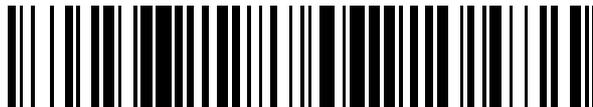


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 707 808**

51 Int. Cl.:

**B32B 27/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.02.2005 PCT/JP2005/001873**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.08.2005 WO05075193**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.02.2005 E 05709925 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.11.2018 EP 1714778**

54 Título: **Laminado y proceso para la producción del mismo**

30 Prioridad:

**03.02.2004 JP 2004027157**  
**13.09.2004 JP 2004265424**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**05.04.2019**

73 Titular/es:

**TOKUYAMA CORPORATION (100.0%)**  
**1-1 Mikage-cho**  
**Shunan-shi, Yamaguchi-ken 745-8648, JP**

72 Inventor/es:

**MOMODA, JUNJI;**  
**IZUMI, SHINOBU y**  
**TAKAHASHI, NAOTO**

74 Agente/Representante:

**PONS ARIÑO, Ángel**

**ES 2 707 808 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

Laminado y proceso para la producción del mismo

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un producto en capas (cuerpo laminado) que es adecuado como un artículo óptico que tiene propiedades fotocromáticas, tal como las lentes de gafas fotocromáticas.

10 **Técnica antecedente**

El fotocromismo es una acción reversible de un compuesto que cambia rápidamente de color cuando se irradia con una luz que contiene rayos ultravioleta, tal como la luz solar o la luz de una lámpara de mercurio, y recupera su color inicial cuando ya no se irradia con luz, sino que se coloca en un lugar oscuro, y se ha aplicado en una diversidad de usos.

El fotocromismo se ha aplicado en el campo de, por ejemplo, las lentes de gafas, también, y se han obtenido lentes de plástico que cuentan con propiedades fotocromáticas mediante la adición de una diversidad de compuestos fotocromáticos que tienen las propiedades mencionadas anteriormente. Como compuestos fotocromáticos, se han conocido los compuestos de fulgimida, los compuestos de espirooxazina y los compuestos de cromeno.

Las lentes de plástico que tienen propiedades fotocromáticas se obtienen mediante:

- (i) un método de disposición de las superficies de una lente sin propiedades fotocromáticas embebidas con un compuesto fotocromático (método de imbibición);
- (ii) un método de disolución de un compuesto fotocromático en un monómero que, después, se polimeriza para obtener directamente una lente fotocromática (método en masa); y
- (iii) un método de formación de un recubrimiento que tiene propiedades fotocromáticas sobre las superficies de la lente (método de recubrimiento).

Las propiedades fotocromáticas de las lentes de plástico fotocromáticas producidas mediante estos métodos están estrechamente relacionadas con las propiedades de la resina (o la composición del monómero de partida), que se convierte en una matriz del compuesto fotocromático, y, hasta ahora, se han realizado una diversidad de estudios en un esfuerzo por mejorar las propiedades fotocromáticas mediante la utilización de las propiedades anteriores. Por ejemplo, se ha tenido éxito en la obtención de lentes fotocromáticas que tienen propiedades fotocromáticas relativamente buenas, tales como una densidad de color y una tasa de decoloración, mediante el empleo de medios, tales como la disminución de la temperatura de transición vítrea (Tg) de un material de lente de base, lo que permite que las moléculas fotocromáticas se desplacen fácilmente incluso en las moléculas altas, o mediante el uso de un dimetacrilato de alquilen glicol particular de una cadena larga y un metacrilato polifuncional con tres o más grupos de polimerización radical en combinación como monómeros de partida de la resina de matriz para expandir los espacios libres en las moléculas altas, lo que permite que las moléculas fotocromáticas se desplacen fácilmente (véase la técnica anterior 1 que aparece más adelante).

Sin embargo, las lentes de plástico fotocromáticas implican un problema relacionado con la resistencia a la luz causado por el deterioro debido a la fotooxidación del compuesto fotocromático, aunque el grado de diferencia puede diferir dependiendo del método de producción o el tipo de la resina de matriz que se use. De acuerdo con el método enseñado en la técnica anterior 1, por ejemplo, la Tg del material de lente de base se disminuye para aumentar la imbibición del compuesto fotocromático. Por lo tanto, la flexibilidad del material de lente se vuelve demasiado alta y, como resultado, la permeabilidad de oxígeno se vuelve alta y el compuesto fotocromático se deteriora fácilmente mediante la fotooxidación. Por lo tanto, si la lente fotocromática obtenida mediante este método se usa durante períodos de tiempo prolongados, el material de lente de base tiende a colorearse de amarillo antes de desarrollar color o disminuye la densidad de color. El deterioro del compuesto fotocromático se puede prevenir en un grado considerable mediante la elaboración de los monómeros y el material fotocromático para la obtención de una lente de plástico que sirve como material de base (véase la técnica anterior 2 que aparece más adelante), dejando aún, sin embargo, espacio para la mejora. En cuanto a la lente fotocromática producida mediante el método de recubrimiento anterior, la película de recubrimiento que contiene el compuesto de recubrimiento tiene un espesor que es tan pequeño como varias decenas de micrómetros. Por lo tanto, la resistencia a la luz se vuelve más pequeña aún que la de las lentes fotocromáticas obtenidas mediante el método de imbibición y el método en masa.

Con el fin de evitar el deterioro de las lentes fotocromáticas y de aumentar su resistencia a la luz, se ha propuesto un método para formar un recubrimiento que contenga un agente de absorción de ultravioleta orgánico sobre las superficies de la lente fotocromática (véase la técnica anterior 3 que aparece más adelante). En el presente documento, como agente de absorción de rayos ultravioleta, se pueden ejemplificar, en concreto, los agentes de absorción de rayos ultravioleta de tipo benzofenona y de tipo benzotriazol.

65

Técnica anterior 1: patente estadounidense n.º 5739243

Técnica anterior 2: documento informativo abierto a inspección pública n.º 01/05854

Técnica anterior 3: patente estadounidense n.º 6547390

5 Sin embargo, cuando un recubrimiento de absorción de rayos ultravioleta se forma sobre la superficie de la lente fotocromática mediante el uso de un agente de absorción de rayos ultravioleta que, en concreto, se desvela en la técnica anterior 3 precedente, el agente de absorción de rayos ultravioleta absorbe incluso los rayos ultravioleta de longitudes de onda eficaces para la excitación del compuesto fotocromático, lo que provoca el problema de la disminución de la densidad de color de la lente.

10 De acuerdo con la técnica anterior 3 precedente, adicionalmente, se añade un agente de absorción de rayos ultravioleta orgánico a un agente de recubrimiento de silicona (el agente de recubrimiento más usado en general), que comprende un alcoxisilano y un gel de sílice, y el recubrimiento de absorción de rayos ultravioleta se forma mediante el uso del agente de recubrimiento anterior. Cuando se usa el agente de recubrimiento anterior, sin embargo, el  
15 recubrimiento se vuelve opaco debido a la precipitación de un agente de absorción de rayos ultravioleta en el momento del curado y disminuye la calidad de la lente. Incluso cuando el grado de opacidad es pequeño, además, el agente de absorción de rayos ultravioleta se filtra hacia fuera desde el interior del recubrimiento, después de su uso durante períodos de tiempo prolongados, y el efecto disminuye gradualmente para la prevención de la oxidación y el deterioro del compuesto fotocromático y la resistencia a la luz no se mejora hasta un grado suficiente. El problema de la  
20 precipitación del agente de absorción de rayos ultravioleta en el momento del curado se puede mejorar si se añade el agente de absorción de rayos ultravioleta en una cantidad disminuida. A fin de obtener una lente sin prácticamente ningún problema desde el punto de vista de las propiedades ópticas, sin embargo, resulta necesaria la disminución considerable de la cantidad del agente de absorción de rayos ultravioleta. Después de todo, resulta difícil la supresión suficiente de la oxidación y el deterioro del compuesto fotocromático y no se mejora la resistencia a la luz hasta un grado  
25 satisfactorio.

El documento US 5.694.240 describe un recubrimiento multicapa antirreflectante y de bloqueo de UV para gafas de sol. El documento GB 1419985 describe un filtro fotocromático de luz solar para gafas de seres humanos. El documento  
30 JP 5-297510 describe un producto que tiene una capa fotocromática que comprende un derivado de espirooxazina y una capa absorbente de ultravioleta, de tal manera que se ha absorbido el 30-90 % de la luz de longitud de onda que incide en la capa fotocromática.

### Divulgación de la invención

35 Por lo tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar un producto fotocromático que tenga una resistencia a la luz fotocromática alta sin que se cause una caída de la densidad de color, que evite al mismo tiempo, de manera eficaz, la oxidación y el deterioro de un compuesto fotocromático y un método de producción del mismo.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un producto fotocromático que evite, de manera eficaz, la opacidad  
40 causada por la precipitación de un agente de absorción de rayos ultravioleta y evite, de manera eficaz, la oxidación y el deterioro de un compuesto fotocromático causados por el agente de absorción de rayos ultravioleta y un método de producción del mismo.

Un objeto adicional de la presente invención es proporcionar un producto fotocromático que tenga una resistencia a la  
45 luz fotocromática alta que suprima, de manera eficaz, la filtración hacia fuera del agente de absorción de rayos ultravioleta, incluso después de su uso durante períodos de tiempo prolongados, y que prevenga, de manera estable y eficaz, la oxidación y el deterioro del compuesto fotocromático causados por el agente de absorción de rayos ultravioleta, y un método de producción del mismo.

50 De acuerdo con la presente invención, se proporciona un producto en capas que comprende las características citadas en la reivindicación 1.

En el producto en capas fotocromático de la presente invención, se desea que:

55 (1) la película de absorción de rayos ultravioleta tenga un factor de transmisión de no menos del 85 % para un rayo de luz de 560 nm; y  
(2) la película de absorción de rayos ultravioleta sea un recubrimiento que contenga un óxido inorgánico que contenga titanio como agente de absorción de rayos ultravioleta.

60 De acuerdo con la presente invención, adicionalmente, se proporciona un artículo óptico que comprende el producto en capas fotocromático anterior.

La presente invención también proporciona:

65 - Un método de producción del producto en capas de la invención, que comprende las etapas de:

proporcionar un sustrato óptico que tiene, sobre al menos una superficie del mismo, una capa de superficie fotocromica constituida por una resina en la que se dispersan los compuestos de cromeno; aplicar, sobre la capa de superficie fotocromica de dicho sustrato óptico, un agente de recubrimiento de silicona que contiene, como agente de absorción de rayos ultravioleta, partículas coloidales de un compuesto inorgánico que absorbe, de manera selectiva, un rayo ultravioleta de una longitud de onda de 320 nm; y curar el agente de recubrimiento de silicona hasta formar una película de absorción de rayos ultravioleta de un espesor de 0,5 a 30  $\mu\text{m}$ .

- Un método de producción del producto en capas de la invención, que comprende las etapas de:

proporcionar un sustrato óptico que tiene, sobre al menos una superficie del mismo, una capa de superficie fotocromica constituida por una resina en la que se dispersa el compuesto de cromeno; aplicar, sobre la capa de superficie fotocromica de dicho sustrato óptico, un agente de recubrimiento orgánico que contiene un agente de absorción de rayos ultravioleta que absorbe, de manera selectiva, un rayo ultravioleta de una longitud de onda de 320 nm; y curar el agente de recubrimiento orgánico hasta formar una película de absorción de rayos ultravioleta de un espesor de 0,5 a 30  $\mu\text{m}$ .

La película de absorción de rayos ultravioleta se puede formar directamente sobre la capa de superficie fotocromica mediante uno cualquiera de los métodos de producción anteriores o se puede formar sobre la capa de superficie fotocromica a través de una capa de imprimación u otra capa funcional que no afecte al efecto de la invención.

Las características de transmisión de rayos de luz de la película de absorción de rayos ultravioleta formada en el producto en capas fotocromico se pueden confirmar fácilmente mediante la formación de una película de absorción de rayos ultravioleta de la misma composición y del mismo espesor sobre un vidrio de cuarzo y mediante la medición de los factores de transmisión de luz en cada una de las longitudes de onda a partir de las que se resta la reflexión del vidrio de cuarzo. Las características de transmisión de rayos de luz de la película de absorción de rayos ultravioleta formada en el producto en capas fotocromico se pueden medir directamente mediante el uso del producto en capas; es decir, mediante la medición de la absorción de luz de una longitud de onda particular mediante la película de absorción de ultravioleta que se basa en el método de reflexión. Por ejemplo, un dispositivo de medición de reflexión regular de 5° está conectado a un espectrofotómetro para medir un factor de reflexión relativo al aluminio y la absorción mediante la película de absorción de rayos ultravioleta se calcula a partir del factor de reflexión relativo para hallar un factor de transmisión de rayos de luz en cada una de las longitudes de onda.

En la presente memoria descriptiva, la absorción selectiva del rayo ultravioleta de una longitud de onda de 320 nm significa que cuando una intensidad de absorción para un rayo ultravioleta de una longitud de onda de 320 nm se supone que es del 100 %, la intensidad de absorción para un rayo ultravioleta de una longitud de onda de 360 nm no es mayor del 80 % y, de manera deseable, no mayor del 60 %. El agente de absorción de rayos ultravioleta que tiene una absorción selectiva para una longitud de onda de 320 nm se logra en muchos casos cuando su longitud de onda máxima de absorción es de 300 a 330 nm.

