

19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

11) N° de publication : **2 909 187**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

21) N° d'enregistrement national : **06 55085**

51) Int Cl⁸ : **G 02 B 1/10 (2006.01), G 02 B 1/04**

12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22) Date de dépôt : 23.11.06.

30) Priorité :

43) Date de mise à la disposition du public de la demande : 30.05.08 Bulletin 08/22.

56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

71) Demandeur(s) : **ESSILOR INTERNATIONAL (COMPAGNIE GENERALE D'OPTIQUE) Société anonyme — FR.**

72) Inventeur(s) : **BERIT DEBAT FABIEN, BOVET CHRISTIAN, CANO JEAN PAUL et LECLAIRE YVES.**

73) Titulaire(s) :

74) Mandataire(s) : **CABINET HARLE ET PHELIP.**

54) **ARTICLE D'OPTIQUE COMPORTANT UN REVETEMENT ANTI-ABRASION ET ANTI-RAYURES BICOUCHE, ET PROCEDE DE FABRICATION.**

57) L'invention concerne un article d'optique comprenant un substrat revêtu d'un revêtement anti-abrasion et anti-rayures composé d'une couche inférieure et d'une couche supérieure adhérant entre elles, la couche supérieure et la couche inférieure étant des couches de compositions de couche supérieure et inférieure durcies, ladite composition de couche supérieure comprenant au moins un organosilane, ou hydrolysât de celui-ci, de formule $R_n Y_m Si(X)_{4-n-m}$ et au moins un composé, ou hydrolysât de celui-ci, de formule $M(Z)_x$, le ratio suivant étant inférieur à 2,3:

$R_s = \frac{\text{masse de l' extrait sec théorique en composés I dans la composition de couche supérieure}}{\text{masse de l' extrait sec théorique en composés II dans la composition de couche supérieure}}$

ladite composition de couche inférieure comprenant au moins un organosilane, ou hydrolysât de celui-ci, de formule $R'_n Y'_m Si(X')_{4-n-m}$ et, optionnellement, au moins un composé, ou hydrolysât de celui-ci, de formule $M'(Z')_y$, le ratio suivant étant supérieur à 2,3:

$R_i = \frac{\text{masse de l' extrait sec théorique en composés III dans la composition de couche inférieure}}{\text{masse de l' extrait sec théorique en composés IV dans la composition de couche inférieure}}$

Dans les formules ci-dessus, M et M' désignent des métaux ou métalloïdes de valences x et y, au moins égales à

4, les groupes R et R' sont des groupes organiques monovalents liés au silicium par un atome de carbone et contenant au moins une fonction époxy, les groupes X, X', Z et Z' sont des groupes hydrolysables, Y et Y' sont des groupes organiques monovalents liés au silicium par un atome de carbone, n, m, n' et m' étant des entiers tels que n et n' = 1 ou 2 avec n+m et n'+m' = 1 ou 2.

FR 2 909 187 - A1



La présente invention concerne un article d'optique, tel qu'une lentille ophtalmique en verre organique, revêtu d'un revêtement bicouche à base notamment de compositions polysiloxanes thermodurcissables lui conférant simultanément des performances en termes de résistance à l'abrasion et aux rayures proches de celles du verre minéral, et un procédé de fabrication de cet article d'optique.

Les lentilles ophtalmiques en matériau organique transparent, ou verre organique, plus léger que le verre minéral, sont maintenant d'un usage très répandu. Les verres organiques présentent cependant l'inconvénient d'être plus sensibles aux rayures et à l'abrasion que ne le sont les verres minéraux classiques.

Il est classique de revêtir une lentille ophtalmique de divers revêtements afin de conférer à cette lentille des propriétés mécaniques et/ou optiques améliorées. Ainsi, classiquement, on forme sur une lentille ophtalmique successivement des revêtements tels que des revêtements anti-chocs, anti-abrasion et/ou anti-rayures et anti-reflets.

Les revêtements anti-abrasion et/ou anti-rayures utilisés pour protéger la surface des verres organiques sont généralement des revêtements durs monocouches de nature poly(méth)acrylique ou à base d'hydrolysats de silanes.

Une technique connue pour former des revêtements anti-abrasion consiste à polymériser des alcoxysilanes en présence de catalyseurs de durcissement tels que des dérivés de l'aluminium. A titre d'exemple de littérature portant sur cette technique, on peut citer le brevet US 4211823, décrivant des compositions renfermant un hydrolysate d'un silane possédant un groupement époxy et pas moins de deux groupements alcoxy directement liés à l'atome de silicium, de fines particules de silice, certains chélates d'aluminium, dans un milieu solvant renfermant plus de 1 % en masse d'eau, et qui sont utilisés pour revêtir des substrats en matière plastique.

Le brevet US 5916669 décrit un revêtement bicouche dont la couche supérieure, de nature poly(uréthane-acrylate) est une couche dure, plus fragile que la couche inférieure, qui elle est une couche plus souple de nature acrylate. La couche supérieure est une couche conférant une protection contre les rayures, alors que la couche inférieure permet d'augmenter la résistance à l'abrasion de la couche supérieure sans nuire aux propriétés de résistance aux rayures de celle-ci. Le brevet indique que la combinaison de ces deux couches

permet d'obtenir simultanément une bonne résistance à l'abrasion et aux rayures.

Les brevets US 5254395 et US 5114783 décrivent également des revêtements anti-abrasion et anti-rayures bicouches, comprenant une couche supérieure dure à base d'un copolymère acrylique hautement réticulé, adhérant à une couche inférieure souple formée à partir d'un mélange d'un copolymère uréthane-acrylate aliphatique réticulé et d'une plus faible proportion d'un monomère acrylique multifonctionnel.

Le brevet US 6808812 décrit une composition de revêtement anti-abrasion ou anti-rayures, comprenant le produit de la réaction entre l'acide oxalique et un dérivé organométallique, de préférence un titanate tel que le tétra-isopropoxytitanate, un époxyalcoxysilane tel que le γ -glycidoxypropyltriméthoxysilane (GLYMO) et optionnellement un second alcoxysilane tel que le diméthyl-diéthoxysilane (DMDES).

Selon un mode de réalisation décrit dans ce brevet, cette composition peut être déposée sur un substrat déjà revêtu d'un revêtement anti-abrasion de nature (méth)acrylique ou polysiloxane, par exemple à base d'un hydrolysat d'époxyalcoxysilane et de silice colloïdale. Un tel revêtement bicouche présente une combinaison d'excellentes propriétés de résistance à l'abrasion et aux rayures.

Le brevet FR 2721720 divulgue un revêtement bicouche comprenant une couche supérieure de primaire anti-chocs de nature polysiloxane (méthyl-GLYMO ou GLYMO) et une couche inférieure anti-abrasion également de nature polysiloxane, comprenant une matrice de méthyl-GLYMO (γ -glycidoxypropylméthyl-diméthoxysilane) dans laquelle est dispersée de la silice colloïdale.

Il est souhaitable d'améliorer les propriétés anti-rayures de ces revêtements.

La présente invention a donc pour objectif de fournir un article d'optique transparent, notamment une lentille ophtalmique, comprenant un substrat en verre minéral ou organique et un revêtement lui conférant des propriétés de résistance aux rayures et à l'abrasion significativement améliorées, l'obtention de l'une de ces deux propriétés ne devant pas se faire au détriment de l'autre, et ceci même lorsque ledit revêtement est associé à un revêtement anti-reflets.

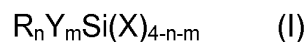
La présente invention a également pour objectif de fournir un revêtement anti-rayures et anti-abrasion tel que ci-dessus, qui ne fragilise pas le substrat sur lequel il est appliqué. Le revêtement anti-rayures et anti-abrasion doit

posséder la transparence requise pour l'application au domaine optique et présenter une bonne adhérence aux substrats, notamment ceux en matériau organique. En outre, les couches le composant doivent présenter une bonne adhérence les unes aux autres.

5 Un autre objectif de l'invention est de fournir un procédé de préparation de tels articles d'optique, qui s'intègre aisément dans le processus classique de fabrication des articles d'optique.

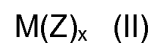
Les buts fixés ci-dessus sont atteints selon l'invention par un article d'optique comprenant un substrat ayant au moins une surface principale
10 revêtue d'un revêtement anti-abrasion et anti-rayures, ledit revêtement étant composé, en partant du substrat, d'une couche inférieure et d'une couche supérieure adhérent entre elles, la couche supérieure étant une couche de composition de couche supérieure durcie et la couche inférieure étant une
15 couche de composition de couche inférieure durcie, ladite composition de couche supérieure comprenant :

- au moins un composé organosilane, ou hydrolysat de celui-ci, de formule :



dans laquelle les groupes R, identiques ou différents, sont des groupes
20 organiques monovalents liés au silicium par un atome de carbone et contenant au moins une fonction époxy, les groupes X, identiques ou différents, sont des groupes hydrolysables, Y est un groupe organique monovalent lié au silicium par un atome de carbone, n et m étant des entiers tels que n = 1 ou 2 avec n+m = 1 ou 2, et

25 - au moins un composé, ou hydrolysat de celui-ci, de formule :

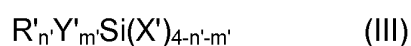


dans laquelle M désigne un métal ou un métalloïde, les groupes Z, identiques ou différents, sont des groupes hydrolysables et x, égal ou supérieur à 4, est la valence du métal ou métalloïde M, le ratio :

30 $R_s = \frac{\text{masse de l'extrait sec théorique en composés I dans la composition de couche supérieure}}{\text{masse de l'extrait sec théorique en composés II dans la composition de couche supérieure}}$

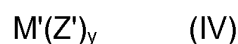
étant inférieur ou égal à 2,3, et ladite composition de couche inférieure comprenant :

35 - au moins un composé organosilane, ou hydrolysat de celui-ci, de formule :



dans laquelle les groupes R', identiques ou différents, sont des groupes organiques monovalents liés au silicium par un atome de carbone et contenant au moins une fonction époxy, les groupes X', identiques ou différents, sont des groupes hydrolysables, Y' est un groupe organique monovalent lié au silicium par un atome de carbone, n' et m' étant des entiers tels que n' = 1 ou 2 avec n'+m' = 1 ou 2, et

- optionnellement, au moins un composé, ou hydrolysats de celui-ci, de formule :



dans laquelle M' désigne un métal ou un métalloïde, les groupes Z', identiques ou différents, sont des groupes hydrolysables et y, égal ou supérieur à 4, est la valence du métal ou métalloïde M', le ratio :

$$R_i = \frac{\text{masse de l' extrait sec théorique en composés III dans la composition de couche inférieure}}{\text{masse de l' extrait sec théorique en composés IV dans la composition de couche inférieure}}$$

étant supérieur à 2,3.

Dans la présente demande, lorsqu'un article d'optique comprend un ou plusieurs revêtements à sa surface, l'expression "déposer une couche ou un revêtement sur l'article" signifie qu'une couche ou un revêtement est déposé sur la surface à découvert (exposée) du revêtement externe de l'article, c'est-à-dire son revêtement le plus éloigné du substrat.

Un revêtement qui est "sur" un substrat ou qui a été déposé "sur" un substrat est défini comme un revêtement qui (i) est positionné au-dessus du substrat, (ii) n'est pas nécessairement en contact avec le substrat, c'est-à-dire qu'un ou plusieurs revêtements intermédiaires peuvent être disposés entre le substrat et le revêtement en question, et (iii) ne recouvre pas nécessairement le substrat complètement.

L'article d'optique de l'invention comprend un substrat, de préférence transparent, en verre organique ou minéral, ayant des faces principales avant et arrière, l'une au moins desdites faces principales comportant un revêtement anti-abrasion et anti-rayures bicouche, de préférence les deux faces principales. Dans le reste de la demande, le revêtement anti-abrasion et anti-rayures de l'invention sera généralement simplement nommé "revêtement anti-abrasion."

