



RECUBRIMIENTOS ANTI-RAYADURA PARA LENTES OFTÁLMICAS



Trabajo Fin de Grado

Facultad de Farmacia- Universidad de Sevilla

Diego Bermúdez Domínguez

Curso académico 2018-2019

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

**Facultad de Farmacia
Trabajo Fin de grado
Doble Grado en Farmacia y
Óptica y Optometría**



Título del Trabajo Fin de Grado:

“Recubrimientos anti-rayadura para lentes oftálmicas”

Diego Bermúdez Domínguez

- **Lugar y fecha de presentación: Facultad de Farmacia (Sevilla). Junio de 2019.**
- **Departamento: Química Inorgánica**

**Tutora: Marcela Martínez Tejada
Departamento de Química Inorgánica
Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla**

**Cotutor: Víctor López Flores
Departamento de Física de la Materia Condensada
Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla**

Revisión bibliográfica

Resumen

Los materiales orgánicos han ido sustituyendo al vidrio en las lentes oftálmicas por sus mejores propiedades (resistencia mecánica, peso...), sin embargo, suelen ser materiales relativamente blandos, por lo que acumulan rápidamente rayaduras en el uso diario normal que reducen la vida útil de la lente. Para paliar este problema, se suelen recubrir de materiales inorgánicos duros y transparentes en forma de láminas delgadas que protegen al material orgánico.

En este trabajo de fin de grado se hará una revisión bibliográfica acerca de los materiales y métodos de fabricación y de caracterización de estos recubrimientos anti-rayadura, además de sus últimas tendencias.

Palabras clave: recubrimientos anti-rayadura, lentes oftálmicas, óxido de silicio, óxido de titanio, óxido de circonio.

Índice

1. Introducción.....	5
2. Objetivos.....	8
2.1. Objetivo principal.....	8
2.2. Objetivos secundarios	8
3. Metodología.....	9
4. Resultados y discusión	10
4.1. Materiales utilizados en los recubrimientos antirayadura.....	10
4.2. Métodos de deposición de las capas antirayadura.....	13
4.3. Propiedades y caracterización de los recubrimientos anti-rayadura	24
5. Conclusiones	29
6. Bibliografía	30

1. Introducción

En las últimas décadas, las lentes orgánicas han ido reemplazando a las lentes de origen mineral en la industria oftálmica, debido a los grandes inconvenientes mostrados por estas últimas.

Las lentes minerales, también conocidas como lentes de vidrio, están formadas principalmente por vidrios de silicato sódico-cálcico, con pequeñas cantidades de óxidos de potasio (K_2O), óxidos de boro (B_2O_3) u óxidos de arsénico (As_2O_3). A estas lentes minerales también se les denominan vidrios Crown y tienen un índice de refracción del orden de 1.523 (Navarro, 2006) y una baja dispersión (con números de Abbe de alrededor de 60). El término Crown procede de la palabra del antiguo francés corone (“curvado”), según el proceso de fabricación utilizado tradicionalmente para este tipo de vidrio, mediante soplado y posterior aplanado en forma de disco. Estos vidrios presentan una gran dureza y resistencia al rayado, pero tienen un peso muy elevado y son muy frágiles, por lo que pueden resultar muy peligrosos frente a una fractura, ya que los cristales procedentes de la rotura podrían dañar gravemente el globo ocular. Esto último ha provocado que en países como Estados Unidos su uso se encuentre totalmente prohibido en niños.

El peso de las lentes se relaciona con el índice de refracción del material base. Lentes menos pesadas y de menores espesores necesitarían índices de refracción altos (1.6, 1.7, 1.8 o 1.9) en comparación por ejemplo con el índice más común en vidrios, que es de 1.523. En estas lentes se suelen añadir óxidos de metales pesados para disminuir el espesor y aumentar el índice de refracción, pero éstos aumentan el peso final (Vaimberg et cols., 2019). Esta dificultad ha provocado que las lentes minerales hayan perdido importancia con el paso del tiempo, a favor de las lentes de origen orgánico.

El primer material orgánico utilizado para el diseño de lentes fue el CR-39 o alil-diglicol carbonato (ADC), descubierto a principios de los años 40 por químicos de la empresa PPG y que constituyó la primera alternativa al vidrio (Kampeter,

2019). Esta resina presentaba muchas ventajas, las cuales siguen vigentes hoy en día. El CR-39 es un polímero altamente reticulado, lo que le proporciona la característica de material termoestable, posee un índice de refracción relativamente bajo y un número de Abbe bastante grande lo que le confiere una menor dispersión y una mayor calidad visual. Además protege de la radiación UV y tiene una alta resistencia a los impactos, mayor que la del policarbonato. Tiene, asimismo, una densidad mucho más baja que el vidrio, permitiendo que las lentes tengan un peso un 50% más ligero que las minerales. El índice de refracción del CR-39 es de 1.498, lo que lo hace ideal para ametropías moderadas, pero no está especialmente indicado en ametropías altas, ya que el grosor de la lente debería ser demasiado alto (Navarro, 2007).

Posterior al CR-39, aparecieron más polímeros orgánicos adecuados para la fabricación de lentes oftálmicas, como el policarbonato, el Trivex, o los materiales orgánicos de índice medio (1.6), medio-alto (1.67) y alto (1.7, 1.74, 1.76) (Navarro, 2007).

El policarbonato es otro de los materiales más usados hoy en día para el diseño de lentes, junto con el CR-39. Este material posee una dureza entre media y alta, gran rigidez y una excelente resistencia al impacto (Navarro, 2007). Debido a su composición química se caracteriza por una baja densidad (1.2 g/ml) y un alto índice de refracción (1.586). La baja cristalinidad de este polímero le proporciona una elevada transparencia y esto lo hace adecuado para la fabricación de lentes (Navarro, 2007). El policarbonato, usado en gafas de seguridad, es menos quebradizo que el CR-39, pero también es menos resistente a los arañazos (Samson, 1996).

Sin embargo, tanto el CR-39 como el policarbonato tienen una desventaja en común, la de ser muy sensibles frente a los arañazos y rayaduras. Esto ha motivado el desarrollo y estudio de recubrimientos que protejan las lentes orgánicas, confiriéndoles una mayor resistencia mecánica y características anti-rayadura. Estos recubrimientos comenzaron siendo lacas endurecedoras con compuestos híbridos orgánicos e inorgánicos, depositadas en forma de una capa fina

transparente por ambas caras de la lente. En ellas pequeñas partículas de distintos óxidos se incrustan en una matriz polimérica, que se adhiere al material orgánico de la lente por procesos de inmersión, centrifugación o por métodos de vacío (Caro et al., 2011).

Hoy en día el método más utilizado para recubrir las lentes orgánicas suele ser la inmersión (también llamado dip-coating). En este caso la lente se sumerge en una suspensión de nanopartículas del material del recubrimiento a una velocidad constante. Pasado un tiempo, la lente se extrae también a velocidad constante, formándose finalmente la capa tras un proceso lento de curado con temperatura. El espesor de la capa endurecedora resultante queda determinado por la velocidad de inmersión y de extracción de la lente. En cuanto al curado (o secado) con temperatura del recubrimiento, por lo general se introduce la lente en un horno a una temperatura media, favoreciéndose la adhesión sólida entre la lente y el recubrimiento. También pueden secarse por radiación UV (Samson, 1996). Otros métodos de recubrimiento para lentes orgánicas son deposición física en fase vapor (PVD) y la deposición química en fase vapor (CVD), que también son usados a nivel industrial (Gómez-Aleixandre et al., 1991). Todos estos métodos se han mejorado a lo largo de los años para favorecer la adhesión de recubrimiento a la lente, de modo que la película, bajo una presión, aunque tienda a romperse internamente, la lente no presenta fractura y/o rayadura (Samson, 1996). Hoy en día se siguen buscando nuevos recubrimientos que permitan mejorar aún más la calidad de las lentes, para hacerlas cada vez más resistentes y duras mecánicamente sin influir en su función oftálmica.

