contrario, los índices de refracción a los que se hace referencia en la presente invención se expresan a 25°C, para una longitud de onda de 550 nm.

30 Las capas HI son unas capas de alto índice de refracción clásicas, bien conocidas en la técnica. Comprenden generalmente uno o varios óxidos minerales tales como, sin limitación, la zirconia (ZrO_2), el dióxido 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 . Según un modo de realización de la invención, una capa a base de SnO_2 conforme a la invención constituye una capa HI del revestimiento antirreflectante. Los materiales preferidos son TiO_2 , $PrTiO_3$, ZrO_2 , SnO_2 y sus mezclas.

35 Según un modo de realización particular de la invención, al menos una capa HI del revestimiento antirreflectante es una capa a base de TiO_2 , cuyo índice de refracción elevado es particularmente interesante. Se deposita preferentemente bajo asistencia iónica (IAD), lo que aumenta la compresión de esta capa y por lo tanto su índice de refracción.

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

45 Las capas BI son también bien conocidas y pueden comprender, sin limitación, SiO_2 , MgF_2 , ZrF_4 , alúmina (Al_2O_3), en baja proporción, AlF_3 , chiolita ($Na_3Al_3F_{14}$), criolita ($Na_3[AlF_6]$), y sus mezclas, preferentemente SiO_2 o SiO_2 dopado con alúmina, lo cual contribuye a aumentar la resistencia térmica del revestimiento antirreflectante. Se pueden utilizar también unas capas SiOF (SiO_2 dopado con flúor).

50 Cuando se utiliza una capa BI que comprende una mezcla de SiO_2 y de Al_2O_3 , ésta comprende preferiblemente del 1 al 10%, mejor del 1 al 8% y aún mejor del 1 al 5% en masa de Al_2O_3 con respecto a la masa total de $SiO_2 + Al_2O_3$ en esta capa. Una proporción muy importante de alúmina puede ser desfavorable para la adhesión del revestimiento AR y aumentaría demasiado el índice de refracción de esta capa. Según un modo de realización preferido, al menos una capa BI del revestimiento antirreflectante comprende una mezcla de SiO_2 y de Al_2O_3 , preferentemente consiste en una mezcla de SiO_2 y de Al_2O_3 .

55 Un modo de realización preferido de la invención consiste en utilizar una o varias capas BI que comprenden una mezcla de SiO_2 y de Al_2O_3 en los revestimientos antirreflectantes según la invención, que permiten obtener unos revestimientos antirreflectantes al mismo tiempo antiestáticos y que poseen una temperatura crítica mejorada, es decir, que presentan una buena resistencia a la rotura cuando se someten a una elevación de temperatura.

60 Los inventores han constatado que, en los apilados de la invención, la presencia de una o varias capas BI que comprenden una mezcla de SiO_2 y de Al_2O_3 podía contribuir e incluso reforzar muy significativamente la presencia de defectos cosméticos. Los inventores han encontrado que convenía preferiblemente depositar estas capas mixtas SiO_2/Al_2O_3 introduciendo en el recinto de depósito, durante el depósito de estas, un gas, preferiblemente un gas raro como el argón, el xenón, el kriptón, el neón o bien oxígeno o una mezcla de dos o más de estos gases.

Así, la invención proporciona un revestimiento antirreflectante preferido, que comprende al menos una capa electroconductor que comprende al menos un 30% en masa de SnO₂ y al menos una capa de bajo índice de refracción SiO₂/Al₂O₃ depositada con aporte de gas en el recinto al vacío durante dicho depósito.

5 Este aporte de gas permite regular la presión en el recinto de depósito durante el depósito de la capa de SiO₂/Al₂O₃. El intervalo de presión recomendado en el recinto durante el aporte del o de los gases varía generalmente de 5.10⁻⁵ a 3.10⁻⁴ mbares, preferiblemente 1.10⁻⁴ a 3.10⁻⁴ mbares y mejor 1,5.10⁻⁴ a 3.10⁻⁴ mbares.

10 Este aporte de gas es diferente a un tratamiento de bombardeo iónico, tal como una asistencia iónica (IAD), y se distingue también de una etapa de evaporación de materiales tales como SiO₂ y Al₂O₃.

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.

15 Preferiblemente, el grosor total del revestimiento antirreflectante es inferior a 1 micrómetro, mejor inferior o igual a 800 nm y mejor aún inferior o igual a 500 nm. El grosor total del revestimiento antirreflectante es generalmente superior a 100 nm, preferentemente superior a 150 nm.

20 Más preferentemente, el revestimiento antirreflectante comprende al menos dos capas de bajo índice de refracción (BI) y al menos dos capas de alto índice de refracción (HI). Preferiblemente, el número total de capas del revestimiento antirreflectante es inferior o igual a 8, mejor inferior o igual a 6.

25 No es necesario que las capas HI y BI estén alternas en el revestimiento antirreflectante, aunque pueden estarlo según un modo de realización de la invención. Dos capas HI (o más) pueden estar depositadas la una sobre la otra, así como dos capas BI (o más) pueden estar depositadas la una sobre la otra.

30 Según un modo de realización de la invención, el revestimiento antirreflectante comprende una sub-capa. Constituye en este caso generalmente la primera capa de este revestimiento antirreflectante en el orden de depósito de las capas, es decir la capa del revestimiento antirreflectante que están al contacto con el revestimiento sub-yacente (que es generalmente el revestimiento anti-abrasión y anti-rayaduras) o del sustrato, cuando el revestimiento anti-reflectante se deposita directamente sobre el sustrato, salvo en el caso particular en el que una capa a base de óxido de estaño según la invención constituya la primera capa del revestimiento antirreflectante.

35 Por sub-capa del revestimiento antirreflectante (o reflectante), o capa de adhesión, se entiende un revestimiento de grosor relativamente importante, utilizado con el objetivo de mejorar la resistencia a la abrasión y/o a las rayaduras de dicho revestimiento y/o promover su adhesión al sustrato o al revestimiento sub-yacente.

40 Teniendo en cuenta su grosor relativamente importante, la sub-capa no participa generalmente en la actividad óptica anti-reflectante (o reflectante), en particular en el caso en el que posee un índice de refracción próximo al del sustrato desnudo, si la sub-capa está depositada sobre el sustrato desnudo, o del revestimiento si la sub-capa está depositada sobre un sustrato revestido. En el resto de la descripción, se distinguirá la sub-capa de las capas del revestimiento antirreflectante depositadas sobre esta sub-capa, calificando estas últimas de capas ópticas, en oposición a la sub-capa que no constituye una capa que tiene un efecto óptico.