En el producto en capas fotocromico de la presente invención, la película de absorción de rayos ultravioleta formada sobre la capa de superficie fotocromica tiene un espesor de 0,5 a 30  $\mu\text{m}$  y, adicionalmente, tiene características de transmisión de rayos de luz predeterminadas, lo que hace posible que se mejore la resistencia a la luz fotocromica sin que se deterioren las características ópticas básicas del sustrato óptico. Es decir, la película de absorción de rayos ultravioleta tiene un factor de transmisión de no más del 10 % para un rayo de luz de 320 nm y es capaz de evitar, de manera eficaz, que el compuesto fotocromico que existe sobre la capa de superficie fotocromica se oxide y se deteriore mediante los rayos ultravioleta para mejorar la resistencia a la luz fotocromica. En el presente documento, la película de absorción de rayos ultravioleta anterior presenta al mismo tiempo el factor de transmisión de no menos del 50 % para un rayo de luz de 360 nm. Por lo tanto, la reacción fotocromica no se ve afectada por la película de absorción de rayos ultravioleta y, por ejemplo, se evita, de manera eficaz, una disminución de la densidad de color. Por lo tanto, a pesar de la formación de la película de absorción de rayos ultravioleta, el producto en capas fotocromico de la presente invención presenta la densidad de color de cuando se desarrolla un color mediante el compuesto fotocromico por la irradiación con luz, que es comparable a la de cuando no se forma ninguna película de absorción de rayos ultravioleta.

Adicionalmente, el producto en capas fotocromico de la presente invención se puede producir mediante la aplicación, sobre la capa de superficie fotocromica, del agente de recubrimiento de silicona o el agente de recubrimiento orgánico que contiene el agente de absorción de rayos ultravioleta que absorbe, de manera selectiva, un rayo ultravioleta de 320 nm, seguida del curado, o se puede producir mediante la evaporación al vacío del agente de absorción de rayos ultravioleta anterior sobre la capa de superficie fotocromica. Mediante la formación de la película de absorción de rayos ultravioleta mediante el método anterior, se evita la pérdida de las propiedades (prevención de oxidación) de la película de absorción de rayos ultravioleta causada por la opacidad que resulta de la precipitación del agente de absorción de rayos ultravioleta o causada por la filtración hacia fuera del agente de absorción de rayos ultravioleta. Es decir, el agente de absorción de rayos ultravioleta se precipita o se filtra hacia fuera cuando un agente de absorción de rayos ultravioleta orgánico se añade al agente de recubrimiento de silicona, tal como se ha descrito anteriormente. Por lo tanto, cuando la película de absorción de rayos ultravioleta se forma mediante el uso del agente de recubrimiento de

silicona al que se añaden partículas coloidales de un compuesto inorgánico, tal como óxido inorgánico que contiene titanio, como agente de absorción de rayos ultravioleta, o mediante el uso de un agente de recubrimiento orgánico al que se añade el agente de absorción de rayos ultravioleta (agente de recubrimiento que usa un monómero polimerizable de tipo hidrocarburo como componente de curado), no se deriva ninguna opacidad de la precipitación del agente de absorción de rayos ultravioleta, el excelente factor de transmisión se mantiene de manera favorable para la luz visible (por ejemplo, el factor de transmisión no es menor del 85 % para un rayo de luz de 560 nm), se suprime de manera eficaz la filtración hacia fuera del agente de absorción de rayos ultravioleta y se puede evitar la caída de las propiedades de la película de absorción de rayos ultravioleta. Se puede evitar, de manera similar, que el agente de absorción de rayos ultravioleta se precipite o se filtre hacia fuera incluso cuando la película de absorción de rayos ultravioleta se forma mediante evaporación al vacío.

En la presente invención, adicionalmente, la película de absorción de rayos ultravioleta formada mediante el uso del agente de recubrimiento de silicona presenta una excelente propiedad de barrera al oxígeno. Por lo tanto, el compuesto fotocromático se oxida muy poco y se deteriora con los rayos ultravioleta, lo que es lo más deseable.

El producto en capas fotocromático de la presente invención se puede usar de manera favorable como artículos ópticos fotocromáticos, tales como las lentes de plástico fotocromáticas.

**(Mejor modo para llevar a cabo la invención)**

El producto en capas fotocromático de la presente invención se obtiene mediante la formación de una película de absorción de rayos ultravioleta que tiene un espesor predeterminado y unas características de transmisión de rayos de luz predeterminadas sobre la capa de superficie fotocromática que se forma sobre el sustrato óptico.

[Sustrato óptico]

Un sustrato óptico significa un elemento de placa transparente que tiene un par de superficies principales delantera y trasera. El elemento de placa puede estar curvado y su espesor no necesita ser necesariamente constante. Una capa de superficie fotocromática constituida por una resina en la que se dispersa un compuesto fotocromático se forma sobre al menos una superficie del sustrato óptico y se obtiene un cambio reversible del color debido a una reacción fotocromática predeterminada mediante la presencia de la capa de superficie fotocromática. Dependiendo del uso, la capa de superficie fotocromática se puede formar sobre todas las superficies del elemento de placa transparente de una forma predeterminada, se puede formar sobre una superficie completa o se puede formar parcialmente sobre una superficie. Adicionalmente, el sustrato óptico completo se prepara a partir de una resina en la que se dispersa un compuesto fotocromático y se puede formar de manera que la reacción fotocromática se produzca no solo sobre la superficie del mismo, sino también en el interior del mismo.

Como el sustrato óptico que se puede usar de manera favorable para el producto en capas fotocromático de la presente invención, se pueden ejemplificar una lente de plástico fotocromática producida mediante el método de imbibición, el método en masa o el método de recubrimiento y un componente óptico fotocromático obtenido mediante la dotación de propiedades fotocromáticas a un sustrato transparente, tal como un vidrio, de la misma manera que el método de recubrimiento.

Como la lente de plástico fotocromática producida mediante el método de impregnación, se puede usar preferentemente la desvelada en, por ejemplo, la patente estadounidense n.º 5739243 (técnica anterior 1 mencionada anteriormente).

Como la lente de plástico fotocromática producida mediante el método de alisamiento, se puede usar preferentemente un cuerpo curado desvelado en el documento informativo abierto a inspección pública n.º 01/05854 (técnica anterior 2 mencionada anteriormente). El cuerpo curado se obtiene mediante el curado de una composición curable que contiene (A) un monómero polimerizable que tiene una dureza Rockwell de escala L no mayor de 40, (B) un monómero polimerizable polifuncional trifuncional o más altamente funcional que tiene la dureza Rockwell de escala L no menor de 60, (C) un monómero polimerizable bifuncional que tiene la dureza Rockwell de escala L no menor de 60 y un compuesto fotocromático y tiene una dureza no menor de 60. En el presente documento, la dureza Rockwell de escala L de los monómeros polimerizables anteriores significa la dureza del polímero obtenido mediante la homopolimerización de los monómeros anteriores.

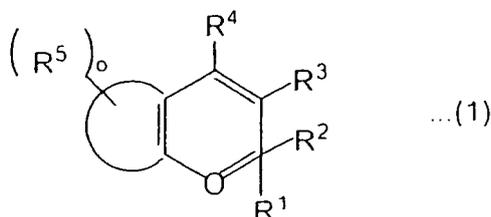
Como la lente de plástico fotocromática o el componente óptico fotocromático producidos mediante el método de recubrimiento, se desea el uso del obtenido mediante la formación de un recubrimiento fotocromático (capa de superficie fotocromática) mediante el uso de un agente de recubrimiento de una composición curable que se desvela en el documento informativo abierto a inspección pública n.º 03/011967. La composición curable contiene un monómero radicalmente polimerizable, que tiene un grupo silanol o un grupo que forma el grupo silanol tras la hidrólisis, un compuesto de amina y un compuesto fotocromático en cantidades particulares. Una composición curable sin mezclarse con el compuesto de amina, además, se puede usar de manera favorable como agente de recubrimiento.

Como el compuesto fotocromático, se puede usar cualquier compuesto de cromo conocido que se pueda usar para la composición curable para la producción del sustrato óptico.

Como el compuesto de cromeno, se pueden usar aquellos compuestos de cromeno que se describen en, por ejemplo, los documentos JP-A-2-28154, JP-A-62-288830, WO94/22850 y WO96/14596. También se puede permitir el uso de aquellos compuestos de cromeno que se desvelan en los documentos JP-A-2001-114775, JP-A-2001-031670, JP-A-2001-011067, JP-A-2001-011066, JP-A-2000-347346, JP-A-2000-344762, JP-A-2000-344761, JP-A-2000-327676, JP-A-2000-327675, JP-A-2000-256347, JP-A-2000-229976, JP-A-2000-229975, JP-A-2000-229974, JP-A-2000-229973, JP-A-2000-229972, JP-A-2000-219687, JP-A-2000-219686, JP-A-2000-219685, JP-A-11-322739, JP-A-11-286484, JP-A-11-279171, JP-A-10-298176, JP-A-09-218301, JP-A-09-124645, JP-A-08-295690, JP-A-08-176139 y JP-A-08-157467.

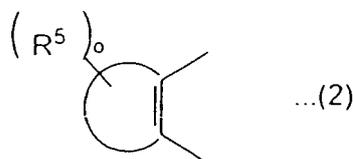
10 Los compuestos de cromeno tienen una alta resistencia a la luz de las propiedades fotocromicas, buena densidad de color y buena tasa de decoloración. Adicionalmente, los compuestos de cromeno son favorables incluso desde el punto de vista de la obtención de un efecto distinguido para el mantenimiento de la densidad de color tras la selección de la película de absorción de rayos ultravioleta de la invención.

15 Los ejemplos concretos del compuesto de cromeno son aquellos compuestos desvelados en el documento informativo abierto a inspección pública n.º 01/60811, la patente estadounidense n.º 6340765 y la patente estadounidense n.º 6525194. Entre ellos, los compuestos de cromeno más deseados son aquellos representados mediante la siguiente Fórmula (1) general,



20

en los que el grupo representado mediante la siguiente Fórmula (2),

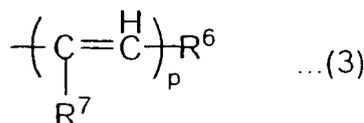


25

es un grupo hidrocarburo aromático sustituido o no sustituido o un grupo heterocíclico insaturado sustituido o no sustituido,

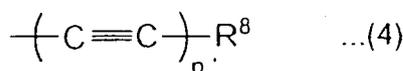
30 R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> son, independientemente entre sí, átomos de hidrógeno, grupos alquilo, grupos alcoxilo, grupos aralcoxi, grupos amino, grupos amino sustituidos, grupos ciano, grupos arilo sustituidos o no sustituidos, átomos de halógeno, grupos aralquilo, grupos hidroxilo, grupos alquinilo sustituidos o no sustituidos, grupos heterocíclicos sustituidos o no sustituidos que tienen un átomo de nitrógeno como heteroátomo y en los que el átomo de nitrógeno y un anillo de pirano o un anillo del grupo representado mediante la Fórmula (2) anterior se unen en conjunto, o es un número entero de 0 a 6,

35 R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son, independientemente entre sí, grupos representados mediante la siguiente Fórmula (3) o la siguiente Fórmula (4) o grupos arilo sustituidos o no sustituidos, grupos alquilo o grupos heteroarilo sustituidos o no sustituidos y R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup>, en conjunto, pueden constituir un anillo de hidrocarburo alifático o un anillo de hidrocarburo aromático:



40

en los que R<sup>6</sup> es un grupo arilo sustituido o no sustituido o un grupo heteroarilo sustituido o no sustituido, R<sup>7</sup> es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o un átomo de halógeno y p es un número entero de 1 a 3:

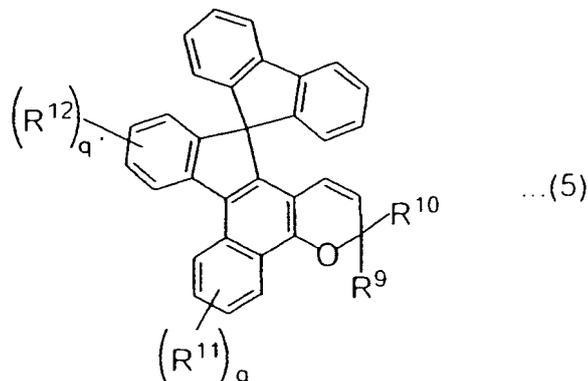


45

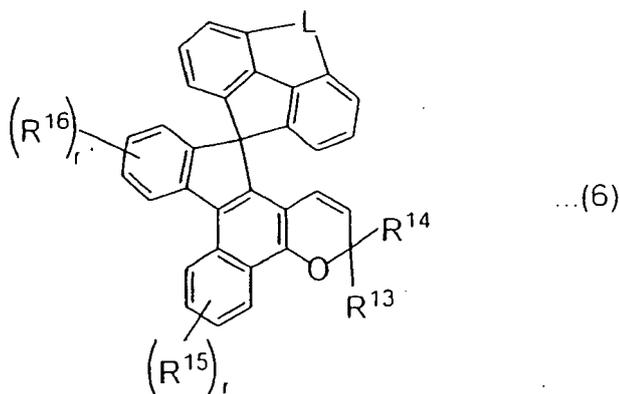
en los que R<sup>8</sup> es un grupo arilo sustituido o no sustituido o un grupo heteroarilo sustituido o no sustituido y

p' es un número entero de 1 a 3 y en los que los sustituyentes que poseen los grupos arilo sustituidos o los grupos heteroarilo sustituidos indicados mediante R<sup>3</sup> y R<sup>2</sup> en las Fórmulas (3) y (4) anteriores pueden ser los mismos grupos que aquellos indicados mediante R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup>.

