

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 925 059**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **07 59810**

⑤1 Int Cl⁸ : **C 08 J 3/20** (2006.01), C 09 C 3/00, C 08 K 9/04, 3/26,
3/22, C 08 L 69/00, B 82 B 3/00, G 02 B 1/04, G 02 C 7/04,
A 42 B 3/22, B 60 J 1/00

①2 **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

②2 Date de dépôt : 13.12.07.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 19.06.09 Bulletin 09/25.

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) : *ARMINES Association loi de 1901 —
FR, RENAULT SAS — FR, ESSILOR INTERNATIONAL
(COMPAGNIE GENERALE D'OPTIQUE) — FR et SOL-
VAY SA — BE.*

⑦2 Inventeur(s) : *CHRISTMANN ANNE, HOCHÉPIED
JEAN FRANCOIS, LOPEZ CUESTA JOSE MARIE,
MEYNIE LAURE, ROOS ALEXANDRA, CORNET
NATHALIE, CAVALIER KARINE, SY DIDIER et
LACROIX MARC.*

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : *FERAY LENNE CONSEIL.*

⑤4 **PROCEDE DE PREPARATION D'UN MATERIAU POLYMERE TRANSPARENT COMPRENANT UN
POLYCARBONATE THERMOPLASTIQUE ET DES NANOPARTICULES MINERALES MODIFIEES EN
SURFACE.**

⑤7 La présente invention concerne un procédé de prépa-
ration d'un matériau polymère transparent comprenant les
étapes suivantes:

i. obtenir des nanoparticules composites comprenant
des nanoparticules minérales au moins partiellement revê-
tues d'au moins un monomère et/ou d'au moins un polymè-
re apte à favoriser les interactions physicochimiques à
l'interface entre les nanoparticules minérales et une matrice
de polycarbonate thermoplastique, lesdites nanoparticules
minérales étant modifiées en surface par ledit monomère et/
ou ledit polymère soit directement, soit par l'intermédiaire
d'un agent de couplage choisi parmi un chlorosilane ou un
organosilane comprenant un groupement fonctionnel sus-
ceptible de réagir par voie radicalaire, et

ii. mélanger les nanoparticules composites, obtenues à
l'étape i, à la matrice de polycarbonate thermoplastique à
l'état fondu, pour obtenir ledit matériau polymère transpar-
ent.

FR 2 925 059 - A1



Procédé de préparation d'un matériau polymère transparent comprenant un polycarbonate thermoplastique et des nanoparticules minérales modifiées en surface

5 La présente invention se rapporte à un procédé de préparation d'un matériau polymère transparent comprenant un polycarbonate thermoplastique et des nanoparticules minérales modifiées en surface, ainsi qu'à un matériau polymère transparent obtenu par ledit procédé.

Elle s'applique typiquement, mais non exclusivement, aux domaines de
10 l'optique, notamment aux articles optiques du type vitrage automobile et aux articles optiques du type lentille optique d'instrumentation de visée, visière de casque ou lentille ophtalmique.

Plus particulièrement, on entend par « vitrage automobile » non seulement des éléments extérieurs transparents de carrosserie tels que par
15 exemple des lunettes arrières, des custodes, des vitres latérales, des toits vitrés, des glaces de projecteurs ou des feux, mais également des éléments intérieurs transparents d'habitacle tels que par exemple des vitres de tableau de bord, des cadrans ou des écrans.

On entend par « lentille ophtalmique » des lentilles s'adaptant
20 notamment à une monture de lunette, ayant pour fonction de protéger l'œil et/ou de corriger la vue, ces lentilles étant choisies parmi les lentilles afocales, unifocales, bifocales, trifocales et progressives.

Le polycarbonate présente des avantages qui le rendent particulièrement intéressant pour l'optique notamment une excellente
25 transparence, une excellente résistance aux chocs, un indice de réfraction élevé et une grande légèreté. En revanche, il présente pour principaux points faibles de ne pas être très rigide et d'être très sensible aux rayures et à l'abrasion.

Pour améliorer les propriétés mécaniques d'un polymère, notamment la rigidité et la résistance à l'abrasion et aux rayures, il est connu d'ajouter des
30 nanoparticules minérales au polymère.

Typiquement, ces nanoparticules minérales sont incorporées directement au polymère mis en œuvre à l'état fondu.

Toutefois, la dimension nanométrique des nanoparticules minérales induit inévitablement un phénomène d'agrégation desdites nanoparticules lors de leur mélange dans une matrice de polycarbonate thermoplastique à l'état fondu.

5 De ce fait, le matériau polymère obtenu à partir de ce procédé présente une perte de transparence, ainsi qu'une coloration, notamment un jaunissement, ce qui rend son utilisation difficile dans les domaines de l'optique.

De plus, l'incorporation de nanoparticules minérales peut induire une
10 dégradation des propriétés mécaniques du matériau polymère, telles que par exemple la résistance aux chocs.