45 La sub-capa debe tener un grosor suficiente para promover la resistencia a la abrasión del revestimiento antirreflectante, pero preferentemente no demasiado elevado para no provocar una absorción luminosa que, según la naturaleza de la sub-capa, podría reducir significativamente el factor relativo de transmisión τ_v .

50 La sub-capa comprende preferiblemente una capa a base de SiO₂, de grosor preferiblemente superior o igual a 75 nm, más preferiblemente superior o igual a 80 nm, mejor superior o igual a 100 nm, y aún mejor superior o igual a 150 nm. Su grosor es generalmente inferior a 250 nm, mejor inferior a 200 nm. Según un modo de realización particular, la sub-capa consiste en una capa de SiO₂.

55 Dicha capa a base de SiO₂ puede comprender, además de sílice, uno o varios otros materiales convencionalmente utilizados para la fabricación de sub-capas, por ejemplo uno o varios materiales seleccionados entre los materiales dieléctricos descritos anteriormente en la presente descripción.

60 Se prefiere utilizar una sub-capa de tipo monocapa. Sin embargo, la sub-capa puede ser laminada (multicapas). Las sub-capas utilizables en el ámbito de la presente invención se describen más en detalle en las solicitudes WO 2008/107325 y WO 2009/004222, incorporadas aquí como referencia.

65 Las diferentes capas del revestimiento antirreflectante (al cual pertenece la capa antiestática) se depositan preferiblemente por depósito al vacío según una de las técnicas siguientes: i) por evaporación, eventualmente asistida por haz iónico; ii) por pulverización por haz de ion; iii) por pulverización catódica; iv) por depósito químico en fase vapor asistido por plasma. Estas diferentes técnicas se describen en los documentos "Thin Film Processes" y

"Thin Film Processes II," Vossen & Kern, Ed., Academic Press, 1978 y 1991 respectivamente. Una técnica particularmente recomendada es la técnica de evaporación al vacío.

5 Preferentemente, el depósito de cada una de las capas del revestimiento antirreflectante se realiza por evaporación al vacío.

Es posible realizar una etapa de tratamiento con unas especies energéticas tales como se han definido anteriormente, de manera concomitante al depósito de una o varias de las diferentes capas del revestimiento antirreflectante.

10 La técnica del depósito bajo asistencia iónica o "IAD" (por Ion Assisted Deposition) se describe en particular en la solicitud de patente US 2006/017011 y en la patente US 5,268,781. No necesita calentamiento de los sustratos, lo que es interesante para el revestimiento de sustratos termosensibles tales como unos sustratos de cristal orgánico.

15 La evaporación bajo asistencia iónica, consiste en depositar una película de un material sobre un sustrato por evaporación al vacío bombardeando simultáneamente la superficie del sustrato con un haz de iones emitidos por un cañón de iones, siendo los iones unas partículas constituidas de átomos de gas de las cuales se ha extraído uno o varios electrones. El bombardeo iónico provoca una reorganización atómica en la capa durante su depósito, lo que permite tasarla mientras se está formando. Además de una densificación, la IAD permite mejorar la adherencia de las capas depositadas y aumentar su índice de refracción.

20 Consiste preferiblemente en un bombardeo de la superficie a tratar por unos iones oxígeno, de una densidad de corriente generalmente comprendida entre 10 y 200 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, preferentemente entre 30 y 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ sobre la superficie activada y generalmente bajo una presión residual en el recinto al vacío que puede variar de $6 \cdot 10^{-5}$ mbares a $2 \cdot 10^{-4}$ mbares, preferentemente de $8 \cdot 10^{-5}$ mbares a $2 \cdot 10^{-4}$ mbares. Se pueden emplear otros gases ionizados en combinación o no con el oxígeno, como por ejemplo el argón, el nitrógeno, en particular una mezcla de O_2 y de argón en una relación volúmica 2:1 a 1:2.

25 De manera opcional, se pueden realizar unos tratamientos de activación física o química sobre la superficie de una o varias capas del revestimiento antirreflectante antes del depósito de la capa ulterior, en particular sobre la superficie de la penúltima capa de este revestimiento y/o sobre la superficie de la sub-capa, cuando está presente.

30 El tratamiento de activación física o química se puede seleccionar entre los pre-tratamientos a los que el sustrato puede ser sometido y que ya han sido presentados anteriormente. El pretratamiento preferido es un bombardeo iónico. Habitualmente llevado a cabo al vacío, utilizando por ejemplo un haz de iones argón generado con la ayuda de un cañón de iones, permite generalmente por un lado mejorar las propiedades de resistencia a la abrasión del revestimiento antirreflectante, y por otro lado aumentar sus propiedades de adhesión.

35 Los revestimientos antirreflectantes utilizables y sus modos de preparación se describen de manera más detallada en la solicitud WO 2009/004222, que se incorpora aquí como referencia.

40 El artículo de la invención se vuelve antiestático gracias a la incorporación, en el revestimiento antirreflectante, de al menos una capa eléctricamente conductora que comprende al menos un 30%, preferentemente al menos un 40% y mejor al menos un 50% en masa de óxido de estaño (SnO_2) con respecto a la masa total de la capa eléctricamente conductora. Esta capa se denomina habitualmente en la presente solicitud "capa a base de óxido de estaño".

45 Preferentemente, la proporción másica de óxido de estaño en dicha capa eléctricamente conductora es superior o igual a uno de los valores siguientes: 70%, 75%, 80%, 90%, 95%, 97%, 99%, 99,5%, 99,9%, 99,95%. Idealmente, dicha capa eléctricamente conductora consiste en una capa de SnO_2 .

50 Dicha capa a base de óxido de estaño según la invención puede contener otros constituyentes, en particular unos óxidos metálicos, en particular unos óxidos metálicos eléctricamente conductores, que son preferentemente altamente transparentes. Puede en particular comprender óxido de titanio y/u óxido de zinc.

55 Preferentemente, la capa eléctricamente conductora de la invención no contiene indio, sea cual sea su forma, por ejemplo indio metálico o de óxido de indio.