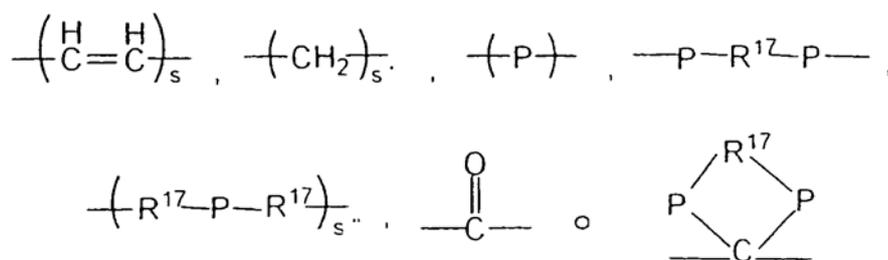
5 Entre los compuestos de cromeno representados mediante la Fórmula (1) anterior, los compuestos representados mediante las siguientes Fórmulas (5) a (10) se prefieren particularmente desde el punto de vista de las propiedades fotocromicas, tales como la densidad de color y la tasa de decoloración y la resistencia a la luz.



10 en los que R<sup>9</sup> y R<sup>10</sup> son tal como se han definido mediante R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> en la Fórmula (1) anterior, R<sup>11</sup> y R<sup>12</sup> son tal como se han definido mediante R<sup>5</sup> en la Fórmula (1) anterior y q y q' son números enteros de 1 a 2.

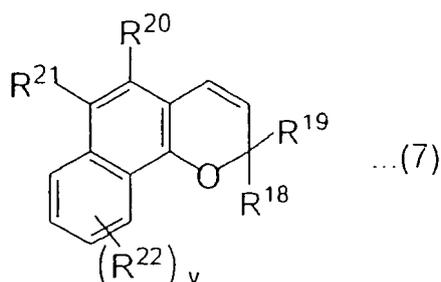


15 en los que R<sup>13</sup> y R<sup>14</sup> son tal como se han definido mediante R<sup>11</sup> y R<sup>12</sup> en la Fórmula (1) anterior, R<sup>15</sup> y R<sup>16</sup> son tal como se han definido mediante R<sup>5</sup> en la Fórmula (1) anterior y L es un grupo representado mediante una cualquiera de las siguientes fórmulas,



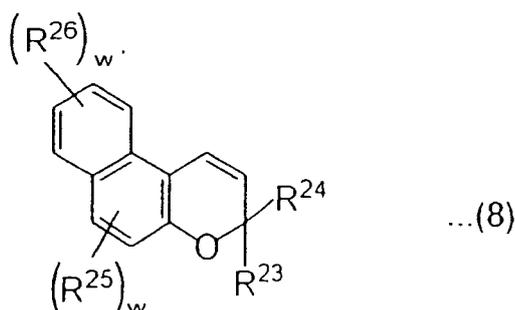
en los que P es un átomo de oxígeno o un átomo de azufre, R<sup>17</sup> es un grupo alquileo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono y s, s' y s'' son números enteros de 1 a 4, r y r' son, independientemente entre sí, 1 o 2.

25



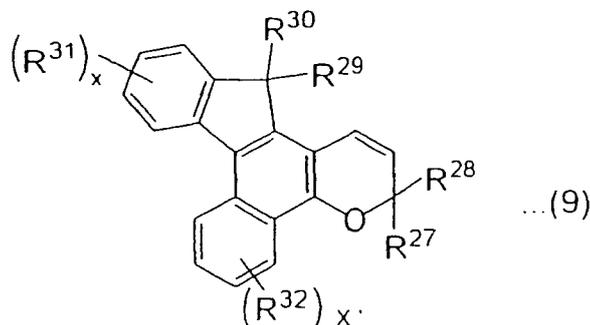
en los que R<sup>18</sup> y R<sup>19</sup> son tal como se han definido mediante R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> en la Fórmula (1) anterior, R<sup>20</sup>, R<sup>21</sup> y R<sup>22</sup> son tal como se han definido mediante R<sup>5</sup> en la Fórmula (1) anterior y v es 1 o 2.

5



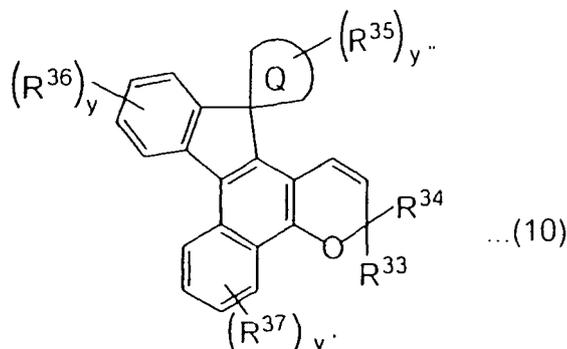
en los que R<sup>23</sup> y R<sup>24</sup> son tal como se han definido mediante R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> en la Fórmula (1) anterior, R<sup>25</sup> y R<sup>26</sup> son tal como se han definido mediante R<sup>5</sup> en la Fórmula (1) anterior y w y w' son, independientemente entre sí, 1 o 2.

10



en los que R<sup>17</sup> y R<sup>28</sup> son tal como se han definido mediante R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> en la Fórmula (1) anterior, R<sup>29</sup>, R<sup>30</sup>, R<sup>31</sup> y R<sup>32</sup> son tal como se han definido mediante R<sup>5</sup> en la Fórmula (1) anterior y x y x' son, independientemente entre sí, 1 o 2.

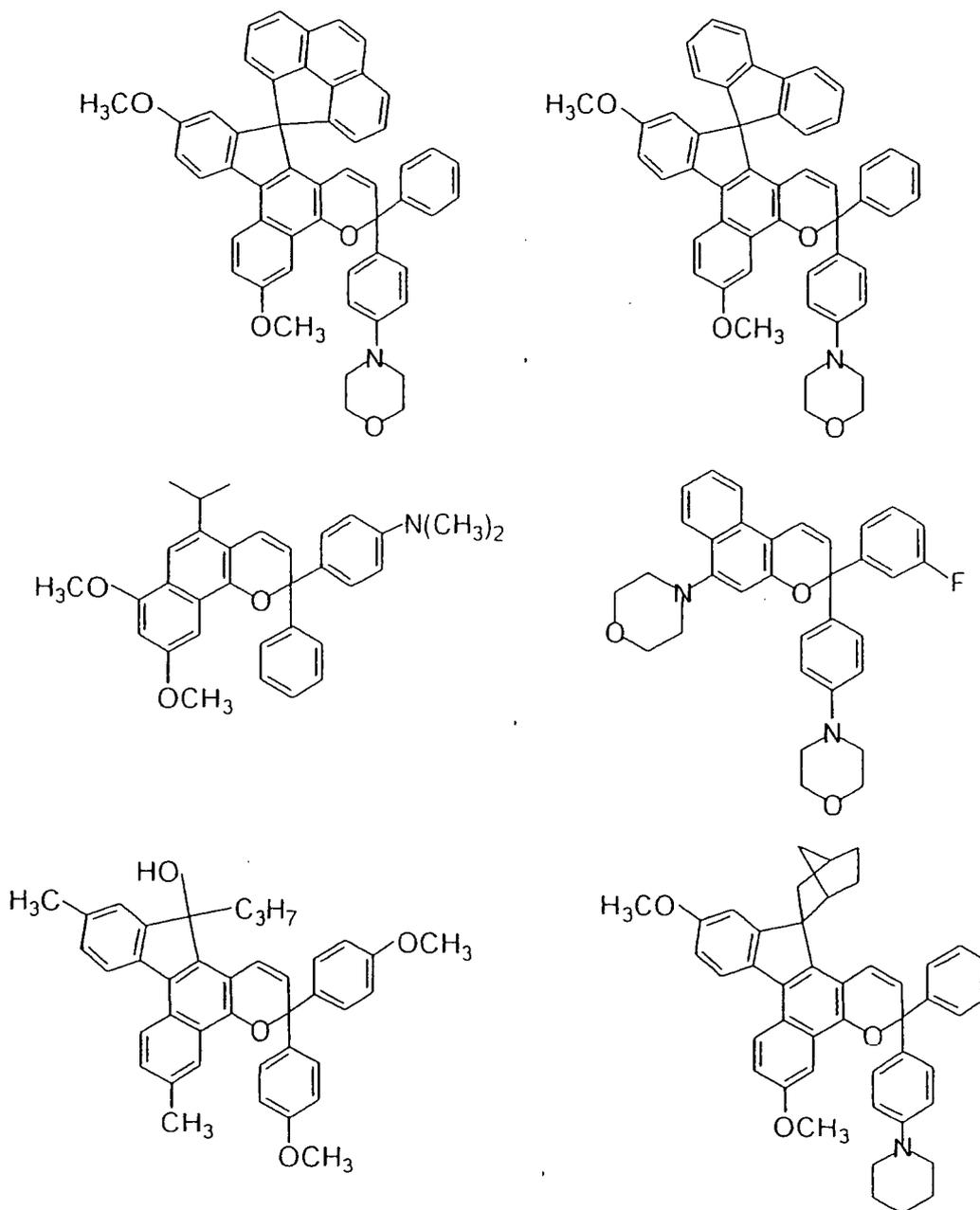
15



en los que R<sup>33</sup> y R<sup>34</sup> son tal como se han definido mediante R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> en la Fórmula (1) anterior, R<sup>35</sup>, R<sup>36</sup> y R<sup>37</sup> son tal como se han definido mediante R<sup>5</sup> en la Fórmula (1) anterior, un anillo Q es un anillo de hidrocarburo alifático e y, y' e y'' son, independientemente entre sí, 1 o 2.

20

Entre los compuestos de cromeno representados mediante las Fórmulas (5) a (10) anteriores en la presente invención, se usan particular y preferentemente los compuestos de cromeno de las siguientes estructuras.



5

Con el fin de desarrollar un tono de color adecuado, los compuestos fotocromicos se pueden usar en una pluralidad de tipos que se mezclan de manera adecuada en conjunto.

- 10 El sustrato óptico usado en la presente invención tiene una capa de superficie fotocromica formada sobre el mismo mediante el uso de una composición de resina en la que se dispersa el compuesto fotocromico mencionado anteriormente. Desde el punto de vista de la obtención de una buena densidad de color, se desea que la concentración del compuesto fotocromico en la composición de resina se encuentre en un intervalo del 0,002 al 20 % en peso.
- 15 En el caso del sustrato óptico producido mediante el método de alisamiento, el sustrato óptico en su conjunto se prepara a partir de la composición de resina anterior (es decir, el interior, también, tiene la misma composición que la capa de superficie fotocromica). Cuando el sustrato óptico del tipo en masa es una resina de plástico fotocromica que tiene un espesor de no menos de 2 mm, se desea particularmente que el contenido del compuesto fotocromico en la composición de resina se encuentre en un intervalo del 0,01 al 1 % en peso desde el punto de vista de la obtención de una densidad de color favorable, al tiempo que se suprime el color inicial.
- 20 En el caso del sustrato óptico que forma la capa de superficie fotocromica que mantiene un espesor de 10 a 100  $\mu m$  mediante el método de recubrimiento o mediante el método de impregnación, se desea que el contenido del compuesto fotocromico en la capa de superficie fotocromica se encuentre en un intervalo del 0,1 al 15 % en peso desde el mismo punto de vista que el descrito

anteriormente. Adicionalmente, cuando la capa de superficie fotocromica tiene un espesor de 10 a 40  $\mu\text{m}$ , se desea particularmente que el contenido del compuesto fotocromico en la capa de superficie sea del 0,1 al 5 % en peso.