Ainsi, afin d'améliorer la qualité de l'interface entre les nanoparticules et la matrice de polycarbonate thermoplastique et ainsi améliorer les propriétés mécaniques et optiques du matériau polymère, il est connu du document EP
15 1 767 562 un procédé de préparation de matériaux polymères transparents comprenant un polycarbonate thermoplastique et des nanoparticules minérales modifiées en surface.

Ce procédé consiste à greffer, à la surface des nanoparticules minérales, un monomère de la matrice de polycarbonate thermoplastique par une liaison
20 éther aliphatique, puis à polymériser in situ ledit monomère pour former la matrice de polycarbonate thermoplastique.

Ainsi, la modification de surface desdites nanoparticules minérales est indissociable de la matrice de polycarbonate thermoplastique.

Par conséquent, ce procédé de préparation selon l'art antérieur est
25 limité industriellement puisque seul le polycarbonate peut être utilisé pour modifier la surface desdites nanoparticules minérales.

En outre, ce procédé implique l'utilisation d'un réacteur spécifique pour la polymérisation de la matrice de polycarbonate thermoplastique, cette utilisation étant relativement contraignante.

30 L'objet de la présente invention est de pallier les inconvénients des solutions de l'état de la technique en offrant notamment un procédé de

préparation d'un matériau polymère transparent facilement industrialisable tout en préservant, voire améliorant, les propriétés optiques et mécaniques du matériau polymère obtenu par ledit procédé.

La solution selon la présente invention est de proposer un procédé de
5 préparation d'un matériau polymère transparent comprenant les étapes suivantes :

- i. obtenir des nanoparticules composites comprenant des nanoparticules minérales revêtues d'au moins un monomère et/ou d'au moins un polymère apte à favoriser les interactions physicochimiques à l'interface entre les
10 nanoparticules minérales et une matrice de polycarbonate thermoplastique, lesdites nanoparticules minérales étant modifiées en surface par ledit monomère et/ou ledit polymère soit directement, soit par l'intermédiaire d'un agent de couplage choisi parmi un chlorosilane ou un organosilane comprenant un groupement fonctionnel susceptible de réagir par voie radicalaire, et
- 15 ii. mélanger les nanoparticules composites, obtenues à l'étape i, à une matrice de polycarbonate thermoplastique à l'état fondu, pour obtenir ledit matériau polymère transparent.

Le procédé de préparation selon la présente invention permet d'améliorer significativement la cohésion des nanoparticules minérales ainsi
20 modifiées avec la matrice de polycarbonate thermoplastique, et de disperser lesdites nanoparticules de façon homogène dans ladite matrice.

L'agent de couplage permet avantageusement de lier, par son intermédiaire, le monomère et/ou le polymère à la surface des nanoparticules minérales lorsque ledit monomère et/ou ledit polymère ne peuvent notamment
25 être lié directement à ladite surface.

Les nanoparticules minérales peuvent être avantageusement modifiées en surface, selon l'étape i, par greffage ou par adsorption du monomère et/ou du polymère à la surface desdites nanoparticules minérales.

D'autres types de modification peuvent également être envisagés comme
30 la création d'interactions chimiques de type liaison hydrogène ou de Van der

Waals entre les nanoparticules minérales d'une part, et le monomère et/ou le polymère conforme à l'invention d'autre part.

Les modifications en surface des nanoparticules minérales du type adsorption ou création d'interactions chimiques de type liaison hydrogène ou de Van der Waals, par le monomère et/ou le polymère sont de préférence réalisées directement à la surface desdites nanoparticules, ou en d'autres termes sans agent de couplage.

Dans un premier procédé particulier de préparation P1 dit avec agent de couplage, la modification en surface des nanoparticules minérales peut être réalisée avantageusement par la création d'une liaison covalente entre d'une part, les nanoparticules minérales et l'agent de couplage et d'autre part, entre l'agent de couplage et le monomère et/ou le polymère.

Dans un deuxième procédé particulier de préparation P2 dit direct ou sans agent de couplage, la modification en surface des nanoparticules minérales peut être réalisée par la création d'une liaison covalente directement entre les nanoparticules minérales et le monomère et/ou le polymère, ou bien par adsorption directe du monomère et/ou du polymère à la surface desdites nanoparticules minérales.

Par ailleurs, et conformément à l'étape i du procédé de préparation de la présente invention, lorsque la surface des nanoparticules minérales est modifiée par un polymère, ledit polymère peut être obtenu par polymérisation du monomère qui lui est propre (polymérisation dite in situ), que ce soit en présence ou non d'un agent de couplage.

Plus particulièrement, le monomère de l'étape i est greffé à la surface des nanoparticules minérales, puis il est polymérisé.

Généralement, ladite polymérisation nécessite la présence d'un amorceur apte à générer des radicaux libres sous l'effet d'un rayonnement actinique ou thermique.

Selon une première variante de polymérisation, lorsque la modification de surface est obtenue par l'intermédiaire d'un agent de couplage conforme à l'invention, notamment par l'intermédiaire de l'organosilane, ce dernier est

tout d'abord greffé à la surface des nanoparticules minérales. Puis le monomère est greffé à la surface des nanoparticules minérales par l'intermédiaire dudit organosilane, ou en d'autres termes, le monomère est typiquement greffé audit organosilane. Enfin, le monomère est polymérisé.