De manière générale, le revêtement anti-abrasion de l'article d'optique selon l'invention peut être déposé sur tout substrat, et de préférence sur des substrats en verre organique, par exemple une matière plastique thermoplastique ou thermodurcissable.

Parmi les matériaux thermoplastiques convenant pour les substrats, on peut citer les (co)polymères (méth)acryliques, en particulier le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA), les (co)polymères thio(méth)acryliques, le polyvinylbutyral (PVB), les polycarbonates (PC), les polyuréthanes (PU), les poly(thiouréthanes), les (co)polymères d'allylcarbonates de polyols, les copolymères thermoplastiques éthylène/acétate de vinyle, les polyesters tels que le poly(téréphtalate d'éthylène) (PET) ou le poly(téréphtalate de butylène) (PBT), les polyépisulfures, les polyépoxydes, les copolymères polycarbonates/polyesters, les copolymères de cyclooléfines tels que les copolymères éthylène/norbornène ou éthylène/cyclopentadiène et leurs combinaisons.

Par (co)polymère, on entend un copolymère ou un polymère. Par (méth)acrylate, on entend un acrylate ou un méthacrylate.

Parmi les substrats préférés selon l'invention, on peut citer des substrats obtenus par polymérisation des (méth)acrylates d'alkyle, en particulier des (méth)acrylates d'alkyle en C₁-C₄, tels que le (méth)acrylate de méthyle et le (méth)acrylate d'éthyle, des (méth)acrylates aromatiques polyéthoxylés tels que les di(méth)acrylates de bisphénols polyéthoxylés, des dérivés allyles tels que les allylcarbonates de polyols aliphatiques ou aromatiques, linéaires ou ramifiés, des thio(méth)acrylates, des épisulfures et de mélanges précurseurs polythiols/polyisocyanates (pour l'obtention de polythiouréthanes).

Par polycarbonate (PC), on entend au sens de la présente invention aussi bien les homopolycarbonates que les copolycarbonates et les copolycarbonates séquencés. Les polycarbonates sont disponibles dans le commerce, par exemple auprès des sociétés GENERAL ELECTRIC COMPANY sous la marque LEXAN[®], TEIJIN sous la marque PANLITE[®], BAYER sous la marque BAYBLEND[®], MOBAY CHEMICAL Corp. sous la marque MAKROLON[®] et DOW CHEMICAL Co. sous la marque CALIBRE[®].

Comme exemples de (co)polymères d'allyl carbonates de polyols, on peut citer les (co)polymères d'éthylèneglycol bis (allyl carbonate), de diéthylèneglycol bis 2-méthyl carbonate, de diéthylèneglycol bis (allyl carbonate), d'éthylèneglycol bis (2-chloro allyl carbonate), de triéthylèneglycol bis (allyl carbonate), de 1,3-propanediol bis (allyl carbonate), de propylèneglycol bis (2-éthyl allyl carbonate), de 1,3-butènediol bis (allyl carbonate), de 1,4-butènediol bis (2-bromo allyl carbonate), de dipropylèneglycol bis (allyl carbonate), de triméthylèneglycol bis (2-éthyl allyl carbonate), de

pentaméthylène glycol bis (allyl carbonate), d'isopropylène bisphénol A bis (allyl carbonate).

Les substrats particulièrement recommandés sont les substrats obtenus par (co)polymérisation du bis allyl carbonate du diéthylène glycol, vendu, par exemple, sous la dénomination commerciale CR-39[®] par la société PPG Industries (lentilles ORMA[®] ESSILOR).

Parmi les substrats également particulièrement recommandés, on peut citer les substrats obtenus par polymérisation des monomères thio(méth)acryliques, tels que ceux décrits dans la demande de brevet français FR 2734827.

Bien évidemment, les substrats peuvent être obtenus par polymérisation de mélanges des monomères ci-dessus, ou peuvent encore comprendre des mélanges de ces polymères et (co)polymères.

Selon un mode de réalisation de l'invention, le substrat comprend une face avant et une face arrière, le revêtement anti-abrasion pouvant être appliqué sur au moins l'une des deux. Il est de préférence appliqué sur les faces avant et arrière du substrat.

Par face arrière (généralement concave) du substrat, on entend la face qui, lors de l'utilisation de l'article, est la plus proche de l'œil du porteur. Inversement, par face avant (généralement convexe) du substrat, on entend la face qui, lors de l'utilisation de l'article, est la plus éloignée de l'œil du porteur.

Avant le dépôt du revêtement anti-abrasion sur le substrat éventuellement revêtu, par exemple d'une couche de primaire anti-chocs, il est courant de soumettre la surface dudit substrat éventuellement revêtue à un traitement destiné à augmenter l'adhésion de la couche anti-abrasion inférieure, qui est généralement conduit sous vide, tel qu'un bombardement avec des espèces énergétiques, par exemple un faisceau d'ions ("Ion Pre-Cleaning" ou "IPC"), un traitement par décharge corona, par effluvage ou un traitement par plasma sous vide. Grâce à ces traitements de nettoyage, la propreté de la surface du substrat est optimisée. Un traitement par bombardement ionique est préféré, qui utilise de préférence en tant que gaz ionisant l'argon, l'oxygène, ou leurs mélanges, sous une tension d'accélération allant généralement de 50 à 200 V.

Par espèces énergétiques, on entend des espèces ayant une énergie allant de 1 à 150 eV, de préférence de 10 à 150 eV, et mieux de 40 à 150 eV. Les espèces énergétiques peuvent être des espèces chimiques telles que des ions, des radicaux, ou des espèces telles que des photons ou des électrons.

Un pré-traitement de surface chimique acide, basique ou au moyen d'un solvant ou mélange de solvants peut également être employé.

Selon la présente invention, le revêtement anti-abrasion et anti-rayures peut être déposé directement sur un substrat nu. Dans certaines applications, il est préférable que la surface principale du substrat soit revêtue d'un ou plusieurs revêtements fonctionnels préalablement au dépôt du revêtement anti-abrasion de l'invention. Ces revêtements fonctionnels peuvent être, sans limitation, une couche de primaire anti-chocs, un revêtement polarisé, un revêtement photochrome, un revêtement antistatique ou un revêtement coloré.

Le revêtement anti-abrasion est de préférence déposé sur un substrat nu ou sur un substrat revêtu d'une couche de primaire améliorant la résistance aux chocs et/ou l'adhésion des couches ultérieures dans le produit final.

Ce revêtement peut être toute couche de primaire anti-chocs classiquement utilisée pour les articles en matériau polymère transparent, tels que des lentilles ophtalmiques.

Parmi les compositions de primaire préférées, on peut citer les compositions à base de polyuréthanes thermoplastiques, telles que celles décrites dans les brevets japonais JP 63-141001 et JP 63-87223, les compositions de primaire poly(méth)acryliques, telles que celles décrites dans le brevet US 5,015,523, les compositions à base de polyuréthanes thermodurcissables, telles que celles décrites dans le brevet EP 0404111 et les compositions à base de latex poly(méth)acryliques ou de latex de type polyuréthane, telles que celles décrites dans les brevets US 5,316,791 et EP 0680492.

Les compositions de primaire préférées sont les compositions à base de polyuréthanes et les compositions à base de latex, en particulier les latex de polyuréthane.

Les latex poly(méth)acryliques sont des latex de copolymères constitués principalement par un (méth)acrylate, tel que par exemple le (méth)acrylate d'éthyle, de butyle, de méthoxyéthyle ou d'éthoxyéthyle, avec une proportion généralement mineure d'au moins un autre co-monomère, tel que par exemple du styrène.

Les latex poly(méth)acryliques préférés sont les latex de copolymères acrylate-styrène. De tels latex de copolymères acrylate-styrène sont disponibles commercialement auprès de la société ZENECA RESINS sous la dénomination NEOCRYL[®].

Les latex de polyuréthane sont également connus et disponibles dans le commerce. A titre d'exemple, on peut citer les latex de polyuréthane contenant des motifs polyesters. De tels latex sont également commercialisés par la société ZENECA RESINS sous la dénomination NEOREZ[®] et par la société
5 BAXENDEN CHEMICALS sous la dénomination WITCOBOND[®].

Parmi les compositions de primaire commerciales convenant pour l'invention, on peut citer les compositions Witcobond[®] 232, Witcobond[®] 234, Witcobond[®] 240, Witcobond[®] 242, Neorez[®] R-962, Neorez[®] R-972, Neorez[®] R-986 et Neorez[®] R-9603.

10 On peut également utiliser dans les compositions de primaire des mélanges de ces latex, en particulier de latex polyuréthane et de latex poly(méth)acrylique.

Ces compositions de primaire peuvent être déposées sur les faces de l'article par trempage ou centrifugation puis séchées à une température d'au
15 moins 70 °C et pouvant aller jusqu'à 100 °C, de préférence de l'ordre de 90 °C, pendant une durée de 2 minutes à 2 heures, généralement de l'ordre de 15 minutes, pour former des couches de primaire ayant des épaisseurs, après cuisson, de 0,2 à 2,5 µm, de préférence de 0,5 à 1,5 µm.

Le revêtement résistant à l'abrasion et aux rayures de l'invention est
20 composé de deux couches adjacentes ayant des caractéristiques différentes et présentant une très bonne adhésion l'une à l'autre. Les compositions servant à la préparation des deux couches, la composition de couche anti-abrasion supérieure et la composition de couche anti-abrasion inférieure sont formulées de sorte que ledit revêtement présente un gradient de dureté, la couche
25 supérieure étant plus dure que la couche inférieure.

Par couche supérieure du revêtement anti-abrasion, que l'on appellera simplement "couche supérieure," on entend la couche du revêtement anti-abrasion la plus éloignée du substrat.

30 Par couche inférieure du revêtement anti-abrasion, que l'on appellera simplement "couche inférieure," on entend la couche du revêtement anti-abrasion la plus proche du substrat.

Les deux compositions de revêtement anti-abrasion de l'invention sont des compositions thermodurcissables conduisant, après application sur une surface principale du substrat de l'article d'optique puis durcissement, à un
35 revêtement anti-abrasion et anti-rayures bicouche, préférentiellement de nature polysiloxane.

La composition de couche supérieure comprend nécessairement un agent réticulant de formule II, alors que la présence de l'agent réticulant de formule IV n'est qu'optionnelle dans la composition de couche inférieure. Sa quantité est volontairement limitée afin d'obtenir une couche inférieure plus souple que la couche supérieure qui possède quant à elle, du fait de son taux de réticulation plus élevé, une dureté supérieure.

Dans la présente demande, les caractéristiques et préférences indiquées pour les composés de formules I à IV s'appliquent également à leurs hydrolysats.

Les composés époxysilanes de formules I et III vont tout d'abord être décrits simultanément. Bien entendu, la nature du composé I présent dans la couche supérieure et celle du composé III présent dans la couche inférieure sont indépendantes. Ceci signifie, par exemple, que les valeurs des entiers n et m sont indépendantes de celles des entiers n' et m' .

Les composés de formules I ou III comportent deux ou trois groupes X ou X' hydrolysables directement liés à l'atomes de silicium conduisant chacun à un groupe OH après hydrolyse, un ou deux groupes organiques R ou R' monovalents liés au silicium par un atome de carbone et contenant au moins une fonction époxy, et zéro ou un groupe organique monovalent Y ou Y' (m et $m' = 0$ ou 1). Il est à noter que des fonctions Si-OH peuvent être initialement présentes dans les composés de formules I ou III, auquel cas ils sont considérés comme des hydrolysats.

Les entiers n et m tels que définis ci-dessus définissent trois catégories de composés I. Les composés de formule RYSi(X)_2 , les composés de formule $\text{R}_2\text{Si(X)}_2$, et enfin les composés de formule RSi(X)_3 . Parmi ceux-ci, les époxysilanes de formule RSi(X)_3 , qui comportent trois groupes hydrolysables liés à l'atome de silicium, sont préférés. Les mêmes conclusions s'appliquent aux composés de formule III définis par les entiers n' et m' .