5 En el producto en capas fotocromico de la presente invención, se desea que la capa de superficie fotocromica se forme mediante el método de recubrimiento o mediante el método de imbibición. La oxidación y el deterioro del compuesto fotocromico están causados por el oxígeno y los rayos ultravioleta nocivos. En particular, el oxígeno se difunde en gran medida en una parte de un espesor pequeño en la que se dispersa el compuesto fotocromico, causando la oxidación y el deterioro. Es decir, el sustrato óptico que tiene la capa de superficie fotocromica formada mediante el método de recubrimiento tiene su compuesto fotocromico más oxidado y deteriorado que el sustrato óptico  
10 obtenido mediante el método de alisamiento. De acuerdo con la presente invención, la oxidación y el deterioro del compuesto fotocromico se evitan mediante la provisión de una película de absorción de rayos ultravioleta que tiene unas características particulares de transmisión de rayos de luz, que se describirán más adelante. Cuando la presente invención se aplica al sustrato óptico obtenido mediante el método de recubrimiento, por lo tanto, se evita que el compuesto fotocromico se oxide y deteriore y se mejora la resistencia a la luz fotocromica, lo que ofrece una ventaja muy buena.  
15

Adicionalmente, la resina en la que se dispersa el compuesto fotocromico (en lo sucesivo en el presente documento denominada composición de resina fotocromica) puede contener una diversidad de aditivos conocidos para evitar el amarilleamiento, para mejorar la moldeabilidad, para mejorar la resistencia a la luz del compuesto fotocromico de cuando se añade el compuesto fotocromico, para mejorar la tasa de desarrollo de color y para mejorar la tasa de decoloración.  
20

Se puede ejemplificar un tensioactivo como aditivo. El tensioactivo puede ser uno cualquiera del tipo no iónico, del tipo aniónico o del tipo catiónico. Sin embargo, se desea el uso del tensioactivo de tipo no iónico desde el punto de vista de la solubilidad en el monómero radicalmente polimerizable que forma un componente de resina que sirve como matriz. Los ejemplos concretos del tensioactivo no iónico que se pueden usar preferentemente incluyen éster de ácido graso de sorbitán, éster de ácido graso de glicerina, éster de ácido grado de decaglicerina, éster de ácido grado de propilen glicol pentaeritritol, éster de ácido grado de polioxietilensorbitán, éster de ácido grado de polioxietilensorbit, éster de ácido grado de polioxietilenglicerina, éster de ácido graso de polietilen glicol, éter de polioxietilentalquilo, polioxietilensifitosterol/fitostanol, éter de polioxietilen polioxipropilentalquilo, éter de polioxietilentalquilfenilo, aceite de ricino curado/aceite de ricino de polioxietileno, polioxietilentalcolina/alcohol de lanolina/derivado de cera de abejas, polioxietilentalquilamina/amida de ácido graso, condensado de polioxietilentalquilfenilformaldehído, tensioactivo que tiene una cadena de silicona de éter de polioxietilentalquilo de cadena única (unidad de polialquilsiloxano) como grupo hidrófobo, oligómero de tipo éster que contiene grupo perfluoroalquilo o aducto de óxido de alquilenos que contiene grupo perfluoroalquilo y éster de polímero alifático de tipo flúor. El tensioactivo anterior se puede usar en un único tipo o mezclándose en dos o más tipos. Se desea, adicionalmente, que el contenido del tensioactivo en la composición de resina fotocromica se encuentre, normalmente, en un intervalo del 0,001 al 20 % en peso.  
25  
30  
35

Como aditivos, adicionalmente, se pueden usar una diversidad de antioxidantes, tales como el antioxidante de azufre y el antioxidante de fenol con impedimentos estéricos, diversos agentes de captura de radicales, tales como el agente de captura de radicales de fenol, diversos fotoestabilizantes, tales como los fotoestabilizantes de amina con impedimentos estéricos, y agentes de absorción de rayos ultravioleta, tales como el compuesto de benzotriazol y el compuesto de benzofenona, en un tipo o en una combinación de dos o más tipos. Estos aditivos, también, pueden estar contenidos en la composición de resina fotocromica en una cantidad, normalmente, del 0,001 al 20 % en peso.  
40  
45 Entre estos aditivos, se desea el fotoestabilizante de amina con impedimentos estéricos desde el punto de vista de la alta prevención del deterioro del compuesto fotocromico y se pueden usar preferentemente, por ejemplo, un bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)sebacato y aminas con impedimentos estéricos, tales como Adekastab LA-52, LA-57, LA-62, LA-63, LA-67, LA-77 y LA-82 fabricados por Asahi Denka Kogyo Co. Estos fotoestabilizantes de amina con impedimentos estéricos se añaden en cantidades en un intervalo del 0,1 al 10 % en peso y, lo más preferentemente, del 1 al 10 % en peso.  
50

Además de los diversos aditivos mencionados anteriormente, se pueden añadir, adicionalmente, agente de separación, agente de prevención de coloración, agente antiestático, colorante fluorescente, colorante, pigmento, perfume y plastificante a la composición de resina fotocromica en un intervalo en el que estos no afecten a las características fotocromicas.  
55

[Película de absorción de rayos ultravioleta]

En el laminado fotocromico de la invención, la película de absorción de rayos ultravioleta formada sobre la capa de superficie fotocromica del sustrato óptico debe poseer un espesor de 0,5 a 30  $\mu\text{m}$ . Cuando el espesor de la película es menor de 0,1  $\mu\text{m}$ , la resistencia a la luz no se mejora hasta un grado suficiente. Cuando el espesor de la misma excede 100  $\mu\text{m}$ , por otro lado, resulta difícil la obtención de una película que mantenga un espesor uniforme y se deterioran las características ópticas del producto en capas debido a la fluctuación en el espesor. Adicionalmente, tal como se describirá más adelante, la película de absorción de rayos ultravioleta se forma mediante el método de recubrimiento o el método de evaporación al vacío.  
60  
65

Adicionalmente, resulta importante que la película de absorción de rayos ultravioleta tenga un factor de transmisión para un rayo de luz de 360 nm no menor del 50 %, preferentemente, no menor del 55 %, lo más preferentemente, no menor del 60 %, al mismo tiempo, que tenga un factor de transmisión para un rayo de luz de 320 nm no mayor del 10 %, preferentemente, no mayor del 5 % y, lo más preferentemente, no mayor del 3 %. Es decir, el compuesto fotocromático se oxida y deteriora en gran medida mediante la luz de longitudes de onda cortas que están cerca de 320 nm y se excita de manera favorable mediante la luz de longitudes de onda que están cerca de 360 nm. Tras la provisión de la película de absorción de rayos ultravioleta que tiene las características de transmisión de rayos de luz anteriores, por lo tanto, se evita la disminución de la densidad de color, se evita de manera eficaz la oxidación y el deterioro del compuesto fotocromático y, por tanto, se puede mejorar la resistencia a la luz fotocromática. Por ejemplo, cuando la película de absorción de rayos ultravioleta tiene el factor de transmisión de rayos de luz que es inferior al intervalo anterior en 360 nm, el compuesto fotocromático presenta una densidad de color disminuida. Cuando el factor de transmisión de rayos de luz es superior al intervalo anterior en 320 nm, por otro lado, no se puede suprimir de manera eficaz la oxidación y el deterioro del compuesto fotocromático y no se mejora la resistencia a la luz fotocromática hasta un grado suficiente. Concretamente, en la presente invención, puesto que la película de absorción de rayos ultravioleta posee las características de transmisión de rayos de luz mencionadas anteriormente, resulta posible la mejora tanto de la resistencia a la luz como de la densidad de color del compuesto fotocromático.

Adicionalmente, se desea que la película de absorción de rayos ultravioleta no contenga materia extraña opaca (por ejemplo, precipitados del agente de absorción de rayos ultravioleta) que se pueda confirmar mediante los ojos y tenga una excelente transparencia. Por lo tanto, aunque el intervalo preferido puede diferir debido a la reflexión por la interfaz de las películas y debido al índice de refracción de la película, en general, se desea que la película de absorción de rayos ultravioleta tenga un factor de transmisión no menor del 85 % y, de manera más deseable, no menor del 90 % para el rayo de luz de 560 nm.

[Formación de la película de absorción de rayos ultravioleta]

El producto en capas fotocromático mencionado anteriormente se produce mediante el uso de un agente de absorción de rayos ultravioleta que absorbe, de manera selectiva, un rayo ultravioleta de una longitud de onda de 320 nm, mediante la selección del espesor de película dependiendo de la cantidad de agente de absorción de rayos ultravioleta a fin de presentar unas características de rayos de luz predeterminadas dentro del intervalo de espesor de película mencionado anteriormente y mediante la formación de una película de absorción de rayos ultravioleta sobre la capa de superficie fotocromática del sustrato óptico. Como método de formación de la película de absorción de rayos ultravioleta empleada para el método de producción anterior, se emplean preferentemente (a) un método de recubrimiento mediante el uso de un agente de recubrimiento de silicona que contiene el agente de absorción de rayos ultravioleta, (b) un método de recubrimiento mediante el uso de un agente de recubrimiento orgánico que contiene el agente de absorción de rayos ultravioleta y (c) un método de evaporación al vacío del agente de absorción de rayos ultravioleta desde el punto de vista de la obtención de una película que tenga un factor de transmisión no menor del 85 % para el rayo de luz de 560 nm sin precipitar el agente de absorción de rayos ultravioleta e incluso sin filtrar hacia fuera el agente de absorción de rayos ultravioleta.

Método de recubrimiento (a):

De acuerdo con este método, el agente de recubrimiento de silicona que contiene el agente de absorción de rayos ultravioleta se aplica sobre la capa de superficie fotocromática y la película aplicada se cura hasta formar la película de absorción de rayos ultravioleta.

Como agente de absorción de rayos ultravioleta, se usan partículas coloidales de un compuesto inorgánico que absorbe, de manera selectiva, un rayo ultravioleta de una longitud de onda de 320 nm. Como los compuestos inorgánicos anteriores, se pueden ejemplificar los óxidos de metales, tales como el óxido de zinc, el óxido de cerio, el óxido de circonio, el óxido de hierro y el óxido de titanio, así como los óxidos compuestos que incluyen estos óxidos de metales. Entre ellos, se desea el uso del óxido de zinc, óxido de titanio, óxido de serio y los óxidos compuestos que incluyan estos óxidos de metales y, lo más deseable, el uso de los óxidos de metales compuestos que incluyan óxido de titanio desde el punto de vista de no tener ningún color. Hablando en términos generales, los más deseados son el óxido de metal compuesto de óxido de titanio/óxido de circonio/óxido de estaño y el óxido de metal compuesto de óxido de titanio/óxido de circonio/óxido de silicio. Se desea que el óxido de metal compuesto contenga el óxido de metal que absorbe, de manera selectiva, la longitud de onda anterior de 320 nm en una cantidad no menor del 30 % en peso y, más preferentemente, no menor del 50 %, y, particularmente, contenga óxido de titanio en una cantidad mayor que la cantidad anterior. Las partículas coloidales del óxido de metal o el óxido compuesto se pueden preparar mediante el denominado método de sol-gel. Además, el sol que contienen tales partículas coloidales está disponible a nivel industrial o como reactivo.

Las partículas coloidales del compuesto inorgánico anterior pueden contener otros componentes de compuestos inorgánicos en cantidades pequeñas en la medida en que sean capaces de absorber, de manera selectiva, un rayo ultravioleta de una longitud de onda de 320 nm.

El contenido del agente de absorción de rayos ultravioleta en el agente de recubrimiento de silicona se determina, de manera adecuada, de tal manera que la película de absorción de rayos ultravioleta obtenida posea un factor de transmisión de rayos de luz en 360 nm y un factor de transmisión de rayos de luz en 320 nm que se encuentre en los intervalos mencionados anteriormente. En general, sin embargo, el agente de absorción de rayos ultravioleta está contenido en la película de absorción de rayos ultravioleta en una cantidad del 15 al 90 % en peso y, más preferentemente, del 15 al 70 % en peso. Adicionalmente, cuando se usa el agente de absorción de rayos ultravioleta como óxido de metal, su contenido es, lo más deseablemente, del 15 al 50 % en peso. Cuando se usa el agente de absorción de rayos ultravioleta como óxido compuesto que incluye estos óxidos de metales, su contenido es, lo más deseablemente, del 25 al 70 % en peso.

El espesor de la película de absorción de rayos ultravioleta se ajusta para que se encuentre en el intervalo mencionado anteriormente (de 0,5 a 30  $\mu\text{m}$ ). En este intervalo, se desea que el espesor de película se ajuste dependiendo de la cantidad del agente de absorción de rayos ultravioleta. Cuando la cantidad del agente de absorción de rayos ultravioleta es pequeña, se aumenta el espesor. Cuando la cantidad del agente de absorción de rayos ultravioleta es grande, se disminuye el espesor. Esto se debe a que, si el espesor de película es demasiado grande, en comparación con la cantidad del agente de absorción de rayos ultravioleta en la película, puede agrietarse la película de absorción de rayos ultravioleta. Cuando, por ejemplo, la cantidad (concentración) del agente de absorción de rayos ultravioleta en la película de absorción de rayos ultravioleta es del 15 al 70 % en peso, se desea que el espesor de película se encuentre en un intervalo de 1 a 10  $\mu\text{m}$ .