5 Selon une deuxième variante de polymérisation, lorsque la modification de surface est directe, c'est-à-dire sans agent de couplage, le monomère est greffé directement à la surface des nanoparticules minérales, puis il est polymérisé.

Bien entendu, lorsque la surface des nanoparticules minérales est
10 modifiée par un monomère conforme à l'invention, ledit monomère n'est pas nécessairement polymérisé. Dans ce cas, les nanoparticules minérales sont au moins revêtues partiellement par ledit monomère en tant que tel.

Selon la présente invention, les nanoparticules composites obtenues à l'étape i peuvent comprendre avantageusement une quantité d'au plus 60 % en
15 masse de revêtement organique, de préférence une quantité comprise au sens large entre 5 et 50 % en masse de revêtement organique.

On entend par « revêtement organique » la couche organique formée autour des nanoparticules minérales, ladite couche étant obtenue à partir du monomère et/ou du polymère, et optionnellement de l'agent de couplage.

20 On entend par « matériau polymère transparent » un matériau à travers lequel une image est observée sans perte significative de contraste.

En d'autres termes, l'interposition dudit matériau polymère transparent entre une image et un observateur de celle-ci ne réduit pas significativement la qualité de l'image.

25 Les interactions physicochimiques à l'interface entre les nanoparticules minérales et la matrice de polycarbonate thermoplastique, plus particulièrement la miscibilité, la compatibilité et/ou l'affinité chimique entre les nanoparticules minérales et ladite matrice, peuvent être avantageusement favorisées lorsque le monomère à la surface des nanoparticules composites est notamment le styrène,
30 le méthacrylate de méthyle, l'acrylate de butyle, le bisphénol A, le phosgène, le diphenyle carbonate et/ou l'acrylamide.

Le Bisphénol A, comme le phosgène ou le diphényle carbonate, sont des monomères bien connus du polycarbonate.

Lesdites interactions physicochimiques peuvent également être avantageusement favorisées lorsque le polymère à la surface des nanoparticules composites est notamment du polystyrène, du polycarbonate, du polyméthacrylate de méthyle, du polyacrylate de butyle et/ou du polyacrylamide, et plus particulièrement un copolymère de styrène, du monomère du polycarbonate, du méthacrylate de méthyle, de l'acrylate de butyle, du bisphénol A et/ou de l'acrylamide.

10 Selon la présente invention, le groupement fonctionnel de l'organosilane est un groupement fonctionnel susceptible de réagir par voie radicalaire, et pouvant ainsi créer une liaison covalente par un mécanisme d'addition radicalaire en présence d'un amorceur, ledit amorceur étant apte à générer des radicaux libres sous l'effet d'un rayonnement actinique ou thermique.

15 Le groupement fonctionnel réactif peut être choisi avantageusement parmi un groupement acrylate, méthacrylate, vinylique, allylique ou alcényle, et de préférence un groupement vinylique.

L'organosilane selon la présente invention peut comprendre en outre un groupement fonctionnel hydrolysable.

20 Ce groupement fonctionnel permet notamment de former des liaisons covalentes à la surface des nanoparticules minérales, et plus particulièrement il permet de former des liaisons covalentes avec les groupements hydroxyles pouvant être présents à la surface desdites nanoparticules.

25 Le groupement fonctionnel hydrolysable peut être linéaire ou ramifié et choisi parmi un groupement carboxy et alkoxy, de préférence en C₁-C₆. On peut citer notamment un groupement éthoxy ou méthoxy.

A titre d'exemple d'organosilane conforme à la présente invention, on peut citer le vinyltriméthoxysilane ou le méthacryloxypropyltriméthoxysilane.

30 Les nanoparticules minérales selon la présente invention ont typiquement au moins l'une de leurs dimensions de taille nanométrique (10⁻⁹ mètre).

Plus particulièrement, la dimension moyenne des nanoparticules minérales est d'au plus 400 nm, de préférence d'au plus 300 nm, et plus préférentiellement d'au plus 100 nm.

De façon particulièrement préférée, la dimension moyenne des nanoparticules minérales est comprise au sens large entre 0,1 et 80 nm, plus préférentiellement comprise au sens large entre 10 et 70 nm, et par exemple égale à 40 nm.

La dimension moyenne des nanoparticules est classiquement déterminée par des méthodes bien connues de l'homme du métier comme par exemple les méthodes de diffraction par rayons X, par granulométrie laser ou par des techniques de microscopies, notamment par MEB (Microscopie Electronique à Balayage) ou MET (Microscopie Electronique en Transmission).

Les nanoparticules minérales selon la présente invention peuvent être choisies avantageusement parmi les nanoparticules de carbonates de métaux alcalino-terreux, de sulfates de métaux alcalino-terreux, d'oxydes métalliques, d'oxydes de métalloïdes et/ou de siloxanes.

