



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 335 408**

51 Int. Cl.:

**G02B 5/30** (2006.01)

**G02B 1/08** (2006.01)

**C03C 17/34** (2006.01)

**B29D 11/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04293071 .9**

96 Fecha de presentación : **21.12.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1674898**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.06.2006**

54

Título: **Productos de polarización de la luz y procedimiento para fabricar los mismos.**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**26.03.2010**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**26.03.2010**

73

Titular/es: **Corning Incorporated**  
**1 Riverfront Plaza**  
**Corning, New York 14831, US**

72

Inventor/es: **Bear, Marie Maud;**  
**Fredholm, Michele;**  
**Henry, David y**  
**Lafosse, Xavier**

74

Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 335 408 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**

Productos de polarización de la luz y procedimiento para fabricar los mismos.

**5 Campo de la invención**

La presente invención versa acerca de productos de polarización de la luz y acerca de un procedimiento para fabricar los mismos. En particular, la presente invención versa acerca de productos oftálmicos de polarización que comprenden una capa de polarización de la luz, un sustrato y al menos una capa de adhesión entre los mismos y acerca de un procedimiento para fabricar los mismos. La presente invención es útil en la producción, por ejemplo, de productos oftálmicos de polarización y de productos de visionado.

**Antecedentes de la invención**

Un filtro de variación lineal de polarización de la luz permite que la luz que tiene un campo eléctrico en un cierto plano se transmita a una mayor velocidad que la luz que tiene un campo eléctrico ortogonal. Los filtros de polarización han sido ampliamente utilizados, por ejemplo, en productos oftálmicos, en dispositivos de visionado y en dispositivos de comunicación óptica. Las lentes oftálmicas de polarización son interesantes porque tienen la capacidad única de eliminar de manera selectiva la luz deslumbrante que se refleja de las superficies polarizantes lisas como el agua o el hielo.

Se han utilizado materiales dicroicos para la fabricación de artículos de polarización de la luz. Los materiales dicroicos, cuando están orientados de manera apropiada, pueden transmitir luz preferentemente polarizada en una dirección particular. Dicho material dicroico puede ser polarizante en un espectro relativamente amplio, tal como el espectro visible, o pueden tener la propiedad de polarización en un intervalo estrecho de longitud de onda. Un grupo de material dicroico es denominado tintes pleocroicos. Una molécula de tinte pleocroico tiene una absorción variable dependiendo de la orientación del campo eléctrico de la luz incidente. Algunos tintes pleocroicos se orientan automáticamente cuando son colocados en un sustrato adecuado, otros tienen que ser combinados con otros materiales para producir el efecto de polarización.

Como enseña la patente estadounidense nº 2.400.877, se puede formar una capa orientada de tinte dicroico al depositarlos en una superficie que ha sido cepillada o frotada suavemente en una única dirección. Esta referencia de patente también da a conocer que al estirar una película polimérica, tal como celulosa o derivados de la misma, se puede obtener una fuerza apropiada de orientación para los tintes dicroicos depositados en la misma.

Los artículos de polarización de la luz, como las lentes oftálmicas de polarización, han sido fabricados utilizando diversas tecnologías y materiales. La mayoría de estos productos comprende una capa de polarización de la luz además de un sustrato no polarizante. La capa de polarización está formada en su mayor parte de un material dicroico mencionado anteriormente. Los productos de polarización de la luz producidos y los procedimientos para la fabricación de los mismos han sufrido hasta la fecha diversos inconvenientes.

Un problema del producto de la técnica anterior es la distorsión de la superficie óptica por la capa de polarización en el producto final. Algunos de los artículos de polarización de la luz en la técnica anterior están producidos mediante la laminación de una capa de polarización formada previamente sobre un sustrato. Es difícil, si no imposible, permitir que la capa de polarización formada previamente se curve con un ajuste perfecto con una superficie contorneada del sustrato, como en el caso de los productos oftálmicos. El ajuste no del todo perfecto entre la capa de polarización y el sustrato puede llevar a una potencia cilíndrica no deseada en una lente oftálmica.

Un segundo problema del procedimiento y de los productos de la técnica anterior es la deslaminación de la capa de polarización del sustrato durante el procedimiento de fabricación o durante la vida del producto. Esto está causado, por ejemplo, (i) por una adhesión menos suficiente entre el sustrato y la capa de polarización; o (ii) por tensión entre las capas que tienen distintas propiedades, especialmente un distinto coeficiente de expansión térmica.

Aún otro problema del producto de polarización y de los procedimientos para fabricarlos de la técnica anterior supone la lixiviación del componente del sustrato en la capa de polarización. La lixiviación, o la migración, pueden causar el deterioro de la calidad mecánica y/u óptica de la capa de polarización con el tiempo.

Un cuarto problema del artículo y del procedimiento de la técnica anterior es la turbidez del artículo. Diversas causas contribuyen a este problema. Se cree que el culpable principal es la propagación y la expansión de defectos, ópticos y mecánicos, originalmente a escala microscópica.

Además de los problemas mencionados anteriormente en general, los procedimientos específicos mencionados en la técnica anterior, resumidos a continuación, tienen sus problemas singulares.

En primer lugar, la mayoría de los procedimientos utilizados para la fabricación de dichos artículos de polarización están basados en el uso de pegamentos o en la incorporación de películas orgánicas de polarización que deben ser adquiridas de los suministradores de películas de polarización. Por ejemplo, el documento WO 0187579 da a conocer

## ES 2 335 408 T3

una pieza óptica plástica fabricada al formar una película polarizante PET con un contorno deseado e incorporando la película en una pieza plástica antes del moldeado. Por desgracia, dicho procedimiento solo se puede llevar a cabo en la ubicación de la fabricación de la lente y no en un laboratorio oftalmológico. Además, las películas son difíciles de deformar lo suficiente como para igualar el radio de curvatura de lentes de alta potencia sin una distorsión óptica, limitando por lo tanto este procedimiento a lentes de baja potencia.

La patente estadounidense nº 5.286.419 describe un procedimiento para fabricar unas lentes de polarización de la luz para gafas y la patente estadounidense nº 5.412.505 describe unas lentes de polarización de la luz para gafas que incluyen un cuerpo de lente y una película de polarización de la luz incorporada en el cuerpo de la lente. El cuerpo de la lente está fabricado de una mezcla monomérica que comprende un monómero gelificado previamente, un monómero convencional y carbonato de isopropilo. Este procedimiento que supone la fundición de la lente no puede llevarse a cabo en un laboratorio oftalmológico.

El documento WO 02/073291 describe una pieza polarizada de calidad óptica y procedimientos para fabricar la pieza óptica. La pieza óptica polarizada comprende una construcción de poliuretano de gran calidad óptica muy resistente a impactos y un polarizador unido a la construcción. En este procedimiento el polarizador se coloca en contacto con un material polimérico de fase líquida lo que da como resultado una estructura laminar. Por desgracia, dichos procedimientos descritos basados en la incorporación de la película de polarización en el cuerpo de la lente solo pueden ser utilizados en la ubicación de fabricación de la lente.

El documento WO 00/22463 describe un polarizador que está formado de una matriz anfitriona y de un tinte huésped. La matriz anfitriona es una matriz de cristal líquido liotrópico que tiene una orientación predeterminada. Hay dispuesto un tinte pleocroico huésped dentro de la matriz de cristal líquido liotrópico. Se orienta el tinte huésped mediante la orientación de la matriz anfitriona. La orientación de la matriz anfitriona se obtiene al aplicar una cizalladura suficiente a la capa acuosa de tinte durante el revestimiento. Dicho procedimiento se puede utilizar fácilmente en un sustrato plano mediante la aplicación de cizalladura utilizando un procedimiento de cuchilla raspadora como se revela en los documentos EP 1174738 y WO 02/056066 pero no puede ser utilizado fácilmente en sustratos curvados como lentes.

En el documento EP 01 71917 se describe otro ejemplo de artículo de polarización basado en el uso de tintes de cristal líquido. Esta patente describe un artículo transparente de vidrio laminado de polarización que comprende un soporte de un vidrio inorgánico u orgánico, un revestimiento que exhibe propiedades de polarización aplicado en una de las superficies del soporte y un material laminar adhesivo ópticamente transparente de poliuretano que tiene propiedades antilacerativas.

El documento US 4.683.153 describe un procedimiento para la preparación de un artículo transparente laminado de vidrio de polarización similar que consiste en un vidrio inorgánico u orgánico, un revestimiento de polarización dispuesto en una de las superficies del soporte y una capa transparente adherida al revestimiento protegiéndolo de la humedad. Esta patente describe un procedimiento que consiste en formar en primer lugar microsurcos directamente en la superficie de la lente mediante el cepillado, el lavado y el secado de la superficie, depositando los tintes orgánicos que exhiben una fase nemática, reduciendo la solubilidad acuosa del tinte mediante el intercambio de iones en una solución ácida, protegiendo la capa fija de tinte mediante un primer revestimiento de aminopropilsilano, que entra en contacto con la lente revestida con un epoxi silano, condensando las capas de silano y aplicando una capa protectora para formar una capa de barrera contra la humedad.