Adicionalmente, el agente de recubrimiento de silicona usado en el método (a) anterior contiene, como componente de curado, un compuesto de silicio orgánico que se puede hidrolizar o un producto hidrolizado del mismo. Como el compuesto de organosilicio que se puede hidrolizar o como el producto hidrolizado del mismo, se puede usar preferentemente el que se usa normalmente como agente de acoplamiento de silano. Los ejemplos concretos del compuesto de organosilicio pueden incluir  $\gamma$ -metacrililoiloxipropiltrimetoxisilano,  $\gamma$ -metacrililoiloxipropiltriethoxisilano, viniltrialcoxisilano, aliltrialcoxisilano,  $\gamma$ -glicidioxipropiltrialcoxisilano,  $\beta$ -(3,4-epoxiciclohexil)etiltrialcoxisilano,  $\gamma$ -aminopropiltrialcoxisilano, tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, tetrapropoxisilano y tetraacetoxisilano. El componente de curado que comprende el compuesto de organosilicio o el producto hidrolizado del mismo está contenido en la película de absorción de rayos ultravioleta (película de curado) en una cantidad del 10 al 25 % en peso.

El agente de recubrimiento de silicona anterior puede contener otros aditivos (por ejemplo, ácido, agente de nivelación, catalizador de curado) y un disolvente orgánico, además del agente de absorción de rayos ultravioleta mencionado anteriormente.

El ácido es para el fomento de la hidrólisis y la condensación del compuesto de organosilicio y se usa preferentemente un ácido mineral, tal como el ácido clorhídrico. El ácido anterior se usa, normalmente, en una cantidad de 1 a 10 milimoles por un mol del compuesto de organosilicio.

El disolvente orgánico se usa para la mejora de la aplicabilidad mediante el ajuste de la viscosidad del agente de recubrimiento o se usa como dispersante (sol) para las partículas coloidales y se pueden usar preferentemente metanol, isopropanol, t-butilalcohol, alcohol de diacetona, éter de etilen glicol monoisopropilo o dioxano. El disolvente orgánico está contenido en el agente de recubrimiento, normalmente, en una cantidad del 40 al 90 % en peso.

Como agente de nivelación, se pueden ejemplificar el éster de ácido graso de sorbitán, éster de ácido graso de glicerina, éster de ácido grado de decaglicerina, éster de ácido grado de propilen glicol pentaeritritol, éster de ácido graso de polioxietilensorbitán, éster de ácido grado de polioxietilensorbit, éster de ácido grado de polioxietilenglicerina, éster de ácido graso de polietilenglicol y éter de polioxietilenaquílo. El contenido del agente de nivelación es de aproximadamente el 0,01 al 3 % en masa por el agente de recubrimiento.

Como catalizador de curado, adicionalmente, se pueden usar preferentemente los ácidos perclóricos, tales como el ácido perclórico, el perclorato de amonio y el perclorato de magnesio; los acetatos de acetilo que tienen Cu(II), Zn(II), Co(II), Ni(II), Be(II), Ce(III), Ta(III), Ti(III), Mn(III), La(III), Cr(III), V(III), Co(III), Fe(III), Al(III), Ce(IV), Zr(IV) y V(IV) como átomos centrales; los aminoácidos, tales como la amina y la glicina, el ácido de Lewis; y las sales de organometales. Estos catalizadores de curado se añaden al agente de recubrimiento en una cantidad del 0,1 al 3 % en peso por el componente sólido.

El agente de recubrimiento de silicona puede contener, como agente de refuerzo, partículas coloidales de un óxido inorgánico, tal como sílice coloidal, en un intervalo en el que estas no afecten a las características de transmisión de rayos de luz de la película de absorción de rayos ultravioleta obtenida.

Método de recubrimiento (b):

De acuerdo con este método, la película de absorción de rayos ultravioleta se forma mediante la aplicación de un agente de recubrimiento orgánico que contiene el agente de absorción de rayos ultravioleta.

El agente de absorción de rayos ultravioleta contenido en este agente de recubrimiento orgánico, también, absorbe, de manera selectiva, un rayo ultravioleta de una longitud de onda de 320 nm. Se puede permitir el uso del agente de absorción de rayos ultravioleta inorgánico, tal como un compuesto inorgánico (particularmente, un óxido inorgánico), usado en el método (a) mencionado anteriormente y el uso de un agente de absorción de rayos ultravioleta orgánico en la medida en que estos tengan las características de transmisión de rayos de luz anteriores. Desde el punto de vista de la prevención de la opacidad debido a la precipitación del agente de absorción de rayos ultravioleta en el momento de la formación de la película, sin embargo, se desea el uso de un agente de absorción de rayos ultravioleta orgánico. Como agente de absorción de rayos ultravioleta orgánico, se puede usar uno cualquiera o dos o más de aquellos compuestos del tipo de benzofenona, benzotriazol, éster de ácido salicílico, cianoacrilato, hidroxibenzoato, benzooxadinona y triazina, que satisfacen la condición de absorber, de manera selectiva, el rayo ultravioleta de una longitud de onda de 320 nm y son capaces de formar una película que tenga las características de transmisión de rayos de luz mencionadas anteriormente. Entre ellos, sin embargo, se desea el uso de aquellos compuestos del tipo de cianoacrilato, éster de ácido salicílico e hidroxibenzoato, desde el punto de vista de presentar una gran absorción máxima en una región ultravioleta de una longitud de onda corta de 320 nm y permitir una pequeña caída de la densidad de color del compuesto fotocromico. Muchos de los agentes de absorción de rayos ultravioleta orgánicos del tipo de benzotriazol o benzofenona no consiguen satisfacer los requisitos anteriores y no pueden, normalmente, usarse solos.

Como el agente de absorción de rayos ultravioleta orgánico que se puede usar particular y preferentemente en la presente invención, se pueden ejemplificar, de manera representativa, los agentes de absorción de rayos ultravioleta del tipo de cianoacrilato, tales como el acrilato de etil-2-ciano-3,3-difenilo, el acrilato de octil-2-ciano-3,3-difenilo y el acrilato de 2'-etilhexil-2-ciano-3,3-difenilo; los agentes de absorción de rayos ultravioleta del tipo de éster de ácido salicílico, tales como el salicilato de fenilo y el salicilato de p-t-butilfenilo; y los agentes de absorción de rayos ultravioleta del tipo de hidroxibenzoato, tales como el 2,4-di-t-butilfenil-3',5'-di-t-butil-4'-hidroxibenzoato.

El contenido de estos agentes de absorción de rayos ultravioleta, también, se ajustan de la misma manera que los del método (a) mencionado anteriormente, de tal manera que las características de transmisión de luz (características de absorción de rayos ultravioleta) de la película de curado satisfagan las condiciones mencionadas anteriormente y se ajusten para que estén, por ejemplo, en un intervalo del 0,1 al 10 % en peso y, preferentemente, del 0,1 al 5 % en peso por el componente sólido del agente de recubrimiento orgánico. El espesor de la película de absorción de rayos ultravioleta se ajusta dependiendo de la cantidad de uso del agente de absorción de rayos ultravioleta.

El agente de recubrimiento orgánico mezclado con el agente de absorción de rayos ultravioleta anterior contiene, como componente de curado, un monómero polimerizable del tipo de hidrocarburo que proporciona un cuerpo curado transparente (monómero polimerizable cuya estructura principal está formada por hidrocarburos, que pueden incluir, parcialmente, átomos de oxígeno, átomos de oxígeno o átomos de azufre).

Como componentes de monómeros polimerizables del tipo de hidrocarburo, se pueden usar, sin ninguna limitación, los monómeros polimerizables conocidos y una mezcla de estos monómeros que se sabe que proporcionan cuerpos curados transparentes, tales como el compuesto de (met)acrilato monofuncional o polifuncional, el compuesto de vinilo monofuncional o polifuncional, el compuesto de epoxi monofuncional o polifuncional, el compuesto de uretano(poliisocianato) polifuncional o el compuesto de hidroxil monofuncional o polifuncional. Los ejemplos concretos del monómero que se pueden usar preferentemente son los que se describen a continuación.

(1) Compuestos de (met)acrilato monofuncionales o polifuncionales, compuestos de vinilo:

trimetacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de trimetilolpropano, trimetacrilato de tetrametilolmetano, triacrilato de tetrametilolmetano, triacrilato de trimetilolpropanotrietilén glicol, tetrametacrilato de pentaeritritol, hexaacrilato de dipentaeritritol, tetraacrilato de oligómero de uretano, hexametacrilato de oligómero de uretano, hexaacrilato de oligómero de uretano, hexaacrilato de oligómero de poliéster, dimetacrilato de dietilén glicol, dimetacrilato de trietilén glicol, dimetacrilato de tetraetilén glicol, dimetacrilato de tripropilén glicol, dimetacrilato de bisfenol A, 2,2-bis(4-metacrililoiloxietoxifenil)propano, metacrilato de glicidilo, 2,2-bis(4-acrililoiloxipolietilén glicol fenil)propano que tiene un peso molecular promedio de 776, metacrilato de metiléter polietilén glicol que tiene un peso molecular promedio de 475, metilestireno, vinilnaftaleno, dímero de  $\alpha$ -metilestireno, ftalato de dialilo y carbonato de dietilén glicol bisalilo.

(2) Monómeros de epoxi monofuncionales o polifuncionales:

éter de 1,6-hexanodiol diglicidilo, éter de etilén glicol diglicidilo, éter de propilén glicol diglicidilo, éter de trimetilolpropano diglicidilo, éter de glicerol poliglicidilo, éter de diglicerol poliglicidilo, éter de pentaeritritol triglicidilo, éter de diglicidilo de bisfenol A y éter de bis-2,2-hidroxiciclohexilpropano diglicidilo.

(3) Compuestos de uretano(poliisocianato) polifuncionales.

Los compuestos de poliisocianato o los compuestos de oligómeros de poliisocianato obtenidos mediante la unión de compuestos de isocianato aromáticos, tales como diisocianato de tolieno, 4,4-difenilmetanodisocianato, diisocianato de xilileno, diisocianato de 1,5-naftaleno, diisocianato de tolidina, triisocianato de trifenilmetano,

5 tris(isocianatofenil)tiófosfato y diisocianato de tetrametilxileno; compuestos de isocianato alifáticos, tales como diisocianato de trimetilhexametileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona, diisocianato de 4,4-difenilmetano hidrogenado, diisocianato de xilileno hidrogenado, diisocianato de lisina, triisocianato de éster de lisina, 1,6,11-undecanotriisocianato, 1,8-diisocianato-4-isocianato-metiloctano, 1,3,6-hexametiltriisocianato y triisocianato de bicicloheptano; y un compuesto que tiene hidrógeno activo, mediante diversos métodos a tales relaciones de alimentación que permanecen los grupos isocianato.

(4) Compuestos de hidroxil monofuncionales o polifuncionales:

10 alquilen glicoles, tales como etilen glicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, dipropilén glicol y dietilén glicol; polialquilen glicoles, tales como polipropilén glicol, polietilén glicol y politetrametilén glicol; adipatos de poli(alquilen), tales como adipato de poli(dietilén), adipato de poli(tetrametilén), adipato de poli(hexametilén) y adipato de poli(neopentilén); policaprolactonas, tales como poli-ε-caprolactona, policaprolactona diol y policaprolactona triol; polibutadién glicoles, tales como poli(1,4-butanodien)glicol y poli(1,2-butanodien)glicol; carbonatos de poli(alquilen), tales como carbonato de poli(hexametilén); polioles de poliéster; polioles que tienen tres o más grupos hidroxil, tales como 1,2,4-butanotriol y 1,2,6-hexanotriol; y polioles de silicona.

20 Se desea que el agente de recubrimiento orgánico anterior contenga un catalizador de curado. Como catalizador de curado, se puede usar, de manera adecuada, un iniciador de polimerización de radicales o un iniciador de fotopolimerización dependiendo de la reactividad del monómero polimerizable que se use.

25 Como iniciador de polimerización de radicales, se pueden ejemplificar los peróxidos de diacilo, tales como el peróxido de benzoílo, el peróxido de p-clorobenzoílo, el peróxido de decanoílo, el peróxido de lauroílo y el peróxido de acetilo; los ésteres de peroxi, tales como el hexanoato de t-butilperoxi-2-etilo, el dicarbonato de t-butilperoxi, el neodecanoato de cumilperoxi y el benzoato de t-butilperoxi; los percarbonatos, tales como el dicarbonato de diisopropilperoxi, el dicarbonato de di-2-etilhexilperoxi y el carbonato de disec-butiloxi; y los compuestos de azo, tales como el 2,2'-azobisisobutilonitrilo, el 2,2'-azobis(4-dimetilvaleronitrilo), el 2,2'-azobis(2-metilbutilonitrilo) y el 1,1'-azobis(ciclohexano-1-carbonitrilo). La cantidad del iniciador de polimerización de radicales puede variar dependiendo del tipo del mismo, las condiciones de polimerización y el tipo y la composición del componente de monómero polimerizable que se use y no se puede determinar de manera definitiva, pero se encuentra, en general, en un intervalo de 0,01 a 10 partes en peso por 100 partes en peso de todos los monómeros radicalmente polimerizables.

35 Como iniciador de fotopolimerización, se pueden ejemplificar la benzoína, el éter de benzoínmetilo, el éter de benzoínbutilo, el benzofenol, la 4,4'-diclorobenzofenona de acetofenona, la dietoxiacetofenona, la 2-hidroxil-2-metil-1-fenilpropan-1-ona, el bencilmetilcetal, la 1-(4-isopropilfenil)-2-hidroxil-2-metilpropan-1-ona, la cetona de 1-hidroxilciclohexilfenilo, la 2-isopropililtioxantona, el acilfosfinóxido y el diacilfosfinóxido. Estos iniciadores de fotopolimerización se usan normalmente en cantidades en un intervalo de 0,001 a 5 partes en peso por 100 partes en peso de todos los monómeros radicalmente polimerizables.