En este trabajo de fin de grado se mostrará una revisión bibliográfica sobre el uso de recubrimientos anti-rayadura en lentes orgánicas para mejorar sus propiedades mecánicas. Estos recubrimientos en su mayoría son de óxidos de silicio, titanio y circonio. Además, se mostrarán las técnicas más utilizadas para depositarlos en lentes orgánicas, así como las características y propiedades de los recubrimientos anti-rayadura y la caracterización de la capa formada.

2. Objetivos

2.1. Objetivo principal

Realizar una revisión bibliográfica acerca del estado actual en la síntesis y caracterización de recubrimientos anti-rayadura para lentes oftálmicas.

2.2. Objetivos secundarios

- ◆ Identificar los materiales más comunes que se emplean como recubrimientos anti-rayadura en lentes orgánicas, sus características y propiedades.
- ◆ Discutir las diferentes técnicas de depósito de recubrimientos anti-rayadura.
- ◆ Identificar los distintos métodos de caracterización de los recubrimientos anti-rayadura.
- ◆ Comparar las propiedades de los recubrimientos anti-rayadura más empleados.

3. Metodología

El proceso de búsqueda de información se ha llevado a cabo siguiendo una estructura gradual, empezando por términos más generales y concluyendo por los más específicos.

Se comenzó el análisis partiendo de las lentes oftálmicas y de su historia, incluyendo los materiales más empleados en la fabricación de las lentes y los motivos que han llevado prácticamente al desuso de algunos de ellos. Más adelante se realizó una búsqueda de los materiales utilizados en los recubrimientos anti-rayadura y sus respectivas características. De igual modo, se estudiaron los posibles métodos de deposición para estos recubrimientos y las ventajas e inconvenientes mostrados por los mismos. Por último, se buscaron las pruebas a las que son sometidas estas lentes oftálmicas para la valoración y caracterización de los recubrimientos anti-rayadura.

Durante este proceso se utilizaron diferentes bases de datos como “Google Académico”, “PubMed” o “Sciencedirect” entre otras. Además muchos de los artículos de interés sirvieron de base bibliográfica para obtener nuevos artículos y mejorar la revisión bibliográfica. También se recogieron tablas e imágenes de diferentes artículos científicos y páginas web. He de destacar que la información encontrada para desarrollar este tema, ha sido difícil de encontrar ya que la gran mayoría de ella se encuentra bajo secreto industrial.

En la primera búsqueda se introdujo la palabra clave “ophthalmic lens coating” para poder ajustar el tema principal. A continuación se introdujeron los distintos materiales utilizados en los recubrimientos “Silicon dioxide” o “Titanium dioxide”. Más adelante se introdujeron los términos “dip-coating”, “spin-coating”, “CVD” y “PVD”. Para finalizar la búsqueda bibliográfica se introdujeron los términos “scratch testing” y “Bayer abrasion test”.

Por otra parte, se realizaron tablas comparativas con las propiedades generales de los diferentes materiales de recubrimiento y también con los valores obtenidos en las pruebas.

Concluyendo este proceso, se mantuvieron los artículos y páginas web que veremos a lo largo de ésta revisión bibliográfica.

4. Resultados y discusión

4.1. Materiales más comunes utilizados en los recubrimientos anti-rayadura

La composición de los recubrimientos anti-rayadura está basada normalmente en óxidos inorgánicos incrustados en una matriz polimérica orgánica. Mientras que la matriz proporciona el peso ligero y la buena resistencia al impacto, las partículas inorgánicas aportan la estabilidad química y térmica y la dureza.

Los compuestos inorgánicos que se utilizan son el óxido de silicio (SiO_2), el óxido de titanio (TiO_2), el óxido de antimonio (Sb_2O_3) y el óxido de circonio (ZrO_2), siendo el más utilizado el SiO_2 (Caro et al., 2011). Estos óxidos presentan buenas características de resistencia mecánica que los hace adecuados como recubrimientos de lentes orgánicas. En otros casos también se depositan capas de vidrio borosilicato, que incrementan de manera importante la resistencia al rayado de la lente orgánica aunque le confiere mayor peso (Navarro, 2007).

A continuación se muestran las características principales de estos óxidos:

4.1.1. Dióxido de silicio.

El silicio es un elemento químico del grupo 14 de la tabla periódica de los elementos. Se encuentra en forma de SiO_2 , también conocido como sílice. La arena, el cuarzo y gran parte de los minerales son formas del óxido de silicio (Conantec, 2016).

Además de ser abundante, este material se utiliza en una gran variedad de aplicaciones debido a sus excelentes propiedades. Algunas de sus características son: notables propiedades térmicas y de transmisión óptica, acompañado de una buena resistencia al desgaste y a la corrosión. Para aplicaciones ópticas se suele sintetizar el vidrio de silicio a partir de productos químicos, ya que, del otro modo

posible, fundiendo los granos de sílice, se pierden algunas de las propiedades ópticas por el calor (Goodfellow, 2019).

En la Tabla 1 se muestran algunas propiedades de este material:

Tabla 1. Propiedades del óxido de silicio. (Goodfellow, 2019)

	PROPIEDADES	VALORES TÍPICOS
GENERALES	Fórmula química	SiO ₂
	Densidad	2.2 g/cm ³
MECÁNICAS	Resistencia a la tensión	48 MPa
	Resistencia a la compresión	1100 MPa
	Modulo de Young	72 GPa
TÉRMICAS	Temperatura de fusión	950-1300 °C
	Conductividad térmica	1.4 W/mK

4.1.2. Dióxido de titanio

El titanio y sus aleaciones tienen multitud de aplicaciones biomédicas gracias a su biocompatibilidad y su resistencia a la corrosión. Estas propiedades se deben a la formación de un óxido a temperatura ambiente, dióxido de titanio (TiO₂), que alcanza espesores de 2 a 7 nm (Vera et al., 2008).

Para su uso en un recubrimiento de lentes, no se deja que el óxido de titanio se forme de manera natural, ya que estos presentan malas propiedades superficiales, sino que se obtiene mediante oxidación térmica o anódica del material o a partir de la técnica sol-gel, para crecer en los primeros casos, o para depositar en el segundo, una capa de TiO₂ con buenas propiedades químicas, físicas y de resistencia mecánica (Vera et al., 2008).

El TiO₂ se produce en dos formas diferentes. La forma mayoritaria o principal (98%) es el pigmento de dióxido de titanio, que es un polvo blanco y que se utiliza

en aplicaciones que requieren brillo y opacidad. La segunda forma o minoritaria (2%) es un producto ultrafino o nanomaterial con tamaño de partícula inferior a 100 nm, que además de ser transparente tiene la gran ventaja de absorber la radiación ultravioleta. (ChemicalSafetyFacts, 2019). Esta última forma es la que presenta propiedades más adecuadas para los recubrimientos de lentes oftálmicas.