Es bien conocido que los directores de muchos cristales líquidos nemáticos tienden a asumir una orientación paralela a la dirección en la que se ha frotado previamente una superficie sólida adyacente. La patente estadounidense nº 2.400.877 informa que la alineación paralela está basada principalmente en factores geométricos más que en fuerzas moleculares detalladas. Por consiguiente, los microsurcos tienen que estar bien definidos para proporcionar un efecto eficaz y reproducible de polarización. Esto es particularmente difícil porque las lentes de plástico están fabricadas de materiales que tienen una amplia gama de dureza por lo que los parámetros de mecanización de los microsurcos deben estar perfectamente adaptados para cada sustrato que tiene una composición y/o una geometría diferentes. Esto hace que el procedimiento lleve mucho tiempo y sea menos económico.

La patente estadounidense nº 4.498.728 da a conocer elementos de óptica IR que comprenden un sistema de una pluralidad de capas delgadas transmisoras de infrarrojos ópticamente efectivas de sustancias escogidas del grupo de germanio, selenuro de cinc, sulfuro de cinc, vidrios calcogenados, fluoruro de torio, fluoruro de itrio y fluoruro de praseodimio. Las capas se aplican en un sustrato transmisor de infrarrojos de un material seleccionado de entre germanio, selenuro de cinc, sulfuro de cinc y vidrios calcogenados. Se dispone una capa intermedia entre las capas delgadas y el sustrato transmisor de infrarrojos que tiene un máximo grosor de 100 nm y que comprende un material seleccionado de entre óxido de hafnio, óxido de itrio y óxido de escandio.

La memoria de patente japonesa nº 60-159706 en forma de resúmenes de patentes de Japón da a conocer la obtención de una placa de polarización que tiene mejores resistencia térmica y resistencia a la humedad al adherir una película de acetato de celulosa que tiene una película transparente delgada de una composición que contiene SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaO y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en una relación molar especificada en la superficie de la misma con respecto a la superficie de la película de polarización.

## ES 2 335 408 T3

La solicitud publicada de patente estadounidense 2003/0116270 da a conocer una película antirrefleitora que incluye un sustrato que es un polarizador circular, un polarizador lineal, o una película plástica antideslumbrante, una capa inorgánica depositada en una superficie del sustrato, y una capa polimérica ópticamente activa formada mediante el curado de una composición curable *in situ* en la capa inorgánica, teniendo la capa polimérica un índice de refracción no mayor de aproximadamente 1,53 sobre el intervalo de longitud de onda de 400 a 700 nm y un grosor desde aproximadamente 20 a 200 nm.

La memoria de patente francesa n° FR 2 861 852 describe un producto óptico que incluye una capa polimérica fijada sobre el sustrato, estando la capa polimérica ranurada para alinear los tintes proporcionando por lo tanto el efecto de polarización. Este procedimiento que supone ranurar una capa polimérica intermedia en vez de ranurar el propio sustrato es interesante porque se pueden fabricar artículos de polarización de distintos sustratos, cualesquiera sean sus durezas superficiales intrínsecas. Por desgracia, el artículo descrito en esta invención sufre de una falta de adhesión suficiente entre la capa del tinte y la capa polimérica intermedia. Por lo tanto, los artículos de polarización descritos exhiben una resistencia deficiente. Además, los artículos son difíciles de fabricar porque la capa de los tintes puede deslaminarse durante el procedimiento de fabricación. Dicha deslaminación puede producirse particularmente durante los pasos que suponen la inmersión de las lentes en un baño acuoso. Por ejemplo, la capa del tinte puede deslaminarse en el paso en el que la forma soluble en agua del tinte se convierte en una forma insoluble en agua mediante inmersión en una solución acuosa de sales metálicas como sal de aluminio, cinc, bario o cualquier otros metales que se sepa que dan formas insolubles en agua de los tintes de polarización.

Por consiguiente, existe una necesidad genuina de un procedimiento para preparar un artículo de polarización que supere los inconvenientes de la técnica anterior.

### 25 **Resumen de la invención**

Conforme a un primer aspecto, la presente invención proporciona un artículo de polarización de la luz que comprende un sustrato transmisor de luz basado en un material orgánico que tiene al menos una superficie, una capa de polarización de la luz sobre al menos parte de la superficie, y una capa protectora sobre la capa de polarización,

en el que, se deposita una capa inorgánica intermedia de adhesión que es SiO<sub>2</sub> como una película delgada entre el sustrato y la capa de polarización de la luz, entrando en contacto la capa inorgánica intermedia de adhesión con la capa de polarización de la luz y comprendiendo una pluralidad de microsuros sustancialmente paralelos en el lado más lejano al sustrato, y en el que la capa de polarización de la luz comprende un tinte de polarización de la luz depositado directamente sobre el lado ranurado de la capa inorgánica intermedia de adhesión, sirviendo los microsuros para proporcionar una orientación a las moléculas del tinte de forma que imparte un efecto de polarización.

En una realización del artículo de polarización de la luz de la presente invención, comprende además, entre el sustrato y la capa intermedia inorgánica, al menos una subcapa inorgánica que promueve la adhesión de la capa intermedia inorgánica con el sustrato, siendo distinta en composición la subcapa inorgánica de la capa intermedia inorgánica. Preferentemente, la subcapa inorgánica comprende un metal elemental, un óxido de silicio, o un óxido metálico. Más preferentemente, la subcapa inorgánica consiste en cromo metal o de SiO.

En una realización particularmente preferente del artículo de polarización de la luz de la presente invención, comprende, como la capa intermedia inorgánica, una capa de SiO<sub>2</sub>, y como la subcapa inorgánica, una capa de SiO.

En otra realización particularmente preferente del artículo de polarización de la luz de la presente invención, comprende, como la capa intermedia inorgánica, una capa de SiO<sub>2</sub>, y como la subcapa inorgánica, una capa de cromo metal.

El sustrato del artículo de polarización de la luz de la presente invención está basado en un material orgánico, por ejemplo, diversos tipos de materiales poliméricos.

El sustrato del artículo de polarización de la luz de la presente invención puede comprender al menos una capa de revestimiento duro en una superficie, sobre la que se forma el revestimiento intermedio.

El artículo de polarización de la luz de la presente invención puede ser un producto oftálmico, incluyendo lentes y gafas graduadas de sol, y similares, al igual que un medio de transmisión de la luz para la aplicación, entre otros, en dispositivos de visionado, en ventanas de vehículos, en visores antisol, y en ventanas de edificios.

Un segundo aspecto de la presente invención es un procedimiento para fabricar un artículo de polarización de la luz según se ha definido anteriormente, que comprende los siguientes pasos:

- (A) proporcionar un sustrato transmisor de la luz basado en un material orgánico que tiene al menos una superficie;
- (C) formar una capa de polarización de la luz sobre al menos parte de la superficie;

## ES 2 335 408 T3

(D) formar una capa protectora sobre la capa de polarización de la luz, y que se encuentra en contacto con la misma; en la que entre los pasos (A) y (C), hay un paso adicional (B) como sigue:

(B) depositar como una película delgada una capa intermedia inorgánica de adhesión que es SiO o SiO<sub>2</sub> entre la capa de polarización y el sustrato, entrando en contacto la capa intermedia inorgánica con la capa de polarización; y

el paso (C) comprende los siguientes pasos (C1) y (C2):

(C1) formar una pluralidad de microsuros sustancialmente paralelos en la superficie más lejana al sustrato de la capa intermedia inorgánica de adhesión depositada en el paso (B); y

(C2) depositar una capa de polarización de la luz que comprende tinte de polarización sobre los microsuros formados en el paso (C1), y que entra en contacto con los mismos, sirviendo los microsuros para proporcionar una orientación a las moléculas del tinte de forma que se imparte un efecto de polarización.

En una realización preferente del procedimiento de la presente invención, comprende un paso adicional (A1) después del paso (A) como sigue:

(A1) formar al menos una subcapa inorgánica promotora de la adhesión distinta de la capa intermedia inorgánica entre el sustrato y la capa intermedia inorgánica;

en el que en el paso (B), la capa intermedia inorgánica está formada directamente sobre una subcapa inorgánica formada en el paso (A1), y entra en contacto con la misma.

Preferentemente, la al menos una subcapa inorgánica está formada de silicio, un metal elemental, un óxido de silicio, o un óxido de un metal. Más preferentemente, la subcapa inorgánica está formada de SiO o de cromo metal.

El sustrato utilizado en el paso (A) en el procedimiento de la presente invención está basado en un material orgánico, por ejemplo, diversos tipos de materiales poliméricos. El sustrato puede comprender una capa de revestimiento duro formada previamente u otra capa superficial antes de la formación de la capa intermedia inorgánica. De manera alternativa, si se suministra una pieza de modelo sin una capa de revestimiento duro, se puede depositar en primer lugar dicha capa de revestimiento duro antes de la aplicación de la capa intermedia inorgánica.

La capa intermedia inorgánica, al igual que la subcapa inorgánica, si se forma durante el procedimiento, puede estar formada utilizando cualquier procedimiento disponible en la técnica anterior para producir capas inorgánicas delgadas, como procedimientos de sol-gel, deposiciones de vapor químico, deposición electrónica, y similares. Preferentemente, la capa intermedia inorgánica y la subcapa, si se encuentra presente, están formadas utilizando una deposición de vapor químico.

El procedimiento de la presente solicitud tiene la ventaja de ser aplicable a muchos distintos tipos de sustratos orgánicos sin la necesidad de alterar sustancialmente los parámetros del procedimiento en los pasos (C) y (D). De manera conveniente, el procedimiento puede implementarse en grandes plantas de manufacture y en pequeños laboratorios oftálmicos por igual utilizando equipos relativamente sencillos, haciendo que sea excepcionalmente adecuado tanto para la producción de productos de gafas de sol como de productos oftálmicos graduados. Además, el procedimiento de la presente invención se puede aplicar de manera conveniente a cualquier tipo de superficies, incluyendo superficies planas, cóncavas y convexas que tengan diversos grados de curvatura, sin impartir una distorsión al contorno de la superficie.