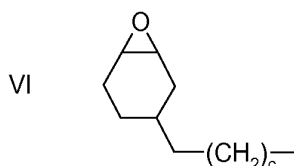
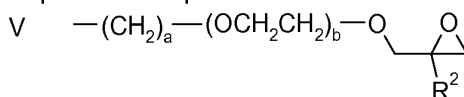
Les groupes hydrolysables X ou X' peuvent désigner, indépendamment les uns des autres et sans limitation, des groupes alcoxy $-\text{O-R}^1$, où R^1 désigne de préférence un groupe alkyle linéaire ou ramifié, de préférence en $\text{C}_1\text{-C}_4$, ou un groupe alcoxyalkyle, des groupes acyloxy $-\text{O-C(O)R}^3$ où R^3 est un groupe alkyle, préférentiellement en $\text{C}_1\text{-C}_6$, de préférence méthyle ou éthyle, les halogènes tels que Cl et Br, les groupes amino éventuellement substitués par un ou deux groupes fonctionnels tels qu'un groupe alkyle ou silane, par exemple le groupe $-\text{NHSiMe}_3$.

De préférence, les groupes X ou X' sont des groupes alcoxy, et en particulier méthoxy, éthoxy, propoxy ou butoxy, mieux méthoxy ou éthoxy, ce qui fait des composés de formules I ou III des époxyalcoxysilanes.

Les groupes R ou R' monovalents liés au silicium par un atome de carbone sont des groupes organiques dans la mesure où ils contiennent au moins une fonction époxy, de préférence une seule fonction époxy.

Par fonction époxy, on entend un groupe d'atomes dans lequel un atome d'oxygène est directement lié à deux atomes de carbone adjacents ou non-adjacents d'une chaîne carbonée ou d'un système carboné cyclique. Parmi les fonctions époxy, les fonctions oxiranes sont préférées, c'est-à-dire les groupes éthers cycliques saturés à trois chaînons.

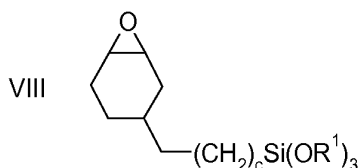
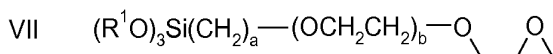
Les groupes R ou R' préférés répondent aux formules V et VI suivantes :



dans lesquelles R² est un groupe alkyle, de préférence un groupement méthyle, ou un atome d'hydrogène, idéalement un atome d'hydrogène, a et c sont des nombres entiers allant de 1 à 6, et b représente 0, 1 ou 2.

Le groupe de formule V préféré est le groupe γ -glycidoxypropyle (R² = H, a = 3, b = 0) et le groupe (3,4-époxy-cyclohexyl)alkyle de formule VI préféré est le groupe β -(3,4-époxy-cyclohexyl)éthyle (c = 1). Le groupe γ -glycidoxyéthoxypropyle peut également être employé (R² = H, a = 3, b = 1).

Les époxysilanes de formule I ou III préférés sont les époxyalcoxysilanes, comportant de préférence un groupe R ou R' et trois groupes alcoxy, ces derniers étant directement liés à l'atome de silicium. Les époxytrialcoxysilanes particulièrement préférés répondent aux formules VII et VIII suivantes :



dans lesquelles R¹ est un groupement alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone, préférentiellement un groupement méthyle ou éthyle, et a, b et c sont tels que définis ci-dessus.

Des exemples de tels époxysilanes sont le γ -glycidoxypropyl triéthoxysilane, le γ -glycidoxypropyl triméthoxysilane, le 2-(3,4-époxy cyclohexyl) éthyltriméthoxysilane, le 2-(3,4-époxy cyclohexyl) éthyltriéthoxysilane. D'autres exemples d'époxytrialcoxysilanes utilisables sont donnés dans le brevet US 4294950. Parmi ceux-ci, le γ -glycidoxypropyltriméthoxysilane (GLYMO) est préféré.

Les époxysilanes I ou III peuvent optionnellement comprendre un groupe organique monovalent Y ou Y' lié directement à l'atome de silicium par une liaison Si-C. Ces groupes peuvent être des groupes hydrocarbonés saturés ou non, de préférence en C₁-C₁₀ et mieux en C₁-C₄, par exemple un groupe alkyle, préférentiellement en C₁-C₄, tel que méthyle ou éthyle, un groupe alcényle tel que le groupe vinyle, un groupe aryle en C₆-C₁₀, par exemple phényle, éventuellement substitués, notamment par un ou plusieurs groupes alkyles en C₁-C₄, un groupe (méth)acryloxyalkyle, ou représentent les groupes analogues fluorés ou perfluorés des groupes hydrocarbonés précités, par exemple des groupes fluoroalkyles ou perfluoroalkyles, ou bien des groupes (poly)fluoro ou perfluoro alcoxy[(poly)alkylènoxy]alkyle.

De préférence, les groupes Y (ou Y') ne comportent pas de fonction susceptibles de réagir avec les silanes hydrolysés présents dans la composition de couche supérieure (ou inférieure), et notamment avec les groupements SiOH et/ou époxy de ces silanes. Idéalement, Y (ou Y') représente un groupe alkyle, préférentiellement en C₁-C₄, et mieux un groupe méthyle.

Les époxysilanes I ou III préférés comportant un groupe Y ou Y' sont des époxydialcoxysilanes tels que le γ -glycidoxypropyl(méthyl) diméthoxysilane, le γ -glycidoxypropyl(méthyl) diéthoxysilane et le γ -glycidoxyéthoxypropyl(méthyl) diméthoxysilane. Lorsqu'ils sont employés, les époxydialcoxysilanes sont de préférence combinés à des époxytrialcoxysilanes tels que ceux décrits ci-dessus, et sont alors préférentiellement utilisés à des teneurs plus faibles que lesdits époxytrialcoxysilanes.

Les composés de formules II et IV vont maintenant être décrits simultanément. Bien entendu, la nature du composé II présent dans la couche supérieure et celle du composé IV présent dans la couche inférieure sont indépendantes. Ceci signifie, par exemple, que la nature des groupes Z est indépendante de celle des groupes Z'.

Les groupes Z ou Z' sont des groupes hydrolysables pouvant être choisis, indépendamment les uns des autres, parmi les groupes hydrolysables précédemment cités dans le cadre de la description des groupes X et X'. Il est à noter que des fonctions M-OH ou M'-OH peuvent être initialement présentes dans les composés de formules II ou IV, auquel cas ils sont considérés comme des hydrolysats.

M ou M' représentent, indépendamment l'un de l'autre, des métaux ou métalloïdes, dont les valences respectives x ou y sont égales ou supérieures à 4, et varient généralement de 4 à 6. Ils sont préférentiellement tétravalents ou pentavalents. De préférence, les composés II ou IV sont des espèces tétravalentes (x = 4, y = 4). Parmi les atomes représentés par M ou M', on peut citer des métaux tels que Sn, des métaux de transition tels que Zr, Hf, Nb, Cr, Ta, W ou Ti ou des métalloïdes tels que le silicium ou le germanium. L'antimoine sous sa forme pentavalente peut également convenir. M ou M' représentent de préférence le silicium, le zirconium, l'aluminium ou le titane, idéalement le silicium.

Ainsi, le composé II préféré est un composé de formule $\text{Si}(\text{Z})_4$, dans laquelle les groupes Z, identiques ou différents, sont des groupes hydrolysables, et le composé IV préféré est un composé de formule $\text{Si}(\text{Z}')_4$, dans laquelle les groupes Z', identiques ou différents, sont des groupes hydrolysables.

Parmi ceux-ci, les composés II ou IV préférés sont les orthosilicates de tétraalkyle (ou tétraalcoxysilanes). On utilise avantageusement le tétraéthoxysilane (ou orthosilicate de tétraéthyle) $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ noté TEOS, le tétraméthoxysilane $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ noté TMOS, le tétra(n-propoxy)silane, le tétra(i-propoxy)silane, le tétra(n-butoxy)silane, le tétra(sec-butoxy)silane ou le tétra(t-butoxy)silane, et de préférence le TEOS.

De façon surprenante, les inventeurs ont trouvé que l'emploi d'un précurseur d'une matrice de silice tel que le TEOS était préférable à l'emploi de silice colloïdale, ce qui apparaîtra clairement à la lecture des exemples. Les revêtements à base d'une composition comprenant un mélange d'un époxyalcoxysilane et de silice colloïdale, largement employés dans l'art antérieur, conduisent à des revêtements dont les performances en termes de résistance à l'abrasion et/ou aux rayures, en particulier à l'abrasion, sont inférieures à celles des revêtements anti-abrasion conformes à l'invention.

Dans les compositions de couche supérieure ou inférieure de l'invention, les composés I à IV peuvent être hydrolysés, partiellement ou totalement.

Avantageusement, ils sont complètement hydrolysés. On préfère utiliser pour l'hydrolyse une quantité d'eau au moins stœchiométrique, c'est à dire une quantité molaire en eau correspondant au moins au nombre de moles de groupes hydrolysables.

5 Les hydrolysats sont préparés de façon connue en soi. Les techniques exposées dans les brevets FR 2702486 et US 4,211,823 peuvent notamment être employées.

Les hydrolysats des composés I à IV peuvent être préparés en ajoutant dans les compositions de l'eau ou un solvant organique ou un mélange d'eau et
10 de solvant organique et de préférence un catalyseur d'hydrolyse des groupes X, X', Z ou Z', tel qu'un acide minéral, typiquement une solution aqueuse d'acide chlorhydrique, sulfurique, nitrique ou phosphorique ou un acide organique tel que l'acide acétique, de préférence HCl.

Les solvants organiques ou le mélange de solvants organiques
15 convenant pour l'étape d'hydrolyse sont de préférence des solvants polaires, notamment les alcanols comme le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol, l'isobutanol, le *n*-butanol et leurs mélanges. D'autres solvants peuvent être employés, par exemple des cétones telles que l'acétone, des éthers tels que le tétrahydrofurane ou le 1,4-dioxane, l'acétonitrile, des solvants aromatiques tels
20 que le toluène ou le xylène ou des chlorures d'alkyle. Le solvant organique préféré est le méthanol.

Les compositions de revêtement anti-abrasion selon l'invention comprennent, après hydrolyse, de préférence au moins 1 % en masse d'eau par rapport à la masse de ladite composition. Cette eau peut provenir d'une
25 hydrolyse incomplète des silanes de départ, de la réaction de condensation des silanols formés au cours de cette hydrolyse ou de l'utilisation d'un excès d'eau.

Après l'étape d'hydrolyse des composés précurseurs I à IV, dont la durée est généralement comprise entre 1h et 24h, préférentiellement entre 2h et 6h, au moins un catalyseur de condensation et/ou au moins un catalyseur de durcissement peuvent optionnellement être ajoutés dans les compositions de
30 couche anti-abrasion inférieure et/ou supérieure afin de diminuer la température et la durée de la condensation et du durcissement. De nombreux exemples de catalyseurs de condensation et/ou de durcissement utilisables sont donnés dans les ouvrages "Chemistry and Technology of the Epoxy Resins", B. Ellis (Ed.) Chapman Hall, New York, **1993** et "Epoxy Resins Chemistry and
35 Technology" 2^{ème} édition, C. A. May (Ed.), Marcel Dekker, New York, **1988**.