A titre d'exemple, les nanoparticules de carbonates de métaux alcalino-terreux peuvent être des nanoparticules de carbonate de calcium, celles de sulfates de métaux alcalino-terreux des nanoparticules de sulfate de baryum, celles d'oxydes métalliques des nanoparticules d'alumine, d'oxyde de zinc, ou de dioxyde de titane, celles d'oxydes de métalloïdes des nanoparticules de dioxyde de silicium et celles de siloxanes des nanoparticules de silsesquioxanes, et plus particulièrement des nanoparticules de Trisilanolphényl Polyhedral SilSesquioxane (TP-POSS).

Les nanoparticules minérales préférées de cette liste sont les nanoparticules de carbonate de calcium et d'alumine.

Selon un mode de réalisation particulier, le mélange de l'étape ii peut être réalisé à l'aide d'une extrudeuse.

Toutefois, ce procédé de mélange n'est nullement limitatif et tout autre procédé bien connu de l'homme du métier peut être utilisé.

Un autre objet de la présente invention est un matériau polymère transparent obtenu par le procédé de préparation défini ci-avant.

Le matériau polymère transparent présente ainsi une rigidité avec une transparence optimisée, une très bonne résistance à l'abrasion ainsi qu'aux
5 chocs, et une coloration du type jaunissement sensiblement inexistante.

Le matériau polymère transparent peut comprendre une quantité d'au plus 15 % en masse de nanoparticules minérales.

Cette quantité maximale permet d'une part, de limiter les problèmes de rhéologie lors du mélange des nanoparticules composites dans la matrice de
10 polycarbonate thermoplastique de l'étape ii, et d'autre part, de limiter le coût du matériau polymère, tout en ayant une transparence satisfaisante.

En outre, afin de garantir à la fois de très bonnes propriétés mécaniques et optiques, le matériau polymère transparent peut comprendre une quantité d'au plus 10 % en masse de nanoparticules minérales, de préférence une
15 quantité d'au plus 5 % en masse de nanoparticules minérales, et plus préférentiellement une quantité de l'ordre de 1 % en masse de nanoparticules minérales.

Un autre objet de la présente invention est l'utilisation dudit matériau polymère transparent pour la fabrication d'articles optiques tels que notamment
20 vitrage automobile, lentille optique d'instrumentation de visée, visière de casque ou lentille ophtalmique.

A titre d'exemple, l'épaisseur des articles optiques peut être d'au plus 15 mm, de préférence comprise au sens large entre 0,1 et 5 mm, et plus préférentiellement comprise au sens large entre 0,5 et 4 mm.

25 Typiquement, l'article optique peut être fabriqué à partir dudit matériau polymère transparent par tout procédé de formage bien connu de l'homme du métier, tel que le thermoformage, l'extrusion, le calandrage, le filage, l'injection, l'injection-compression ou le moulage par soufflage, l'article optique gardant toutes les propriétés mécaniques et optiques dudit matériau
30 polymère.

Plus particulièrement, le mélange de l'étape ii pouvant être effectué à l'aide d'une extrudeuse, le jonc en sortie de l'extrudeuse est granulé puis mis en forme par extrusion, injection ou injection-compression pour obtenir l'article optique.

5 Un autre objet de la présente invention est l'utilisation de nanoparticules minérales préalablement revêtues, au moins partiellement, d'au moins un monomère et/ou d'au moins un polymère apte à favoriser les interactions physicochimiques à l'interface entre les nanoparticules minérales et une matrice de polycarbonate thermoplastique, lesdites nanoparticules
10 minérales étant modifiées en surface par ledit monomère et/ou ledit polymère soit directement, soit par l'intermédiaire d'un agent de couplage choisi parmi un chlorosilane ou un organosilane comprenant un groupement fonctionnel susceptible de réagir par voie radicalaire, pour la préparation de matériaux polymères transparents.

15 Dans ce cas, les modifications desdites nanoparticules minérales peuvent être telles que décrites précédemment.

D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront à la lumière des exemples qui vont suivre, lesdits exemples étant donnés à titre illustratif et nullement limitatif.

20 Afin de montrer les avantages des matériaux polymères transparents obtenus par le procédé de préparation selon la présente invention, les propriétés mécaniques et optiques desdits matériaux ont été étudiées.

Préalablement à la préparation des matériaux polymères, les nanoparticules minérales et le polycarbonate utilisés dans les exemples qui vont
25 suivre ont été étuvés sous vide à 120°C, pendant au moins 12h.

Les différentes étapes de greffage décrites dans les exemples ci-après sont effectuées sous agitation magnétique ou mécanique.

Procédé de préparation P1 : modification de la surface de nanoparticules
30 minérales par un monomère ou un polymère en présence d'un agent de couplage

Selon un premier procédé de préparation P1, conforme à la présente invention, l'étape i est effectuée en présence d'un agent de couplage (agC).

Première variante V1 du procédé P1 : greffage de Bisphénol A ou de polycarbonate à la surface de nanoparticules minérales en présence de chlorosilane

Selon une première variante V1 de l'étape i de P1, on mélange 20 g de nanoparticules minérales dans 600 g de chloroforme à 60°C sous atmosphère inerte.

Un excès de chlorosilane est ajouté audit mélange et on laisse ce dernier réagir pendant 2 heures jusqu'à ce que l'excès de chlorosilane se soit évaporé. On obtient ainsi des nanoparticules minérales greffées silane.