En la estructura del artículo de polarización de la luz de la presente invención, la capa intermedia inorgánica y la subcapa inorgánica, si se encuentra presente, funcionan para mejorar la adhesión de la capa de polarización y de otras capas al sustrato. Los tintes de polarización de la luz en el artículo de la presente invención puede estar limitados al menos en parte a los microsuros formados en la superficie de la capa intermedia inorgánica, es menos probable que estén sometidos a una pérdida de capacidad de polarización a una temperatura superior que las películas convencionales de polarización. Como resultado, el artículo de polarización de la luz de la presente invención tiene una resistencia térmica muy buena. Además, el artículo de polarización de la luz de la presente invención tiene una buena integridad mecánica debido a la adhesión mayor de la capa de polarización de la luz. Además, el artículo de la presente invención puede estar fabricado para tener una eficacia polarizante muy elevada. Además, al escoger de manera apropiada el revestimiento protector, se puede fabricar el artículo de polarización de la presente invención para que tenga una elevada resistencia química.

Se expondrán características y ventajas adicionales de la invención en la descripción detallada a continuación, y en parte serán fácilmente evidentes para los expertos en la técnica a partir de la descripción o se reconocerán al poner en práctica la invención como se describe en la descripción escrita y en las reivindicaciones de la misma, al igual que el dibujo adjunto.

Se debe comprender que la anterior descripción general y la siguiente descripción detallada son simplemente ejemplares de la invención, y se pretende que proporcionen una visión general o un sistema de referencia para comprender la naturaleza y el carácter de la invención como se reivindica.

5 Se incluye el dibujo adjunto para proporcionar una comprensión adicional de la invención, y se incorpora en la presente memoria y constituye una parte de la misma.

### Breve descripción del dibujo

10

En el dibujo adjunto,

la Fig. 1 es una ilustración esquemática de la estructura y del procedimiento de fabricación de la misma de una realización del artículo de polarización de la luz de la presente invención.

15

### Descripción detallada de la invención

20 Según se utiliza en el presente documento, “producto oftálmico” significa cualquier producto ocular inorgánico basado en vidrio y basado en polímeros fotocromáticos y no fotocromáticos, tintado y no tintado, graduado y sin graduar, semiacabado y acabado, incluyendo productos de gafas de sol y productos oculares graduados, y modelos de los mismos; gafas protectoras; visores; y similares.

25 La expresión “capa intermedia” o “capa intermedia inorgánica” según se utiliza en el presente documento denota la capa entre la capa de polarización y el sustrato que entra en contacto con la capa de polarización. La capa intermedia por sí misma puede tener una estructura de múltiples capas. En este caso, la capa más cercana a la capa de polarización entra en contacto con la capa de polarización.

30 La expresión “subcapa inorgánica” según se utiliza en el presente documento denota una capa opcional entre la capa intermedia inorgánica y el sustrato en contacto con la capa intermedia inorgánica. Preferentemente, la subcapa inorgánica está en contacto con la superficie del sustrato transmisor de luz.

35 A no ser que se especifique lo contrario, el término “óxido” según se utiliza en el presente documento en la presente solicitud incluye óxidos estequiométricos, óxidos deficientes en oxígeno y de exceso de oxígeno. Por ejemplo, el término óxido de silicio en la presente solicitud significa un material que tiene la fórmula exacta  $\text{SiO}_x$ , en la que  $x$  puede ser mayor de 2 (exceso de oxígeno) o menor de 2 (deficiente en oxígeno). Sin embargo,  $\text{SiO}_2$  significa un óxido estequiométrico en el que la relación molar de átomos de Si y de oxígeno es de 1:2. Para el propósito de la presente solicitud, la fórmula  $\text{SiO}$  significa óxido de silicio deficiente en oxígeno  $\text{SiO}_y$ , en que  $0,5 \leq y \leq 1,8$ , preferentemente  $0,5 \leq y \leq 1,5$ . Para otro ejemplo, el óxido de aluminio en la presente solicitud significa un material que tiene la fórmula química exacta  $\text{Al}_2\text{O}_z$ , en la que  $z$  puede ser mayor de 3 (exceso de oxígeno) o menor de 3 (deficiente en oxígeno). Por lo tanto, silicio o el metal en los óxidos puede tener distintas valencias, no solo las valencias habituales. Es bien conocido que la deposición de vapor químico puede utilizarse para producir óxidos deficientes en oxígeno o con exceso de oxígeno de silicio y/o de metales.

45 Como se ha mencionado anteriormente, la memoria de patente francesa n° FR 286 1852 da a conocer un producto óptico transparente de polarización, cuya estructura comprende un sustrato transparente básico de un material inorgánico u orgánico y, en al menos una parte de la superficie externa de dicho sustrato básico, un revestimiento de polarización, en el que dicho revestimiento de polarización está fijado, de forma estable, a dicho sustrato y tiene una estructura estratificada que incluye:

50

- una capa polimérica, que está fijada a la superficie externa de dicho sustrato, directamente o por medio de una subcapa de adherencia;
- una película de colorante/s que tiene/n propiedades polarizantes, en dicha capa polimérica, y
- una capa protectora en dicha película de colorante/s.

55

También se da a conocer en el documento FR 2861852 que se puede depositar la capa de polarización sobre una serie de surcos paralelos formados en la superficie de la capa polimérica intermedia.

60

Sin embargo, como se ha revelado anteriormente, los presentes solicitantes han descubierto que el producto dado a conocer en esta referencia aunque es satisfactorio de muchas maneras, no posee suficiente durabilidad debido a una adhesión insuficiente entre la capa de polarización y la capa polimérica intermedia.

65

De manera sorprendente, los presentes inventores han descubierto que, en vez de utilizar una capa intermedia polimérica como se revela en el documento FR 2861852, al utilizar una capa intermedia inorgánica, se logra una mejora sustancial de la adhesión de la capa de polarización. Hasta este punto, la presente invención supone una mejora significativa sobre la tecnología dada a conocer en el documento FR 2861852.

## ES 2 335 408 T3

El artículo de polarización de la luz de la presente invención, en términos generales, comprende: un sustrato orgánico transmisor de la luz que tiene al menos una superficie, una capa de polarización de la luz sobre al menos parte de la superficie, y una capa protectora sobre la capa de polarización, en el que entre el sustrato y la capa de polarización de la luz, hay una capa intermedia inorgánica que entra en contacto con la capa de polarización de la luz.

El sustrato transmisor de la luz puede tomar diversas formas antes de la formación de las diversas capas descritas anteriormente. El sustrato tiene al menos una superficie, que puede ser plana o contorneada. El sustrato puede ser una lámina plana, un modelo cilíndrico que tiene diversos grosores o, para productos oftálmicos, un modelo que tiene al menos una superficie contorneada, tal como una superficie cóncava, o una superficie convexa, o una superficie convexa y cóncava. La capa intermedia inorgánica, la capa de polarización y la subcapa inorgánica, si se encuentra presente, del artículo de polarización de la luz de la presente invención, están formadas sobre al menos parte de la superficie. No se excluye que el sustrato tenga más de una superficie, y que la capa intermedia inorgánica, la capa de polarización y las subcapas inorgánicas, si se encuentran presentes, estén formadas sobre más de una de esas superficies. Por ejemplo, el sustrato puede tener dos superficies sustancialmente paralelas entre sí, o sustancialmente opuestas entre sí, y la capa intermedia inorgánica y la capa de polarización están depositadas sobre ambas superficies. Se puede escoger la dirección de polarización de las dos capas de polarización formadas de esta manera sobre las dos superficies para que sean paralelas u ortogonales entre sí, o que formen un cierto ángulo entre las mismas, dependiendo del uso del artículo de polarización de la luz de la presente invención. En particular, con respecto a productos oftálmicos, el sustrato puede ser un modelo de lentes que tiene una superficie convexa o cóncava, sobre la que se van a formar la capa intermedia inorgánica y la capa de polarización. Para un modelo de lentes, ese lado es normalmente el lado cóncavo. Para productos terminados, como lentes oftálmicas no personalizadas y gafas de sol planas, la capa de polarización puede estar formada en cualquiera de los lados, dado que normalmente no se requiere después un pulido adicional de la superficie de la lente.

El sustrato transmisor de la luz puede tener un cuerpo principal fabricado de un polímero orgánico.

Se han utilizado muchos materiales poliméricos como el material del sustrato para artículos ópticos, incluyendo productos oftálmicos. Dichos polímeros pueden ser poliamidas, poliésteres, poliimidaz, polisulfonas, policarbonatos, poliuretanos, poliuretano-ureas, poliolefinas, resinas fenólicas, y resinas de epoxi, y similares. Como ejemplos no limitantes de un polímero orgánico adecuado para el sustrato transmisor de la luz, se puede hacer mención de homopolímeros y copolímeros de poli(ol(alilcarbonato)), monómeros como el dietilenglicol bis(alilcarbonato) vendido bajo el nombre comercial de CR-39<sup>®</sup> por PPG Optical Products, homopolímeros y copolímeros de met(acrilato) mono o polifuncional, acetato de celulosa, triacetato de celulosa, acetato butirato de celulosa, acetato propionato de celulosa, polivinil (acetato), poli(vinil alcohol), poli (vinil cloruro), poliuretanos, poliuretano-urea como TRIVEX<sup>™</sup> o NXT<sup>®</sup> vendidos respectivamente por PPG Optical Products e Intercast Europe Spa, poli(tiouretanos), poliamidas, policarbonatos como los derivados de bisfenol-A y de fosgeno vendidos bajo la marca registrada LEXAN<sup>®</sup>, poliésteres como poli(etileno tereftalato), poliestireno, copolímeros de estireno y metil metacrilato o acrilonitrilo, copolímeros de poliolefina cíclica (COC), poliolefina amorfa como Zeonex<sup>®</sup> de ZEON Corp, y similares.