Parmi les catalyseurs de condensation des composés I à IV hydrolysés utilisables, on peut citer les acides ou anhydrides d'acides polyfonctionnels saturés ou insaturés. Par acide ou anhydride polyfonctionnel, on entend un acide ou un anhydride d'acide contenant plusieurs fonctions acide ou anhydride
5 d'acide. Ce sont de préférence des composés de nature carboxylique, parmi lesquels on peut citer les acides maléique, chloromaléique, fumarique, itaconique, citraconique, tétrahydrophthalique, triméllitique, oxalique, chlorendique (acide 1,4,5,6,7,7-hexachlorobicyclo[2.2.1]hept-5-ène-2,3-dicarboxylique) et les anhydrides maléique, itaconique, phtalique,
10 hexahydrophthalique, hexahydro-4-méthylphthalique, tétrachlorophthalique, citraconique, 1,2-triméllitique (1,2,4-benzènetricarboxylique), 1,2-cyclohexanedicarboxylique, bicyclo[2.2.1]hept-5-ène-2,3-dicarboxylique, méthylbicyclo[2.2.1]hept-5-ène-2,3-dicarboxylique, bicyclo[2.2.1]hept-5-ène-2,3-dicarboxylique, dodécènysuccinique, dichloromaléique, le dianhydride
15 pyroméllitique, et leurs mélanges. Des acides ou anhydrides non carboxyliques tels que l'anhydride vanadique peuvent également être employés. Les catalyseurs de condensation préférés sont l'acide maléique, l'acide itaconique, l'acide triméllitique et l'anhydride triméllitique.

Les catalyseurs de durcissement agissent notamment au niveau de la
20 polymérisation des fonctions époxy et facilitent l'action des catalyseurs de condensation. Parmi les composés utilisables, on peut citer les dérivés de l'imidazole et leurs sels d'imidazolium, la *N*-cyanoguanidine ($H_2NC(=NH)NHCN$, dimère du cyanamide), qui est également connue sous le nom de dicyandiamide, les sels métalliques d'acétylacétone ayant pour formule
25 $M(CH_3COCHCOCH_3)_n$, dans laquelle M représente un ion métallique, de préférence Zn^{2+} , Co^{3+} , Fe^{3+} ou Cr^{3+} , et n un entier allant généralement de 1 à 3, de préférence égal au degré d'oxydation du métal M, le tétrathiocyanatodiamminechromate(III) d'ammonium $NH_4[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]$, qui est également connue sous le nom de sel de Reinecke, les composés à base
30 d'aluminium, les carboxylates de métaux tels que le zinc, le titane, le zirconium, l'étain ou le magnésium, par exemple l'octoate de zinc ou l'octoate stanneux, les sels d'iodonium tels que les hexafluoroantimonates et tétrakis(pentafluorophényl)borate de diaryliodonium, les sels de sulfonium tels que les hexafluorophosphates et hexafluoroantimonates de triarylsulfonium et
35 leurs mélanges.

Des exemples non limitatifs de dérivés de l'imidazole utilisables en tant que catalyseurs de durcissement sont les 2-alkylimidazoles tels que le 2-

méthylimidazole, 2-phenyl-4-méthylimidazole ou le 2-propyl-4-méthylimidazole, les 1-cyanoalkylimidazoles tels que le 1-cyanoéthyl-2-méthylimidazole, le 1-cyanoéthyl-2,4-diméthylimidazole ou le 1-cyanoéthyl-2-phényl-4,5-dicyanoéthoxyméthylimidazole, et les 5-hydroxyalkylimidazoles tels que le 2-phényl-4-méthyl-5-hydroxyméthylimidazole ou le 2-phényl-4,5-dihydroxyméthylimidazole. D'autres exemples de ces composés sont donnés dans le brevet US 4294950.

Des exemples non limitatifs de composés à base d'aluminium utilisables en tant que catalyseurs de durcissement sont les chélates d'aluminium et les acylates et alcoolates d'aluminium(III) ayant pour formules générales préférées $Al(OC(O)R)_n(OR')_{3-n}$ et $Al(OSiR''_3)_n(OR')_{3-n}$, dans lesquelles R et R' sont des groupes alkyle à chaîne linéaire ou ramifiée ayant de 1 à 10 atomes de carbone, R'' est un groupe alkyle à chaîne linéaire ou ramifiée ayant de 1 à 10 atomes de carbone, un groupement phényle, un groupement acylate de formule $OC(O)R$ où R a la signification indiquée ci-dessus, et n est un nombre entier de 1 à 3. De préférence, R' est un groupe isopropyle ou éthyle, R et R'' sont des groupes méthyle.

Les chélates d'aluminium peuvent être formés en faisant réagir un alcoolate ou un acylate d'aluminium avec des agents chélatants exempts d'azote et de soufre, contenant de l'oxygène comme atome de coordination, par exemple l'acétylacétone, l'acétoacétate d'éthyle ou le malonate de diéthyle. Ils peuvent être choisis parmi l'acétylacétonate d'aluminium noté $Al(acac)_3$, le bisacétylacétonate d'aluminium mono(acétoacétate d'éthyle), le monoacétylacétonate d'aluminium bis(acétoacétate d'éthyle), le di-n-butoxy aluminium mono(acétoacétate d'éthyle) et le di-i-propoxy aluminium mono(acétoacétate d'éthyle). D'autres exemples de ces composés sont donnés dans le brevet EP 0614957. Lorsque le catalyseur de durcissement est un chélate d'aluminium, la composition de revêtement comprend de préférence un solvant organique dont la température d'ébullition à pression atmosphérique est comprise entre 70 et 140 °C, par exemple l'éthanol, l'isopropanol, l'acétate d'éthyle, la méthyléthylcétone ou le tétrahydropyrane.

De préférence, on utilise en tant que systèmes catalytiques dans les compositions de revêtement anti-abrasion de l'invention une combinaison acide itaconique/*N*-cyanoguanidine ou bien un chélate d'aluminium tel que l'acétylacétonate d'aluminium. Les compositions de revêtement anti-abrasion comprenant un mélange de composés I/II ou III/IV, par exemples les compositions de couches supérieures, de même que les compositions de

couches inférieures, comprennent préférentiellement une combinaison acide itaconique/*N*-cyanoguanidine en tant que système catalytique.

Sans vouloir être limités par une quelconque théorie, les inventeurs pensent qu'au-delà d'une certaine teneur en agents réticulants de nature II ou IV, l'emploi d'un système catalytique aussi actif qu'un chélate d'aluminium conduit à une couche durcie dont le taux de réticulation est trop élevé.

Il est donc préférable que les compositions de couches inférieures comprenant plus de 10 % en masse de composés IV par rapport à la masse de la composition, ne comprennent pas de chélate d'aluminium.

Les catalyseurs de durcissement et de condensation sont utilisés dans des proportions classiques permettant d'obtenir la condensation le durcissement des compositions selon l'invention en une durée de l'ordre de quelques heures à des températures de l'ordre de 100 °C. Les catalyseurs de durcissement sont généralement utilisés dans une proportion de 0 à 5 % en masse par rapport à la masse totale de la composition de couche supérieure (ou inférieure), de préférence de 0,1 à 3 %. Les catalyseurs de condensation sont généralement utilisés dans une proportion de 0 à 10 % en masse par rapport à la masse totale de la composition de couche supérieure (ou inférieure), de préférence de 0 à 8 %.

Les deux compositions de revêtement anti-abrasion de l'invention peuvent contenir des additifs classiquement employés dans les compositions de revêtement anti-abrasion et/ou anti-rayures, tels que des tensioactifs qui favorisent la qualité optique du dépôt, de préférence des tensioactifs fluorés ou siliconés, des stabilisants, par exemple des additifs pour prolonger la durée de stockage des compositions tels que des agents chélatants de nature β -dicétone ou β -cétoester comme l'acétylacétone ou l'acétoacétate d'éthyle, des charges, des pigments, des colorants, des absorbeurs d'UV, des antioxydants, des agents de réticulation additionnels et éventuellement des photo-initiateurs si elles contiennent des composés photo-polymérisables.

Les compositions de couche supérieure ou inférieure de l'invention peuvent contenir des charges en faible proportion, généralement une ou plusieurs charges minérales destinées à augmenter la dureté et/ou l'indice de réfraction du revêtement une fois durci.

Les charges minérales peuvent être choisies parmi les oxydes ou fluorures de métaux ou métalloïdes tels que Si, Sb, Ti, Ta, Zr, Al, Ce, Sn, In, W et leurs mélanges, de préférence la silice, le dioxyde de titane, Sb_2O_5 , ZrO_2 , Al_2O_3 et/ou des oxydes mixtes tels que TiO_2/ZrO_2 , $TiO_2/ZrO_2/SiO_2$, et

TiO₂/Fe₂O₃ (particules composites de ces oxydes). De préférence, les charges minérales sont employées sous forme colloïdale, c'est-à-dire sous forme de fines particules dont le diamètre (ou la plus grande dimension) est, de préférence, inférieur à 1 µm, mieux inférieur à 150 nm et mieux encore inférieur à 100 nm, en dispersion dans un milieu dispersant, tel que de l'eau, un alcool, une cétone, un ester ou leurs mélanges, préférentiellement un alcool. Un exemple d'une telle charge est la silice colloïdale, par exemple la silice Nissan Sun Colloid Mast qui renferme 30 % en masse de matière solide SiO₂ en suspension dans le méthanol.

Selon un mode de réalisation préférentiel, la composition de couche supérieure et/ou la composition de couche inférieure de l'invention comprennent moins de 10 % en masse de charges (matières solides) par rapport à la masse totale de la composition, mieux n'en comprennent pas. En particulier, il est souhaitable que la composition de couche supérieure et/ou la composition de couche inférieure de l'invention comprennent moins de 10 % en masse de silice colloïdale par rapport à la masse totale de la composition, mieux n'en comprennent pas.

De préférence, la masse totale des charges présentes dans la composition de couche supérieure et/ou la composition de couche inférieure, autrement dit la masse de l'extrait sec théorique en charges représente moins de 30 % de la masse de l'extrait sec théorique de la composition, mieux moins de 20 % et encore mieux moins de 10 %. Ces préférences s'appliquent également à la masse de l'extrait sec théorique en silice colloïdale.

Par "masse de l'extrait sec théorique en un constituant d'une composition," on entend la masse théorique de matière solide représentée par ce constituant dans ladite composition, c'est-à-dire sa contribution à la masse de l'extrait sec théorique.

La masse de l'extrait sec théorique d'une composition est défini comme la somme de la masse de l'extrait sec théorique en chacun de ses constituants.

Par "masse de l'extrait sec théorique en composant I, II, III ou IV" on entend :

- pour les composés I et III, la masse desdits composés calculée en unités $R_n Y_m \text{Si}(\text{O})_{(4-n-m)/2}$ ou $R'_n Y'_m \text{Si}(\text{O})_{(4-n'-m')/2}$ dans lesquelles R, Y, n, m, R', Y', n' et m' sont tels que définis précédemment ;
- pour les composés II et IV, la masse desdits composés calculée en unités $M(\text{O})_{x/2}$ ou $M'(\text{O})_{y/2}$ où M, M', x et y sont tels que définis précédemment.

La masse de l'extrait sec théorique en composant I, II, III ou IV est plus faible que la masse de composant I, II, III ou IV réellement utilisée. La masse de l'extrait sec théorique en catalyseurs ou charges minérales est généralement égale à la masse de composés réellement utilisée.

5 Les compositions de couche anti-abrasion supérieure et inférieure de l'invention peuvent contenir dans certains modes de réalisation les mêmes catégories de composés, mais se distinguent par leurs teneurs en constituants.

Ainsi, le ratio Rs est inférieur ou égal à 2,3, de préférence inférieur ou égal à 2,0, mieux inférieur ou égal à 1,5, encore mieux inférieur ou égal à 1,25, 10 et de façon optimale est inférieur ou égal à 1,1, Rs étant défini de la façon suivante :

$$Rs = \frac{\text{masse de l'extrait sec théorique en composés I dans la composition de couche supérieure}}{\text{masse de l'extrait sec théorique en composés II dans la composition de couche supérieure}}$$

Cette définition du ratio Rs implique qu'une composition de couche 15 supérieure ne comprenant pas de composant II ne répond pas à la définition de l'invention. Rs est de préférence supérieur ou égal à 0,85, mieux supérieur ou égal à 0,9, encore mieux supérieur ou égal à 0,95.