60 La capa eléctricamente conductora puede estar localizada en diferentes sitios del revestimiento antirreflectante, siempre que sus propiedades anti-reflectantes no sean perturbadas. Puede por ejemplo ser depositada sobre la sub-capa (cuando está presente), es decir ser intercalada entre la sub-capa y las otras capas del revestimiento antirreflectante. Puede también ser depositada sobre la sub-capa (cuando está presente), es decir ser intercalada entre la sub capa y el sustrato eventualmente revestido de revestimientos funcionales. Más generalmente, puede constituir la primera capa del revestimiento antirreflectante (en el orden de depósito), es decir ser directamente depositada sobre el sustrato eventualmente revestido de revestimientos funcionales. Está localizada preferentemente entre dos capas dieléctricas ópticas del revestimiento antirreflectante y/o debajo de una capa óptica de bajo índice de refracción del revestimiento antirreflectante. En el modo de realización óptimo de la invención, la

capa a base de SnO₂ constituye la penúltima capa del revestimiento antirreflectante en el orden de apilado, siendo la última capa de dicho revestimiento antirreflectante preferentemente una capa BI.

5 Según un modo de realización particular de la invención, dicha capa a base de SnO₂ no constituye la última capa (capa externa) del revestimiento antirreflectante. Según otro modo de realización particular de la invención, dicha capa a base de SnO₂ no constituye la primera capa del revestimiento antirreflectante.

10 La capa eléctricamente conductora debe ser suficientemente delgada 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. 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 baja absorción requeridas. Su grosor varía preferentemente de 0,1 a 30 nm, mejor de 1 a 20 nm y aún mejor de 1 a 15 nm. Según un modo de realización de la invención, el grosor de dicha capa eléctricamente conductora es superior o igual a 6 nm. Todos los grosores indicados en la presente solicitud son unos grosores físicos.

15 Generalmente, la capa eléctricamente conductora a base de SnO₂ contribuye a la obtención de propiedades antirreflectantes, particularmente cuando no está localizada por debajo de una eventual sub-capas, y constituye una capa de alto índice de refracción en el revestimiento antirreflectante (índice de refracción del orden de 2).

20 Según una característica esencial de la invención, el depósito de dicha capa eléctricamente conductora se realiza bajo la asistencia iónica, técnica que se ha descrito anteriormente a fin de reducir la absorción en lo visible de la capa a base de SnO₂ y obtener una buena adhesión.

25 Los inventores han constatado que era posible aumentar la fuerza del bombardeo iónico durante el depósito de una capa conductora que contiene un contenido suficiente en SnO₂ sin aumentar de manera significativa la frecuencia de los defectos cosméticos que aparecen ulteriormente, mientras que por el contrario tal aumento de la fuerza del bombardeo iónico genera generalmente un incremento importante de los defectos cosméticos para las capas sometidas a tal bombardeo, en particular de las capas conductoras a base de óxidos metálicos conductores. De manera particularmente ventajosa, el revestimiento antirreflectante comprende además al menos una, preferentemente una sola, capa eléctricamente conductora que confiere propiedades antiestáticas al artículo, al menos cuatro capas dieléctricas, preferentemente cuatro o cinco.

35 Según un modo de realización preferido, el revestimiento antirreflectante de la invención comprende, en el orden de depósito sobre la superficie del sustrato eventualmente revestido, una capa de ZrO₂, generalmente de 10 a 40 nm de grosor y preferiblemente de 15 a 35 nm, una capa de SiO₂ o de SiO₂/Al₂O₃, generalmente de 10 a 40 nm de grosor y preferiblemente de 15 a 35 nm, una capa de ZrO₂ o de TiO₂, generalmente de 40 a 150 nm de grosor, preferiblemente de 50 a 120 nm, una capa a base de SnO₂ según la invención, preferentemente una capa de SnO₂, generalmente de 4 a 25 nm de grosor y preferiblemente de 5 a 20 nm, y una capa de SiO₂ o de SiO₂/Al₂O₃, generalmente de 40 a 150 nm de grosor, preferiblemente de 50 a 100 nm.

40 El revestimiento antirreflectante se puede depositar directamente sobre un sustrato desnudo. En algunas aplicaciones, es preferible que la superficie principal del sustrato esté revestida de uno o varios revestimientos funcionales previamente al depósito del revestimiento antirreflectante de la invención. Estos revestimientos funcionales clásicamente utilizados en óptica pueden ser, sin limitación, una capa de imprimación antichoque, un revestimiento anti-abrasión y/o anti-rayaduras, un revestimiento polarizado, un revestimiento fotocromático o un revestimiento teñido, en particular una capa de imprimación antichoque revestida de una capa anti-abrasión y/o anti-rayaduras.

45 El revestimiento antirreflectante se deposita preferentemente en un revestimiento anti-abrasión y/o anti-rayaduras. El revestimiento anti-abrasión y/o anti-rayaduras puede ser cualquier capa clásicamente utilizada como revestimiento anti-abrasión y/o anti-rayaduras en el campo de las lentes oftálmicas.

50 Los revestimientos resistentes a la abrasión y/o a las rayaduras son preferentemente unos revestimientos duros a base de poli(met)acrilatos o de silanos que comprenden generalmente una o varias cargas minerales destinadas a aumentar la dureza y/o el índice de refracción del revestimiento una vez endurecido. Por (met)arilato, se entiende un acrilato o un metacrilato.

55 Los revestimientos duros anti-abrasión y/o anti-rayaduras se elaboran preferentemente 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, y opcionalmente unos catalizadores de condensación y/o de endurecimiento y/o unos tensioactivos.

60 Entre los revestimientos recomendados en la presente invención, se pueden citar los revestimientos a base de hidrolizados de epoxisilanos tales como los descritos en las patentes EP 0614957, US 4,211,823 y US 5,015,523.

65

Numerosos ejemplos de catalizadores de condensación y/o de endurecimiento utilizables son dados en los documentos "Chemistry and Technology of the Epoxy Resins", B. Ellis (Ed.) Chapman Hall, New York, 1993 y "Epoxy Resins Chemistry and Technology" 2ª edición, C. A. May (Ed.), Marcel Dekker, New York, 1988.

5 Una composición para revestimiento anti-abrasión y/o anti-rayaduras preferida es la divulgada en la patente EP 0614957, a nombre del depositante. Se describe en la parte experimental.

La composición de revestimiento anti-abrasión y/o anti-rayaduras se puede depositar sobre la superficie principal del sustrato por inmersión o centrifugación. Después, se endurece por la vía apropiada (preferentemente térmica, o UV).

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

15 Previamente al depósito del revestimiento anti-abrasión y/o anti-rayaduras, es posible depositar sobre el sustrato un revestimiento de imprimación que mejora la resistencia al choque y/o la adhesión de las capas posteriores en el producto final.