El cuerpo principal del sustrato transmisor de la luz puede ser fotocromático o no fotocromático. Se dan a conocer ejemplos no limitantes de materiales poliméricos fotocromáticos y la preparación de los mismos, por ejemplo, en las patentes estadounidenses n<sup>os</sup> 6.248.285 y 6.329.482.

El cuerpo principal del sustrato transmisor de la luz puede estar coloreado o ser incoloro. Los materiales poliméricos coloreados pueden ser producidos al añadir, por ejemplo, diversos tintes orgánicos en el monómero antes de la polimerización, o al impregnar la matriz polimérica utilizando tintes orgánicos.

El sustrato transmisor de la luz puede comprender, además del cuerpo principal, diversas capas de diversos tipos de revestimientos superficiales. Por ejemplo, el sustrato puede tener un revestimiento antirreflejante, un revestimiento duro típico para productos oftálmicos, un revestimiento fotocromático, un revestimiento de color tintado, un revestimiento filtrador de UV, un revestimiento de absorción de infrarrojos, y similares. Un experto en la técnica estará familiarizado con estos revestimientos, especialmente en conexión con los productos oftálmicos. La capa intermedia inorgánica y la capa de polarización de la luz pueden estar formadas sobre estos revestimientos superficiales, o pueden estar formadas sobre una superficie distinta de la superficie sobre la que se formaron estos revestimientos, u opuesta a la misma.

La capa de polarización de la luz formada sobre al menos parte de al menos una superficie del sustrato transmisor de la luz imparte, al menos parcialmente, la propiedad de polarización de la luz del artículo de polarización de la presente invención. La capa de polarización puede comprender al menos un tinte dicróico como el ingrediente activo. Las moléculas de tinte dicróico están orientadas de forma que imparten el efecto deseado de polarización al artículo de la presente invención. Sin embargo, además del tinte dicróico, la capa de polarización puede comprender otros ingredientes, como agentes promotores de la adhesión, plastificantes, tintes no polarizantes y tensioactivos, para impartir un color o una tonalidad deseable al producto final, y similares, siempre que estos otros ingredientes (i) no supongan un impacto negativo sobre la adhesión de la capa de polarización a las otras capas en la estructura del artículo, y (ii) no supongan un impacto negativo sobre el efecto de polarización de los tintes dicróicos en la capa.

Como se ha mencionado anteriormente, se conocen muchos tintes dicróicos distintos y, ciertamente, se utilizaron para la fabricación de productos de polarización de la luz en la técnica anterior. Las referencias que mencionan dichos tintes dicróicos incluyen, por ejemplo, la patente estadounidense n<sup>o</sup> 2.400.877 y el documento WO 00/22463. Se puede

## ES 2 335 408 T3

utilizar un único tinte dicroico en la capa de polarización para impartir el efecto de polarización al igual que un color o tinte deseado, como el gris, al producto final de polarización. Sin embargo, no se excluye que se pueda utilizar una combinación de diversos tintes dicroicos en la capa de polarización. Desde luego, un experto en la técnica conoce que se pueden utilizar diversos tintes dicroicos que tienen colores que varían desde el rojo, el amarillo al azul, solos o en combinación con diversas proporciones para impartir el efecto deseado de polarización y el color al producto final.

También se conoce en la técnica que las moléculas de tinte que absorben luz a una longitud de onda deseada, pero que son incapaces de formar estructuras ordenadas o polarizantes por sí solas pueden formar una estructura de polarización de la luz cuando se usan junto con materiales anfitriones adecuados, como compuestos de cristal líquido. Dicho fenómeno y estructuras de polarización de huésped-anfitrión se describen, por ejemplo, en el documento WO 00/22463, y en otras referencias. Este efecto ha sido utilizado para la producción de pantallas de cristal líquido. Ciertamente, este tipo de capa de polarización puede ser utilizada para el artículo de polarización de la luz de la presente invención. Uno de los usos que se contemplan del artículo de polarización de la luz de la presente invención es en pantallas de cristal líquido. Para el propósito de la presente invención, la expresión “tinte de polarización de la luz” incluye tanto tintes que pueden orientarse a sí mismos para proporcionar un efecto de polarización, como tintes que no pueden orientarse por sí mismos para proporcionar un efecto de polarización, pero que pueden proporcionar un efecto de polarización cuando son colocados en un anfitrión apropiado o en combinación con otros materiales.

En el artículo de polarización de la luz de la presente invención, la capa de polarización de la luz es una única capa unida a la capa intermedia inorgánica descrita en detalle a continuación. La capa intermedia inorgánica comprende una pluralidad de microsurcos en el lado externo (el lado más lejano al sustrato), y se deposita la capa de polarización en los microsurcos, y sobre los mismos. Los microsurcos son sustancialmente paralelos entre sí. Se prefiere que los microsurcos tengan un tamaño micrométrico. Es decir, es preferente que la anchura y la profundidad de los surcos sea menor de  $1\ \mu\text{m}$ . Los surcos sirven para proporcionar una orientación a los tintes de polarización en la capa de polarización, conforme a la enseñanza de la patente estadounidense nº 2.400.877. La capa de polarización comprende al menos un tinte dicroico, cuyas moléculas son capaces de orientarse a sí mismas en presencia de microsurcos para proporcionar un efecto de polarización de la luz. Dicha estructura de tinte de polarización en los microsurcos fue dada a conocer en el documento FR 2861852, y es particularmente ventajosa para la presente invención. La estructura es sencilla, fácil de producir, y es capaz de proporcionar un efecto coherente de polarización a través de la superficie sin distorsionar la potencia de manipulación de la luz del artículo final. En esta estructura, las moléculas del tinte de polarización están limitadas de manera estable a sus posiciones locales. En comparación con películas y láminas de polarización, es menos probable que pierdan su orientación debido a calor y a otras condiciones. En otras palabras, en comparación con los artículos de polarización de la técnica anterior que emplean películas y/o láminas de polarización, este producto preferente de la presente invención tiende a tener una mayor estabilidad térmica.

Un punto distintivo del producto de la presente invención sobre la técnica anterior es la presencia de al menos una capa intermedia inorgánica entre el sustrato y la capa de polarización de la luz. De una forma totalmente imprevista, los presentes inventores han descubierto que, aunque los tintes de polarización de la luz son de naturaleza orgánica, su unión a una capa intermedia inorgánica, descrita en detalle a continuación, tiende a ser mucho más fuerte que a una capa intermedia polimérica como se revela en el documento FR 2861852. Además, la capa intermedia inorgánica, con la asistencia de una subcapa inorgánica opcional, tiende a tener una fuerte unión con la mayoría de materiales de sustrato, incluyendo sustratos poliméricos orgánicos (que pueden comprender capas superficiales adicionales sobre las que se forman la capa intermedia inorgánica y la subcapa opcional, como se ha descrito anteriormente). En la técnica se conoce el uso de una capa inorgánica promotora de la adhesión para mejorar la adhesión de una capa inorgánica a un sustrato orgánico o inorgánico. Se pueden utilizar técnicas y equipos bien conocidos en la técnica anterior para formar la capa intermedia inorgánica y la subcapa inorgánica opcional.

En una realización particularmente preferente, la capa intermedia inorgánica está formada de  $\text{SiO}_2$ . Los presentes inventores han descubierto que, se puede formar la capa intermedia inorgánica, especialmente  $\text{SiO}_2$ , con una fuerte unión con sustratos fabricados de materiales poliméricos orgánicos, con o sin revestimientos superficiales adicionales. En general, la capa intermedia inorgánica debería tener las propiedades de transmisión de luz en el intervalo de longitud de onda en el que se va a utilizar el artículo de polarización. También se contempla que se puedan emplear múltiples capas de materiales inorgánicos que tienen distintas composiciones como la capa intermedia inorgánica. De manera ventajosa, se puede emplear dicha estructura de múltiples capas para reducir el reflejo en la interfaz entre la capa intermedia inorgánica y el sustrato.

El grosor de la capa intermedia inorgánica es de la escala microscópica. El grosor de la capa intermedia debería ser suficiente como para permitir la formación de los microsurcos sustancialmente sin revelar la superficie del sustrato. Típicamente, la capa intermedia inorgánica tiene un grosor menor de  $10\ \mu\text{m}$ , preferentemente menor de  $5\ \mu\text{m}$ , aún más preferentemente menor de  $1\ \mu\text{m}$ . En general, para una deposición de plasma, cuanto más delgado sea el revestimiento, menor el tiempo requerido para la deposición del mismo.