La masse de l'extrait sec théorique en composés I représente de préférence de 30 à 60 % de la masse de l'extrait sec de la composition de 20 couche supérieure, mieux de 40 à 55 %. La masse de l'extrait sec théorique en composés II représente de préférence de 30 à 60 % de la masse de l'extrait sec de la composition de couche supérieure, mieux de 40 à 55 %. La somme de la masse des extraits secs théoriques en composés I et II représente de préférence au moins 75 % de la masse de l'extrait sec de la composition de 25 couche inférieure, mieux au moins 80 %, mieux encore au moins 85 %.

L'extrait sec théorique de la composition de couche supérieure représente de préférence de 5 à 40 %, mieux de 15 à 25 % en masse, par rapport à la masse totale de la composition.

La composition de couche supérieure contient de préférence de 5 à 30 % 30 en masse de composés I par rapport à la masse de la composition, de préférence de 10 à 25 %, mieux de 10 à 20 %. La composition de couche supérieure contient de préférence de 15 à 50 % en masse de composés II par rapport à la masse de la composition, de préférence de 20 à 40 %, mieux de 25 à 40 %.

35 La somme de la masse des composés I et II représente de préférence de 25 à 65 % de la masse de la composition de couche supérieure, de préférence de 30 à 60 %, mieux de 35 à 55 %. Le ratio de la masse de composés I sur la

masse de composés II dans cette composition va de préférence de 0,25 à 0,60, mieux de 0,30 à 0,60, et encore mieux de 0,35 à 0,45.

Le ratio Ri est supérieur à 2,3, de préférence supérieur ou égal à 3,0, mieux supérieur ou égal à 3,5, encore mieux supérieur ou égal à 4,5, et de façon optimale est supérieur ou égal à 10, Ri étant défini de la façon suivante :

$$Ri = \frac{\text{masse de l' extrait sec théorique en composés III dans la composition de couche inférieure}}{\text{masse de l' extrait sec théorique en composés IV dans la composition de couche inférieure}}$$

Cette définition du ratio Ri implique qu'une composition de couche inférieure ne comprenant pas de composant IV répond à la définition de l'invention, Ri tendant en effet vers une valeur infinie.

La masse de l'extrait sec théorique en composés III représente de préférence plus de 40 % de la masse de l'extrait sec de la composition de couche inférieure, mieux plus de 50 %, mieux encore plus de 60 % et de façon optimale plus de 65 %. La masse de l'extrait sec théorique en composés IV représente de préférence moins de 30 % de la masse de l'extrait sec de la composition de couche inférieure, mieux moins de 25 %, mieux encore moins de 20 % et de façon optimale moins de 10 %. La somme de la masse des extraits secs théoriques en composés III et IV représente de préférence au moins 70 % de la masse de l'extrait sec de la composition de couche inférieure, mieux au moins 75 %, mieux encore au moins 80 %.

L'extrait sec théorique de la composition de couche inférieure représente de préférence de 10 à 50 %, mieux de 25 à 40 % en masse, par rapport à la masse totale de la composition.

La composition de couche inférieure contient de préférence de 15 à 70 % en masse de composés III par rapport à la masse de la composition, de préférence de 20 à 60 %, mieux de 25 à 55 %. La composition de couche inférieure contient de préférence de 0 à 35 % en masse de composés IV par rapport à la masse de la composition, de préférence de 0 à 25 %, mieux de 0 à 15 % et encore mieux de 0 à 10 %. Selon un mode de réalisation particulier, la composition de couche inférieure ne comprend pas de composés de formule IV ou d'hydrolysats de composés de formule IV.

La somme de la masse des composés III et IV représente de préférence de 25 à 75 % de la masse de la composition de couche inférieure, de préférence de 30 à 70 %, mieux de 35 à 65 %. Le ratio de la masse de composés III sur la masse de composés IV dans cette composition est de préférence supérieur ou égal à 1,25, mieux supérieur ou égal à 1,50, encore

mieux supérieur ou égal à 1,75. Selon un mode de réalisation particulier, ce ratio est supérieur ou égal à 4.

Dans l'article d'optique final, l'épaisseur du revêtement anti-abrasion et anti-rayures de l'invention varie généralement de 1 à 15 μm , préférentiellement de 1 à 10 μm , mieux de 2 à 8 μm , et encore mieux de 3 à 6 μm . L'épaisseur de la couche inférieure du revêtement anti-abrasion varie de préférence de 1 à 6 μm , mieux de 2 à 5 μm , et mieux encore de 3 à 5 μm et l'épaisseur de la couche supérieure du revêtement anti-abrasion varie, de façon indépendante, de préférence de 0,5 à 4 μm , mieux de 0,7 à 2 μm et mieux encore de 0,7 à 1,5 μm . Le ratio de l'épaisseur de la couche inférieure sur l'épaisseur de la couche supérieure est de préférence supérieur ou égal à 1,5, mieux supérieur ou égal à 2,0, et encore mieux supérieur ou égal à 3,0.

Un revêtement anti-reflets peut optionnellement être déposé sur le revêtement anti-abrasion et anti-rayures, c'est-à-dire sur la couche supérieure de celui-ci. Un revêtement anti-reflets se définit comme un revêtement, déposé à la surface d'un article d'optique, qui améliore les propriétés anti-réfléchissantes de l'article d'optique final. Il permet de réduire la réflexion de la lumière à l'interface article-air sur une portion relativement large du spectre visible.

Les revêtements anti-reflets sont bien connus et comprennent classiquement un empilement monocouche ou multicouches de matériaux diélectriques tels que SiO , SiO_2 , Al_2O_3 , MgF_2 , LiF , Si_3N_4 , TiO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , Y_2O_3 , HfO_2 , Sc_2O_3 , Ta_2O_5 , Pr_2O_3 , ou leurs mélanges.

Comme cela est bien connu également, les revêtements anti-reflets sont, de préférence, des revêtements multicouches comprenant alternativement des couches de haut indice de réfraction (HI) et des couches de bas indice de réfraction (BI). Avantageusement, les couches BI du revêtement anti-reflets comprennent un mélange de SiO_2 et d' Al_2O_3 .

Dans la présente demande, une couche d'un empilement anti-reflets est dite couche de haut indice de réfraction lorsque son indice de réfraction est supérieur à 1,55, de préférence supérieur ou égal à 1,6, mieux supérieur ou égal à 1,8 et encore mieux supérieur ou égal à 2,0. Une couche d'un empilement anti-reflets est dite couche de bas indice de réfraction lorsque son indice de réfraction est inférieur ou égal à 1,55, de préférence inférieur ou égal à 1,50, mieux inférieur ou égal à 1,45.

Sauf indication contraire, les indices de réfraction auxquels il est fait référence dans la présente invention sont exprimés à 25 °C pour une longueur d'onde de 550 nm.

Préférentiellement, l'épaisseur physique totale du revêtement anti-reflets est inférieure à 1 micromètre, mieux inférieure ou égale à 500 nm et mieux encore inférieure ou égale à 250 nm. L'épaisseur physique totale du revêtement anti-reflets est généralement supérieure à 100 nm, de préférence supérieure à 150 nm.

Il est possible d'interposer une sous-couche, généralement en SiO₂, entre le revêtement anti-reflets et le revêtement sous-jacent, qui est généralement le revêtement anti-abrasion et anti-rayures, dans le but d'améliorer la résistance à l'abrasion et/ou aux rayures du revêtement anti-reflets et d'améliorer son adhésion au revêtement sous-jacent.

Le revêtement anti-reflets est généralement appliqué par dépôt sous vide selon l'une des méthodes suivantes : i) par évaporation, éventuellement assistée par un faisceau ionique; ii) par pulvérisation par faisceau d'ion ; iii) par pulvérisation cathodique ; iv) par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma.

En plus des méthodes de dépôt sous vide, il est possible de déposer un revêtement anti-reflets multicouches par voie humide, notamment par dépôt centrifuge de compositions liquides contenant un hydrolysate de silanes et des matériaux colloïdaux de haut ou de bas indice de réfraction. De tels revêtements dont les couches comprennent une matrice hybride organique/inorganique à base de silanes dans laquelle sont dispersés des matériaux colloïdaux permettant d'ajuster l'indice de réfraction de chaque couche sont décrits par exemple dans le brevet FR 2858420.

Toutefois, un revêtement anti-reflets comprenant uniquement un empilement de couches diélectriques minérales est préféré. Il comprend de préférence un empilement d'au moins trois couches diélectriques présentant une alternance de couches HI et BI.

L'article d'optique selon l'invention peut également comporter des revêtements formés sur le revêtement anti-reflets et capables de modifier ses propriétés de surface, tels que des revêtements hydrophobes et/ou oléophobes (top coat anti-salissures). Ces revêtements sont de préférence déposés sur la couche externe du revêtement anti-reflets. Leur épaisseur est en général inférieure ou égale à 10 nm, de préférence de 1 à 10 nm, mieux de 1 à 5 nm.

Il s'agit généralement de revêtements de type fluorosilane ou fluorosilazane. Ils peuvent être obtenus par dépôt d'un fluorosilane ou fluorosilazane précurseur, comprenant de préférence au moins deux groupes hydrolysables par molécule. Les fluorosilanes précurseurs contiennent
5 préférentiellement des groupements fluoropolyéthers et mieux des groupements perfluoropolyéthers. Ces fluorosilanes sont bien connus et sont décrits, entre autres, dans les brevets US 5,081,192, US 5,763,061, US 6,183, 872, US 5,739, 639, US 5,922,787, US 6,337,235, US 6,277,485 et EP 0933377.

10 Une composition de revêtement hydrophobe et/ou oléophobe préférée est commercialisée par Shin-Etsu Chemical sous la dénomination KP 801M[®]. Une autre composition de revêtement hydrophobe et/ou oléophobe préférée est commercialisée par Daikin Industries sous la dénomination OPTOOL DSX[®]. Il s'agit d'une résine fluorée comprenant des groupes perfluoropropylène.

15 Typiquement, un article d'optique selon l'invention comprend un substrat successivement revêtu d'une couche de primaire anti-chocs, du revêtement anti-abrasion et anti-rayures bicouche de l'invention, d'un empilement anti-reflets et d'un revêtement hydrophobe et/ou oléophobe. L'article selon l'invention est de préférence une lentille optique, mieux une lentille ophtalmique
20 pour lunettes, ou une ébauche de lentille optique ou ophtalmique. La lentille peut être une lentille polarisée ou une lentille photochromique.

L'invention concerne également un procédé de préparation d'un article d'optique résistant à l'abrasion et aux rayures tel que défini ci-dessus, comprenant au moins les étapes suivantes :

25 a) fournir un article d'optique comprenant un substrat ayant au moins une surface principale;

b) déposer sur une surface principale du substrat une couche de composition de couche inférieure telle que définie précédemment;

30 c) durcir au moins partiellement ladite composition de couche inférieure par voie thermique;

d) déposer sur la couche résultant de l'étape précédente une couche de composition de couche supérieure telle que définie précédemment;

e) durcir ladite composition de couche supérieure par voie thermique;

35 f) récupérer un article d'optique comprenant un substrat ayant une surface principale revêtue d'un revêtement anti-abrasion et anti-rayures composé d'une couche inférieure adhérent à une couche supérieure.

La composition de couche inférieure peut être déposée sur le substrat de l'article d'optique selon toute technique appropriée, par exemple par trempage, centrifugation, pulvérisation, arrosage ou application à la brosse ou au rouleau, de préférence par trempage ou centrifugation.

5 Selon une première variante du procédé, la composition de couche inférieure est complètement durcie par voie thermique avant le dépôt de la composition de couche supérieure, au cours de l'étape c). Son durcissement est mis en œuvre de façon préférentielle à une température de 80 à 150 °C, de préférence 90-120 °C, pendant généralement 30 minutes à 4 heures.

10 Préférentiellement, la surface de l'article d'optique résultant de l'étape c), c'est-à-dire la couche inférieure, est soumise à un traitement de préparation de surface avant l'étape d) de dépôt à sa surface de la composition de couche supérieure.