Parallèlement, on prépare une solution contenant 50 g de Bisphénol A ou de polycarbonate, dissous dans 500 g de chloroforme.

On ajoute ladite solution au mélange et on laisse réagir pendant 12 heures pour greffer le Bisphénol A ou le polycarbonate à la surface des nanoparticules minérales greffées silane.

La température est ensuite élevée à 130°C afin d'évaporer le solvant. Les nanoparticules minérales ainsi modifiées sont lavées au chloroforme par extraction Soxhlet pendant 16 heures, puis séchées à 80°C dans une étuve pendant 24 heures.

On obtient alors des nanoparticules composites selon la première variante V1 de l'étape i du procédé P1, à savoir :

- Nanoparticules composites Al-agC-PC, correspondant à des nanoparticules d'alumine revêtues de polycarbonate,
- Nanoparticules composites Al-agC-BPA, correspondant à des nanoparticules d'alumine revêtues de monomère de Bisphénol A, ou en d'autres termes de Bisphénol A, et

- Nanoparticules composites CC-agC-PC, correspondant à des nanoparticules de carbonate de calcium revêtues de polycarbonate.

5 Deuxième variante V2 du procédé P1 : greffage d'un monomère de styrène à la surface de nanoparticules minérales en présence d'un organosilane, puis polymérisation dudit monomère

Selon une deuxième variante V2 de l'étape i de P1, on effectue le greffage d'un monomère de styrène à la surface des nanoparticules minérales, puis la polymérisation dudit monomère en présence d'un amorceur apte à générer des radicaux libres sous l'effet de la chaleur.

On mélange 20 g de nanoparticules minérales dans 300 g d'éthanol à 50°C, puis on ajoute une solution contenant 20 g de vinyltriméthoxysilane diluée dans 100 g d'éthanol. On maintient le mélange sous agitation à 50°C pendant 16 heures.

Les nanoparticules minérales greffées silane sont lavées et récupérées par centrifugation dans l'éthanol.

La polymérisation du monomère a lieu en milieu non aqueux et est réalisée sous air dans un erlenmeyer équipé d'un condenseur.

Les nanoparticules minérales greffées silane sont tout d'abord dispersées dans le tétrahydrofurane (THF), puis le mélange est porté à une température de 70°C et maintenu sous agitation.

Lorsque le mélange atteint 70°C, on ajoute audit mélange du peroxyde de benzoyle comme amorceur et le monomère de styrène.

On laisse le mélange réagir pendant 9 heures pour polymériser le monomère (polymérisation in situ).

Les nanoparticules minérales ainsi modifiées sont ensuite lavées au soxhlet puis séchées pendant 24 heures à 80°C.

On obtient alors des nanoparticules composites selon la deuxième variante V2 de l'étape i du procédé P1, à savoir :

- Nanoparticules composites Al-agC-mPS, correspondant à des nanoparticules d'alumine revêtues de polystyrène obtenu à partir de la polymérisation in situ du monomère de styrène, et
- Nanoparticules composites CC-agC-mPS, correspondant à des nanoparticules de carbonate de calcium revêtues de polystyrène obtenu à partir de la polymérisation in situ du monomère du styrène.

Après la première ou la deuxième variante de l'étape i du procédé P1, ladite étape i est suivie d'une étape de mélange (étape ii) des nanoparticules composites à une matrice de polycarbonate à une température de l'ordre de 270-290°C.

Le mélange de l'étape ii est effectué à l'aide d'une extrudeuse du type BC 21 C900 bis-vis co-rotatives, commercialisée par la société Clextral, avec une vitesse de vis de 300 tours par minute.

Les différents matériaux polymères transparents MP obtenus selon le premier procédé de préparation P1 comprennent 1 % en masse de nanoparticules minérales.

Procédé de préparation P2 : modification de la surface de nanoparticules minérales par un monomère ou un polymère sans la présence d'un agent de couplage

Selon un deuxième procédé de préparation P2 conforme à la présente invention, l'étape i est effectuée sans la présence d'un agent de couplage.

Première variante V1 du procédé P2 : adsorption directe de polyméthacrylate de méthyle à la surface de nanoparticules minérales

Selon une première variante V1 de l'étape i de P2, on disperse les nanoparticules minérales dans du chloroforme et on ajoute une solution contenant du polyméthacrylate de méthyle dissous dans du chloroforme.

La masse de polymère utilisée est prise égale à la masse de nanoparticules minérales à traiter.

Le mélange est maintenu sous agitation à température ambiante pendant 48 heures afin de greffer ledit polymère directement à la surface des
5 nanoparticules minérales.

Les nanoparticules minérales ainsi modifiées sont récupérées par centrifugation, puis lavées plusieurs fois au chloroforme avant d'être étuvées à 80 °C pendant 12 heures.

On obtient alors les nanoparticules composites Al-PMMA selon la
10 première variante V1 de l'étape i du procédé P2 correspondant à des nanoparticules d'alumine revêtues de polyméthacrylate de méthyle.