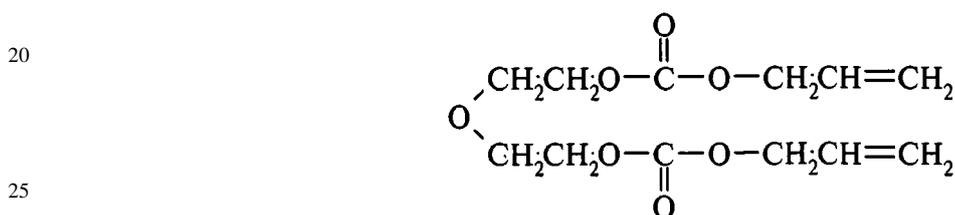
Para un cierto sustrato, para obtener una adhesión firme entre la capa intermedia inorgánica y el material del sustrato, se desea formar una subcapa inorgánica delgada entre la capa intermedia inorgánica y el sustrato. La subcapa tiene una composición distinta de la de la capa intermedia inorgánica. Típicamente, la subcapa está formada de silicio, de un metal elemental, de un óxido metálico o de un óxido de silicio. Como ejemplos no limitantes de metales elementales, se puede hacer mención del cromo, del molibdeno, del níquel, del titanio, del hierro y de combinaciones compatibles y/o de mezclas de los mismos. Es bien conocido que una capa metálica puede mejorar la adhesión entre una capa de

## ES 2 335 408 T3

óxido metálico y un material inorgánico u orgánico. Como ejemplos no limitantes de óxidos metálicos, se puede hacer mención de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ , y mezclas y combinaciones de los mismos. El óxido de silicio puede ser  $\text{SiO}$  y/o  $\text{SiO}_2$ . Los materiales preferentes para la subcapa son cromo metal y  $\text{SiO}$ , especialmente para una capa intermedia de  $\text{SiO}_2$ .

5 Generalmente, la subcapa es mucho más delgada que la capa intermedia inorgánica, normalmente a escala nanométrica. Cuando la subcapa está formada de un metal elemental, como el cromo, para asegurar una transmisión suficiente, se requiere que el grosor de la misma sea muy pequeño. Normalmente, la subcapa tiene un grosor menor de 300 nm, preferentemente menor de 100 nm, más preferentemente menor de 20 nm. La subcapa inorgánica puede ser una única capa de átomos o de moléculas.

Como ejemplos no limitantes de una combinación de la capa intermedia inorgánica y de la subcapa, se puede hacer mención de: (i) una subcapa de  $\text{SiO}$  y una capa intermedia de  $\text{SiO}_2$ , y (ii) una subcapa de cromo metal y una capa intermedia de  $\text{SiO}_2$ . Se cree que la combinación de una subcapa de  $\text{SiO}$  y de una capa intermedia de  $\text{SiO}_2$  es particularmente efectiva para sustratos fabricados de un sustrato de CR 39 (una resina sintética termoendurecible de bisalil carbonato de dietilenglicol). Este monómero para este polímero tiene la siguiente estructura:



Conforme a la patente estadounidense nº 4.130.672, se puede formar una película antirreflejante de gran dureza de  $\text{SiO-SiO}_2$  sobre sustratos de CR39.

El artículo de polarización de la presente invención se puede producir para ser utilizado con un amplio espectro de longitudes de onda que varían desde UV hasta la luz visible, hasta la luz infrarroja. Preferentemente, el artículo de polarización de la luz de la presente invención es para un uso en el intervalo de longitud de onda de luz visible.

35 El artículo de polarización de la luz de la presente invención puede encontrar una aplicación en muchos dispositivos. Los ejemplos no limitantes de aplicaciones incluyen: productos oftálmicos; productos de visionado, particularmente pantallas de cristal líquido, incluyendo monitores de LCD y proyectores de LCD; ventanas de polarización para vehículos, incluyendo vehículos terrestres, aéreos y acuáticos; pantallas de soldadura y protecciones; vidrio de construcción; y similares.

En términos generales, el procedimiento de la presente invención para la producción de un artículo de polarización de la luz según se ha definido anteriormente comprende los siguientes pasos:

- 45 (A) proporcionar un sustrato transmisor de la luz basado en un material orgánico que tiene al menos una superficie;
- (C) formar una capa de polarización de la luz sobre al menos parte de la superficie;
- 50 (D) formar una capa protectora sobre la capa de polarización de la luz, y que se encuentra en contacto con la misma;

en la que entre los pasos (A) y (C), hay un paso adicional (B) como sigue:

- 55 (B) depositar como una película delgada una capa intermedia inorgánica de adhesión que es  $\text{SiO}$  o  $\text{SiO}_2$  entre la capa de polarización y el sustrato, entrando en contacto la capa intermedia inorgánica con la capa de polarización; y

60 el paso (C) comprende los siguientes pasos (C1) y (C2):

- (C1) formar una pluralidad de microsurdos sustancialmente paralelos en la superficie más lejana al sustrato de la capa intermedia inorgánica de adhesión depositada en el paso (B); y
- 65 (C2) depositar una capa de polarización de la luz que comprende tinte de polarización sobre los microsurdos formados en el paso (C1), y que entra en contacto con los mismos, sirviendo los microsurdos para proporcionar una orientación a las moléculas del tinte de forma que se imparte un efecto de polarización.

Como se ha tratado anteriormente, para ciertos materiales de sustrato, es deseable añadir una subcapa inorgánica entre la capa intermedia inorgánica y el sustrato para promover la adhesión entre la capa intermedia inorgánica y el sustrato. En consecuencia, aquellas realizaciones del procedimiento de la presente invención para la producción de aquellos artículos comprenden adicionalmente un paso adicional (A1) después del paso (A) como sigue:

(A1) formar al menos una subcapa inorgánica promotora de la adhesión distinta de la capa intermedia inorgánica entre el sustrato y la capa intermedia inorgánica;

en el que en el paso (B), la capa intermedia inorgánica está formada directamente sobre una subcapa inorgánica formada en el paso (A1), y está en contacto con la misma.

En el paso (A), el sustrato puede tener la estructura y la composición como se ha mencionado anteriormente en conexión con el artículo de polarización de la luz de la presente invención. Hablando en general, dichos sustratos pueden tener la superficie pulida, ser limpiados y secados antes del paso (A1), si está presente, y el paso (B). Se pueden utilizar diversas técnicas de lavado de la superficie. A veces, para activar la superficie para una mejor adherencia entre la superficie y las capas respectivas que se van a depositar, es deseable utilizar una limpieza por plasma.

Además, como parte del paso (A), se puede aplicar un revestimiento superficial al cuerpo del sustrato. Dicho revestimiento superficial puede incluir, por ejemplo, revestimientos antirreflejantes, revestimientos duros, y similares. Sin embargo, dado que la presente invención tiene la ventaja de ser aplicable a diversos tipos de materiales de sustrato, la deposición de estos revestimientos no es obligatoria. En efecto, a veces es preferible no formar esos revestimientos base para minimizar los pasos del procedimiento de producción. Dicho eso, puede ser deseable la aplicación de dichos revestimientos superficiales adicionales al cuerpo del sustrato para ciertos materiales de sustrato, especialmente aquellos fabricados de materiales poliméricos orgánicos. De una forma totalmente no limitante, el revestimiento superficial puede estar basado en particular en silanos, por ejemplo, en alcóxidos silanos y/o en clorosilanos o en composiciones con grupos reactivos de los siguientes tipos: vinilo, epoxi, isocianato, hidroxilo, amina, tiol, ácido carboxílico y/o anhídrido. Dichas composiciones pueden incluir grupos reactivos de un único tipo (por ejemplo, isocianato) o grupos reactivos de al menos dos de los tipos anteriores, que son evidentemente no reactivos entre sí (por ejemplo, isocianato y vinilo). Ejemplos particulares de dicho revestimiento superficial incluyen revestimientos basados en  $\gamma$ -aminopropiltrimetoxisilano,  $\gamma$ -aminopropiltrióxido silano y epoxialquiltrialcoxisilano.

Con respecto a los pasos (A1) y (B), se pueden obtener la capa intermedia inorgánica y la subcapa inorgánica por medio de cualquier técnica bien conocida por los expertos en la técnica y que sea utilizada ampliamente en especial en la industria de los semiconductores. Por ejemplo, se pueden utilizar procedimientos de deposición de vapor químico (CVD), como deposición química de vapor mejorada con plasma (PECVD), deposición química de vapor a baja presión (LPCVD), deposición de vapor químico a presión subatmosférica (SACVD); procedimientos de deposición de vapor de plasma (PVD), como evaporación por haz de electrones asistida por iones, evaporación por haz de electrones no asistida por iones y deposición electrónica; al igual que procedimientos de sol-gel, y similares.

La deposición de vapor químico (CVD) es una tecnología de tratamiento de materiales utilizada ampliamente. Un buen libro acerca de la CVD es *Chemical Vapor Deposition* (Ed. J-H Park *et al.*), *Surface Engineering Series*, Volumen 2 (ASM International®, julio de 2001). La mayoría de sus aplicaciones suponen la aplicación de revestimientos sólidos de película delgada sobre superficies. Formulado de manera simple, la CVD supone hacer fluir un gas o gases precursores en una cámara que contiene uno o más objetos calentados para ser revestidos. Las reacciones químicas se producen en las superficies calientes o cerca de las mismas, lo que resulta en la deposición de una película delgada sobre la superficie. Se expulsan los subproductos junto con los gases precursores sin reaccionar fuera de la cámara. La PECVD, la LPCVD y la SACVD son solo unas pocas variantes de las técnicas de CVD. La CVD se puede llevar a cabo en un amplio intervalo de temperaturas y de presiones, con o sin gases portadores. La mayoría de los elementos en la tabla periódica han sido depositados por medio de técnicas de CVD, algunos en forma del elemento puro, pero combinados con frecuencia para formar compuestos.