15 Ce traitement d'activation physique ou chimique, destiné à augmenter l'adhésion de la couche supérieure, est généralement conduit sous vide. Il peut s'agir d'un bombardement avec les espèces énergétiques précédemment définies, par exemple un faisceau d'ions ("Ion Pre-Cleaning" ou "IPC") ou un faisceau d'électrons, un traitement par décharge corona, par effluvage, un traitement UV, un traitement par plasma sous vide, généralement un plasma
20 d'oxygène ou d'argon, un traitement acide ou basique et/ou par solvants (eau ou solvant organique). Plusieurs de ces traitements peuvent être combinés.

L'étape intermédiaire de préparation de surface est de préférence un traitement par une solution basique, qui comprend typiquement une attaque chimique de quelques minutes (1-3 minutes) à des températures voisines de
25 40-50 °C dans un bain de soude à 5 % massique éventuellement en présence d'agents tensioactifs.

La composition de couche supérieure peut être déposée sur la couche inférieure du revêtement anti-abrasion selon les mêmes techniques que la composition de couche inférieure et peut être durcie par voie thermique dans
30 les mêmes conditions qu'elle.

Selon une deuxième variante du procédé, la composition de couche inférieure est seulement partiellement durcie par voie thermique avant le dépôt de la composition de couche supérieure, au cours de l'étape c). Cette étape, qui peut être qualifiée de pré-polymérisation ou pré-cuisson, est généralement
35 effectuée à une température de 80 à 120 °C, de préférence 85-110 °C, mieux 90-100 °C, pendant un temps relativement court, typiquement 1 à 30 minutes, mieux 3 à 20 minutes et encore mieux 5-10 minutes.

De façon inattendue, les présents inventeurs ont constaté qu'un temps de cuisson trop élevé pouvait entraîner une diminution des propriétés de résistance à l'abrasion du revêtement final.

La deuxième variante du procédé de l'invention permet de s'affranchir de façon surprenante de l'étape de préparation de surface intermédiaire précédemment décrite entre le dépôt de la couche inférieure et celui de la couche supérieure, ce qui est particulièrement avantageux en termes de mise en œuvre sur le plan industriel. Malgré la suppression de l'étape intermédiaire de préparation de la surface de la couche inférieure, une très bonne adhérence est obtenue dans le produit final entre les deux couches du revêtement anti-abrasion.

Ainsi, selon la deuxième variante du procédé, la surface de l'article résultant de l'étape c) n'est pas soumise avant l'étape d) à un traitement de préparation de surface et la composition de couche supérieure peut être déposée directement sur la couche inférieure du revêtement anti-abrasion résultant de l'étape c), selon les mêmes techniques qu'exposées précédemment.

La composition de couche supérieure peut alors être durcie par voie thermique de façon préférentielle à une température de 80 à 150 °C, de préférence 90-120 °C, pendant généralement 30 minutes à 4 heures, ce qui achève également le durcissement de la composition de couche inférieure.

Les exemples suivants illustrent l'invention de façon plus détaillée mais non limitative. Sauf indication contraire, tous les pourcentages exprimés sont des pourcentages massiques.

25

EXEMPLES

30 1. Procédures générales

Les articles d'optique employés dans les exemples 1-8 et 11-15 comprennent un substrat de lentille ORMA[®] ESSILOR de 65 mm de diamètre, de puissance -2,00 dioptries et d'épaisseur 1,2 mm, dont la face convexe est successivement revêtue :

35

- optionnellement d'une couche de 1 μm d'épaisseur d'un primaire anti-chocs de nature polyuréthane à base de Witcobond[®] 234 (uniquement l'exemple 15).

- d'un revêtement anti-abrasion et anti-rayures conforme à l'invention, dans lequel le gradient de dureté est obtenu par augmentation du taux de TEOS entre la couche anti-abrasion inférieure et la couche anti-abrasion supérieure, et

- optionnellement d'un revêtement anti-reflets composé d'un empilement de quatre couches $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ formées par évaporation sous vide, d'épaisseurs respectives 27, 21, 80 et 81 nm (uniquement les exemples 1, 2, 4, 5).

Les exemples 9 et 10 sont des exemples comparatifs mettant en jeu des compositions de couche inférieure et/ou supérieure non-conformes à l'invention.

15

a) Préparation des compositions de couches anti-abrasion inférieures

Composition de couche inférieure A :

20 On fait tomber goutte à goutte 180g d'acide chlorhydrique 0,1N dans une solution qui contient 280g de Glymo et 150g de tétraéthoxysilane (TEOS). Lors de l'hydrolyse, la température monte jusqu'à 45°C

La solution hydrolysée est agitée 24 heures à température ambiante puis on ajoute 45g d'acide itaconique, 14g de N-cyanoguanidine, 330g de méthanol et 1,5g de tensio-actif FC 430 afin d'améliorer la capacité d'étalement de cette formulation. L'extrait sec théorique (EST) de cette composition est de l'ordre de 30%.

30

Composition de couche inférieure A1 :

On fait tomber goutte à goutte 102,8 d'acide chlorhydrique 0,1N dans un bécher qui contient 385,8g de Glymo. Lors de l'hydrolyse, la température monte jusqu'à 40-42°C.

35 La solution hydrolysée est agitée 24 heures à température ambiante puis on ajoute 61,6g d'acide itaconique, 15,4g de N-cyanoguanidine, 432,9g de

méthanol et 1,5g de tensio-actif FC 430. L'extrait sec théorique (EST) de cette composition est d'environ 35% massique.

Composition de couche inférieure A2 :

5 On fait tomber goutte à goutte 101,8g d'acide chlorhydrique 0,1N dans un bécher qui contient 445,2g de Glymo. Lors de l'hydrolyse, la température monte jusqu'à 43°C.

La solution hydrolysée est agitée 24 heures à température ambiante puis on ajoute 18,9g d'acétylacétonate d'aluminium, 333g de méthanol et 1,5g de
10 tensio-actif FC 430. L'extrait sec théorique (EST) de cette composition est de 35% environ.

Composition de couche inférieure A3 :

On fait tomber goutte à goutte 151,5g d'acide chlorhydrique 0,1N dans
15 une solution qui contient 365g de Glymo et 196,6g de tétraéthoxysilane (TEOS). Lors de l'hydrolyse, la température monte jusqu'à 42°C.

La solution hydrolysée est agitée 24 heures à température ambiante puis on ajoute 18,9g d'acétylacétonate d'aluminium, 166,6g de méthanol et 1,35g de
20 tensio-actif FC 430. L'extrait sec théorique (EST) de cette composition est de l'ordre de 35%.

Composition de couche inférieure A4 (composition comparative) :

On fait tomber goutte à goutte 64g d'acide chlorhydrique 0,1N dans 183g
25 de Glymo sous agitation. Lors de l'hydrolyse, la température monte jusqu'à 46°C.

Au bout de 30 minutes, la température de l'hydrolysate est redescendue à 28 °C, et on ajoute alors goutte à goutte 91g de DMDES (diméthyl-diéthoxysilane). Cet ajout est légèrement exothermique (29°C).

La solution hydrolysée est agitée 24 heures à température ambiante puis
30 on ajoute 583,3g de dispersion de silice colloïdale Suncolloid MAST de la société NISSAN, à 30% d'extrait sec dans le méthanol, 10,5g d'acétylacétonate d'aluminium, 31,5g de méthyl éthyl cétone, 35,2g de méthanol et 1,5g de tensio-actif FC 430. L'extrait sec théorique (EST) de cette composition est de 35%.

35

b) Préparation des compositions de couches anti-abrasion inférieures

Composition de couche supérieure B :

On fait tomber goutte à goutte 130,5g d'acide chlorhydrique 0,1N dans une solution qui contient 126,1g de Glymo et 294,4g de TEOS. Lors de l'hydrolyse, la température monte jusqu'à 49°C.

La solution hydrolysée est agitée 24 heures à température ambiante puis on ajoute 20,8g d'acide itaconique, 5g de N-cyanoguanidine, 423,1g de méthanol et 1,5g de tensio-actif FC 430 afin d'améliorer la capacité d'étalement de cette formulation. L'extrait sec théorique (EST) de cette composition est de l'ordre de 20%.

Composition de couche supérieure B1 :

On fait tomber goutte à goutte 152,3g d'acide chlorhydrique 0,1N dans une solution qui contient 141,3g de Glymo et 346,7g de TEOS. Lors de l'hydrolyse, la température monte jusqu'à 47°C.

La solution hydrolysée est agitée 24 heures à température ambiante puis on ajoute 12g d'acétylacétonate d'aluminium, 346g de méthanol et 1,5g de tensio-actif FC 430 afin d'améliorer la capacité d'étalement de cette formulation. L'extrait sec théorique (EST) de cette composition est de 20%.

Couche supérieure B2 (composition comparative) :

On fait tomber goutte à goutte 29,1g d'acide chlorhydrique 0,1N dans une solution qui contient 127,2g de Glymo. Lors de l'hydrolyse, la température monte jusqu'à 45°C.

La solution hydrolysée est agitée 24 heures à température ambiante puis on ajoute 366,7g de dispersion de silice colloïdale Suncolloid MAST de la société NISSAN, à 30% d'extrait sec dans le méthanol, 6,3g d'acétylacétonate d'aluminium, 18,9g de méthyl éthyl cétone, 450,4g de méthanol et 1,5g de tensio-actif FC 430. L'extrait sec théorique (EST) de cette composition est de 20%.

c) Procédures de dépôt du revêtement anti-abrasion bicouche**Mode opératoire 1**

Un substrat de lentille ophtalmique ORMA[®] (éventuellement revêtu d'une couche de primaire, exemple 15) est revêtu par trempage avec une composition de couche inférieure. On règle la vitesse de démouillage de ces lentilles de telle façon que l'épaisseur déposée soit de 3,5 μ m. La composition de couche inférieure est alors polymérisée en étuve pendant 3h à 100°C.

Après cette polymérisation, la lentille revêtue de la couche anti-abrasion inférieure est soumise à un traitement de préparation de surface intermédiaire ayant pour but d'activer la surface de la couche anti-abrasion inférieure afin de faciliter l'accrochage de la couche anti-abrasion supérieure.

Puis la lentille est revêtue par dip-coating avec une composition de couche supérieure, en réglant la vitesse de démouillage de façon à obtenir une épaisseur déposée de 1 μ m. Cette composition de couche supérieure est ensuite polymérisée en étuve pendant 3h à 100°C.

15 **Mode opératoire 2**

Un substrat de lentille ophtalmique ORMA[®] est revêtu par trempage avec une composition de couche inférieure. On règle la vitesse de démouillage de ces lentilles de telle façon que l'épaisseur déposée soit de 3,5 μ m. La composition de couche inférieure est alors pré-polymérisée en étuve pendant 20 10 min à 90°C.

Puis la lentille refroidit pendant 15 minutes à température ambiante et est alors directement revêtue par dip-coating avec une composition de couche supérieure en réglant la vitesse de démouillage de façon à obtenir une épaisseur déposée de 1 μ m.

25 Cette composition de couche supérieure est ensuite polymérisée en étuve pendant 3h à 100°C, ce qui achève également la polymérisation de la composition de couche inférieure.

Mode opératoire 3

30 Identique au mode opératoire 2, hormis l'étape de pré-polymérisation de la couche inférieure qui est effectuée pendant 15 min à 90 °C.

Mode opératoire 4

35 Identique au mode opératoire 2, hormis l'étape de pré-polymérisation de la couche inférieure qui est effectuée pendant 5 min à 100 °C.

Mode opératoire 5

Identique au mode opératoire 2, hormis l'étape de pré-polymérisation de la couche inférieure qui est effectuée pendant 10 min à 100 °C.