En la Tabla 2 se muestran algunas características generales de este compuesto:

Tabla 2. Propiedades del dióxido de titanio (ChemicalSafetyFacts, 2019)

	PROPIEDADES	UNIDADES
GENERALES	Fórmula química	TiO ₂
	Densidad	4,23 g/cm ³
MECÁNICAS	Dureza	980 kgf/mm ²
	Resistencia a la compresión	900 MPa
	Modulo de Young	250 GPa
TÉRMICAS	Temperatura de fusión	1850 °C
	Conductividad térmica	2,5 W/mK

4.1.3. Óxido de circonio

El circonio tiende a unirse con el oxígeno en la naturaleza, debido a ello, una de las formas más habituales de encontrarlo es formando dióxido de circonio (ZrO₂), también llamada circona. Este compuesto fue descubierto en 1789 por el químico alemán Martin Heinrich Klaproth quien lo obtuvo a partir del calentamiento de ciertas gemas (Martínez, 2011). Desde aquel entonces, las circonas han sido utilizadas con multitud de finalidades entre las que destacan:

- Como pigmentos para materiales cerámicos.
- En piezas que trabajan en ambientes agresivos por su buena resistencia al desgaste.
- Como elementos abrasivos debido a su dureza.
- Como recubrimientos por su resistencia a la corrosión y al choque térmico.

La circona presenta 3 posibles formas en fase cristalina: monocónica, cúbica y tetragonal. El dióxido de circonio se encuentra en fase monocónica a temperatura ambiente, permaneciendo en esta hasta 1170 °C. A temperaturas más elevadas se transforma a fase tetragonal y por encima de 2370 °C se observa la fase cúbica. Para la formación de recubrimientos sobre lentes interesa el estudio de la fase monocónica, que es la que persiste a temperatura ambiente (García-Menocal, Gil, 2003).

4.2. Métodos de deposición de las capas anti-rayadura

Existen distintos métodos para la deposición del recubrimiento anti-rayadura sobre lentes orgánicas. Entre ellos los más importantes y utilizados son el método de inmersión o dip-coating y el de centrifugado o spin-coating, aunque también se pueden utilizar otros métodos de vacío. En este apartado se explicarán los métodos anteriores y se expondrán las ventajas e inconvenientes principales de cada uno de ellos.

4.2.1. Método de inmersión o dip-coating

Entre los distintos métodos de deposiciones químicas de recubrimientos el de inmersión o dip-coating es el procedimiento en uso más antiguo de todos. La primera patente de este proceso fue otorgada a Jenaer Glaswerk en 1939 (Brinker, 2013).

Se trata de sumergir la lente en una disolución que contiene los precursores del recubrimiento, durante un tiempo establecido y a una velocidad constante, y luego extraerla de la disolución a una velocidad determinada v_0 . Al extraer la lente, se arrastra con ella una película de disolución con un espesor λ . Durante este proceso, se elimina parte del solvente y el recubrimiento restante cae de nuevo en la disolución. Al final el recubrimiento se seca y se lleva a temperaturas medias para favorecer su cristalización sobre la lente. Este proceso térmico se lleva a cabo de manera controlada, usando velocidades de calentamiento bajas e incluso con control de la atmósfera para favorecer la adherencia de la capa y la no aparición de

grietas. A pesar de parecer un proceso simple, se deben tener en cuenta muchos factores para garantizar un recubrimiento homogéneo, estable, bien adherido, sin fisuras y con propiedades mecánicas buenas, esto se logra controlando la viscosidad de la disolución, la velocidad de inmersión/emersión, tiempo de contacto de la lente con la suspensión, tamaño de partícula de los precursores de la capa, tensión superficial, temperatura del exterior, entre otros. El espesor de la capa formada se puede estimar a partir de la relación de Landau y Levich (Ecuación 1), donde $L\gamma$ es la tensión superficial del medio dispersante, g es la gravedad, ρ_{sol} es la densidad de la disolución, η su viscosidad, v_0 la velocidad de retirada del sustrato de la disolución, λ es el espesor de la capa de recubrimiento y es una constante definida por Landau y Levich y que es dependiente del medio dispersante (Elshof, 2015) (Brinker, 2013):

$$(4.3)\lambda=0.94(\eta v_0)^{2/3}\gamma L\gamma/6\rho_{sol}. \quad (1)$$

Así, el proceso de dip-coating se puede dividir en 5 pasos o etapas bien definidas:

- **Etapas 1 o inmersión:** la lente limpia se sumerge en la disolución del recubrimiento a una velocidad constante. Puede haber un tratamiento anterior a este paso dependiendo del material de la lente que se quiera recubrir, para mejorar la adhesión.
- **Etapas 2 o inicio:** la lente permanece en la disolución por un tiempo determinado, hasta que comienza a retirarse.
- **Etapas 3 o deposición:** mientras se extrae la lente, se ha depositado sobre la lente una película delgada de recubrimiento. El grosor de la misma depende de los factores que se observan en la fórmula de Landau y Levich (Ecuación 1), donde destacan la velocidad de extracción y la viscosidad de la solución.
- **Etapas 4 o drenaje:** en este paso el exceso de líquido de la superficie de la lente se drena, quedando una capa aún más fina.

- **Etapa 5 o evaporación:** el disolvente se evapora de la superficie de la lente formando una película delgada y dura. Si el disolvente es volátil, esto puede ocurrir en la etapa 3.

En la Figura 1 se muestran cada una de las etapas explicadas anteriormente:

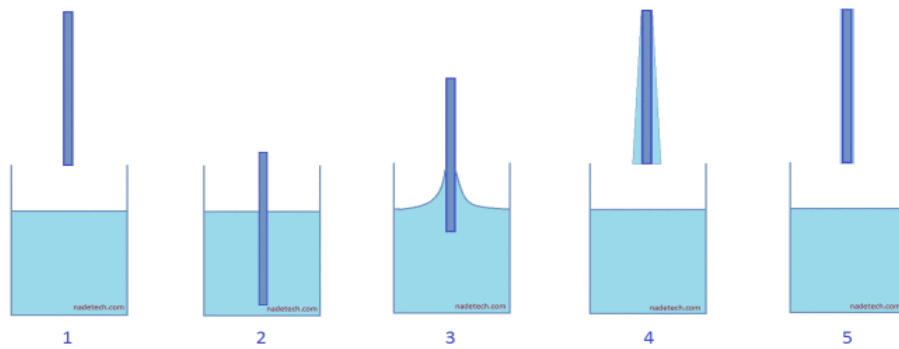


Figura 1. Etapas del proceso de dip-coating (Nadetech Innovations, 2017)

Las ventajas que muestra este tipo de recubrimiento son el bajo costo y que el grosor de la capa es fácilmente ajustable, ya que la lente se puede recubrir con una monocapa del material de recubrimiento o con multicapas siendo necesario para ello varias inmersiones en la disolución coloidal del recubrimiento. Además, con este método es posible recubrir ambas caras de la lente simultáneamente. El inconveniente más importante es la lentitud del proceso (Sahoo et al., 2018).

La Figura 2 muestra un proceso de inmersión industrial de lentes oftálmicas.



Figura 2. Método de dip-coating industrial con lentes oftálmicas (OpticiansClub, 2019)

4.2.2 Método de centrifugación o spin-coating

El spin-coating o centrifugación es otro proceso que se ha utilizado ampliamente para la aplicación de recubrimientos sobre lentes oftálmicas. El proceso consiste básicamente en depositar una pequeña cantidad (o gota) de la disolución con la que se desea recubrir en el centro de la lente y luego girarla a alta velocidad. La aceleración centrífuga hace que la disolución se extienda de manera uniforme hacia los bordes, dejando finalmente una delgada película que ocupará todo el sustrato. Normalmente se gira el sustrato a 3000 rpm (Louisville, 2013), aunque dependerá también de las características reológicas de la disolución de recubrimiento (viscosidad, tamaño de partícula, etc).