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

25 Entre las composiciones de imprimación preferidas, se pueden citar las composiciones a base de poliuretanos termoplásticos, tales como las descritas en las patentes 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.

30 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 y poli(met)acrílicos, y sus mezclas.

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

35 Entre las composiciones de imprimación comerciales que son convenientes para la invención, se pueden citar las composiciones Witcobond[®] 232, Witcobond[®] 234, Witcobond[®] 240, Witcobond[®] 242 (comercializadas por BAXENDEN CHEMICALS), Neorez[®] R-962, Neorez[®] R-972, Neorez[®] R-986 y Neorez[®] R-9603 (comercializadas por ZENECA RESINS).

40 Estas composiciones de imprimación pueden ser depositadas sobre las superficies del artículo por inmersión o centrifugación, después secadas a una temperatura de por lo menos 70°C y que puede ir hasta 100°C, preferentemente del orden de 90°C, durante un tiempo de 2 minutos a 2 horas, generalmente del orden de 15 minutos, para formar unas capas de imprimación que tiene unos grosores, después de la cocción, de 0,2 a 2,5 μm , preferentemente de 0,5 a 1,5 μm .

45 El artículo óptico según la invención puede también comprender unos revestimientos formados sobre el revestimiento antirreflectante y capaces de modificar sus propiedades de superficie, tales como unos revestimientos hidrófobos y/o oleófobos (top coat anti-suciedades). Estos revestimientos se depositan preferentemente en la capa externa del revestimiento antirreflectante. Su grosor es generalmente inferior o igual a 10 nm, preferentemente de 1 a 10 nm, mejor de 1 a 5 nm.

50 Se trata generalmente de revestimientos de tipo fluorosilano o gluorosilazano. Pueden ser obtenidos por depósito de un fluorosilano o fluorosilazano precursor, que comprende preferentemente al menos dos grupos hidrolizables por molécula. Los fluorosilanos precursores contienen preferiblemente unos grupos fluoropoliéteres y mejor unos grupos 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.

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

60 Típicamente, un artículo óptico según la invención comprende un sustrato sucesivamente revestido de una capa de imprimación antichoque, de un revestimiento anti-abrasión y/o anti-rayaduras, de un revestimiento antirreflectante (o reflectante) y antiestático según la invención y de un revestimiento hidrófobo y/o oleófobo.

65

La utilización de una capa a base de óxido de estaño en un revestimiento antirreflectante presenta varias ventajas con respecto a unos artículos ópticos con propiedades antirreflectantes que comprenden una capa antiestática a base de materiales tales como el ITO, el óxido de indio o el óxido de zinc. Efectivamente, las capas de ITO, de óxido de indio (In_2O_3), de óxido de zinc o de óxido de zinc dopado conducen todas a la aparición de defectos cosméticos cuando están comprendidas en un revestimiento antirreflectante depositado sobre un sustrato conforme a la invención, es decir que posee un porcentaje de recogida de agua superior o igual al 0,6% en masa, lo que no es el caso de una capa a base de SnO_2 según la invención.

Además, una capa antiestática a base de ITO presenta el inconveniente de absorber en el campo de lo visible de manera más importante que una capa de SnO_2 de mismo grosor, siendo su nivel de amarillo más elevado. Este defecto es claramente visible para unos grosores de capas relativamente poco elevados, una capa de ITO aparece generalmente amarilla a grosores del orden de 13 nm, a pesar de un depósito bajo asistencia iónica, siendo el sustrato mirado visualmente por su canto, mientras que una capa de SnO_2 de 50 nm de grosor es todavía transparente.

La sustitución de una capa de ITO clásica, que contiene típicamente del orden del 5% de SnO_2 por una capa de SnO_2 , material eléctricamente conductor altamente transparente, conduce a propiedades antiestáticas equivalentes y a la preservación de las propiedades ópticas, en particular la transparencia de los artículos ópticos.

Por otro lado, el procedimiento según la invención que utiliza el óxido de estaño es más fácil de controlar que el procedimiento correspondiente que utiliza ITO, mejorando así la productividad.

Las diferentes capas de revestimiento antirreflectante de la invención presentan buenas propiedades de adhesión, en particular en la interfase con el sustrato. Las propiedades de adhesión del conjunto del revestimiento antirreflectante al sustrato se han verificado mediante el ensayo comúnmente denominado "nx10 golpes", siguiendo el procedimiento descrito en la solicitud internacional WO 99/49097.

Preferentemente, el artículo óptico según la invención no absorbe en lo visible o absorbe poco en lo visible, lo que significa, en el sentido de la presente solicitud, que su factor de transmisión en lo visible τ_v , también denominado factor relativo de transmisión en lo visible, es superior al 90%, mejor superior al 95%, mejor aún superior al 96% y de manera óptima superior al 97%.

El factor τ_v responde a una definición internacional normalizada (norma ISO 13666:1998) y se mide conforme a la norma ISO 8980-3. Se define en el intervalo de longitud de onda que va de 380 a 780 nm.

Preferentemente, la absorción luminosa del artículo revestido según la invención es inferior o igual al 1%.

Más preferentemente, el factor medio de reflexión en el campo de lo visible (400-700 nm) de un artículo revestido con un revestimiento antirreflectante según la invención, marcado con R_m , es inferior al 2,5% por cara, mejor inferior al 2% por cara y mejor aún inferior al 1% por cara del artículo. En un modo de realización óptimo, el artículo comprende un sustrato cuyas dos superficies principales están revestidas con un revestimiento antirreflectante según la invención y presenta un valor de R_m total (cúmulo de reflexión debido a las dos caras) inferior al 1%, preferentemente comprendido entre el 0,7 y el 0,8%. Los medios para conseguir tales valores de R_m son bien conocidos por el experto en la materia.

El factor de reflexión luminoso R_v de un revestimiento antirreflectante según la invención es inferior al 2,5% por cara, preferentemente inferior al 2% por cara, mejor inferior al 1% por cara del artículo, mejor $\leq 0,75\%$, mejor aún $\leq 0,5\%$ y de manera óptima $\leq 0,4\%$.

En la presente solicitud, el "factor medio de reflexión" R_m (media de la reflexión espectral sobre el conjunto del espectro visible entre 400 y 700 nm) y el factor de reflexión luminoso R_v , son tales como se definen en la norma ISO 13666:1998, y medidos conforme a la norma ISO 8980-4.