Deuxième variante V2 du procédé P2 : greffage direct d'un monomère de méthacrylate de méthyle à la surface de nanoparticules minérales, puis
15 polymérisation dudit monomère

Selon une deuxième variante V2 de l'étape i de P2, on effectue le greffage d'un monomère de méthacrylate de méthyle à la surface des nanoparticules minérales, puis la polymérisation dudit monomère en présence
20 d'un amorceur apte à générer des radicaux libres sous l'effet d'un rayonnement ultra-violet.

On disperse dans un cristalliseur 10 g de nanoparticules minérales dans 200 g d'éthanol, puis on agite par ultra-sons pendant 3 minutes.

On ajoute ensuite à ce mélange 0,2 g de benzophénone comme
25 amorceur et on irradie ledit mélange sous une lampe ultra-violet pendant 2 heures.

La lampe utilisée est une lampe UV Fisher Bioblock, de longueur d'onde 365 nm et de puissance 30 W. Le cristalliseur est placé à environ 5 cm de la lampe. Le mélange est maintenu sous agitation et sous atmosphère inerte
30 pendant l'irradiation.

A l'issue des deux heures, on ajoute 10 g dudit monomère et l'irradiation est maintenue pendant 1h30 (polymérisation in situ).

Les nanoparticules minérales ainsi modifiées sont lavées à l'éthanol par centrifugation plusieurs fois.

5 Afin de dissoudre le polymère non greffé, les nanoparticules minérales modifiées sont dispersées dans du THF, centrifugées plusieurs fois et étuvées à 80 °C pendant 12 heures.

On obtient alors les nanoparticules composites Al-mPMMA, selon la deuxième variante V2 de l'étape i du procédé P2, correspondant à des
10 nanoparticules d'alumine revêtues de polyméthacrylate de méthyle obtenu à partir de la polymérisation in situ du monomère de méthacrylate de méthyle,

Après la première ou la deuxième variante de l'étape i du procédé P2, ladite étape i est suivie d'une étape de mélange (étape ii) des nanoparticules composites à une matrice de polycarbonate dans les mêmes conditions que le
15 procédé P1.

Les différents matériaux polymères transparents MP obtenus selon le deuxième procédé de préparation P2 comprennent 1 % en masse de nanoparticules minérales.

En outre, des matériaux polymères dits « de référence » MR sont
20 également préparés comme suit :

- un premier matériau de référence MR1 est préparé uniquement à partir de polycarbonate en tant que tel,
- un second matériau de référence MR2 est préparé par incorporation directe de nanoparticules minérales du type
25 alumine, dans une matrice de polycarbonate dans les conditions de l'étape ii, et
- un troisième matériau de référence MR3 est préparé par incorporation directe de nanoparticules minérales du type carbonate de calcium, dans une matrice de polycarbonate
30 dans les conditions de l'étape ii.

Les matériaux polymères MR2 et MR3 comprennent 1 % en masse de nanoparticules minérales.

L'origine des différents constituants cités dans les procédés de préparation P1 et P2 ou dans les procédés pour obtenir les matériaux polymères

5 MR1 à MR3 sont les suivants :

- le polycarbonate de l'étape i est un polycarbonate thermoplastique commercialisé par la société Acros-Organics sous la référence Polycarbonate resin (n° CAS 24936-68-3),
- la matrice de polycarbonate de l'étape ii ainsi que le
10 polycarbonate de la préparation des matériaux polymères de référence sont un polycarbonate thermoplastique commercialisé par la société Bayer sous la référence Makrolon Al2647,
- le Bisphénol A est commercialisé par la société Acros-
15 Organics, sous la référence 4,4'-Isopropylidenediphenol (n° CAS 80-05-7),
- le monomère de styrène est commercialisé par la société Acros-Organics, sous la référence Styrene (n° CAS 100-42-5),
- le monomère de méthacrylate de méthyle est commercialisé
20 par la société Aldrich, sous la référence Methyl methacrylate, (n° CAS 80-62-6),
- le polyméthacrylate de méthyle est commercialisé par la société Arkema, sous la référence Altuglas,
- les nanoparticules d'alumine sont de dimension moyenne de
25 13 nm, et sont commercialisées par la société Degussa, sous la référence Aeroxide AluC,
- les nanoparticules de carbonate de calcium sont des particules de carbonate de calcium précipité de dimension moyenne de
30 70 nm, commercialisées par la société Solvay, sous la référence Socal[®]31,

- le chlorosilane est commercialisé par la société Acros-Organics, sous la référence Silicon (IV) chloride (n° CAS 10026-04-7),
- 5 - le vinyltriméthoxysilane est commercialisé par la société Dow Corning, sous la référence Z-6300,
- la benzophénone est commercialisée par la société Acros-Organics, sous la référence Benzophenone (n° CAS 119-61-9), et
- 10 - le peroxyde de benzoyle est commercialisé par la société Acros-Organics, sous la référence Benzoyle peroxide (n° CAS 94-36-0).

Ainsi, pour étudier les propriétés mécaniques et optiques des matériaux polymères MP et MR, on réalise des échantillons par injection de granulés
15 obtenus à partir des matériaux polymères préalablement extrudés sous forme de jonc.