5 d) Procédures de pré-traitement de la surface de la couche anti-abrasion inférieure

Préparation de surface sodique

Les lentilles revêtues de la couche anti-abrasion inférieure sont immergées dans un bain de soude à 5% massique à la température de 50 °C (sauf essais 1 et 15, 40°C), équipé d'ultrasons, pendant 1 minute. Elles sont ensuite rincées dans de l'eau déminéralisée puis séchées.

Préparation de surface plasma

Les lentilles revêtues de la couche anti-abrasion inférieure sont soumises à un traitement plasma oxygène (puissance 1200W pendant 4,5 minutes, débit O₂ : 200mL / min, pression 0,2 bar).

Préparation de surface corona

Les lentilles revêtues de la couche anti-abrasion inférieure sont soumises à un traitement corona (distance entre le verre et l'électrode 1cm à 2cm, temps de traitement 10 secondes, puissance de l'émetteur 100W).

2. Caractérisations

25 Pour l'appréciation des propriétés des verres revêtus obtenus dans les exemples, on a mesuré la résistance à l'abrasion, par la valeur obtenue au test BAYER ISTM, la résistance aux rayures par le test de la paille de fer, et l'adhérence du revêtement anti-abrasion au moyen d'un "cross-hatch test".

Une valeur élevée au test BAYER ISTM indique un degré élevé de résistance à l'abrasion, alors qu'une valeur faible au test de la paille de fer indique un degré élevé de résistance aux rayures.

Les trois tests pratiqués sont décrits ci-dessous.

35 a) Caractérisation de la résistance à l'abrasion : Test Bayer ISTM (Bayer alumine)

La résistance à l'abrasion a été évaluée par détermination de valeurs BAYER ISTM sur des substrats revêtus du revêtement anti-abrasion de l'invention (exemples 1-15), sur des substrats revêtus du revêtement anti-abrasion de l'invention et d'un revêtement anti-reflets (exemples 1, 2, 4, 5), ou
5 sur des substrats revêtus d'un revêtement de primaire et du revêtement anti-abrasion de l'invention (exemple 15).

La détermination de cette valeur BAYER a été établie en suivant la norme ASTM F735-81, avec les modifications suivantes : 300 cycles ont été réalisés au lieu de 200 et la poudre abrasive n'est pas du sable mais de
10 l'alumine (Al_2O_3) ZF 152412 fournie par la société Ceramic Grains (anciennement Norton Materials, New Bond Street, PO Box 15137 Worcester, Mass. 01615-00137).

Ce test consiste à agiter simultanément un verre échantillon et un verre étalon d'un mouvement alternatif déterminé dans un bac contenant la poudre
15 abrasive (environ 500 g) de granulométrie définie à une fréquence de 100 cycles/minute pendant 3 minutes. La mesure de diffusion H "avant / après" du verre échantillon est comparée à celle d'un verre étalon, en l'occurrence un verre nu à base de CR-39[®], pour lequel la valeur BAYER ISTM est fixée à 1. La valeur Bayer ISTM est $R = H_{\text{étalon}}/H_{\text{verre échantillon}}$.

20 Les mesures de diffusion ont été effectuées en utilisant un système Hazeguard modèle XL-211 produit par Pacific Scientific.

La valeur Bayer ISTM est qualifiée de bonne lorsque R est supérieur ou égal à 3 et inférieur à 4,5, et d'excellente pour des valeurs de 4,5 et plus.

25 b) Caractérisation de la dureté - résistance aux rayures (test Pdf manuel)

La résistance aux rayures a été mesurée grâce le test à la paille de fer (pdf, ou test à la laine d'acier), qui consiste à effectuer 5 aller-retour en frottant
30 manuellement avec une amplitude de 4 à 5 cm la face d'un verre revêtu conformément à l'invention avec une paille de fer, dans le sens des fibres, tout en appliquant une pression constante sur la paille de fer lors de cette opération (5 kg durant l'aller, 2,5 kg durant le retour). Ici, un morceau d'environ 3 cm sur 3 cm de laine d'acier extra fine STARWAX (grade 000) plié sur lui-même a été employé.

35 Le verre est ensuite essuyé avec un chiffon sec, rincé à l'alcool, puis inspecté visuellement. On attribue une notation en fonction de la graduation suivante (comportant 3 notes : 1, 3 ou 5) :

- 1 : aucune rayure observée ou verre très peu rayé (1 à 10 rayures)
- 3 : verre assez rayé (11 à 50 rayures)
- 5 : verre très rayé (nombre de rayures supérieur à 50)

5 c) Caractérisation de l'adhérence du revêtement anti-abrasion ("cross-hatch test")

Le test d'adhérence a été effectué suivant la norme ASTM D3359-93 et conduit à un classement qualitatif allant de 0 à 5, 0 étant le meilleur résultat.

10 Il consiste à entailler le revêtement anti-abrasion bicouche de l'invention déposé sur un substrat à l'aide d'un cutter, suivant un réseau quadrillé de lignes d'incision, à appliquer un ruban adhésif sur le revêtement ainsi quadrillé et à essayer de l'arracher à l'aide de celui-ci. Les résultats sont considérés comme bons au degré zéro lorsque les bords des incisions pratiquées demeurent
15 parfaitement lisses, et qu'aucun des carrés qu'elles délimitent ne s'est détaché.

Ce test d'adhérence peut également être réalisé après que le substrat de lentille revêtu du revêtement anti-abrasion bicouche de l'invention a été plongé dans un bain d'eau bouillante pendant 30 minutes.

20 3. Résultats

Les performances en termes de résistance à l'abrasion et aux rayures des différents articles d'optique préparés sont présentées dans le Tableau 1. Les essais comparatifs apparaissent en grisé.

Tableau 1

Exemple	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15*
Composition de couche inférieure	A	A	A	A1	A2	A3	A	A1	A	A4	A	A	A	A	A
Préparation de surface intermédiaire	S	P	C	S	S	S	S	S	S	S	—	—	—	—	S
Composition de couche supérieure	B	B	B	B	B	B	B1	B1	B2	B2	B	B	B	B	B
Revêtement AR	oui	oui	non	oui	oui	non	non	non	non	non	non	non	non	non	non
Rs	1,05	1,05	1,05	1,05	1,05	1,05	1	1	+∞	+∞	1,05	1,05	1,05	1,05	1,05
Ri	4,7	4,7	4,7	+∞	+∞	4,6	4,7	+∞	4,7	+∞	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7
Mode opératoire de dépôt du revêtement anti-abrasion	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	3	4	5	1
Test Bayer ISTM sans revêtement AR	19,2	12,6	9,8	15,8	17,1	8,1	7,6	9,1	6,4	5,2	16,5	13,5	18,2	14,2	19,4
Test Pdf sans revêtement AR	1	1	1	1	1	1	1	3	1	3	1	1	1	1	1
Test Bayer ISTM avec revêtement AR	11,2	4,8		6,1	5,8										

S = sodique, P = plasma, C = corona. AR = anti-reflets. * Substrat préalablement revêtu d'une couche de primaire anti-chocs.

Les revêtements anti-abrasion conformes à l'invention présentent des performances très supérieures à celles que l'on aurait obtenues si l'on avait utilisé un revêtement monocouche. Après le dépôt d'un revêtement anti-reflets sur le revêtement anti-abrasion, les performances sont également très supérieures à celles que l'on aurait obtenues si l'on avait utilisé un revêtement monocouche.

Les exemples 1-3 montrent qu'une préparation intermédiaire de surface sodique est préférable à un traitement plasma ou corona.

Les compositions A et B, qui contiennent un mélange de GLYMO et de TEOS et utilisent le système catalytique acide itaconique/*N*-cyanoguanidine, sont plus performantes que les compositions A3 et B1, dans lequel le catalyseur $Al(acac)_3$ est utilisé.

Les résultats des exemples comparatifs 9 et 10, qui utilisent de la silice colloïdale à la place du TEOS sont très inférieurs en termes de résistance à l'abrasion et à la rayure.

Les tests d'adhérence pratiqués (cross hatch test) révèlent une très bonne adhérence (score de zéro) entre les couches, même après un passage des verres testés de 30 minutes dans de l'eau à 100°C, et ce, que l'on utilise la première variante du procédé de l'invention (exemples 1-8 et 15, avec préparation de surface intermédiaire) ou la deuxième variante du procédé de l'invention (exemples 11-14, sans préparation de surface intermédiaire). Dans le dernier cas, l'adhérence entre les deux couches du revêtement anti-abrasion est obtenue par pré-polymérisation de la couche inférieure.

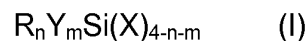
L'introduction d'un revêtement de primaire ne modifie pas les propriétés de résistance à l'abrasion et aux rayures des articles d'optique (résultats des exemples 1 et 15).

REVENDICATIONS

1. Article d'optique comprenant un substrat ayant au moins une surface principale revêtue d'un revêtement anti-abrasion et anti-rayures, ledit revêtement étant composé, en partant du substrat, d'une couche inférieure et d'une couche supérieure adhérant entre elles, la couche supérieure étant une couche de composition de couche supérieure durcie et la couche inférieure étant une couche de composition de couche inférieure durcie,

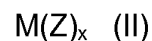
caractérisé en ce que ladite composition de couche supérieure comprend :

- au moins un composé organosilane, ou hydrolysate de celui-ci, de formule :



dans laquelle les groupes R, identiques ou différents, sont des groupes organiques monovalents liés au silicium par un atome de carbone et contenant au moins une fonction époxy, les groupes X, identiques ou différents, sont des groupes hydrolysables, Y est un groupe organique monovalent lié au silicium par un atome de carbone, n et m étant des entiers tels que n = 1 ou 2 avec n+m = 1 ou 2, et

- au moins un composé, ou hydrolysate de celui-ci, de formule :



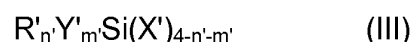
dans laquelle M désigne un métal ou un métalloïde, les groupes Z, identiques ou différents, sont des groupes hydrolysables et x, égal ou supérieur à 4, de préférence de 4 à 6 est la valence du métal ou métalloïde M, le ratio :

$$R_s = \frac{\text{masse de l'extrait sec théorique en composés I dans la composition de couche supérieure}}{\text{masse de l'extrait sec théorique en composés II dans la composition de couche supérieure}}$$

étant inférieur ou égal à 2,3,

et en ce que ladite composition de couche inférieure comprend :

- au moins un composé organosilane, ou hydrolysate de celui-ci, de formule :



dans laquelle les groupes R', identiques ou différents, sont des groupes organiques monovalents liés au silicium par un atome de carbone et contenant au moins une fonction époxy, les groupes X', identiques ou différents, sont des groupes hydrolysables, Y' est un groupe organique monovalent lié au silicium

par un atome de carbone, n' et m' étant des entiers tels que n' = 1 ou 2 avec n'+m' = 1 ou 2, et

- optionnellement, au moins un composé, ou hydrolysats de celui-ci, de formule :



dans laquelle M' désigne un métal ou un métalloïde, les groupes Z', identiques ou différents, sont des groupes hydrolysables et y, égal ou supérieur à 4, de préférence de 4 à 6 est la valence du métal ou métalloïde M', le ratio :

$$10 \quad R_i = \frac{\text{masse de l'extrait sec théorique en composés III dans la composition de couche inférieure}}{\text{masse de l'extrait sec théorique en composés IV dans la composition de couche inférieure}}$$

étant supérieur à 2,3.

2. Article selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé (II) répond à la formule $Si(Z)_4$, dans laquelle les groupes Z, identiques ou différents, sont des groupes hydrolysables, et/ou en ce que le composé (IV) répond à la formule $Si(Z')_4$, dans laquelle les groupes Z', identiques ou différents, sont des groupes hydrolysables.

3. Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que R_s est inférieur ou égal à 2,0, de préférence inférieur ou égal à 1,5, mieux inférieur ou égal à 1,25, et encore mieux inférieur ou égal à 1,1, et supérieur ou égal à 0,85, mieux supérieur ou égal à 0,9, encore mieux supérieur ou égal à 0,95.

4. Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que R_i est supérieur ou égal à 3,0, de préférence supérieur ou égal à 3,5, mieux supérieur ou égal à 4,5, encore mieux supérieur ou égal à 10.

5. Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la masse de l'extrait sec théorique en composés I représente de 30 à 60 % de la masse de l'extrait sec de la composition de couche supérieure, mieux de 40 à 55 %.

6. Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la masse de l'extrait sec théorique en composés III représente plus de 40 % de la masse de l'extrait sec de la composition de couche inférieure, mieux plus de 50 %, mieux encore plus de 60 % et de façon optimale plus de 65 %.

7. Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la masse de l'extrait sec théorique en composés IV

représente moins de 30 % de la masse de l'extrait sec de la composition de couche inférieure, mieux moins de 25 %, mieux encore moins de 20 % et de façon optimale moins de 10 %.

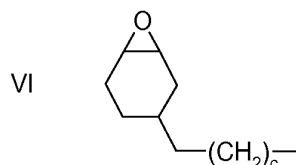
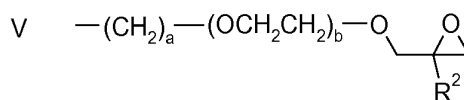
5 8. Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'épaisseur du revêtement anti-abrasion et anti-rayures varie de 1 à 15 μm , préférentiellement de 1 à 10 μm , mieux de 2 à 8 μm , et encore mieux de 3 à 6 μm .

10 9. Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le ratio de l'épaisseur de la couche inférieure sur l'épaisseur de la couche supérieure est supérieur ou égal à 1,5, mieux supérieur ou égal à 2,0, et encore mieux supérieur ou égal à 3,0.

15 10. Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les groupes hydrolysables X, X', Z, Z' sont choisis, indépendamment les uns des autres, parmi les groupes alcoxy $-\text{O}-\text{R}^1$, où R^1 désigne un groupe alkyle linéaire ou ramifié, de préférence en C_1-C_4 , ou un groupe alcoxyalkyle, les groupes acyloxy $-\text{O}-\text{C}(\text{O})\text{R}^3$ où R^3 est un groupe alkyle, préférentiellement en C_1-C_6 , de préférence méthyle ou éthyle, les halogènes tels que Cl et Br et les groupes amino éventuellement substitués par un ou deux groupes alkyle ou silane.

20 11. Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les groupes Y ou Y' sont choisis, indépendamment les uns des autres, parmi les groupes alkyle en C_1-C_4 , alcényle, aryle en C_6-C_{10} , méthacryloxyalkyle, acryloxyalkyle, fluoroalkyle, perfluoroalkyle, (poly)fluoro alcoxy[(poly)alkylénoxy]alkyle et perfluoro alcoxy[(poly)alkylénoxy]alkyle.

25 12. Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les groupes R ou R' sont choisis, indépendamment les uns des autres, parmi les groupes de formules V et VI :

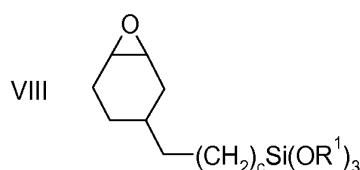
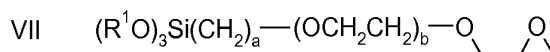


30

dans lesquelles R^2 est un groupe alkyle, de préférence un groupe méthyle, ou un atome d'hydrogène, a et c sont des nombres entiers allant de 1 à 6, et b représente 0, 1 ou 2.

13. Article selon la revendication 12, caractérisé en ce que les groupes R ou R' sont choisis, indépendamment les uns des autres, parmi les groupes γ -glycidoxypropyle, β -(3,4-époxy cyclohexyl)éthyle et γ -glycidoxyéthoxypropyle, et représentent de préférence le groupe γ -glycidoxypropyle.

5 13. Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les composés de formule I et/ou III sont choisis, indépendamment les uns des autres, parmi les composés de formules VII et VIII :



10

dans lesquelles R¹ est un groupement alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone, préférentiellement un groupement méthyle ou éthyle, a et c sont des nombres entiers allant de 1 à 6, et b représente 0, 1 ou 2.

14. Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les composés de formule II et/ou IV sont choisis, indépendamment les uns des autres, parmi les tétraalcoxysilanes, de préférence parmi le tétraéthoxysilane, le tétraméthoxysilane, le tétra(n-propoxy)silane, le tétra(i-propoxy)silane, le tétra(n-butoxy)silane, le tétra(sec-butoxy)silane et le tétra(t-butoxy)silane.

15. Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les compositions de couche inférieure et/ou supérieure comprennent au moins un catalyseur de condensation et/ou au moins un catalyseur de durcissement.

16. Article selon la revendication 15, caractérisé en ce que le catalyseur de condensation est choisi parmi les acides ou anhydrides d'acides polyfonctionnels saturés ou insaturés, de préférence parmi l'acide maléique, l'acide itaconique, l'acide triméllitique et l'anhydride triméllitique

17. Article selon la revendication 15 ou 16, caractérisé en ce que le catalyseur de durcissement est choisi parmi les dérivés de l'imidazole et leurs sels d'imidazolium, la N-cyanoguanidine, les sels métalliques d'acétylacétone ayant pour formule $M(CH_3COCHCOCH_3)_n$, dans laquelle M représente un ion métallique, de préférence Zn^{2+} , Co^{3+} , Fe^{3+} ou Cr^{3+} , et n est un entier allant de 1 à 3, le tétrathiocyanatodiamminechromate(III)

d'ammonium, les composés à base d'aluminium, les carboxylates de métaux tels que le zinc, le titane, le zirconium, l'étain ou le magnésium, de préférence l'octoate de zinc ou l'octoate stanneux, les sels d'iodonium et les sels de sulfonium.

5 18.Article selon la revendication 17, caractérisé en ce que le composé à base d'aluminium est choisi parmi les chélates d'aluminium, les acylates et alcoolates d'aluminium(III), de préférence parmi l'acétylacétonate d'aluminium, le bisacétylacétonate d'aluminium mono(acétoacétate d'éthyle), le monoacétylacétonate d'aluminium bis(acétoacétate d'éthyle), le
10 di-n-butoxy aluminium mono(acétoacétate d'éthyle) et le di-i-propoxy aluminium mono(acétoacétate d'éthyle).

 19.Article selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que les compositions de couche inférieure et/ou supérieure comprennent un système catalytique composé d'acétylacétonate
15 d'aluminium ou composé d'acide itaconique et de *N*-cyanoguanidine.

 20.Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les compositions de couche inférieure et/ou supérieure comprennent moins de 10 % en masse de charges par rapport à la masse totale de la composition, mieux n'en comprennent pas.

20 21.Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend, en partant du substrat, une couche de primaire anti-chocs revêtue par ledit revêtement anti-abrasion et anti-rayures.

 22.Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'un revêtement anti-reflets est déposé sur le revêtement anti-abrasion et anti-rayures.

 23.Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est une lentille optique, de préférence une lentille ophtalmique.

30 24.Procédé de fabrication d'un article d'optique résistant à l'abrasion et aux rayures comprenant un substrat, comprenant au moins les étapes suivantes :

 a) fournir un article d'optique comprenant un substrat ayant au moins une surface principale;

35 b) déposer sur une surface principale du substrat une couche de composition de couche inférieure telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 20;

c) durcir au moins partiellement ladite composition de couche inférieure par voie thermique;

d) déposer sur la couche résultant de l'étape précédente une couche de composition de couche supérieure telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 20;

e) durcir ladite composition de couche supérieure par voie thermique;

f) récupérer un article d'optique comprenant un substrat ayant une surface principale revêtue d'un revêtement anti-abrasion et anti-rayures composé d'une couche inférieure adhérent à une couche supérieure.

10 25. Procédé selon la revendication 24, caractérisé en ce que la composition de couche inférieure est complètement durcie par voie thermique au cours de l'étape c) à une température allant de 80 à 150 °C, pendant 30 minutes à 4 heures.

15 26. Procédé selon la revendication 25, caractérisé en ce que la surface de l'article résultant de l'étape c) est soumise avant l'étape d) à un traitement de préparation de surface destiné à augmenter l'adhésion de la couche supérieure.

20 27. Procédé selon la revendication 26, caractérisé en ce que le traitement de préparation de surface est choisi parmi un bombardement avec les espèces énergétiques, de préférence un faisceau d'ions ou un faisceau d'électrons, un traitement par décharge corona, par effluvage, par UV, par plasma sous vide, un traitement acide ou basique et/ou par solvants, ou une combinaison de ces traitements, de préférence un traitement par une solution basique.

25 28. Procédé selon la revendication 24, caractérisé en ce que la composition de couche inférieure est partiellement durcie par voie thermique au cours de l'étape c) à une température allant de 80 à 120 °C, pendant 1 à 30 minutes, mieux 3 à 20 minutes et encore mieux 5-10 minutes et en ce que la surface de l'article résultant de l'étape c) n'est pas soumise avant
30 l'étape d) à un traitement de préparation de surface.

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FA 686404
FR 0655085

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 2002/034630 A1 (CANO JEAN-PAUL [FR] ET AL) 21 mars 2002 (2002-03-21) * abrégé; exemples 1,3,4,6,7 * * alinéa [0007] * * alinéa [0017] * * alinéa [0072] - alinéa [0096] * * alinéa [0106] - alinéa [0109] * * alinéa [0120] - alinéa [0121] * * alinéa [0202] - alinéa [0210] * * alinéa [0219] - alinéa [0222] * * alinéa [0246] - alinéa [0266] * -----	1-28	G02B1/10 G02B1/04
D,A	EP 0 614 957 A1 (ESSILOR INT [FR]) 14 septembre 1994 (1994-09-14) * abrégé; revendications 1-17; exemples 1-11 * * page 3, ligne 16 - ligne 48 * * page 5, ligne 4 - ligne 15 * -----	1-28	
A	US 6 489 028 B1 (DEGAND JEAN-PIERRE [FR] ET AL) 3 décembre 2002 (2002-12-03) * abrégé * * colonne 7, ligne 63 - colonne 9, ligne 7 * -----	1-28	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) G02B
D,A	WO 96/00403 A (ESSILOR INT [FR]; CANO JEAN PAUL [FR]; LECLAIRE YVES [FR]; ROBERT ANNE) 4 janvier 1996 (1996-01-04) * le document en entier * -----	1-28	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
26 juillet 2007		Bockstahl, Frédéric	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0655085 FA 686404**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 26-07-2007

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2002034630	A1	21-03-2002	AUCUN	

EP 0614957	A1	14-09-1994	AT 158334 T	15-10-1997
			AU 673406 B2	07-11-1996
			AU 5758394 A	15-09-1994
			BR 9400834 A	01-11-1994
			CA 2118566 A1	09-09-1994
			DE 69405613 D1	23-10-1997
			DE 69405613 T2	19-02-1998
			DK 614957 T3	20-10-1997
			ES 2109623 T3	16-01-1998
			FI 941092 A	09-09-1994
			FR 2702486 A1	16-09-1994
			GR 3025687 T3	31-03-1998
			JP 7047613 A	21-02-1995
			NO 940733 A	09-09-1994

US 6489028	B1	03-12-2002	AU 741483 B2	29-11-2001
			AU 1160599 A	07-06-1999
			EP 0953160 A1	03-11-1999
			FR 2771185 A1	21-05-1999
			WO 9926089 A1	27-05-1999
			JP 2001508558 T	26-06-2001

WO 9600403	A	04-01-1996	AU 684189 B2	04-12-1997
			AU 2797895 A	19-01-1996
			BR 9508143 A	04-11-1997
			CA 2193655 A1	04-01-1996
			CN 1151213 A	04-06-1997
			DE 69502197 D1	28-05-1998
			DE 69502197 T2	03-12-1998
			EP 0770221 A1	02-05-1997
			ES 2116092 T3	01-07-1998
			FR 2721720 A1	29-12-1995
			JP 10502458 T	03-03-1998
			US 6051310 A	18-04-2000