Los artículos ópticos según la invención poseen un tiempo de descarga (o tiempo de disipación de una carga estática) ≤ 500 milisegundos. Los artículos ópticos según la invención permiten incluso alcanzar unos tiempos de descarga ≤ 200 milisegundos y mejor ≤ 100 , mejor aún ≤ 75 milisegundos. Ventajosamente, sus propiedades antiestáticas son estables en el tiempo, lo que significa que las características relativas al tiempo de descarga enunciadas anteriormente son también verificadas al menos 6 meses después de la fabricación de los artículos ópticos.

Los ejemplos siguientes ilustran la invención de manera más detallada pero no limitativa.

Ejemplos

1. Procedimientos generales

Los artículos ópticos empleados en los ejemplos comprenden un sustrato de lente ORMA® ESSILOR de 65 mm de diámetro, de potencia -2,00 dioptrías y de grosor 1,2 mm, revestido: i) con un revestimiento de imprimación antichoque a base de un látex poliuretano que contiene unas unidades poliéster, endurecido a 90°C durante 1 hora (Witcobond® 234 de BAXENDEN CHEMICALS, depósito centrífugo a 1500 rpm durante 10 a 15 segundos); ii) del revestimiento anti-abrasión y anti-rayaduras (hard coat) divulgado en el ejemplo 3 de la patente EP 0614957 (de índice de refracción igual a 1,50), a base de hidrolizado de epoxi trialcoxisilano (γ -glicidoxipropiltrimetoxisilano, GLYMO) y de dialquil dialcoxisilano (dimetildietoxisilano, DMDDES), de sílice coloidales y de acetilacetato de aluminio; iii) de un revestimiento antirreflectante; y i) de un revestimiento anti-suciedades.

Dicho revestimiento anti-abrasión y anti-rayaduras se ha 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 DMDDES, 718 partes de sílice coloidal con el 30% másico de metanol, 15 partes de acetilacetato de aluminio (catalizador de endurecimiento) y 44 partes de etilcelosolve. La composición comprende también un 0,1% de tensioactivo FLUORAD™ FC 430® de 3M en masa con respecto a la masa total de la composición.

Las capas del revestimiento antirreflectante se han depositado sin calentamiento de los sustratos por evaporación al vacío, eventualmente, cuando se precisa, asistida por haz de iones oxígeno durante el depósito (fuente de evaporación: cañón de electrones).

El revestimiento anti-suciedades se ha obtenido por evaporación al vacío del compuesto Optool DSX® de la compañía Daikin Industries (grosor: 1-5 nm).

El armazón del depósito es una máquina BAK 760 Physimeca equipada de un cañón de electrones (8 kV) para la evaporación de los óxidos, de un crisol con efecto Joule para el depósito del top coat y de un cañón de iones Commonwealth Mark II alimentado por una alimentación de potencia Veeco para la fase preliminar de preparación de la superficie del sustrato por unos iones argón (IPC), así como para los depósitos de capas bajo asistencia iónica (IAD).

Las capas antiestáticas se forman según la invención a partir de granulados de SnO₂ proporcionados por Cerac (Referencia: T-1218, diámetro: 3-12mm, ítem n°: H618828 pureza: 99,9%), y en los ejemplos comparativos a partir de granulados de ITO (porcentaje másico óxido de estaño (5) – óxido de indio (95)) proporcionado por Optron Inc. Las otras capas del revestimiento antirreflectante se forman a partir de granulados de ZrO₂ (Umicore) o SiO₂ (Optron Inc.).

Como comparación, se proporcionan también unos ensayos sobre unas monocapas de In₂O₃ Cerac 3-12 mm I-1071 ítem n°: H608830, de ZnO dopado con B₂O₃ Cerac 3-12 mm Z-2070 ítem n°H614757-1, de ZnO dopado con Al.

El grosor de las capas se ha controlado mediante una microbalanza de cuarzo.

Las mediciones de transmisión de la luz a través de los cristales se han efectuado utilizando un espectrofotómetro de la compañía Zeiss una hora después de la preparación de los cristales. Se ha verificado que los valores de τ obtenidos eran estables efectuando una segunda medición al final de una semana.

2. Modo de realización

El procedimiento de preparación de los artículos ópticos comprende la introducción del sustrato revestido con un revestimiento de imprimación y del revestimiento anti-abrasión descrito anteriormente en un recinto de depósito al vacío, una etapa de bombeo hasta la obtención de un vacío secundario, una etapa de activación de la superficie del sustrato por un haz de iones argón (IPC: 1 minuto, 100 V, 1A), la parada de la irradiación iónica, y el depósito por evaporación:

- de una capa de ZrO₂ con una velocidad de depósito de 0,3 nm/s,

- de una capa de SiO₂ con una velocidad de 0,7 nm/s,

- de una capa de ZrO₂ con una velocidad de 0,3 nm/s,

- de una capa eléctricamente conductora bajo asistencia de iones oxígeno (1,2 A/100 V) con una velocidad de 0,15 nm/s (SnO₂ o ITO para los ejemplos comparativos),

- de una capa de SiO₂ con una velocidad de 1 nm/s,

- de una capa de revestimiento anti-suciedades (top coat) (Optool DSX™ de la compañía Daikin),

y finalmente de una etapa de ventilación.

Los grosores mencionados anteriormente en las velocidades de depósito son unos grosores físicos.

5 3. Caracterizaciones

a. Caracterización de la resistencia a la abrasión

10 La resistencia a la abrasión se ha evaluado por determinación de los valores BAYER ASTM (Bayer sable) y Bayer ISTM (Bayer alumine) sobre los sustratos revestidos con el revestimiento antirreflectante según los métodos descritos en la solicitud WO 2008/001011 (norma ASTM F 735.81). Cuando más elevado sea el valor obtenido en el ensayo BAYER, más elevada es la resistencia a la abrasión.

15 Así, el valor de Bayer ASTM (Bayer sable) se califica de bueno cuando R es superior o igual a 3,4 e inferior a 4,5. El valor de Bayer ISTM se califica de bueno cuando R es superior o igual a 3 e inferior a 4,5. El valor de Bayer Sable o ISTM se califica de excelente para unos valores de 4,5 y más.

b. Caracterización de la adhesión del revestimiento antirreflectante sobre el sustrato (ensayo nx10 conteos)

20 El ensayo cualitativo conocido bajo el nombre de ensayo "nx10 conteos" permite evaluar las propiedades de adhesión de una película depositada sobre un sustrato, en particular la adhesión de un revestimiento antirreflectante a un sustrato de lente oftálmica. Se ha realizado sobre la cara convexa de las lentes siguiendo el procedimiento descrito en la solicitud internacional WO 99/49097.