El espesor final del recubrimiento y otras propiedades dependerán tanto de la naturaleza de la disolución (velocidad de secado, viscosidad, tensión superficial, porcentaje de sólidos, etc) como de los parámetros elegidos para la centrifugación (velocidad de rotación final y aceleración que a su vez determinarán la velocidad de secado).

Se puede dividir este método en 3 etapas fundamentales (Louisville, 2013):

- **Etapas 1 o deposición:** donde se deposita en el centro de la lente una pequeña cantidad de la disolución con la que se desea recubrir.
- **Etapas 2 o centrifugado:** la lente se hace girar rápidamente. La disolución se esparce por toda la superficie de ésta de manera homogénea.
- **Etapas 3 o secado:** mediante calor o radiación UV, se elimina el disolvente de la superficie de la lente creando una fina capa sólida.

En la Figura 3 se muestran las etapas del proceso de recubrimiento por spin-coating:

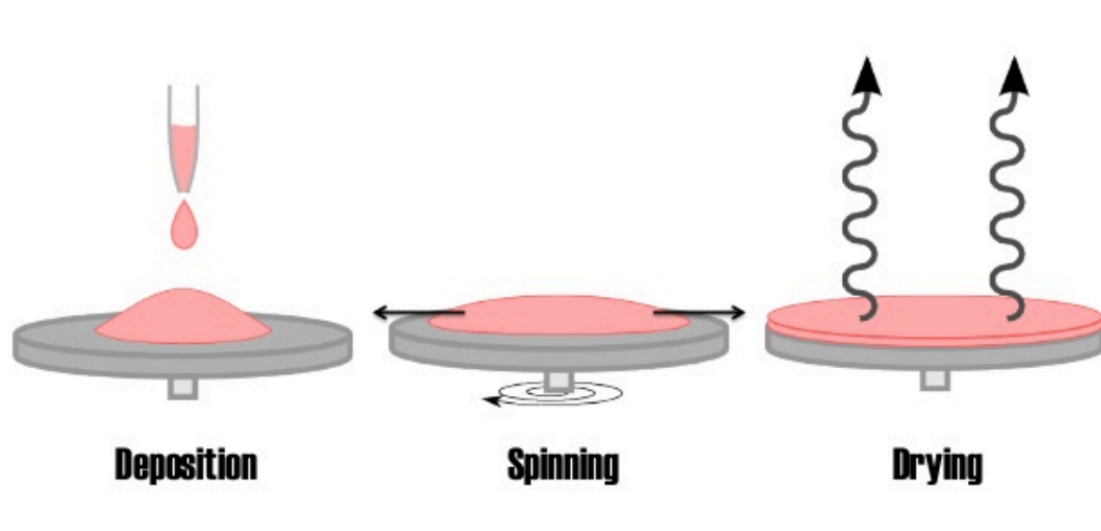


Figura 3. Etapas del proceso de spin-coating (FindLight, 2017)

Este proceso es muy aconsejable siempre y cuando el sustrato a recubrir tenga pequeñas dimensiones, ya que un tamaño mayor dificulta la tarea de girarlo con velocidad. Por esta razón en el recubrimiento de lentes este método gana mucha importancia. Entre las ventajas adicionales del spin-coating se encuentran que es fácil de realizar, barato y que no necesita altas temperaturas. Entre sus inconvenientes mas importantes destacan que no se pueden recubrir ambas caras de la lente simultáneamente y que es lento para realizar recubrimientos multicapa con distintas funciones.

Uno de los factores más importantes en el recubrimiento por centrifugado es la reproducibilidad. Variaciones sutiles en los parámetros que definen el proceso de centrifugado pueden dar lugar a variaciones drásticas en la película recubierta, por lo que hay que tener un control máximo de la velocidad y aceleración de la rotación y de la atmosfera circundante (Louisville, 2013). Igual situación sucede con el método de inmersión o dip-coating. Para solucionar estos inconvenientes entre otros, se utilizan los métodos de vacío, los cuales además de superar los inconvenientes de los métodos tradicionales, generan capas anti-rayaduras en menor tiempo, aunque con un coste de proceso mayor.

4.2.3. Métodos de vacío

Existen diversos métodos que utilizan el vacío o alto vacío para la deposición de recubrimientos anti-rayadura en las lentes oftálmicas. Estos métodos se dividen en dos amplios grupos:

❖ **Deposición química en fase vapor (CVD).**

Esta técnica está basada en la reacción de una mezcla de gases a muy baja presión dentro de una cámara de vacío a una cierta temperatura para formar un producto sólido sobre cualquier superficie dentro de la cámara. En la cámara donde se da la reacción química también se encuentra el sustrato, o lente en este caso, que se desea recubrir, por lo que el producto sólido formado tras la reacción química se adhiere a la lente dando lugar al recubrimiento. Las características principales de la deposición química en fase vapor son: la temperatura de deposición es relativamente baja, el material depositado es de gran pureza y permite obtener un producto con una composición prefijada de antemano (Gómez-Aleixandre et al., 1991).

Un aspecto a tener en cuenta en la técnica de CVD es la presencia de reacciones en paralelo y que compiten entre sí: una reacción heterogénea de las partículas gaseosas sobre la lente o sobre las paredes del reactor y una reacción homogénea en fase gaseosa. La de fase homogénea suele dar lugar a la formación de polvos que se depositan sobre la superficie del sustrato y se adhieren muy lentamente dando lugar a recubrimientos no uniformes. Por lo tanto, para la formación de recubrimientos sobre lentes se debe minimizar la reacción en la fase homogénea (Ojeda et al., 1998). En fase heterogénea, la reacción química que dará lugar al recubrimiento, se da principalmente sobre la superficie de la lente. En este caso el control de crecimiento de la capa es mejor y las capas que se forman son uniformes. Ambas reacciones están controladas por las condiciones experimentales del proceso, por lo tanto, la modificación de estos parámetros permite favorecer una de las dos reacciones (Gómez-Aleixandre et al., 1991). Para

favorecer la reacción heterogénea se suelen utilizar presiones por debajo de la atmosférica de ahí la necesidad de utilizar cámaras y bombas de vacío.

La película formada puede tener un espesor desde pocos nanómetros (específico para lentes) a varias micras. Este proceso se utiliza no sólo en aplicaciones ópticas y electrónicas, sino que también se utiliza en aplicaciones químicas y mecánicas cuando se requiere una capa muy fina (PhotonExport, 2019).

En la Figura 4 se muestra un esquema básico de un proceso CVD, indicando las reacciones homogéneas y heterogéneas.