40 Como catalizadores de curado diferentes a aquellos descritos anteriormente, se pueden usar una diversidad de agentes de curado de resina epoxi y una diversidad de agentes de curado de resina de organosilicio. Los ejemplos concretos de los agentes de curado anteriores incluyen diversos ácidos orgánicos y anhídridos ácidos de los mismos; compuestos orgánicos que contienen nitrógeno, tales como compuestos de amina terciaria; diversos compuestos de complejos de metales o alcóxidos de metales, tales como compuestos de organoestaño y compuestos de organozinc; y sales, tales como organocarboxilatos y carbonatos de metales alcalinos. La cantidad de adición de los mismos es, de manera deseable, de 0,1 a 5 partes en peso y, particularmente, de 0,5 a 2 partes en peso por un total de 100 partes en peso de los monómeros polimerizables.

50 Según sea necesario, adicionalmente, el agente de recubrimiento orgánico puede contener un disolvente orgánico para la dilución o un estabilizante diferente al agente de absorción de rayos ultravioleta. No existe ninguna limitación particular en el disolvente orgánico, siempre que este disuelva los componentes de monómero y diversos aditivos, y se puede usar tolueno, xileno y acetato de etilo. Como estabilizante diferente al agente de absorción de rayos ultravioleta, se puede ejemplificar el fotoestabilizante de amina con impedimentos estéricos, el antioxidante de fenol con impedimentos estéricos, el antioxidante secundario que contiene azufre, el antioxidante secundario que contiene fósforo y el agente de extinción de oxígeno de singlete de tipo níquel.

60 En los métodos (a) y (b) anteriores de formación de la película de absorción de rayos ultravioleta mediante recubrimiento, no existe ninguna limitación particular en la aplicación del agente de recubrimiento sobre una parte predeterminada del sustrato óptico y el agente de recubrimiento se puede aplicar mediante recubrimiento por centrifugado, inmersión o inmersión por centrifugado. El espesor de la película de absorción de rayos ultravioleta obtenida finalmente se puede controlar mediante el ajuste de la velocidad rotativa en el recubrimiento por centrifugado o mediante el ajuste de la viscosidad del agente de recubrimiento.

65 Antes de aplicar el agente de recubrimiento, la superficie del sustrato óptico se somete a tratamiento previo de manera deseable para mejorar la adhesión entre la película de absorción de rayos ultravioleta y el sustrato óptico. Como tratamiento previo, se puede ejemplificar un tratamiento químico mediante el uso de una solución acuosa básica o una

solución acuosa ácida, un pulido que usa un agente de pulido, un tratamiento en plasma que usa un plasma a presión atmosférica o un plasma a baja presión, un tratamiento de descarga de corona y un tratamiento de ozono de UV. Adicionalmente, se desea desde el punto de vista de la adhesión que se forme una capa de imprimación mediante el tratamiento previo y se forme la película de absorción de rayos ultravioleta sobre la capa de imprimación. Después de someterse a tratamiento la superficie, según se requiera, tal como se ha descrito anteriormente, se forma la capa de imprimación; es decir, cualquier imprimación, tal como se representa mediante la imprimación de uretano o, de manera deseable, la imprimación de uretano del tipo que cura con humedad, se aplica sobre la capa de superficie fotocromática del sustrato óptico y se cura. El espesor de la capa de imprimación es, normalmente, de aproximadamente 2 a aproximadamente 10  $\mu\text{m}$ .

La capa de recubrimiento aplicada sobre la parte predeterminada sobre la superficie del sustrato óptico se cura dependiendo del tipo del agente de recubrimiento para formar la película de absorción de rayos ultravioleta deseada. Cuando se usa un agente de recubrimiento de silicona, por ejemplo (el método (a) anterior), la capa de recubrimiento se cura mediante condensación térmica para formar la película de absorción de rayos ultravioleta. Cuando se usa el agente de recubrimiento orgánico (el método (b) anterior), la capa de recubrimiento se cura mediante fotopolimerización y/o polimerización térmica para formar la película de absorción de rayos ultravioleta. Cuando se polimeriza térmicamente, el calentamiento se efectúa, normalmente, a una temperatura de 40 a 200 °C durante 5 minutos a 30 horas. Cuando se fotopolimeriza, la irradiación con luz se efectúa manteniendo una intensidad de rayo de luz de 10 a 200  $\text{mW}/\text{cm}^2$  durante un segundo a 30 minutos mediante el uso de una fuente de luz, tal como una lámpara de haluro de metal, una lámpara de mercurio a alta presión, una lámpara de xenón, una fuente de luz de descarga sin electrodos D o una bombilla de tipo V en una atmósfera inerte, tal como de nitrógeno.

Cuando se deban usar los agentes de recubrimiento, los agentes de recubrimiento no pueden aplicarse directamente sobre el sustrato óptico. En su lugar, se puede formar una película de absorción de rayos ultravioleta por separado mediante el uso de los agentes de recubrimiento y se puede adherir sobre una parte predeterminada sobre la superficie del sustrato óptico mediante el uso de un adhesivo o similares.

Método (c) de evaporación al vacío:

De acuerdo con este método, el agente de absorción de rayos ultravioleta se evapora al vacío para formar la película de absorción de rayos ultravioleta mencionada anteriormente.

El agente de absorción de rayos ultravioleta usado en este método es un óxido inorgánico que absorbe, de manera selectiva, el rayo ultravioleta de una longitud de onda de 320 nm y es un óxido de metal, tal como óxido de zinc, óxido de cerio, óxido de circonio, óxido de hierro u óxido de titanio, ejemplificado en el método (a) mencionado anteriormente o un óxido compuesto que incluye estos óxidos de metales. El óxido inorgánico que sirve como agente de absorción de rayos ultravioleta se forma como una película que se basa en una tecnología de evaporación al vacío, tal como CVD, PVD o pulverización por bombardeo iónico, para formar de este modo la película de absorción de rayos ultravioleta.

En el método anterior, el espesor de la película de absorción de rayos ultravioleta (película evaporada al vacío) formada mediante evaporación al vacío se ajusta para que sea de hasta 1  $\mu\text{m}$  para satisfacer las características de transmisión de rayos de luz mencionadas anteriormente. Cuando la película de absorción de rayos ultravioleta ha de formarse mediante evaporación al vacío, se desea que un recubrimiento de silicona se forme de antemano como una capa de imprimación sobre la superficie del sustrato para mejorar la adhesión de la película de absorción de rayos ultravioleta (película evaporada al vacío). La capa de imprimación tiene un espesor de aproximadamente 2 a aproximadamente 10  $\mu\text{m}$ .

Entre los métodos (a) a (c) de la invención de formación de la película de absorción de rayos ultravioleta, el método (a) resulta ventajoso desde tal punto de vista que la película de absorción de rayos ultravioleta (película curada) que se obtiene es dura y densa, presentando una alta propiedad de barrera al oxígeno compuesta por el efecto de aislar los rayos ultravioleta nocivos cerca de 320 nm, produciendo un efecto muy alto para la prevención de la oxidación y el deterioro del compuesto fotocromático y ofreciendo un efecto muy alto para la mejora de la resistencia a la luz fotocromática.

Normalmente, la película de absorción de rayos ultravioleta anterior se proporciona en una estructura de una única capa, pero se puede proporcionar en una estructura multicapa de un número pequeño de capas. Desde el punto de vista de la formación fácil de la película que ahorra mano de obra y costes y que desarrolla pequeñas grietas que pueden deteriorar la apariencia, la estructura de una única capa es la más deseada. Incluso cuando se emplea la estructura multicapa, se desea que el número de capas no sea mayor de tres. La película de absorción de rayos ultravioleta que tiene un espesor pequeño y que tiene un número pequeño de capas, si se lamina, es claramente diferente a la película de prevención de la reflexión que se forma mediante el sometimiento de la lente al tratamiento de prevención de la reflexión, es decir, es claramente diferente a la película formada mediante la laminación de manera alternativa de 5 a 7 capas mediante la evaporación al vacío de los óxidos de metales que tienen diferentes índices de refracción.

El producto en capas fotocromico de la presente invención se puede usar directamente como artículo óptico fotocromico. En el presente documento, sin embargo, se desea que la película de absorción de rayos ultravioleta se recubra con un material de recubrimiento duro cuando la película de absorción de rayos ultravioleta no sea la obtenida mediante el método (a) anterior. Tras haberse recubierto con el recubrimiento duro, se puede mejorar la resistencia al rayado de la superficie. Se puede usar cualquier recubrimiento duro conocido sin limitación y se puede formar mediante el uso de una solución de recubrimiento duro que comprenda principalmente un agente de acoplamiento de silano o un sol de un óxido de circonio, antimonio o aluminio o mediante el uso de una solución de recubrimiento duro que comprenda un alto contenido de moléculas orgánicas. La superficie del producto en capas fotocromico de la invención o la superficie recubierta con el recubrimiento duro se puede someter, adicionalmente, al tratamiento de prevención de la reflexión mediante la evaporación al vacío de una película fina de un óxido de metal, tal como SiO<sub>2</sub>, sobre la misma o mediante la aplicación de una película fina de alto contenido de moléculas orgánicas sobre la misma o se puede someter al trabajo y a un tratamiento secundario, tal como un tratamiento antiestático.

El producto en capas fotocromico de la presente invención se puede usar sin limitación en las aplicaciones que desarrollan propiedades fotocromicas tras la irradiación con luz, incluyendo los rayos ultravioleta, y se pueden usar preferentemente, por ejemplo, en las aplicaciones irradiadas con luz solar y lámpara de mercurio que contienen mucha luz nociva de 320 nm.

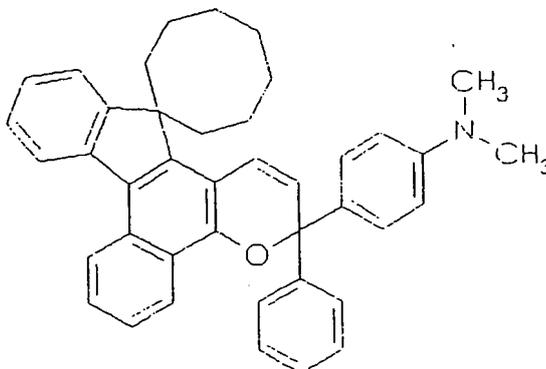
**(Ejemplos)**

A continuación, se describirán los excelentes efectos de la invención a modo de Ejemplos y Ejemplos comparativos, a los que, sin embargo, no se limita la invención únicamente de ninguna manera.

En los Ejemplos y en los Ejemplos comparativos, los sustratos ópticos se preparan mediante el uso de los siguientes compuestos fotocromicos.

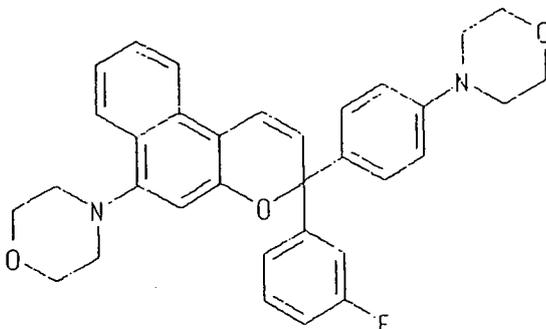
Compuesto fotocromico A:

Un compuesto que tiene una estructura representada mediante la siguiente fórmula.



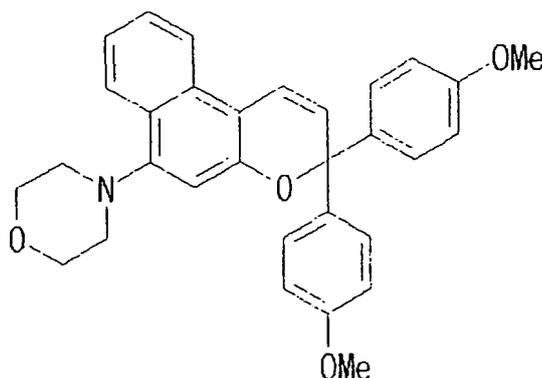
Compuesto fotocromico B:

Un compuesto que tiene una estructura representada mediante la siguiente fórmula.



Compuesto fotocromico C:

Un compuesto que tiene una estructura representada mediante la siguiente fórmula.



[Producción de un sustrato óptico que tiene una capa de superficie fotocromática]

- 5 Como sustrato de lente, se produjo una lente de plástico (índice de refracción = 1,50) mediante la polimerización de un carbonato de dietilen glicol bisalilo.

Se mezclaron una imprimación de curado en humedad (imprimación PFR4 fabricada por Takebayashi Kagaku Kogyo Co.) y un acetato de etilo en conjunto en una relación en peso de 9:1 y se agitaron de manera suficiente a fin de volverse homogéneos en una atmósfera de nitrógeno para preparar de este modo una solución de recubrimiento de imprimación. La superficie del sustrato de lente se desparafinó con acetona y, posteriormente, las superficies del sustrato de lente se recubrieron por centrifugado con la solución de recubrimiento de imprimación anterior mediante el uso de una máquina de recubrimiento por centrifugado (máquina de recubrimiento por centrifugado 1H-DX2 fabricada por MIKASA), seguido del curado a temperatura ambiente durante 20 minutos para producir el sustrato de lente que tiene una capa de imprimación sobre las superficies del sustrato de lente.