25 Una carga (o ciclo) consiste en 10 veces de ida y vuelta de la goma (eraser). El operario ha verificado visualmente el estado de la lente ensayada cada 3 cargas hasta 9 cargas. La apreciación consiste en elevar el número de cargas que puede soportar una lente antes de la aparición de un defecto. En el ámbito de la presente solicitud de patente, se considera que la lente pasa con éxito el ensayo si la lente está intacta después de 9 cargas.

30 c) evaluación del tiempo de descarga

Los tiempos de descarga de los artículos ópticos se han medido a temperatura ambiente (25°C) mediante un aparato de medición de tiempo de descarga JCI 155 (John Chubb Instrumentation) siguiendo las especificaciones del constructor, después de someter dichos artículos ópticos a una descarga de corona de -9000 voltios durante 30 ms.

35 Durante estos experimentos de medición de la carga y de la descarga de la superficie de un cristal sometido a una descarga de corona, se han determinado los dos parámetros siguientes: la tensión máxima medida en la superficie del cristal, anotada U_{max} y el tiempo para alcanzar $1/e = 36,7\%$ de la tensión máxima, que corresponde al tiempo de descarga.

40 La potencia de los cristales utilizados debe ser rigurosamente la misma a fin de poder comparar el rendimiento de los diferentes cristales, ya que los valores medidos por el aparato dependen de la geometría de los cristales.

45 d) evaluación de la presencia eventual de defectos cosméticos

Se trata de defectos ópticos localizados.

Aunque estos defectos son visibles a simple vista, para los defectos más pronunciados, por reflexión en ángulo rasante, su observación se facilita por la utilización de una lámpara de arco.

50 La presencia eventual de defectos cosméticos de los artículos ópticos (artículo según la invención o comparativos) se evalúa visualmente bajo lámpara de arco (lámpara de alta intensidad), después del almacenamiento de los artículos, inmediatamente después de su preparación (tiempo de referencia t), en un recinto "climático" regulado a 40°C con 80% de humedad relativa a presión atmosférica y durante un tiempo determinado.

55 Estas condiciones de almacenamiento permiten hacer envejecer prematuramente los artículos ópticos y acelerar la aparición eventual de defectos cosméticos. Los defectos visibles con lámpara de arco se presentan en forma de puntos o pequeños filamentos.

60 Por presión atmosférica, se entiende una presión de 1,01325 Bares.

e) caracterización de la recogida de agua de un sustrato

65 Este ensayo se realiza en un sustrato de artículo óptico desnudo y permite determinar cuales sustratos están sujetos a la aparición de defectos cosméticos a lo largo del tiempo, una vez revestidos con un revestimiento antirreflectante que comprende una capa antiestática clásica, es decir una capa que no comprende óxido de estaño en las

proporciones según la invención. Los inventores han realizado este ensayo que da una buena correlación entre el porcentaje de recogida de agua de un sustrato desnudo y su capacidad para dar lugar a la aparición de defectos cosméticos una vez que ha sufrido un tratamiento antirreflectante y antiestático.

5 Antes de ser introducido en el recinto de almacenamiento para la determinación de su porcentaje de recogida de agua, el sustrato desnudo se seca (deshidratado) en un horno o recinto a 45°C durante 48h bajo presión atmosférica, sin utilizar un medio de deshidratación adicional. Durante esta deshidratación, el porcentaje de humedad en el horno es próximo al 0%.

10 El sustrato se almacena después durante 800 horas en un recinto a 50°C saturado de agua, es decir bajo una humedad relativa (HR) del 100%, y a presión atmosférica. El porcentaje de recogida de agua del sustrato desnudo se determina gracias a una balanza AT261 (Mettler Toledo), pesando el sustrato deshidratado y el sustrato aproximadamente 30 segundos después de su salida del recinto de almacenamiento húmedo, según la ecuación:

$$\text{Porcentaje de recogida en agua (\%)} = \frac{\text{Masa del sustrato (t = 800 h)} - \text{masa inicial del sustrato deshidratado}}{\text{Masa inicial del sustrato deshidratado}}$$

15 Se han ensayado diferentes sustratos de geometría idéntica (biplanos de 65 mm de diámetro y de 2 mm de grosor). Se describen a continuación y los resultados de los ensayos se presentan en la Tabla 1.

20 Los recintos utilizados eran todos los recintos HERAEUS Instruments D6450 HANAU de tipo UT 6060.

Tabla 1

Substrato	Porcentaje de recogida de agua (800 h, 50°C, Patm, 100% HR)
MR6 [®]	1,7%
ORMA [®]	1,5%
MR8 [®]	1,9%
MR7 [®]	0,89%
Policarbonato (PC)	0,37%
1,74 [®]	0,12%
Cristal mineral	< 0,6%

25 Los sustratos se obtienen a partir de las resinas MR6[®], MR7[®], MR8[®] comercializadas por Mitsui Toatsu Chemicals Inc. MR6[®], MR7[®] y MR8[®] son unas resinas tio-uretanos (que dan lugar a politiuretanos termoendurecibles). Los sustratos obtenidos a partir de MR6[®] tienen un índice de refracción de 1,59 y un número de Abbe de 36. Los obtenidos a partir del MR7[®] tienen un índice de refracción de 1,66 y un número de Abbe de 32. La resina 1,74[®] es una resina poliepisulfuro que tiene un índice de refracción de 1,74. El sustrato policarbonato utilizado es una resina de homopolicarbonato de bisfenol-A de índice de refracción de 1,59 comercializada por TEIJIN bajo la marca PANLITE[®].

30 El sustrato de cristal mineral (a base de sílice) utilizado es un cristal Essilor de índice de refracción igual a 1,523.

35 Los sustratos ORMA[®] y los obtenidos a partir de las resinas MR6[®], MR7[®], MR8[®] son unos sustratos conformes a la invención ya que poseen un porcentaje de recogida de agua superior o igual al 0,6% en masa con respecto a la masa total del sustrato en las condiciones de ensayo presentadas anteriormente.