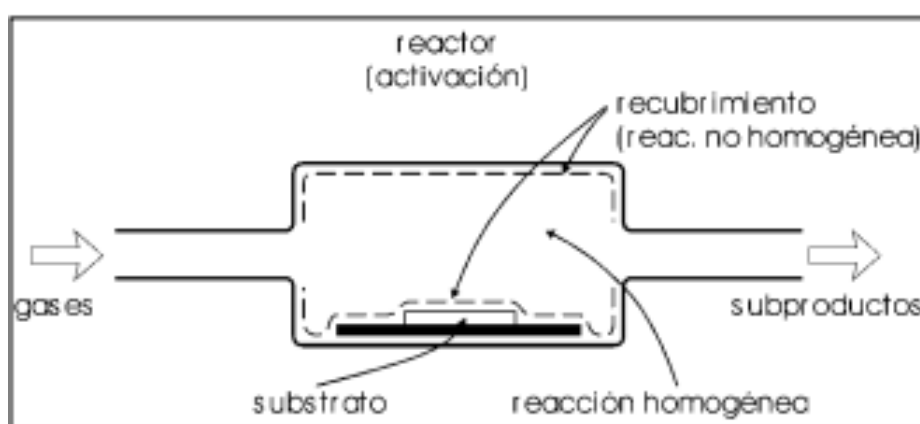


Figura 4. Esquema básico de un proceso CVD (Ojeda et al., 1998)

Las moléculas gaseosas necesitan ser activadas para que se de la reacción, ya que en ausencia de esta activación los gases no reaccionarían o lo harían de forma muy lenta. Existen, por lo tanto, distintos tipos de deposición química en fase vapor teniendo en cuenta el sistema de activación que posibilita la reacción (Ojeda et al., 1998). Los tipos de CVD más empleados para recubrir lentes oftálmicas son:

- CVD térmico.

Es el método más usado en los reactores de deposición química en fase vapor. En esta deposición se utiliza el calor como método de activación de las partículas gaseosas. Los reactores de CVD térmicos suelen estar formados por varios elementos: un sistema de inyección de gases, un sistema que mantiene el vacío o la presión constante, la lente sobre la que se deposita el producto formado y una fuente de calor. Esta fuente de calor puede situarse en las

paredes del reactor y debajo del sustrato o sólo debajo del sustrato a recubrir (Ojeda et al., 1998).

En la Figura 5 se muestra un reactor de deposición química en fase vapor activado térmicamente, así como sus elementos principales:

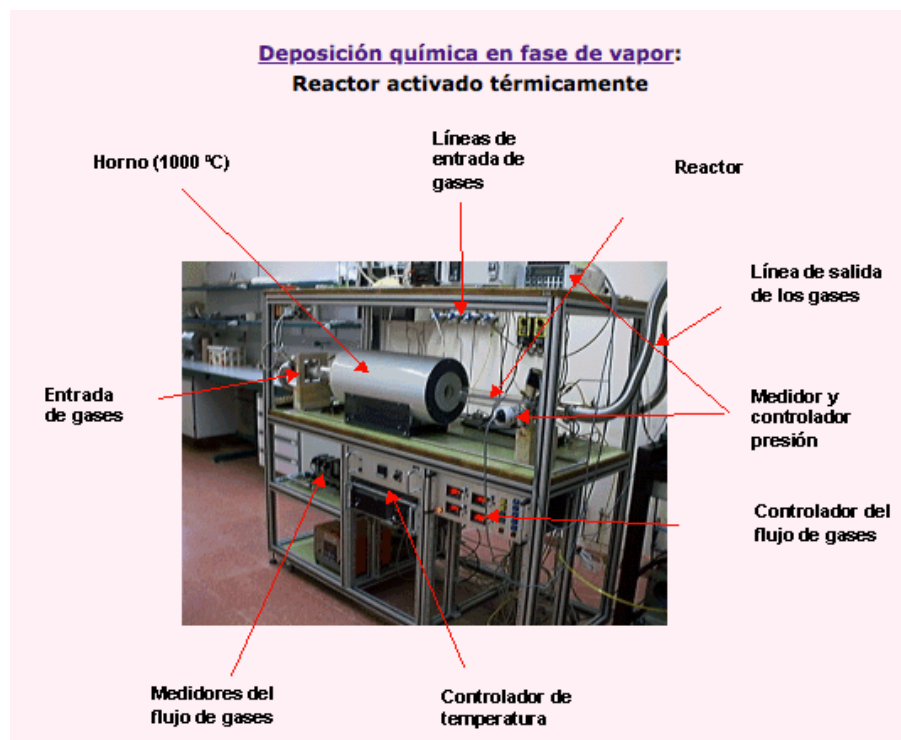


Figura 5. Reactor de CVD activado térmicamente (ICMM, 2019)

- CVD asistido por plasma

En este caso, una fuente de excitación electromagnética (típicamente una descarga eléctrica, un tren de pulsos de microondas o una emisión de radiofrecuencia), excita las moléculas del gas de la cámara transformándolo en un plasma, es decir, separando algunos de los electrones de los átomos. El activador de la reacción es, por tanto, ese plasma (ICMM, 2019). Este estado excitado de las moléculas presenta unos niveles de reactividad mucho más altos que los átomos o moléculas del gas en estado normal. En estas técnicas de CVD asistida por plasma se trabaja a presiones muy reducidas, entre 0.01 y 1 Torr, para asegurar la uniformidad del recubrimiento (Ojeda et al., 1998).

La Figura 6 muestra un esquema de un reactor de deposición química en fase vapor asistido por plasma:

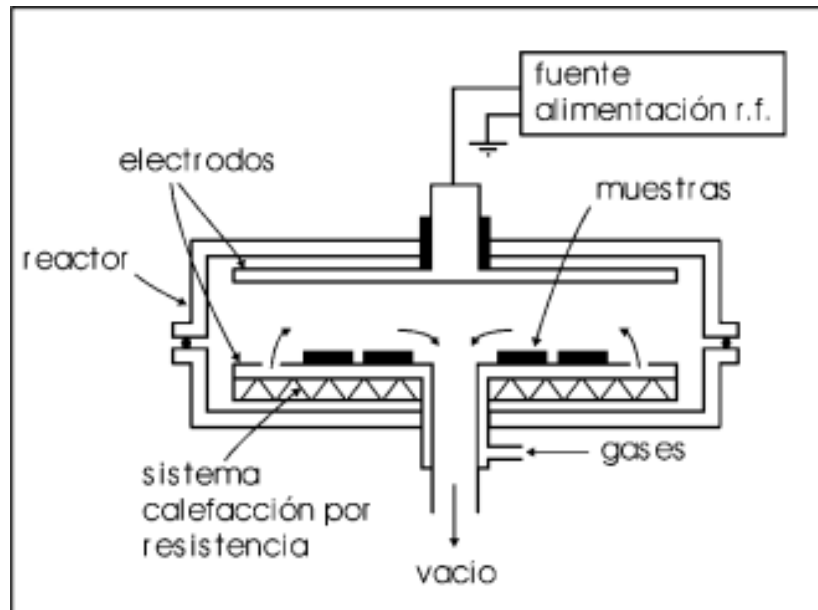


Figura 6. Esquema de un reactor de CVD activado por plasma (Ojeda et al., 1998).

- CVD asistido por fotones

En el método de activación por fotones, las moléculas de los gases son expuestas a radiación electromagnética de energía suficientemente elevada como para llevar a las moléculas a estados energéticos muy activos, aumentando de forma notable la velocidad de reacción y de deposición (Ojeda et al., 1998).

En general las técnicas de CVD suelen utilizarse para recubrir lentes oftálmicas dada su rapidez y fácil escalado industrial, donde no se requiere una preparación complicada de la superficie de la lente, ya que se generan enlaces químicos que mantienen el recubrimiento bien adherido a la superficie de la lente sin necesidad de fuertes requerimientos de limpieza o acabado superficial.