Les propriétés mécanique et optique étudiée pour les matériaux obtenus sont respectivement le module de flexion et la transmission lumineuse.

20 Module de flexion :

Les mesures de module de flexion sont réalisées sur des échantillons sous forme d'éprouvette de type haltère avec une épaisseur de 4 mm, répondant à la norme ISO 527-2 type 1A.

25 Les haltères sont obtenus à partir des granules des matériaux polymères MR et MP mis en forme à l'aide d'une presse à injecter de marque SANDRETTO SERIE OTTO A.T.

Le module de flexion caractérise la rigidité du matériau polymère. Plus le module de flexion est élevé, meilleure est la rigidité dudit matériau.

30 Il est déterminé selon la norme ISO 178, à l'aide d'une presse électromécanique universelle ADAMEL LHOMARGY DY 26, pilotée par le logiciel TestWorks.

Transmission lumineuse :

Les mesures de transmission lumineuse sont réalisées sur des échantillons sous forme d'éprouvette de type haltère avec une épaisseur de 4 mm, répondant à la norme ISO 527-2 type 1A, dans les mêmes conditions que
5 pour les mesures des propriétés mécaniques.

La transmission lumineuse caractérise la transparence du matériau polymère. Plus la transmission lumineuse est élevée, meilleure est la transparence dudit matériau.

Elle est déterminée selon la norme ISO 8980-3 relative aux verres de
10 lunettes, à l'aide un spectrophotomètre de type Cary 50 commercialisé par la société Varian.

Selon cette norme, pour obtenir la valeur de la transmission lumineuse, le spectre de transmission de l'échantillon est déterminé par les produits de la distribution spectrale de l'illuminant utilisé, et en fonction du type
15 d'observation choisi.

L'illuminant utilisé est le D65 reproduisant la lumière du jour et l'observation choisie est à 2 °.

Les résultats de la mesure des propriétés mécaniques et optiques sont
20 rassemblés dans le tableau ci-dessous.

Procédé	Variante	Nano-composite	Matériau polymère	Module flexion (GPa)	Transmission Lumineuse (%)
/	/	/	MR1	2,35	81,8
/	/	/	MR2	2,54	45,1
/	/	/	MR3	2,47	51,2
P1	V1	Al-agC-PC	MP1	2,56	58,2
		Al-agC-BPA	MP2	2,60	56,5
		CC-agC-PC	MP3	2,63	50,9
	V2	Al-agC-mPS	MP4	2,60	71,1
		CC-agC-mPS	MP5	2,59	54,6
	P2	V1	Al-PMMA	MP6	2,50
V2		Al-mPMMA	MP7	2,61	43,8

Au vu des résultats, il apparaît que les matériaux polymères transparents MP1, MP2 et MP4 d'une part, et MP5 d'autre part, présentent clairement un module de flexion ensemble avec une transmission lumineuse optimisés par rapport aux matériaux polymères respectifs MR2 et MR3.

Par ailleurs, on observe également que le module de flexion des matériaux polymères transparents MP3 et MP7 a augmenté de façon significative pour une transmission lumineuse satisfaisante, par rapport aux matériaux polymères MR2 et MR3.

Enfin, le matériau polymère transparent MP6 présente une transmission lumineuse ainsi qu'un module de flexion satisfaisants.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de préparation d'un matériau polymère transparent comprenant les étapes suivantes :
 - 5 i. obtenir des nanoparticules composites comprenant des nanoparticules minérales au moins partiellement revêtues d'au moins un monomère et/ou d'au moins un polymère apte à favoriser les interactions physicochimiques à l'interface entre les nanoparticules minérales et une matrice de polycarbonate thermoplastique, lesdites nanoparticules minérales étant modifiées en surface par ledit monomère et/ou ledit polymère soit directement, soit par l'intermédiaire d'un agent de couplage choisi parmi un chlorosilane ou un organosilane comprenant un groupement fonctionnel susceptible de réagir par voie radicalaire, et
 - 10 ii. mélanger les nanoparticules composites, obtenues à l'étape i, à la matrice de polycarbonate thermoplastique à l'état fondu, pour obtenir ledit matériau polymère transparent.
- 15 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les nanoparticules minérales sont modifiées par greffage du monomère et/ou du polymère à la surface desdites nanoparticules minérales.
- 20 3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les nanoparticules minérales sont modifiées par adsorption du monomère et/ou du polymère à la surface desdites nanoparticules minérales.
- 25 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le monomère est le styrène, le méthacrylate de méthyle, l'acrylate de butyle, le bisphénol A, le phosgène, le diphényle carbonate et/ou l'acrylamide.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le polymère est du polystyrène, du polycarbonate, du

polyméthacrylate de méthyle, du polyacrylate de butyle et/ou du polyacrylamide.