Entre estos procedimientos de CVD, la PECVD es un procedimiento preferente para depositar la capa intermedia inorgánica y la subcapa, si se encuentra presente, en el procedimiento de la presente invención. En un sistema de PECVD, una fuente de RF excita los electrones en un campo electromagnético dispuesto entre un electrodo superior y un sustrato conectado a tierra. Los electrones excitados colisionan con las moléculas de gas para formar iones/reactivos neutrales o plasma. La PECVD tiene varias ventajas sobre otras técnicas térmicas de CVD. En primer lugar, la PECVD permite una temperatura y una presión mucho menor de deposición. Por ejemplo, la temperatura para la deposición PECVD de SiO<sub>2</sub> utilizando SiH<sub>4</sub> y O<sub>2</sub> o N<sub>2</sub>O es de normalmente entre 200-400°C, en comparación con la temperatura de 350-550°C requerida para la CVD térmica. En segundo lugar, al utilizar un plasma, el bombardeo de iones ayuda a hacer que las películas sean más densas, aumenta la velocidad de deposición, y promueve una buena adhesión de la película. Además, se puede lograr la uniformidad de la película en términos de microestructura y de grosor. Aún otra gran ventaja de la PECVD es su capacidad para controlar tensión residual de la película. Al variar los parámetros del procedimiento, el usuario puede crear películas con una tensión de compresión o traccional o sin tensión.

Las técnicas de deposición de vapor de plasma no tienen que suponer una reacción química entre la superficie del sustrato y el material que se está depositando sobre el mismo. En los procedimientos de evaporación, se calienta en un vacío el material que se va a depositar, hasta que hierve o se sublima para convertirse en un gas. El gas se

## ES 2 335 408 T3

transporta al sustrato, donde es enfriado y se condensa sobre la superficie del sustrato para formar la capa depositada. En la deposición electrónica, el material que va a ser depositado es lanzado literalmente al sustrato de lámina a gran velocidad. Se han desarrollado una amplia variedad de técnicas de deposición electrónica. Se han depositado películas delgadas de muchos materiales, incluyendo dióxido de silicio, utilizando técnicas de evaporación o de deposición electrónica.

El procedimiento de sol-gel para la formación de una película delgada supone el revestimiento de un sol-gel del material que está siendo depositado sobre la superficie del sustrato, seguido del secado y un tratamiento térmico para formar una película densa interconectada del material depositado. En el caso de silicio, por ejemplo, se puede crear un material de sol-gel mediante hidrólisis (en un pH ácido o alcalino o neutro) de alcoxisilanos. El sol-gel coloidal formado de esta manera se reviste sobre la superficie del sustrato, se seca y se trata térmicamente por debajo de los 300°C para formar un revestimiento denso. Se puede utilizar un tratamiento térmico a mayor temperatura para sinterizar la película para una mayor densificación, si se permite, por ejemplo, cuando el sustrato está basado en vidrio inorgánico.

La pirólisis por pulverización es otra opción para depositar la capa intermedia inorgánica y la subcapa opcional.

Se utilice procedimiento de deposición del revestimiento que se utilice, es importante que el procedimiento de deposición del revestimiento no afecte de manera adversa la composición ni la propiedad del sustrato. Por ejemplo, si el sustrato comprende material polimérico orgánico que se deforma o se degrada a una temperatura elevada, la deposición de la capa intermedia inorgánica y la subcapa opcional se debe llevar a cabo por debajo de una temperatura umbral. Es deseable que el revestimiento depositado tenga una adhesión firme al sustrato y a otros revestimientos. También es deseable que el revestimiento depositado tenga una dureza y una resistencia mecánica elevadas para un tratamiento adicional corriente abajo, tal como el cepillado.

Por lo tanto, las técnicas particularmente preferentes son aquellas basadas en una deposición asistida por iones (IAD), una deposición electrónica por haz de iones (EBS), una deposición asistida por iones de plasma (PIAD) porque funcionan a una temperatura cercana a la ambiental. Por ejemplo, el procedimiento de IAD produce un revestimiento con buenas propiedades físicas pero también puede ser aplicado a sustratos sensibles al calor como los plásticos debido a la baja temperatura implicada. Este procedimiento tiene como resultado la deposición directa de vapor ionizado y la adición de energía de activación mediante bombardeo iónico muy efectivo durante la formación de la película. En la PIAD, se evaporan diversos materiales utilizando cañones de electrones junto con una fuente de plasma.

Dichos procedimientos de deposición son bien conocidos por los expertos en la técnica de revestimientos antirrefletores y antirrayas. Por ejemplo, en el documento US 5.597.622 se describe un procedimiento para la producción de un revestimiento de reducción del reflejo sobre lentes. Este procedimiento describe cómo depositar una capa de SiO<sub>2</sub> sobre una lente plástica de CR39 utilizando una capa delgada de adhesión de SiO. Se depositaron ambas capas en una cámara de vacío que comprende un vaporizador térmico y una fuente de plasma para irradiar el sustrato de forma simultánea con la aplicación del material vaporizado del revestimiento.

En el documento US 4.130.672 se describe otro ejemplo de deposición al vacío. En efecto, esta patente versa acerca de un procedimiento capaz de revestir una película de óxido de silicio SiO y de dióxido de silicio SiO<sub>2</sub> sobre la superficie de material óptico transparente de vidrio o de resina sintética a baja temperatura (inferior a 120°C). Este procedimiento utiliza el hecho de que el óxido de silicio se deposita por vacío fácilmente incluso a bajas temperaturas (100°C). Utilizando la condición apropiada de deposición al vacío, se puede obtener fácilmente un revestimiento duradero que comprende capas de SiO y de SiO<sub>2</sub>. Además, el revestimiento obtenido exhibe una dureza de lápiz de 6-7 H, lo que es el doble que la de un sustrato sintético como el CR39<sup>®</sup> y, por lo tanto, está bien adaptado para ser ranurado por medio de un cepillado abrasivo.

La deposición por plasma es una tecnología ligeramente distinta de la deposición asistida por plasma, aunque los resultados finales son bastante similares. Su ventaja principal es que se puede producir un revestimiento más económico.

Aunque el SiO tiene una buena adhesión sobre sustratos plásticos incluso cuando está depositado directamente sobre el sustrato sufre de una absorción ópticamente no deseable. Por lo tanto, el SiO se utiliza principalmente para el propósito de asegurar la adhesión de una capa más gruesa de SiO<sub>2</sub>.

La patente estadounidense n° 5.597.622 mencionó que si se aplica la capa de SiO<sub>2</sub> directamente se adhiere de manera deficiente sobre sustratos sintéticos. Dicho revestimiento aplicado directamente se desprende muy rápidamente en pruebas de agua hirviendo, por ejemplo, después de 5 a 10 minutos. En contraste, si se utiliza SiO como una capa de adhesión entre el sustrato y la capa de SiO<sub>2</sub> el artículo supera con éxito las pruebas de ebullición.

Cuando se utilizan juntos el SiO además del SiO<sub>2</sub>, se deben ajustar los grosores relativos para evitar un efecto perjudicial de reflejo. Esta adaptación es bien conocida por los expertos en la técnica de la deposición de un revestimiento antirreflector.

## ES 2 335 408 T3

A pesar de su adsorción no deseable, se puede utilizar SiO como la capa intermedia inorgánica, siempre que se haya escogido el grosor de forma que la absorción se mantenga dentro de un límite razonable. En general, la capa de SiO tiene grosores desde una molécula hasta 100 nm. Preferentemente, el grosor es de hasta 50 nm.

5 Se puede utilizar SiO<sub>2</sub> con mayores grosores como, por ejemplo, hasta 500 nm. Hemos descubierto que un grosor apropiado para el artículo de la invención es de aproximadamente 100 nm.

10 Como se ha mencionado anteriormente, se puede tratar el cuerpo del sustrato antes de la aplicación de la capa intermedia inorgánica y de la subcapa inorgánica opcional. Por ejemplo, para ciertos materiales plásticos de sustrato, para obtener una buena adhesión, también es posible formar una capa dura curable de tipo de resina de silicona en la superficie antes de la deposición de la capa intermedia inorgánica y de la subcapa inorgánica opcional. Estas resinas duras de silicona son bien conocidas como revestimientos antirrayas o también son denominadas revestimientos duros. En el documento JP 58042001 se describe un ejemplo de dicha deposición de una capa de resina de silicona antes de la deposición de vapor de SiO<sub>2</sub>. Hemos descubierto que la resina de silicona vendida bajo la marca registrada HI-GARD® 1080 de PPG Industries, Inc. es particularmente adecuada y proporciona una adhesión aceptable y una buena transmitancia.

20 También se puede necesitar dicha capa de resina de silicona para asegurar una buena resistencia del sustrato a las condiciones altamente energéticas involucradas cuando se utilizan técnicas asistidas por iones o por plasma. Una regla general es que las lentes sin revestimiento duro pueden ser revestidas con una capa de óxido metálico sin la asistencia de iones, pero los sustratos con revestimientos duros pueden ser dotados de dureza, en general, con la asistencia de iones o de plasma. Esto es particularmente útil con sustratos sintéticos que tienen una estabilidad térmica deficiente.