❖ **Deposición física en fase vapor (PVD).**

La deposición física en fase vapor engloba a aquellos procesos en los que el material de recubrimiento de la lente se vaporiza, desde una fuente sólida o líquida, en forma de átomos o moléculas y se transporta en forma de vapor en un entorno de vacío o de baja presión hasta la lente, donde se condensa (Donald, 2010). El recubrimiento por deposición física en fase vapor se diferencia del recubrimiento por deposición química en fase vapor en que el primero de ellos no requiere que ocurran reacciones químicas sobre la superficie de la lente, ya que se parte del material de recubrimiento previamente consolidado, que se denomina blanco (Thierry, 2016).

Los recubrimientos por PVD son procesos respetuosos con el medio ambiente ya que reducen en gran medida la cantidad de sustancias tóxicas utilizadas con respecto a los métodos que utilizan sustancias precursoras y reacciones químicas como es el caso de los métodos CVD o los tradicionales de depósito (dip-coating, spin-coating) (Hughes, 2019).

Todos los procesos de PVD constan de tres etapas o fases comunes (Sigma-Aldrich, 2019):

- **Etapas 1.** Vaporización del material sólido por vacío a alta temperatura o por plasma gaseoso.
- **Etapas 2.** Transporte del vapor hasta la superficie de la lente.
- **Etapas 3.** Condensación sobre la lente formando la película delgada.

Las diferentes tecnologías de PVD comparten estas tres etapas pero se diferencian en los métodos utilizados para vaporizar y depositar el material. Los dos métodos más comunes para la vaporización del material sólido y recubrir lentes son la evaporación térmica y la pulverización catódica. La evaporación térmica alcanza la vaporización del material al calentarlo en condiciones de vacío mientras que la

pulverización catódica crea el vapor a través del bombardeo del blanco de recubrimiento con iones gaseosos acelerados, que suelen ser iones argón (Sigma-Aldrich, 2019).

En la Figura 7 se esquematiza un proceso de deposición física en fase vapor activado por pulverización catódica:

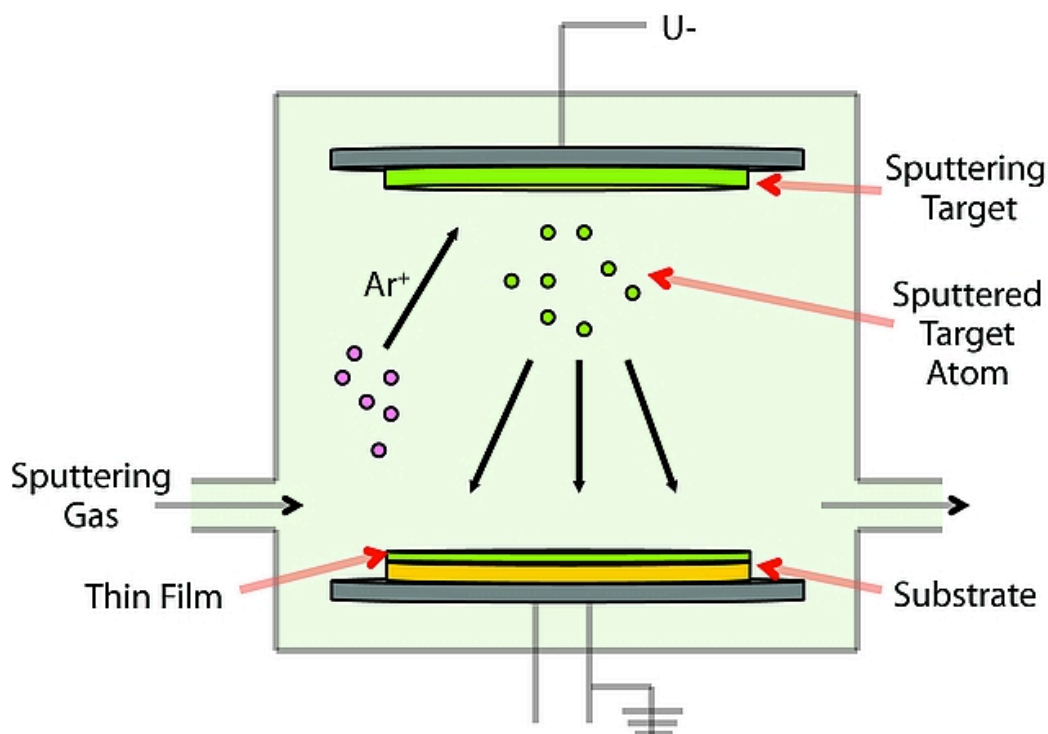


Figura 7. Esquema de PVD por pulverización catódica (Sigma-Aldrich, 2019)

En el estudio realizado por Samson (Samson, 1996) se indicaron que las limitaciones que mostraban los métodos tradicionales de recubrimiento (inmersión y centrifugación) estaban impuestas por las altas temperaturas de tratamiento térmico final que necesitaban estos procesos. Sin embargo, las técnicas de vacío (PVD y CVD) no requerían estas altas temperaturas y además permitían un mayor control de las características de los recubrimientos (Samson, 1996).

Caro et al. (Caro et al., 2011), estudiaron cuatro tipos de recubrimientos, de los cuales, tres de ellos se depositados por el método de inmersión y el cuarto mediante centrifugación o spin-coating.

Otro estudio realizado en el año 2004 utilizó el método de inmersión o dip-coating para deposición de un recubrimiento anti-rayadura en una lente de policarbonato (Charitidis et al., 2004).

4.3. Propiedades y caracterización de los recubrimientos.

Para la caracterización de los recubrimientos anti-rayadura se suelen realizar distintas pruebas que determinan valores como la dureza del material (H), el módulo de Young (E), la adherencia o la resistencia a la abrasión. Los dos principales métodos para cuantificar la dureza, el módulo de Young y la adherencia son el ensayo de indentación y el ensayo de rayado (Samson, 1996). Como ejemplo ilustrativo de estas técnicas, y sin pérdida de generalidad, paso a resumir un caso particular (Caro et al., 2011):

Este estudio, comparó cuatro recubrimientos distintos para lentes orgánicas (A, B, C y D), producidos por diferentes fabricantes y por métodos distintos.

- El recubrimiento A estaba formado por nanopartículas de óxido de silicio incrustadas en una matriz de polímero de polisiloxano. Este recubrimiento se aplicó mediante inmersión y se curó térmicamente durante 4 horas a 100 °C, obteniéndose un espesor de 2 µm.
- El recubrimiento B contenía principalmente nanopartículas de óxido de estaño, titanio y antimonio incrustadas inmediatamente, 6 días y 21 días después de mezclar todos los compuestos, en una matriz de poliuretano y polisiloxano, así también se obtuvieron recubrimientos envejecidos B. Durante este tiempo la mezcla se mantuvo a 20 °C. Para su aplicación se utilizó también la tecnología de inmersión y las muestras se secaron durante 3 horas a 120 °C, obteniéndose una capa de 2 µm de espesor.

- El recubrimiento C estaba formado por nanopartículas de óxido de silicio incrustadas en una matriz de polímero acrílico y de polisiloxano. Éste se depositó mediante tecnología de centrifugación y se curó irradiándolo con luz ultravioleta y un posterior secado térmico. Se obtuvo de esta manera un depósito de 5 μm .
- Finalmente el recubrimiento D contenía partículas de óxido de titanio y circonio en una matriz de polisiloxano. Se depositó por inmersión y se curó térmicamente durante 3 horas a 120 °C para obtener un grosor de 2 μm .