- 5 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le polymère est un copolymère de styrène, du monomère du polycarbonate, du méthacrylate de méthyle, de l'acrylate de butyle, du bisphénol A et/ou de l'acrylamide.
- 10 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le groupement fonctionnel de l'organosilane est choisi parmi un groupement acrylate, méthacrylate, vinylique, allylique ou alcényle, de préférence un groupement vinylique.
- 15 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'organosilane comprend en outre un groupement fonctionnel hydrolysable, de préférence choisi parmi un groupement alkoxy ou carboxy.
- 15 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'organosilane est le vinyltriméthoxysilane ou le méthacryloxypropyltriméthoxysilane.
- 20 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la dimension moyenne des nanoparticules minérales est d'au plus 300 nm, de préférence d'au plus 100 nm, et plus préférentiellement comprise au sens large entre 10 et 70 nm.
- 25 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les nanoparticules minérales sont choisies parmi les nanoparticules de carbonates de métaux alcalino-terreux, de sulfates de métaux alcalino-terreux, d'oxydes métalliques, d'oxydes de métalloïdes et/ou de siloxanes.

- 5 12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que les nanoparticules minérales sont choisies parmi des nanoparticules de carbonate de calcium, de sulfate de baryum, d'alumine, de Trisilanolphényl Polyhedral Silsesquioxane (TP-POSS), d'oxyde de zinc, de dioxyde de silicium et/ou de dioxyde de titane.
13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le monomère de l'étape i est greffé à la surface desdits nanoparticules, puis il est polymérisé.
- 10 14. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le mélange de l'étape ii est réalisé à l'aide d'une extrudeuse.
- 15 15. Matériau polymère transparent obtenu par le procédé défini aux revendications 1 à 14.
16. Matériau polymère selon la revendication 15, caractérisé en ce qu'il comprend au plus 10 % en masse de nanoparticules minérales, de préférence une quantité d'au plus 5 % en masse de nanoparticules minérales, et plus préférentiellement une quantité de l'ordre de 1 % en masse de nanoparticules minérales.
- 20 17. Utilisation du matériau polymère transparent selon la revendication 15 ou 16 pour la fabrication d'articles optiques du type vitrage automobile.
18. Utilisation du matériau polymère transparent selon la revendication 15 ou 16 pour la fabrication d'articles optiques du type lentille optique d'instrumentation de visée, visière de casque ou lentille ophtalmique.
- 25 19. Utilisation du matériau polymère transparent selon la revendication 15 ou 16 pour la fabrication d'articles optiques d'épaisseur d'au plus 15 mm, de préférence comprise au sens large entre 0,1 et 5 mm, et plus préférentiellement comprise au sens large entre 0,5 et 4 mm.

20. Utilisation de nanoparticules minérales préalablement revêtues, au moins partiellement, d'au moins un monomère et/ou d'au moins un polymère apte à favoriser les interactions physicochimiques à l'interface entre les nanoparticules minérales et une matrice de polycarbonate thermoplastique, lesdites nanoparticules minérales étant modifiées en surface par ledit monomère et/ou ledit polymère soit directement, soit par l'intermédiaire d'un agent de couplage choisi parmi un chlorosilane ou un organosilane comprenant un groupement fonctionnel susceptible de réagir par voie radicalaire, pour la préparation de matériaux polymères transparents.

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 701389
FR 0759810

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	Y00N P J ET AL: "Polycarbonate nanocomposites. Part 1. Effect of organoclay structure on morphology and properties" POLYMER, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V, GB, vol. 44, no. 18, 1 août 2003 (2003-08-01), pages 5323-5339, XP004441854 ISSN: 0032-3861 * Page 5324 * * Figures 4 et 7d * * Table 2 *	1,3,10, 11, 14-16,20	C08J3/20 C09C3/00 C08K9/04 C08K3/26 C08K3/22 C08L69/00 B82B3/00 G02B1/04 G02C7/04 A42B3/22 B60J1/00
X	DE 10 2005 056621 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 31 mai 2007 (2007-05-31) * Revendications 1, 17, 19, 20 * * Exemples 1-3 * * Paragraphes [0004], [0016], [0056] *	1,3,10, 11, 14-16,20	
A	DATABASE WPI Week 200717 Thomson Scientific, London, GB; AN 2007-165241 XP002479010 -& JP 2007 002049 A (MITSUBISHI CHEM CORP) 11 janvier 2007 (2007-01-11) * abrégé *	1-20	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C08J C08L
A	EP 1 767 562 A (NISSAN MOTOR [JP]) 28 mars 2007 (2007-03-28) * le document en entier *	1-20	
A	DATABASE WPI Week 200619 Thomson Scientific, London, GB; AN 2006-184267 XP002479011 -& WO 2006/019008 A (KANEKA CORP) 23 février 2006 (2006-02-23) * abrégé *	1-20	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
2 mai 2008		Marquis, Damien	
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 0759810 FA 701389**

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 02-05-2008

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
DE 102005056621 A1	31-05-2007	WO 2007059843 A1	31-05-2007
JP 2007002049 A	11-01-2007	AUCUN	
EP 1767562 A	28-03-2007	JP 2006016538 A	19-01-2006
		WO 2006003900 A1	12-01-2006
		US 2008015329 A1	17-01-2008
WO 2006019008 A	23-02-2006	AUCUN	