Adicionalmente, se preparó una mezcla de monómeros radicalmente polimerizables mediante el mezclado en conjunto:

|  |                   |
|--|-------------------|
| 2,2-Bis(4-metacrililoiloxipentaetoxifenil)propano                            | 50 partes en peso |
| Diacrilato de polietilen glicol (peso molecular promedio, 532)               | 15 partes en peso |
| Trimetacrilato de trimetilopropano   | 15 partes en peso |
| Hexaacrilato de oligómero de poliéster (EB-1830 fabricado por Dycel UCB Co.) | 10 partes en peso |
| Metacrilato de diglicidilo   | 10 partes en peso |

A las 100 partes en peso de la mezcla de los monómeros radicalmente polimerizables anteriores se añadieron, adicionalmente, 2,35 partes en peso del Compuesto fotocromático A, 0,2 partes en peso del Compuesto fotocromático B y 1,6 partes en peso del Compuesto fotocromático C mediante el mezclado hasta un grado suficiente y a las que se añadieron, adicionalmente:

|  |                    |
|--|--------------------|
| Iniciador de polimerización  | 0,5 partes en peso |
| Bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)sebacato (estabilizante)                      | 5 partes en peso   |
| $\gamma$ -Metacrililoiloxipropiltrimetoxisilano (agente de acoplamiento de silano) | 7 partes en peso   |

seguido del mezclado hasta un grado suficiente para preparar de este modo una composición polimerizable fotocromática (solución de recubrimiento fotocromática). Como iniciador de polimerización, se usó una mezcla de cetona de 1-hidroxiciclohexilfenilo y óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil-2,4,4-trimetil-pentilfosfina (relación en peso: 3 a 1).

A continuación, se aplicaron aproximadamente 2 g de la solución de recubrimiento fotocromática sobre las superficies del sustrato de lente mediante el uso de la máquina de recubrimiento por centrifugado mencionada anteriormente, curados mediante la irradiación con luz de 405 nm de una intensidad de 120 mW/cm<sup>2</sup> mediante el uso de una lámpara de haluro de metal en una atmósfera de gas de nitrógeno durante 3 minutos y se sometieron a tratamiento térmico adicionalmente en un dispositivo a temperatura constante mantenido a 110 °C durante una hora para obtener un sustrato óptico (sustrato de lente) que tenía un recubrimiento fotocromático (capa de superficie fotocromática). El recubrimiento fotocromático obtenido poseía un espesor de 40  $\mu$ m.

(Ejemplo 1)

Sobre el recubrimiento fotocromático del sustrato óptico preparado tal como se ha descrito anteriormente, se formó una película de absorción de rayos ultravioleta, tal como se describe más adelante, para obtener un producto en capas fotocromático.

En primer lugar, los componentes de la siguiente composición:

|   |         |
|---|---------|
| $\gamma$ -Glicidoxipropiltrialcoxilano (GTS)                | 9,15 g  |
| Alcohol de t-butilo (TBA)                                   | 5,6 g   |
| Alcohol de diacetona (DAA)                                  | 2,8 g   |
| Agente de nivelación (L7001 fabricado por Nihon Unicar Co.) | 0,025 g |

- 5 se mezclaron en conjunto y a estos se añadieron gota a gota 2,09 g de una solución acuosa de ácido clorhídrico 0,05 N con agitación y la mezcla se agitó durante 4 horas.

A la solución mezclada anterior se añadieron:

|   |         |
|---|---------|
| Acetonato de acetilo de aluminio ( $\text{Al}(\text{AcAc})_3$ ) | 0,094 g |
| Alcohol de isopropilo (IPA)                                     | 2,8 g   |
| Éter de isopropilo de etilen glicol (EGiPE)                     | 2,8 g   |

- 10 seguido de agitación durante 30 minutos. A esta solución se añadieron, como agente de absorción de rayos ultravioleta, 25,07 g de un sol granular fino de un óxido de metal compuesto de óxido de titanio/óxido de circonio/óxido de silicio disperso en metanol (relación en peso: 65/5/30, una concentración de componente en estado sólido del 30 % en peso). La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante una noche para preparar una solución que contenía partículas de óxido finas (agente de absorción de rayos ultravioleta). Posteriormente, se filtró la solución a través de un filtro de 0,5 micrómetros para preparar un agente de recubrimiento de silicona que contenía el agente de absorción de rayos ultravioleta. La composición del agente de recubrimiento de silicona fue tal como se muestra en la Tabla 1.

- 20 Se aplicaron 4 gramos del agente de recubrimiento de silicona preparado de este modo sobre el recubrimiento fotocromico del sustrato óptico preparado anteriormente mediante el uso de la misma máquina de recubrimiento por centrifugado que la descrita anteriormente. Las condiciones de recubrimiento por centrifugado fueron a 650 rpm durante 15 segundos.

- 25 El agente de recubrimiento de silicona, después de recubrirse por centrifugado, se secó previamente a 70 °C durante 15 minutos y, a continuación, se curó a 120 °C durante una hora para obtener un producto en capas fotocromico que tenía una película de absorción de rayos ultravioleta de un espesor de 2  $\mu\text{m}$ .

El producto en capas fotocromico se evaluó para determinar sus características de absorción de rayos ultravioleta y características fotocromicas mediante los métodos descritos a continuación.

- 30 Evaluación de las características de absorción de rayos ultravioleta:

- 35 El agente de recubrimiento de silicona que contenía el agente de absorción de rayos ultravioleta usado anteriormente se aplicó sobre un vidrio de cuarzo mediante el recubrimiento por centrifugado en las mismas condiciones que aquellas descritas anteriormente y se curó para formar una película curada (película de absorción de rayos ultravioleta) que tenía el mismo espesor. La película curada se midió para determinar sus factores de transmisión de rayos de luz en 320 nm, 360 nm y 560 nm para evaluar las características de absorción de rayos ultravioleta de la película de absorción de rayos ultravioleta en el producto en capas fotocromico. El factor de transmisión de rayos de luz en 560 nm fue del 90 % y la película estaba transparente sin opacidad, tal como se observa mediante los ojos. Adicionalmente, el factor de transmisión de rayos de luz fue del 74 % en 360 nm y fue del 1 % en 320 nm. Los resultados fueron tal como se muestran en la Tabla 2.

Evaluación de las características fotocromicas:

- 45 Las características fotocromicas del producto en capas fotocromico obtenido se evaluaron mediante la medición de la densidad de color, la resistencia a la luz y la amarillez mediante los métodos descritos más adelante. Los resultados fueron tal como se muestran en la Tabla 3.

(1) Densidad de color  $A_0$  (Abs.):

- 50 El producto en capas fotocromico obtenido se irradió con luz mediante el uso de una lámpara de xenón L-2480 (300 W) SHL-100 fabricada por Hamamatsu Photonics Co. a través de un filtro de aeromasa (fabricado por Coning Co.) a 20 °C  $\pm$  1 °C durante 120 segundos para desarrollar el color.

- 55 Las intensidades del haz sobre la superficie del laminado fueron 365 nm = 2,4 mW/cm<sup>2</sup> y 245 nm = 24  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ . La absorbencia en una longitud de onda de máxima absorción se halló mediante el uso de un espectrofotómetro (fotodetector rápido de múltiples canales MCPD 1000) fabricado por Otsuka Denshi Kogyo Co. y la densidad de color se calculó de acuerdo con el siguiente método.

Se halló una diferencia  $\{A_0 = \epsilon(120) - \epsilon(0)\}$  entre la absorbencia  $\{\epsilon(120)\}$  en 590 nm después de irradiarse con luz durante 120 segundos y la absorbencia  $\{\epsilon(0)\}$  del cuerpo curado en la longitud de onda anterior en un estado de no irradiado con luz y se consideró que era una densidad de color. Cuanto mayor es este valor, más excelentes son las características fotocromicas.

5

(2) Resistencia a la luz:

La resistencia a la luz del color debido a la irradiación con luz se evaluó mediante el siguiente ensayo de aceleración de deterioro.

10

Es decir, el producto en capas fotocromico obtenido se deterioró de manera acelerada durante 50 horas mediante el uso del medidor de tiempo de xenón X25 fabricado por Suga Shikenki Co. La densidad de color se midió antes y después del deterioro acelerado ( $A_0$ : densidad de color antes del ensayo,  $A_{50}$ : densidad de color después del ensayo) y se consideró el valor  $\{(A_{50}/A_0) \times 100\}$  como una relación residual (%) y se usó como índice de la resistencia a la luz del color. Cuanto más alta es la relación residual, mayor es la resistencia a la luz del color.

15

(3) Amarillez (YI):

La amarillez del producto en capas fotocromico de antes de desarrollar color se midió antes y después del ensayo de aceleración de deterioro anterior mediante el uso de un medidor de diferencia de color (SM-4) fabricado por Suga Shikenki Co.  $Y_{10}$  representa la amarillez de antes del ensayo de aceleración e  $Y_{150}$  representa la amarillez de después del ensayo de aceleración. También se halló una diferencia en la amarillez ( $\Delta YI = Y_{150} - Y_{10}$ ) antes y después del ensayo de deterioro. Cuanto mayor es el valor de  $YI$ , más intensa es la amarillez. Cuanto mayor es el valor de  $\Delta YI$ , mayor es la diferencia en la amarillez antes y después del ensayo de deterioro.

20

(Ejemplos 2 y 3)

Los cuerpos laminados fotocromicos se produjeron de la misma manera que en el Ejemplo 1, pero cambiando la composición del agente de recubrimiento de silicona usado para la formación de la película de absorción de rayos ultravioleta, tal como se muestra en la Tabla 1, y se evaluaron para determinar sus características de absorción de rayos ultravioleta y características fotocromicas. Los resultados fueron tal como se muestran en las Tablas 2 y 3.

25

(Ejemplo 4)

Se produjo un producto en capas fotocromico de la misma manera que en el Ejemplo 1, pero cambiando la película de absorción de rayos ultravioleta descrita a continuación.

30

Se usó una solución de recubrimiento duro (nombre comercial: 160-74NT) fabricada por SCL International Co. como solución de recubrimiento para la formación de la película de absorción de rayos ultravioleta. La solución de recubrimiento fue una solución de recubrimiento duro que contenía óxido de titanio, poseía una concentración de componente en estado sólido de aproximadamente el 33 % en peso y el índice de refracción del recubrimiento duro fue de 1,60 de acuerdo con el catálogo. Se aplicaron 4 gramos de la solución de recubrimiento sobre el recubrimiento fotocromico del sustrato óptico producido anteriormente mediante el uso de la misma máquina de recubrimiento por centrifugado que la descrita anteriormente. Las condiciones de recubrimiento por centrifugado fueron a 600 rpm durante 10 segundos. El agente de recubrimiento de silicona, después de recubrirse por centrifugado, se secó previamente a 70 °C durante 15 minutos y, a continuación, se curó a 120 °C durante una hora para obtener un producto en capas fotocromico. La película de absorción de rayos ultravioleta obtenida en el presente documento poseía un espesor de 4,8  $\mu\text{m}$ .

35

El producto en capas fotocromico se evaluó para determinar sus características de absorción de rayos ultravioleta y características fotocromicas mediante el mismo método que el del Ejemplo 1. Los resultados fueron tal como se muestran en las Tablas 2 y 3.

40

(Ejemplo 5)

Se produjo un producto en capas fotocromico de la misma manera que en el Ejemplo 1, pero formando la película de absorción de rayos ultravioleta mediante el uso de un agente de recubrimiento orgánico, tal como se describe a continuación.

45

Se preparó una mezcla de monómeros radicalmente polimerizables mediante el mezclado de 90 partes en peso de un metacrilato de 2-hidroxietilo y 10 partes en peso de un hexaacrilato de oligómero de uretano.

50

A continuación, los componentes de la siguiente composición:

La mezcla anterior de monómeros radicalmente polimerizables

100 partes en peso

|  |                    |
|--|--------------------|
| Etil-2-ciano-3,3-difenil 1 acrilato (agente de absorción de rayos ultravioleta orgánico del tipo de cianoacrilato) | 1,5 partes en peso |
| Iniciador de fotopolimerización  | 0,1 partes en peso |

se mezclaron en conjunto hasta un grado suficiente para preparar un agente de recubrimiento orgánico. Como iniciador de fotopolimerización, se usó una mezcla de una cetona de 1-hidroxiclohexilfenilo y un óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil-2,4,4-trimetil-pentil-fosfina (relación en peso: 3 a 1).