En la realización del estudio de dureza , módulo de Young y porcentaje de abrasión se eligieron tres materiales orgánicos diferentes para la deposición de los recubrimientos A, B, C y D. El primer material es el CR-39, ya explicado con anterioridad y comercializado por PPG Company. El segundo material es el Superfin (SF), un polímero termoestable, variación del CR-39, con un índice de refracción ligeramente más alto y que pertenece a Indo Lens Group. El tercer material utilizado es el MR7, un polímero de poliuretano con índice de 1.67 comercializado por Mitsui Company (Caro et al., 2011).

Para estimar la resistencia a la abrasión de cada uno de los recubrimientos, se realizó el test de Bayer, donde la lente se colocó en una bandeja que contenía un material abrasivo parecido a la arena y se hizo girar la bandeja, desgastando la superficie de la lente. La prueba depende en alto grado de las condiciones ambientales, por lo que se utilizó una lente de CR-39 como referencia para normalizar los resultados. La velocidad se ajustó a 150 ciclos/min y se utilizaron 500 gramos de arena cuya composición era: 75% de alúmina y 23% de circonia (Caro et al., 2011).

En la tabla 3 se muestran los datos mas relevantes de dureza, módulo de Young y porcentaje de abrasión para los materiales utilizados en la fabricación de lentes oftálmicas y los mismos datos tras la aplicación de distintos recubrimientos anti-rayadura. Estos datos se comparan con una lente mineral común:

Tabla 3. Valores de dureza, módulo de Young y porcentaje de abrasión (Caro et al., 2011).

Material	Dureza (H) GPa	Mód. Young (E) GPa	% Abrasión	Grosor de la película μm
Lente mineral	5.9 \pm 0.2	73.3 \pm 0.1	-	-
CR-39	0.21 \pm 0.02	3.7 \pm 0.1	22.2 \pm 0.2	-
MR7	0.33 \pm 0.04	5.9 \pm 0.3	52.2 \pm 0.5	-
SF	0.28 \pm 0.02	4.2 \pm 0.2	25.0 \pm 0.3	-
SF+rec. A	0.70 \pm 0.1	7.6 \pm 0.5	-	1.8
MR7+rec. B	0.42 \pm 0.07	6.3 \pm 0.4	10.0 \pm 1.6	1.7
MR7+envej. B	0.41 \pm 0.05	5.6 \pm 0.4	17.5 \pm 0.2	1.7
CR39+rec. A	-	-	6.2 \pm 0.4	-
SF+rec. C	0.24 \pm 0.03	3.8 \pm 0.3	-	4.5
MR7+ rec. D	0.70 \pm 0.09	9.0 \pm 0.4	5.6 \pm 0.1	1.9

Se observa como el material mineral aporta una dureza y un módulo de Young muy superior al resto de materiales orgánicos estudiados (CR-39, MR7 y SF), incluso cuando se le aplican los distintos recubrimientos. Dentro de los materiales orgánicos, el que presenta mayor dureza y elasticidad es el MR7, seguido del SF y por último el CR-39. Valorando ya los distintos recubrimientos aplicados, se comprueba como los recubrimientos que presentan mayor dureza y elasticidad son el material SF+recubrimiento A y el material MR7+recubrimiento D, es decir, con las películas formadas por óxido de silicio en matriz de polisiloxano y con el recubrimiento formado por óxido de titanio y óxido de circonio en matriz de polisiloxano.

La lente que presenta menos porcentaje de abrasión en el test de Bayer es el material CR-39+recubrimiento A, seguido de la lente compuesta por MR7+recubrimiento B, que contenía principalmente nanopartículas de óxido de estaño, titanio y antimonio incrustadas en una matriz de poliuretano y polisiloxano, aplicado también mediante el método de inmersión o dip-coating.

Es importante destacar el grosor de la película SF+recubrimiento C, depositado mediante el método de spin-coating. Esta película duplica en espesor al resto de recubrimientos realizados mediante el método de dip-coating.

Tanto en el estudio anterior (Caro et al., 2011) como en el realizado antes por (Charitidis et al., 2004) se utilizó un sistema Nanoindenter XP equipado con una punta de diamante parabólica para los experimentos de rayadura y de indentación.

En la Figura 8 se muestra un esquema del sistema Nanoindenter XP:

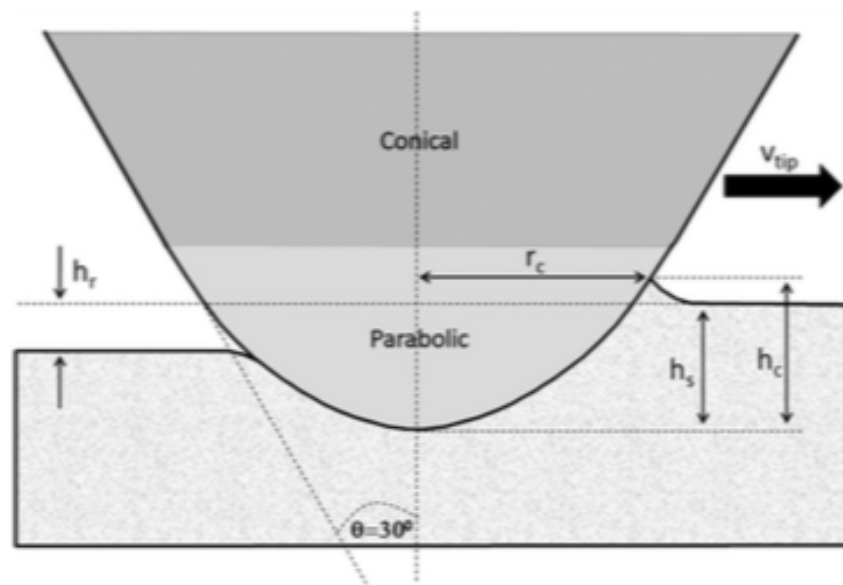


Figura 8. Esquema del sistema Nanoindenter XP (Caro et al., 2011).

En el test de indentación realizado por (Charitidis et al., 2004) se observa el comportamiento de la lente al ser sometido al test antes y después de aplicarle el recubrimiento anti-rayadura. Se observa en la curva de retroceso como el comportamiento elástico ha sido modificado y como tras aplicar la misma fuerza en ambos casos, la lente de policarbonato que no tiene la película protectora sufre una deformación mucho mayor que la que si lo tiene. Aplicando una fuerza máxima de 0,06 mN la lente de policarbonato presenta una deformación de 120 nm mientras que la lente que lleva el recubrimiento varia unos 75 nm. Se puede concluir entonces que tanto la dureza como la elasticidad del material han sido mejoradas tras aplicarle la película anti-rayadura.

La Figura 9 muestra los resultados realizados por (Charitidis et al., 2004) para el test de indentación:

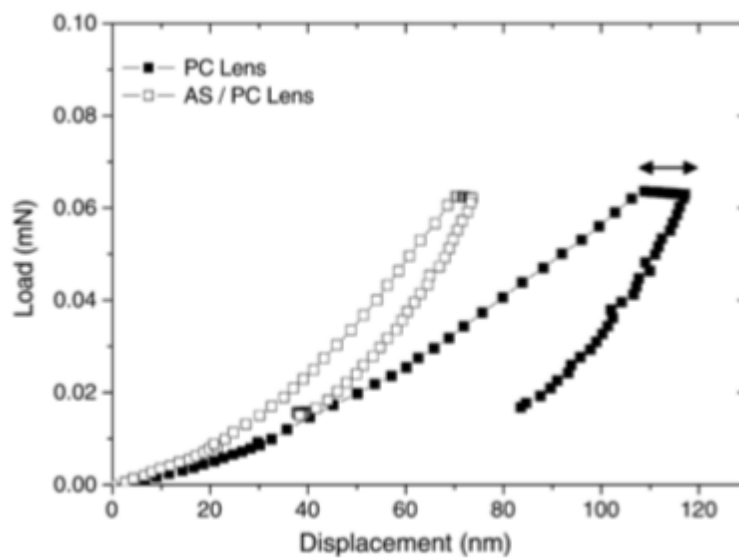


Figura 9. Resultados del test de indentación (Charitidis et al., 2004)

5. Conclusiones

En primer lugar, en esta revisión bibliográfica se han mostrado los motivos que han llevado a la aparición y posterior desarrollo de los recubrimientos anti-rayadura.