40 Los sustratos 1,74[®], policarbonato (PC) y de cristal mineral no son unos sustratos conformes a la invención, ya que presentan un porcentaje de recogida de agua inferior al 0,6% en masa con respecto a la masa total del sustrato en las condiciones de ensayo presentadas anteriormente. El problema de la aparición de defectos cosméticos no se plantea ya para estos sustratos. No presentan ningún defecto cosmético, ya sea que la capa antiestática sea a base de SnO₂ o de ITO (véase la tabla 3).

4. Resultados

a) sustrato ORMA[®]

50 La constitución de los artículos ópticos obtenidos según los ejemplos 1, 2 y los ejemplos comparativos C1 y C2 se detalla a continuación (tabla 2). Se indican también sus rendimientos en términos de adhesión, de resistencia a la abrasión, de propiedades antiestáticas, la presencia eventual de defectos cosméticos así como los parámetros ópticos siguientes de estos artículos ópticos: el factor medio de reflexión en el campo de lo visible R_m, el factor medio de reflexión ponderado por la sensibilidad ocular (factor de reflexión luminosas) R_v, el factor de transmisión en lo visible τ_v, el ángulo de color h y el croma C* en el sistema colorimétrico CIE L*a*b*. Los resultados presentados son una media realizada en un conjunto de varios artículos idénticos preparados en las mismas condiciones.

55

Tabla 2

Ejemplo 1		Ejemplo 2	
Substrato + imprimación+ hard coat		Substrato + imprimación + hard coat	
ZrO ₂	30 nm	ZrO ₂	30 nm
SiO ₂	20 nm	SiO ₂	20 nm
ZrO ₂	80 nm	ZrO ₂	80 nm
SnO₂	6,5 nm	SnO₂	13 nm
SiO ₂	80 nm	SiO ₂	80 nm
Top coat		Top coat	
arena Bayer	4,3	arena Bayer	4,1
ISTM Bayer	8,7	ISTM Bayer	8,3
n×10 golpes	≥9	n×10 golpes	≥9
τ _v (%)	98,4	τ _v (%)	98,6
R _v (%)	0,67	R _v (%)	0,64
R _m (%)	0,73	R _m (%)	0,72
C*	7,3	C*	6,8
h (°)	144	h (°)	136
Tiempo de descarga (ms)	30	Tiempo de descarga (ms)	57
Defecto cosmético a t+24h	No	Defecto cosmético a t+24h	No
Defecto cosmético t+ 2 meses	No	Defecto cosmético t+ 2 meses	No
Ejemplo comparativo C1		Ejemplo comparativo C2	
Substrato + imprimación + hard coat		Substrato + imprimación + hard coat	
ZrO ₂	30 nm	ZrO ₂	30 nm
SiO ₂	20 nm	SiO ₂	20 nm
ZrO ₂	80 nm	ZrO ₂	80 nm
ITO	6,5 nm	ITO	13 nm
SiO ₂	80 nm	SiO ₂	80 nm
Top coat		Top coat	
Arena Bayer	4,5	Arena Bayer	4,5
ISTM Bayer	8,5	ISTM Bayer	8,5
n×10 golpes	≥9	n×10 golpes	≥9
τ _v (%)	98,1	τ _v (%)	98,1
R _v (%)	0,75	R _v (%)	0,75
R _m (%)	0,70	R _m (%)	0,70
C*	7	C*	7
h (°)	135	h (°)	135
Tiempo de descarga (ms)	50	Tiempo de descarga (ms)	50
Defecto cosmético a t+24h	No	Defecto cosmético a t+24h	Sí
Defecto cosmético t+ 2 meses	A veces	Defecto cosmético t+ 2 meses	Sí

5 Los ensayos de durabilidad fisicoquímicos de los artículos según la invención dan unos resultados equivalentes a los obtenidos sobre unos apilados a base de ITO (n×10 golpes, Bayer). Los parámetros siguientes son también comparables: R_m, R_v, C*, h, τ_v, tiempo de descarga.

10 Todos los artículos ópticos obtenidos son altamente transparentes y presentan al mismo tiempo unas propiedades antiestáticas (tiempos de descarga inferior a 500 ms), unas propiedades antirreflectantes, una buena resistencia a la abrasión, una buena resistencia térmica y buenas propiedades de adherencia. Se ha constatado que el tiempo de descarga de los artículos ópticos preparados era estable en el tiempo (ninguna variación después de un control efectuado 6 meses después de su preparación).

15 Las lentes según la invención son totalmente satisfactorias desde el punto de vista cosmético ya que no presentan defectos de superficie visibles, en particular a la lámpara de arco.

No es el caso de las lentes comparativas, que incorporan una capa de ITO.

20 Los ejemplos comparativos C1 y C2 son obtenidos reproduciendo los ejemplos 1 y 2 pero sustituyendo el material conductor SnO₂ por ITO (material tal como se describe en el procedimiento general en 1 anterior). Las lentes del ejemplo comparativo C2 presentan todas unos defectos cosméticos, tanto inicialmente (t + 24h) como después de 2 meses (t + 2 meses), mientras que se pueden observar unos defectos cosméticos después de 2 meses en algunas lentes del ejemplo comparativo C1.

No es el caso de sustratos que comprenden una monocapa de ITO depositada en las mismas condiciones de depósito indicadas en el punto 2 anterior (bajo asistencia de iones oxígeno (1,2A/ 100V) con una velocidad de 0,15 nm/s, de In₂O₃, de ZnO dopado con B₂O₃, de ZnO dopado con Al en lugar de SnO₂ (materiales detallados en "procedimiento general" en 1 anteriormente).

5 b) evaluación de otros sustratos

10 El ejemplo 2 y el ejemplo comparativo C2 se han reproducido utilizando otros sustratos que el sustrato ORMA[®] (ejemplos 3 y 4 y ejemplos comparativos C2 a C10). Los resultados se presentan en la tabla 3, que menciona en recuerdo los resultados del ejemplo 2 y del ejemplo comparativo C2.

Tabla 3

Substrato	Ejemplo	Capa antiestática	Defecto cosmético a t + 2 meses
ORMA [®]	2	SnO ₂	No
	C2	ITO	Sí
MR7 [®]	3	SnO ₂	No
	C3	ITO	Sí
MR8 [®]	4	SnO ₂	No
	C4	ITO	Sí
1,74 [®]	C5	SnO ₂	No
	C6	ITO	No
Policarbonato (PC)	C7	SnO ₂	No
	C8	ITO	No
Cristal mineral	C9	SnO ₂	No
	C10	ITO	No

15 Se constata que las lentes conformes a la invención, que comprenden una capa de SnO₂, en el revestimiento antirreflectante y un sustrato que tiene un porcentaje de recogida de agua superior o igual al 0,6% en masa con respecto a la masa total del sustrato en las condiciones de ensayo presentadas anteriormente no presentan defecto cosmético (ejemplo 2-4). En las mismas condiciones, las lentes comparativas que comprenden una capa de ITO en el revestimiento antirreflectante y un sustrato que tiene un porcentaje de recogida de agua superior o igual al 0,6% en masa con respecto a la masa total del sustrato en las condiciones de ensayo presentadas anteriormente presentan unos defectos cosméticos (ejemplos comparativos C2 a C5).