25 También es bien conocido que se puede utilizar una capa metálica (como el cromo) muy delgada para obtener una mayor adhesión de la capa de óxido sobre el sustrato. En efecto, lo habitual es que los óxidos no se adhieran normalmente con firmeza a los plásticos. Siendo un metal, esta capa debe ser extremadamente delgada para evitar un color gris. Los grosores típicos de la subcapa metálica de adhesión son de tan solo unos pocos nanómetros.

30 En el documento FR 2861852, y en las patentes estadounidenses n<sup>os</sup> 4.683.153 y 2.400.877 se han dado a conocer los procedimientos y los equipos para formar microsuros y la deposición de la capa de polarización sobre los mismos. Se depende de los contenidos relevantes de estas referencias y se incorporan en el presente documento por referencia en su totalidad.

35 De manera ventajosa, la formación de microsuros en la superficie de la capa intermedia inorgánica se consigue al cepillar la superficie. Como un ejemplo no limitante, se puede utilizar un disco giratorio fabricado de un material de espuma, como una espuma de poliuretano, empapado con una pasta de partículas abrasivas, para cepillar la superficie. La pasta de partículas abrasivas puede ser una pasta de pulimentación utilizada en la técnica conocida por una persona con un grado normal de dominio de la técnica. Las partículas abrasivas utilizadas se encuentran en una escala microscópica y submicroscópica. Las partículas pueden ser de, por ejemplo, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, y similares, siempre que tengan una dureza superior a la de la capa intermedia inorgánica. También se pueden añadir aditivos, como agentes de modificación de la viscosidad, a la pasta. Una persona con un grado normal de dominio de la técnica puede ajustar la velocidad de giro del disco de cepillado, la presión aplicada cuando se cepilla para obtener un resultado óptimo de cepillado en un tiempo óptimo de cepillado.

45 Tras el cepillado de la capa intermedia, antes de la deposición de la capa de polarización, normalmente se limpia a fondo y se seca el sustrato.

50 La formación de la capa de polarización conlleva el revestimiento de una disolución o de una suspensión de un tinte de polarización sobre las superficies de la capa intermedia inorgánica, sobre la que ya se han formado los microsuros. De manera ventajosa, la disolución o la suspensión están basadas en agua. Como se ha mencionado anteriormente, para obtener la tonalidad y el color deseado del artículo de polarización, a veces se utilizan múltiples tintes de polarización que tienen distintos colores con diversas proporciones en la disolución de tinte de polarización. Además, la disolución de tinte de polarización puede comprender, además de los tintes en sí, aditivos. Estos aditivos pueden incluir: (i) modificadores de reología; (ii) promotores de la adhesión; (iii) plastificantes; (iv) tintes no polarizantes, y similares. La deposición de la disolución de tinte de polarización puede llevarse a cabo utilizando diversas técnicas de revestimiento disponibles en la técnica, por ejemplo, recubrimiento por inmersión, recubrimiento por flujo, recubrimiento por centrifugado, recubrimiento por aspersión, y similares, utilizando equipos convencionales.

60 Después de la deposición de la disolución de tinte sobre los microsuros, a menudo es deseable insolubilizar e inmovilizar los tintes de polarización sobre los microsuros. Una forma preferente de hacerlo es someter al sustrato revestido a una solución acuosa de una sal metálica. La patente estadounidense n<sup>o</sup> 2.400.877 da a conocer procedimientos y agentes utilizados para la insolubilización, de cuya parte relevante de la misma se depende y se incorpora en el presente documento por referencia. Como ejemplos no limitantes de dichas sales metálicas, se puede hacer mención de AlCl<sub>3</sub>, BaCl<sub>2</sub>, CdCl<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, y similares. Son preferentes el AlCl<sub>3</sub> y el ZnCl<sub>2</sub> por su baja toxicidad. Se pueden utilizar otras sales distintas de cloruros. En general, se pueden utilizar las sales metálicas utilizadas en la in-

## ES 2 335 408 T3

dustria textil para insolubilizar tintes en agua. Se pueden utilizar, por ejemplo, sales metálicas de Al, de Fe, de Cr y similares.

5 Después de la insolubilización de los tintes en la superficie de la capa intermedia inorgánica, la superficie se seca adicionalmente de manera opcional. En el caso de que la capa de polarización esté sometida a un tratamiento de una solución acuosa, tal como una de un revestimiento duro, puede no ser necesario secar la capa de polarización. Los tintes de polarización, con o sin la ayuda de aditivos como polímeros de cristal líquido, se alinean con los microsuros. De esta manera se forma una capa de polarización de la luz.

10 Normalmente, la capa de polarización formada de esta manera no es lo suficientemente robusta como para resistir el desgaste natural del uso previsto típico del artículo final de polarización de la luz. Por lo tanto, normalmente es deseable un revestimiento protector adicional. Por lo tanto, en el paso (D) del procedimiento de la presente invención, se forma una capa protectora adicional sobre la capa de polarización de la luz. De forma similar al revestimiento superficial sobre el sustrato, descrito anteriormente, el revestimiento protector puede estar basado particularmente en silanos, por ejemplo, en alcoxisilanos y/o en clorosilanos o en composiciones con grupos reactivos de los siguientes tipos: vinilo, epoxi, isocianato, hidroxilo, amina, tiol, ácido carboxílico y/o anhídrido. Dichas composiciones pueden incluir grupos reactivos de un único tipo (por ejemplo, isocianato) o grupos reactivos de al menos dos de los tipos anteriores, que evidentemente no son reactivos entre sí (por ejemplo, isocianato y vinilo). Los ejemplos particulares de dicho revestimiento superficial incluyen revestimientos basados en  $\gamma$ -aminopropiltrimetoxisilano,  $\gamma$ -aminopropiltriethoxisilano y epoxialquiltrialcoxisilano. Estas capas protectoras pueden ser tintables (por consiguiente, tintadas o no tintadas) o no tintables, dependiendo de la aplicación del artículo final de polarización. Los ejemplos no limitantes de composiciones de revestimiento disponibles comercialmente para dicha capa protectora incluyen: revestimientos curados mediante UV obtenidos de resina curable mediante UV como C4000-60, C5050-60 que son no tintables, C5051-60 que es tinteable y CRC-12 de LESCO, SCH 180, SHC 3100 y SHC Armour 500 de Lens Technology, LLC; revestimientos curados térmicamente como los obtenidos de la disolución de revestimiento duro de dos componentes vendida bajo el nombre de TS56 H o TS56 T de Tokuyama Corp. que son no tinteable y tinteable respectivamente, o de la disolución de revestimiento de un único componente HI-GARD® 1080 o HI-GARD® 1035 de PPG Industries, Inc.

30 Se pueden formar revestimientos opcionales adicionales sobre el revestimiento protector. Estos revestimientos incluyen, pero no están limitados a, revestimientos hidrófobos (higrófono o antivaho); revestimientos de absorción de infrarrojos; revestimientos de absorción de UV; revestimientos antirreflejante; revestimientos fotocromicos; revestimientos amortiguadores (revestimientos flexibles de absorción de impactos); y similares. Estos revestimientos también pueden estar formados en el lado del sustrato opuesto a la capa intermedia inorgánica, la subcapa opcional y la capa de polarización.

40 La Fig. 1 ilustra de manera esquemática una realización del procedimiento de la presente invención para producir un artículo ejemplar de polarización de la presente invención. En el paso (1), se proporciona un cuerpo principal (101) del sustrato. En el paso (2), se forma un revestimiento superficial (103) de revestimiento duro sobre una superficie del cuerpo (101) del sustrato. La combinación de (101) y de (103) forma de esta manera el sustrato (100) en el significado de la presente solicitud. Los pasos (1) y (2), combinados, corresponden al paso (A) en el procedimiento reivindicado y descrito anteriormente. En el paso (3), se forma una subcapa inorgánica (105) en la parte superior de la capa superficial (103). El paso (3) se corresponde con el paso (A1) tratado anteriormente. En el paso (4), se forma una capa intermedia inorgánica (107) en la parte superior de la subcapa (105). El paso (4) se corresponde con el paso (B) del procedimiento descrito anteriormente. En el paso (5), se cepilla la capa intermedia inorgánica (107) para formar una pluralidad de microsuros (109) sustancialmente paralelos en su superficie superior. El paso (3) se corresponde con el paso (C1) descrito anteriormente. En el paso (6), se deposita una capa (111) de polarización en la parte superior de la capa (109) de polarización. El paso (6) se corresponde con el paso (C2) descrito anteriormente. En el paso (7), se forma una capa protectora (113) en la parte superior de la capa (109) de polarización. El paso (7) se corresponde esencialmente con el anterior paso (D). Como es evidente a partir de la anterior descripción de la presente invención, la Fig. 1 es simplemente una ilustración de una realización de la presente invención. Algunos de los pasos ilustrados en la Fig. 1 pueden no ser requeridos en la producción de ciertos artículos de polarización de la presente invención. Por ejemplo, se pueden omitir los pasos (2) y (3) para ciertos materiales de sustrato.

55 Como se ha mencionado anteriormente, se puede aplicar el procedimiento de la presente invención para muchos tipos distintos de materiales orgánicos de sustrato. Se puede depositar la misma capa intermedia inorgánica, tal como SiO<sub>2</sub> en aquellos distintos materiales de sustrato para obtener igualmente buenos resultados. Por lo tanto, para distintos materiales de sustrato, se pueden llevar a cabo los pasos (C) y (D) del procedimiento corriente abajo utilizando los mismos parámetros y equipos del procedimiento. Esto se traduce en una regularidad de la calidad del producto, un mayor rendimiento de producción y un menor coste de producción. La durabilidad del artículo producido es particularmente elevada especialmente en pruebas de humedad elevada y de ebullición. Además, el procedimiento de la presente invención permite que se produzcan los artículos de la presente invención en laboratorios oftálmicos individuales a pequeña escala con un coste relativamente bajo.