Se han puesto de manifiesto las ventajas e inconvenientes de cada uno de los métodos utilizados para depositar estos recubrimientos anti-rayadura. El método de inmersión o dip-coating es el más utilizado debido a su sencillez y a que se trata de un proceso barato y sin altos requerimientos. La centrifugación o spin-coating se trata también de un proceso barato y que nos permite realizar recubrimientos con mayor grosor en menor tiempo. Los métodos de vacío, sin embargo, son procesos más caros pero que se utilizan industrialmente debido a su rapidez y a que tienen un mayor control sobre las características de la capa a depositar. Sin embargo, en esta revisión bibliográfica, no se pudieron encontrar resultados directos de ellos debido a que permanecen bajo secreto industrial.

Tras haber realizado una búsqueda bibliográfica acerca de los materiales usados en los recubrimientos anti-rayadura de lentes oftálmicas, se ha observado que el recubrimiento de óxido de silicio en una matriz de polisiloxano es hasta ahora una de las mejores opciones para aportar dureza y elasticidad al material base de la lente. Se estudió otro recubrimiento que aportaba similares características que el anterior y que estaba formado por una mezcla de óxido de titanio y óxido de circonio en una matriz de polisiloxano. Ambos recubrimientos fueron aplicados mediante el método de dip-coating o inmersión obteniéndose lentes con mejores propiedades anti-rayadura y de resistencia mecánica.

6. Bibliografía

1. Brinker, C. J. (2013). Dip Coating.
2. Caro J., Cuadrado N., González I., Casellas D., Prado J. M., Vilajoana A., Dürsteler, J. C. (2011). Microscratch resistance of ophthalmic coatings on organic lenses. *Surface and Coatings Technology*, 205(21–22), 5040–5052.
3. Charitidis, C., Laskarakis, A., Kassavetis, S., Gravalidis, C., & Logothetidis, S. (2004). Optical and nanomechanical study of anti-scratch layers on polycarbonate lenses, 36, 171–179.
4. ChemicalSafetyFacts. (2019). Usos del dióxido de titanio | Información sobre la seguridad química. Retrieved May 26, 2019, from <https://www.chemicalsafetyfacts.org/es/dioxido-de-titanio/#safety-information>
5. Conantec. (2016). Nanotecnología basada en dióxido de silicio SiO₂. Retrieved May 23, 2019, from <https://www.co-nantec.com/blog/nanotecnologa-basada-en-dioxido-de-silicio-sio2>
6. Donald M., M. (2010). *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing* (Second edi). Kidlington, Oxford: Elsevier Inc.
7. Elshof, J.E. (2015). 4 - Chemical solution deposition techniques for epitaxial growth of complex oxides. In G. Koster, M. Huijben, & G. Rijnders (Eds.), *Epitaxial Growth of Complex Metal Oxides* (pp. 69–93). Woodhead Publishing.
8. FindLight. (2017). AR Coating Techniques: Thin Film Deposition Methods. Retrieved May 29, 2019, from <https://www.findlight.net/blog/2017/12/15/ar-coating-techniques/>
9. García-Menocal, D., & Gil, F.J. (2003). *Cerámicas de circona para aplicaciones biomédicas* (Vol. 46).
10. Gómez-Aleixandre, C., Sánchez, O., Vázquez, L., & Albella, J. M. (1991). Obtención de materiales cerámicos por deposición química en fase de vapor (CVD).

11. Goodfellow. (2019). Dióxido de Silicio - Cerámicas - Cerámica y Vidrio Industriales - Goodfellow-Ceramics. Retrieved May 22, 2019, from <http://www.goodfellow-ceramics.com/sp/productos/ceramicas/dioxido-de-silicio/>
12. Hughes, M. (2019). What Is PVD Coating? Physical Vapor Deposition Coatings. Retrieved June 9, 2019, from <http://www.semicore.com/what-is-pvd-coating>
13. Instituto de Ciencias de los Materiales de Madrid. (2019). Descripción de las técnicas de CVD. Retrieved June 9, 2019, from https://www.icmm.csic.es/fis/espa/cvd_activacion.html
14. Kampeter, M., Kampeter, K., & Thung, D. (2019). Ópticas tradicionales. CR39. Retrieved May 11, 2019, from <https://www.gafas.es/glosario/cr-39>
15. Louisville, U. (2013). Spin Coating Theory., 2–3.
16. Martínez, N. (2011). Martin Klaproth, el padre de la química analítica - RTVE.es. Retrieved from <http://www.rtve.es/noticias/20110415/martin-klaproth-padre-quimica-analitica/424931.shtml>
17. Nadetech Innovations. (2017). Dip coating process – Nadetech Innovations. Retrieved May 27, 2019, from <https://nadetech.wordpress.com/2017/05/18/dip-coating/>
18. Navarro, A. Materiales ópticos inorgánicos: propiedades de vidrios y metales para óptica. 5ª ed. España; 2006.
19. Navarro, A. Materiales ópticos orgánicos: monturas y lentes. 1ª ed. España; 2007.
20. Ojeda, F., Marti, F. J., & Albella, J. M. (1998). Cerámica y Vidrio Preparación de recubrimientos cerámicos mediante técnicas de CVD.

21. OpticiansClub. (2019). Scratch Resistant Coatings Technology for Lenses. Retrieved May 28, 2019, from <http://www.opticianclub.com/scratch-resistant-coatings.html>
22. PhotonExport. (2019). Deposición física en fase vapor (pvd) – Photonexport. Retrieved June 9, 2019, from <https://photonexport.com/es/equipos/pvd/>
23. Sahoo, K., Manoharan, B., & Sivakumar, N. (2018). Chapter 1 - Introduction: Why Perovskite and Perovskite Solar Cells? In S. Thomas & A. Thankappan (Eds.), *Perovskite Photovoltaics* (pp. 1–24).
24. Samson, F. (1996). Ophthalmic lens coatings, 81, 79–86.
25. Sigma-Aldrich. (2019). Physical Vapor Deposition (PVD). Retrieved June 4, 2019, from <https://www.sigmaaldrich.com/materials-science/material-science-products.html?TablePage=108832720>
26. Thierry. (2016). Recubrimiento por PVD; Ventajas y desventajas del recubrimiento por PVD. Retrieved from <https://www.thierry-corp.com/mx/plasma/conceptos-fundamentales/recubrimiento-por-pvd/>
27. Vaimberg, E., Vaimberg, J., Vaimberg, I., & Vaimberg, T. (2019). Lentes Minerales | Óptica y Ortopedia Popular. Retrieved June 11, 2019, from <https://oopopular.com.ar/lentes-minerales/>
28. Vera M.L., Ares A.E., Lamas D.G., Schvezov C.E. (2008). Preparación y caracterización de recubrimientos de dióxido de la aleación Ti-6Al-4V . Primeros resultados. *Anales Afa*, 20, 178–183.