20 Finalmente, como se ha enunciado anteriormente, los sustratos a base de 1,74[®], policarbonato (PC) y cristal mineral no presentan ningún defecto cosmético después de dos meses, ya sea la capa antiestática a base de SnO₂ o de ITO.

25 c) influencia del grosor de la capa de SnO₂

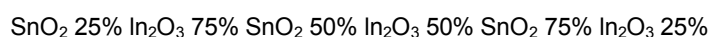
30 El ejemplo 2 se ha reproducido modificando la naturaleza del sustrato (MR8[®] en lugar de ORMA[®]) y haciendo variar el grosor de la capa antiestática de SnO₂ de 3 a 75 nm. Se ha observado la presencia eventual de defectos cosméticos y los resultados se consignan en la tabla 4.

Tabla 4

Ejemplo	Grosor de la capa de SnO ₂ (nm)	Fecha de la observación	Defecto cosmético
5	3	t + 5 semanas	No
6	6,5	t + 5 semanas	
7	13	t + 6 meses	
8	20	t + 5 semanas	
9	26	t + 4 semanas	
10	32	t + 4 semanas	
11	50	t + 4 semanas	
12	75	t + 2 semanas	

35 Se constata que incluso para unos grosores elevados de capa eléctricamente conductora de SnO₂, no se observa ningún defecto cosmético.

40 d) se ha reproducido el ejemplo 4 sustituyendo la capa de SnO₂ a una pureza del 99,9% mediante las mezclas siguientes:



Los resultados aparecen en la tabla siguiente:

Tabla 5

5

Ejemplo	Relación SnO ₂ -In ₂ O ₃	Defecto cosmético después de una semana
C11	25-75	Sí
13	50-50	No
14	75-25	No

REIVINDICACIONES

- 5 1. Artículo óptico con propiedades antiestáticas y antirreflectantes o reflectantes, que comprende un sustrato que tiene al menos una superficie principal revestida de un revestimiento antirreflectante o reflectante, comprendiendo dicho revestimiento al menos una capa eléctricamente conductora, en el que
- el depósito de dicha capa eléctricamente conductora se ha realizado bajo asistencia iónica bombardeando la superficie del sustrato con un haz de iones emitidos por un cañón de iones, y
- 10 - dicho sustrato tiene un porcentaje de recogida de agua superior o igual al 0,6% en masa con respecto a la masa total de dicho sustrato, siendo el porcentaje de recogida de agua medido después del secado previo de dicho sustrato y después del almacenamiento de este sustrato durante 800 horas en un recinto a 50°C bajo una humedad relativa del 100% y a presión atmosférica,
- 15 caracterizado por que:
- a capa eléctricamente conductora según la presente invención comprende al menos un 30% en masa de óxido de estaño (SnO₂) con respecto a la masa total de la capa eléctricamente conductora.
- 20 2. Artículo óptico según la reivindicación 1, caracterizado por que el bombardeo se realiza con iones de una densidad de corriente comprendida entre 10 y 200 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.
3. Artículo óptico según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la capa eléctricamente conductora no contiene indio.
- 25 4. Artículo óptico según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la capa eléctricamente conductora comprende al menos un 90% en masa de óxido de estaño (SnO₂) con respecto a la masa total de la capa eléctricamente conductora.
- 30 5. Artículo óptico según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la capa eléctricamente conductora consiste en una capa de SnO₂.
6. Artículo óptico según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que su factor de transmisión en lo visible τ_v es superior al 97%.
- 35 7. Artículo óptico según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la capa eléctricamente conductora constituye la penúltima capa del revestimiento antirreflectante o reflectante en el orden de apilado.
- 40 8. Artículo óptico según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el sustrato es de naturaleza poli(tiouretano).
9. Artículo óptico según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el grosor de la capa eléctricamente conductora varía de 1 a 20 nm.
- 45 10. Artículo óptico según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el grosor de la capa eléctricamente conductora varía de 1 a 15 nm.
- 50 11. Artículo óptico según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el haz de iones es un haz de iones oxígeno.
12. Artículo óptico según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el revestimiento antirreflectante o reflectante comprende al menos una capa que comprende una mezcla de SiO₂ y de Al₂O₃, y por que el depósito de esta capa se ha realizado en un recinto a vacío con introducción de gas en dicho recinto durante dicho depósito, y por que la presión en el recinto al vacío durante la introducción de gas varía de $5 \cdot 10^{-5}$ a $3 \cdot 10^{-4}$ mbares.
- 55 13. Artículo óptico según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la adhesión del revestimiento antirreflectante o reflectante al sustrato es tal que presenta un resultado del ensayo "n x 10 golpes" superior o igual a 9.
- 60 14. Procedimiento de fabricación de un artículo según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende las etapas siguientes:

- proporcionar un artículo óptico que comprende un sustrato que tiene al menos una superficie principal, teniendo dicho sustrato un porcentaje de recogida de agua superior o igual al 0,6% en masa con respecto a la masa total de dicho sustrato, siendo el porcentaje de recogida de agua medido como se describe en la reivindicación 1,
- 5 - depositar sobre dicha superficie principal del sustrato un revestimiento antirreflectante o reflectante, comprendiendo dicho revestimiento al menos una capa eléctricamente conductora, que comprende al menos un 30% en masa de óxido de estaño (SnO_2) con respecto a la masa total de la capa eléctricamente conductora, siendo el depósito de dicha capa eléctricamente conductora realizado bajo asistencia iónica bombardeando la superficie del sustrato con un haz de iones emitidos por un cañón de iones,
- 10 - recuperar un artículo óptico que comprende un sustrato que tiene una superficie principal revestida de dicho revestimiento antirreflectante o reflectante que comprende dicha capa eléctricamente conductora.
- 15 15. Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado por que el bombardeo se realiza con iones de una densidad de corriente comprendida entre 10 y 200 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.