65 Los siguientes ejemplos no limitantes ilustran adicionalmente la presente invención.

**Ejemplos**

## Ejemplo 1

5 (La presente invención)

Se revistió una lente plástica de poliuretano-urea vendida bajo la marca registrada NXT® de Intercast Europe SPA con un revestimiento HI-GARD® 1080 conforme a las pautas recomendadas por el suministrador de la resina. El revestimiento duro final tenía un grosor de 2-3 μm. Después de la limpieza de la superficie se depositó al vacío un  
 10 revestimiento de SiO<sub>2</sub> con un grosor de 100 nanómetros utilizando una capa delgada de cromo como capa de adhesión depositada sobre el revestimiento duro antes de la deposición del SiO<sub>2</sub>.

Entonces, se cepilló el sustrato revestido con un disco que tenía la forma apropiada y que estaba fabricado de espuma de poliuretano. Se empapa el disco con pasta abrasiva para obtener microsurcos paralelos en la superficie de  
 15 la lente revestida.

La pasta abrasiva utilizada era una mezcla de agua y de partículas de zirconia de tamaño micrométrico para proporcionar un cepillado abrasivo suave. La velocidad del disco era de 340 rpm y la presión de aproximadamente 40 g/cm<sup>2</sup> aplicada durante aproximadamente 5 segundos. Entonces, se aclaró la lente ranurada con agua desionizada y se secó bajo una lámpara de infrarrojos a 50°C durante 2 minutos. Se revistió la lente seca mediante recubrimiento por centrifugado con 2-3 gramos de una solución acuosa que contenía aproximadamente un 5% en peso de tintes de polarización (Varilight solution 2S) suministrados por Sterling Optics Inc (Kentucky, EE. UU.). La disolución de tinte se aplicó a 300 rpm durante 8 segundos, entonces se aumentó la velocidad de giro a 400 rpm durante 45 segundos y luego a 1000 rpm durante 12 segundos.  
 20

En este paso, la lente tintada exhibía una eficacia de polarización del 99% y un transmitancia del 30,5%.  
 25

Entonces se estabilizó el revestimiento de polarización al sumergir la lente en una solución acuosa que contenía cloruro de aluminio, hidróxido de calcio e hidróxido de magnesio a un pH de 4. Este paso convierte el tinte soluble en agua en su forma insoluble en agua.  
 30

Después de eso se sumergió la lente en una solución acuosa del 10% en peso de 3-aminopropiltriethoxisilano [919-30-2] durante 15 min, se aclaró con agua DI 3 veces y se curó a 120°C durante 30 minutos.  
 35

Después del enfriamiento, se sumergió la lente en una solución acuosa del 2% en peso de 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano [2530-83-8] durante 30 minutos y se curó en un horno a 100°C durante 30 minutos. Después del enfriamiento, se protegió la lente mediante la aplicación de un revestimiento antirrayas basado en acrílico con un grosor de 2 μm. La resina de revestimiento antirrayas utilizada se vende bajo la referencia SHC 180 de Lens Technology International (CA) modificada al añadir 1,6% en peso de 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano [2530-85-0]. Se aplicó la resina mediante recubrimiento por centrifugado con una velocidad de giro de 1000 rpm durante 45 segundos y se curó mediante exposición a luz UV de una lámpara H con una bombilla de fusión a una velocidad de la cinta de 0,01016 metros por segundo (2 pasadas).  
 40

Se determinó la eficacia de polarización ( $P_{eff}$ ) al medir la transmitancia paralela ( $T_{//}$ ) y la transmitancia perpendicular ( $T_{\perp}$ ) utilizando un espectrofotómetro visible y un polarizador. Se calculó la eficacia de polarización utilizando la siguiente fórmula:  
 45

$$50 \quad P_{eff} \% = \frac{T_{//} - T_{\perp}}{T_{//} + T_{\perp}} \times 100\%$$

Se evaluó la durabilidad química de la lente producida al remojar la lente de polarización en agua hirviendo durante 3 horas. Se evaluó el nivel de adhesión antes y después de la prueba de ebullición al intentar separar los revestimientos por medio de una cinta adhesiva estándar.  
 55

60 *Resultados*

La eficacia de polarización fue del 97% antes de la prueba de ebullición.

Las lentes de polarización sumergidas 3 horas en agua hirviendo no mostraron deslaminación y exhibieron una eficacia de polarización del 97% (sin cambios).  
 65

## ES 2 335 408 T3

### Ejemplo 2

(Ejemplo comparativo)

5 Se reprodujo el mismo procedimiento como se ha descrito en el ejemplo 1 excepto que se omitieron la capa de adhesión y la capa de SiO<sub>2</sub>. Por lo tanto, se ranuró directamente el revestimiento duro HI-GARD® 1080.

10 La eficacia de polarización fue del 98% después de la deposición del tinte y del 96% después del procedimiento completo. Se produjo una deslaminación de las capas en algunas lentes durante los tratamientos acuosos como el tratamiento con cloruro de aluminio o el tratamiento con silano lo que llevó a unos defectos cosméticos no aceptables. Ninguna de las lentes superó la prueba de ebullición del agua.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

5 1. Un artículo de polarización de la luz que comprende un sustrato transmisor de la luz basado en un material orgánico que tiene al menos una superficie, una capa de polarización de la luz sobre al menos parte de la superficie, y una capa protectora sobre la capa de polarización, en el que se deposita una capa intermedia inorgánica de adhesión que es SiO o SiO<sub>2</sub> como una película delgada entre el sustrato y la capa de polarización de la luz, entrando en contacto la capa intermedia inorgánica de adhesión con la capa de polarización de la luz y que comprende una pluralidad de microsuros sustancialmente paralelos en el lado más lejano al sustrato, y en el que la capa de polarización de la luz comprende un tinte de polarización de la luz depositado directamente sobre el lado ranurado de la capa intermedia inorgánica de adhesión, sirviendo los microsuros para proporcionar una orientación a las moléculas del tinte de forma que se imparte un efecto de polarización.

15 2. Un artículo de polarización de la luz conforme a la reivindicación 1, que comprende además, entre el sustrato y la capa intermedia inorgánica, al menos una subcapa inorgánica que promueve la adhesión de la capa intermedia inorgánica, siendo distinta en composición la subcapa inorgánica de la capa intermedia inorgánica.

20 3. Un artículo de polarización de la luz conforme a la reivindicación 2, en el que la subcapa inorgánica comprende silicio, un metal elemental, un óxido de silicio o un óxido metálico.

25 4. Un artículo de polarización de la luz conforme a la reivindicación 2, en el que la al menos una subcapa inorgánica consiste esencialmente en cromo metal o en SiO.

5. Un artículo de polarización de la luz conforme a una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el sustrato comprende al menos una capa de revestimiento duro sobre la que se ubica una capa intermedia inorgánica.

6. Un procedimiento para fabricar un artículo de polarización de la luz conforme a la reivindicación 1, que comprende los siguientes pasos:

30 (A) proporcionar un sustrato transmisor de la luz basado en un material orgánico que tiene al menos una superficie;

(C) formar una capa de polarización de la luz sobre al menos parte de la superficie;

35 (D) formar una capa protectora sobre la capa de polarización de la luz, y que entra en contacto con la misma; en el que

entre los pasos (A) y (C), hay un paso adicional (B) como sigue:

40 (B) depositar como una película delgada una capa intermedia inorgánica de adhesión que es SiO o SiO<sub>2</sub> entre la capa de polarización y el sustrato, entrando dicha capa intermedia inorgánica en contacto con la capa de polarización; y

45 el paso (C) comprende los siguientes pasos (C1) y (C2):

(C1) formar una pluralidad de microsuros sustancialmente paralelos en la superficie más lejana al sustrato de la capa intermedia inorgánica de adhesión depositada en el paso (B); y

50 (C2) depositar una capa de polarización de la luz que comprende tinte de polarización sobre los microsuros formados en el paso (C1), y que entra en contacto con los mismos, sirviendo los microsuros para proporcionar una orientación a las moléculas del tinte de forma que se imparte un efecto de polarización.

55 7. Un procedimiento conforme a la reivindicación 6, que comprende un paso adicional (A1) después del paso (A) como sigue:

60 (A1) formar al menos una subcapa inorgánica promotora de la adhesión distinta de la capa intermedia inorgánica entre el sustrato y la capa intermedia inorgánica;

en el que en el paso (B), la capa intermedia inorgánica está formada directamente sobre una subcapa inorgánica formada en el paso (A1), y entra en contacto con la misma.

65 8. Un procedimiento conforme a la reivindicación 7, en el que la al menos una subcapa inorgánica está formada de silicio, un metal elemental, un óxido de silicio, o un óxido de un metal.

## ES 2 335 408 T3

9. Un procedimiento conforme a la reivindicación 8, en el que la al menos una subcapa inorgánica está formada de cromo metal o de SiO.

5 10. Un procedimiento conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9, en el que en el paso (A), el sustrato proporcionado comprende al menos un revestimiento duro, y el paso (B) se lleva a cabo sobre el revestimiento duro.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

FIG. 1