5 Se aplicaron aproximadamente 2 g del agente de recubrimiento orgánico anterior sobre la superficie del recubrimiento fotocromático del sustrato óptico mediante el uso de la máquina de recubrimiento por centrifugado descrita anteriormente en las mismas condiciones que aquellas en el Ejemplo 1. A continuación, mediante el uso de una lámpara de haluro de metal, se irradió el sustrato óptico con luz de 405 nm de una intensidad de 120 mW/cm<sup>2</sup> en una atmósfera de gas de nitrógeno durante un minuto para curar el recubrimiento orgánico y se sometió a tratamiento térmico, adicionalmente, en un dispositivo a temperatura constante mantenido a 110 °C durante una hora para obtener un producto en capas fotocromático que tenía una película de absorción de rayos ultravioleta orgánica sobre la superficie del recubrimiento fotocromático. La película de absorción de rayos ultravioleta orgánica obtenida poseía un espesor de 10 µm.

15 El producto en capas fotocromático se evaluó para determinar sus características de absorción de rayos ultravioleta y características fotocromáticas mediante el mismo método que el del Ejemplo 1. Los resultados fueron tal como se muestran en las Tablas 2 y 3.

20 (Ejemplo 6) (Únicamente de referencia)

Se produjo un producto en capas fotocromático de la misma manera que en el Ejemplo 1, pero formando la película de absorción de rayos ultravioleta mediante la evaporación al vacío de un óxido de metal de la manera descrita a continuación.

25 En primer lugar, se aplicó un agente de recubrimiento de silicona de fines generales (sol de alcoxisilano/sílice de tipo: TS-56H producido por Tokuyama Co.) mediante inmersión sobre la superficie del sustrato óptico producido anteriormente y se curó a 120 °C durante 2 horas para formar una capa de imprimación. La capa de imprimación poseía un espesor de 1,6 µm. El agente de recubrimiento no se mezcló con ningún agente de absorción de rayos ultravioleta y no estuvo presente ningún agente de absorción de rayos ultravioleta en la capa de imprimación.

35 A continuación, se formó una película fina de óxido de titanio (película de absorción de rayos ultravioleta) sobre la capa de imprimación mediante el método de evaporación al vacío para obtener un producto en capas fotocromático que tenía una película de absorción de rayos ultravioleta (película evaporada al vacío) sobre la superficie del recubrimiento fotocromático. La película evaporada al vacío poseía un espesor de 0,2 µm.

El producto en capas fotocromático se evaluó para determinar sus características de absorción de rayos ultravioleta y características fotocromáticas mediante el mismo método que el del Ejemplo 1. Los resultados fueron tal como se muestran en las Tablas 2 y 3.

40 (Ejemplo comparativo 1)

45 Se produjo un producto en capas fotocromático de la misma manera que en el Ejemplo 1, pero añadiendo un sol granular fino de un óxido de titanio disperso en óxido de metal compuesto de metanol/óxido de circonio/óxido de silicio (relación en peso: 20/5/75, una concentración de componente en estado sólido del 30 % en peso) al agente de recubrimiento de silicona en lugar de añadiendo un sol del agente de absorción de rayos ultravioleta.

50 El producto en capas fotocromático se evaluó para determinar sus características de absorción de rayos ultravioleta y características fotocromáticas mediante el mismo método que el del Ejemplo 1. Los resultados fueron tal como se muestran en las Tablas 2 y 3.

(Ejemplo comparativo 2: ensayo en blanco)

55 El sustrato óptico producido anteriormente se evaluó para determinar sus características fotocromáticas sin laminar ninguna capa sobre la superficie del recubrimiento fotocromático. Los resultados fueron tal como se muestran en la Tabla 3. Las características de absorción de rayos ultravioleta del sustrato óptico fueron tal como se muestran en la Tabla 2 con los factores de transmisión de rayos de luz como el 100 % en cada una de las longitudes de onda.

60 (Ejemplo comparativo 3)

El sustrato óptico (el sustrato de antes de formar la película de evaporación al vacío) que forma la capa de imprimación sobre la superficie del mismo producido en el Ejemplo 6 se evaluó para determinar sus características de absorción de rayos ultravioleta y características fotocromáticas mediante el mismo método que el del Ejemplo 1. Los resultados

fueron tal como se muestran en las Tablas 2 y 3. Las características de absorción de rayos ultravioleta fueron aquellas de la capa de imprimación.

(Ejemplo comparativo 4)

5 Se preparó una solución que contenía óxido granular fino (que no es un agente de absorción de rayos ultravioleta) de la misma manera que en el Ejemplo 1, pero usando un sol granular fino de un óxido de metal de óxido de silicio disperso en metanol de una cantidad igual (concentración de componente en estado sólido del 30 % en peso) en lugar de usando el sol granular fino del óxido de metal compuesto.

10 En 100 partes en peso de la solución anterior se mezclaron, adicionalmente, 1,8 partes en peso de un 2-(5-cloro-2'-hidroxi-3'-t-butil-5'-metilfenil)-benzotriazol como agente de absorción de rayos ultravioleta orgánico con agitación hasta que se disolvió el agente de absorción de rayos ultravioleta orgánico. Se filtró la solución a través de un filtro de 0,5 micrómetros para preparar un agente de recubrimiento de silicona que contenía un agente de absorción de rayos ultravioleta orgánico.

15 Mediante el uso del agente de recubrimiento de silicona, se produjo un producto en capas fotocromico que tenía una película de absorción de rayos ultravioleta de un espesor de 2 µm de la misma manera que en el Ejemplo 1. El producto en capas fotocromico se evaluó para determinar sus características de absorción de rayos ultravioleta y características fotocromicas mediante el mismo método que el del Ejemplo 1. Los resultados fueron tal como se muestran en las Tablas 2 y 3.

Tabla 1

| Componentes del agente de recubrimiento de silicona:g   | Ej-1  | Ej-2  | Ej-3  | Ej comp-1 |
|---|-------|-------|-------|-----------|
| L7001   | 0,025 | 0,025 | 0,025 | 0,025     |
| TBA   | 5,6   | 6     | 3,6   | 5,6       |
| DAA   | 2,8   | 3     | 1,8   | 2,8       |
| GTS   | 9,15  | 12,8  | 5,5   | 9,15      |
| HCl 0,05 N  | 2,09  | 2,93  | 1,26  | 2,09      |
| Solución dispersa en sol de óxido de metal compuesto (contenido de óxido de titanio en sol, 65 %, concentración de componente en estado sólido, 30 % en peso) | 25,07 | 15,04 | 35,09 |           |
| Solución dispersa en sol de óxido de metal compuesto (contenido de óxido de titanio en sol, 20 %, concentración de componente en estado sólido, 30 % en peso) |       |       |       | 25,07     |
| Al(AcAc)3   | 0,094 | 0,094 | 0,094 | 0,094     |
| IPA   | 2,8   | 3     | 1,8   | 2,8       |
| EGiPE   | 2,8   | 3     | 1,8   | 2,8       |
| MeOH  |       | 4,5   |       |           |
| Nota: Ej; Ejemplo, Ej comp; Ejemplo comparativo   |       |       |       |           |

25

Tabla 2

| N.º       | Agente de absorción de rayos ultravioleta en película de absorción de rayos ultravioleta | Espesor de la película de absorción de rayos ultravioleta (µm) | Transmitancia a la luz (%) en 560 nm | Transmitancia a la luz (%) en 360 nm | Transmitancia a la luz (%) en 320 nm |
|-----------|--|--|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| Ej-1      | Óxido de titanio y óxido de circonio   | 2  | 90                                   | 74                                   | 1                                    |
| Ej-2      | Óxido de titanio y óxido de circonio   | 2  | 90                                   | 82                                   | 5                                    |
| Ej-3      | Óxido de titanio y óxido de circonio   | 2  | 90                                   | 65                                   | 0                                    |
| Ej-4      | Óxido de titanio   | 4,8  | 90                                   | 80                                   | 2                                    |
| Ej-5      | Absorbente de rayos ultravioleta orgánico de cianoacrilato                               | 10   | 92                                   | 78                                   | 3                                    |
| Ej-6*     | Óxido de titanio   | 0,2  | 89                                   | 64                                   | 0                                    |
| Ej comp-1 | Óxido de titanio y óxido de circonio   | 2  | 90                                   | 86                                   | 35                                   |

ES 2 707 808 T3

| N.º       | Agente de absorción de rayos ultravioleta en película de absorción de rayos ultravioleta | Espesor de la película de absorción de rayos ultravioleta (µm) | Transmitancia a la luz (%) en 560 nm | Transmitancia a la luz (%) en 360 nm | Transmitancia a la luz (%) en 320 nm |
|-----------|--|--|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| Ej comp-2 | Ninguno  | -  | 100                                  | 100                                  | 100                                  |
| Ej comp-3 | Ninguno  | -  | 92                                   | 92                                   | 92                                   |
| Ej comp-4 | Absorbente de rayos ultravioleta orgánico de benzotriazol                                | 2  | 80                                   | 12                                   | 12                                   |

\*Únicamente de referencia

Tabla 3

| N.º       | Tiempo de irradiación de fadómetro (h) |      |      |      |      |                       |
|-----------|--|------|------|------|------|-----------------------|
|           | 0                                      |      | 50   |      |      |                       |
|           | YI0                                    | A0   | YI50 | ΔYI  | A50  | Relación residual (%) |
| Ej-1      | 5,5                                    | 0,73 | 10,8 | 5,3  | 0,67 | 92                    |
| Ej-2      | 5,7                                    | 0,75 | 12,2 | 6,5  | 0,69 | 92                    |
| Ej-3      | 5,7                                    | 0,7  | 10,3 | 4,6  | 0,66 | 94                    |
| Ej-4      | 6,0                                    | 0,80 | 8,2  | 2,2  | 0,70 | 88                    |
| Ej-5      | 5,5                                    | 0,80 | 12   | 6,5  | 0,69 | 86                    |
| Ej-6*     | 6,2                                    | 0,75 | 9,0  | 2,8  | 0,69 | 92                    |
| Ej comp-1 | 6,1                                    | 0,73 | 13,9 | 7,8  | 0,59 | 81                    |
| Ej comp-2 | 3,4                                    | 0,88 | 13,6 | 10,2 | 0,64 | 73                    |
| Ej comp-3 | 4,5                                    | 0,85 | 14,0 | 9,5  | 0,64 | 75                    |
| Ej comp-4 | 8,0                                    | 0,25 | 20,2 | 12,2 | 0,12 | 46                    |

\*Únicamente de referencia

**REIVINDICACIONES**

1. Un producto en capas que comprende un sustrato óptico que tiene, sobre al menos una superficie del mismo, una capa de superficie fotocromica constituida por una resina en la que se dispersa un compuesto fotocromico y una película de absorción de rayos ultravioleta que comprende un agente de absorción de rayos ultravioleta que absorbe, de manera selectiva, un rayo ultravioleta de una longitud de onda de 320 nm formada sobre la capa de superficie fotocromica de dicho sustrato óptico y tiene un factor de transmisión no menor del 50 % para un rayo de luz de 360 nm y un factor de transmisión no mayor del 10 % para un rayo de luz de 320 nm y **caracterizado por que** dicha película de absorción de rayos ultravioleta tiene un espesor de 0,5 a 30 µm y **por que** dicho compuesto fotocromico es un compuesto de cromeno.
2. El producto en capas de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha película de absorción de rayos ultravioleta tiene un factor de transmisión no menor del 85 % para un rayo de luz de 560 nm.
3. El producto en capas de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha película de absorción de rayos ultravioleta es un recubrimiento que contiene un óxido inorgánico que contiene titanio como agente de absorción de rayos ultravioleta.
4. Un artículo óptico que comprende el producto en capas definido en la reivindicación 1.
5. Un método de producción del producto en capas definido en la reivindicación 1, que comprende las etapas de:
- proporcionar un sustrato óptico que tiene, sobre al menos una superficie del mismo, una capa de superficie fotocromica constituida por una resina en la que se dispersa el compuesto de cromeno;
- aplicar, sobre la capa de superficie fotocromica de dicho sustrato óptico, un agente de recubrimiento de silicona que contiene, como agente de absorción de rayos ultravioleta, partículas coloidales de un compuesto inorgánico que absorbe, de manera selectiva, un rayo ultravioleta de una longitud de onda de 320 nm; y
- curar el agente de recubrimiento de silicona hasta formar una película de absorción de rayos ultravioleta de un espesor de 0,5 a 30 µm.
6. El método de producción de acuerdo con la reivindicación 5, en el que dicho agente de recubrimiento de silicona se aplica sobre la capa de superficie fotocromica directamente o a través de una capa de imprimación.
7. Un método de producción del producto en capas definido en la reivindicación 1, que comprende las etapas de:
- proporcionar un sustrato óptico que tiene, sobre al menos una superficie del mismo, una capa de superficie fotocromica constituida por una resina en la que se dispersa el compuesto de cromeno;
- aplicar, sobre la capa de superficie fotocromica de dicho sustrato óptico, un agente de recubrimiento orgánico que contiene un agente de absorción de rayos ultravioleta que absorbe, de manera selectiva, un rayo ultravioleta de una longitud de onda de 320 nm; y
- curar el agente de recubrimiento orgánico hasta formar una película de absorción de rayos ultravioleta de un espesor de 0,5 a 30 µm.
8. El método de producción de acuerdo con la reivindicación 7, en el que dicho agente de recubrimiento orgánico se aplica sobre la capa de superficie fotocromica directamente o a través de una capa de imprimación.