

19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

11) N° de publication : **2 848 563**  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

21) N° d'enregistrement national : **02 15946**

51) Int Cl<sup>7</sup> : C 08 K 3/36, C 08 L 83/06, C 09 D 183/06, 5/16,  
C 09 K 3/18, C 08 J 3/24, 7/04

12)

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22) Date de dépôt : 16.12.02.

30) Priorité :

43) Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 18.06.04 Bulletin 04/25.

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) : RHODIA CHIMIE Société par actions  
simplifiée — FR.

72) Inventeur(s) : DERUELLE MARTIAL, FRANCES  
JEAN MARC et FEDER MICHEL.

73) Titulaire(s) :

74) Mandataire(s) : CABINET PLASSERAUD.

54) COMPOSITION SILICONE POUR REVETEMENT DUR, A BASE DE SILICE COLLOIDALE, DURCISSABLE PAR  
VOIE CATIONIQUE, ANTIBUEE ET/OU ANTISALISSURES.

57) La présente invention concerne des compositions ré-  
ticulables par voie cationique en revêtement dur, présentant  
par ailleurs des propriétés anti-salissures et/ou anti-buée.  
Cette composition, comportant des particules colloïdales de  
silice non fonctionnalisée, comporte en outre:

- au moins un monomère, oligomère et/ou polymère sili-  
cone réticulable et/ou polymérisable comprenant:

> au moins un motif de formule (I):

$Z^1(R^0)_aSiO_{(3-a)/2}$  (I)

dans laquelle:

- a = 0, 1 ou 2,

- R<sup>0</sup>, identique ou différent lorsque a > 1, représente un  
radical alkyle, cycloalkyle, aryle, vinyle, hydrogène, alcoxy,  
de préférence un alkyle inférieur en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>,

- Z<sup>1</sup>, identique ou différent lorsque le nombre de motif de  
formule (I) est supérieur à 1, est un substituant organique  
comportant au moins une fonction réactive époxy, et/ou al-  
cénylether et/ou oxétane et/ou dioxolane et/ou carbonate, et  
de préférence Z<sup>1</sup> étant un substituant organique comportant  
au moins une fonction réactive époxy, et/ou dioxolane,

> et un nombre total d'atomes de silicium par molécule  
au moins égal à 2, et

- une quantité efficace d'au moins un amorceur cationi-

que,  
- éventuellement au moins un solvant organique.

FR 2 848 563 - A1



**COMPOSITION SILICONE POUR REVETEMENT DUR, A BASE DE SILICE  
COLLOIDALE, DURCISSABLE PAR VOIE CATIONIQUE, ANTIBUEE  
ET/OU ANTISALISSURES**

5           Le domaine de la présente invention est celui des compositions réticulables par voie cationique en revêtement dur anti-rayures. Plus préférentiellement, la présente invention concerne des compositions réticulables par voie cationique en revêtement dur, présentant par ailleurs des propriétés anti-salissures et/ou anti-buée.

10           Les matériaux thermoplastiques, tels que le polycarbonate, ont pris une place prépondérante dans de nombreuses applications, comme substituants du verre. C'est le cas par exemple dans le domaine automobile, où ils sont utilisés pour la fabrication des lentilles des optiques de phares et des feux arrières des véhicules. C'est également le cas dans le domaine de la lunetterie où ils sont utilisés pour la réalisation des verres de  
15           lunettes. L'intérêt principal de ces matériaux thermoplastiques est qu'ils sont plus légers et moins fragiles que le verre.

          Toutefois, ces matériaux présentent également un inconvénient majeur, à savoir leur faible dureté par rapport à celle du verre. Par conséquent, ces matériaux sont plus facilement assujettis aux rayage et à l'altération, et ce même dans le cadre d'une utilisation  
20           normale.

          Le besoin s'est donc fait sentir de trouver des solutions destinées à limiter ces problèmes de rayage et d'altération.

          Une des solutions mises en œuvre consiste dans la réalisation d'un revêtement dur à la surface du matériau thermoplastique, sous la forme d'un stratifié transparent destiné à  
25           améliorer les performances du matériau thermoplastique. De nombreux documents de l'état de la technique décrivent des compositions destinées à former ce type de revêtement.

          Des compositions à base d'époxyalkoxysilanes réticulables par voie thermique sont décrites dans le brevet US-B-4,211,823. Ces compositions permettent d'obtenir des revêtements durs polysiloxanes.

30           Un inconvénient notable de ces compositions est le temps nécessaire à la réticulation.

          Le document WO-A-94/10230 propose une amélioration pour éviter des temps de réticulation trop longs. Cette amélioration consiste à utiliser les ultraviolets comme moyen d'activation de la réticulation. Toutefois, un inconvénient de ces compositions est d'avoir  
35           une résistance à l'abrasion inférieure à celle des revêtements réticulés par voie thermique.

          Pour pallier à cet inconvénient, la demande de brevet WO-A-02/00561 revendique un procédé pour fabriquer un revêtement obtenu par réticulation, par voie cationique, d'un

monomère époxy essentiellement à base de glycidyl d'abord par photopolymérisation, puis par post-réticulation thermique en présence d'un catalyseur de réticulation thermique.

Un brevet américain US-B-6,210,790 revendique une silice colloïdale modifiée par des groupements époxy ou propényléther et introduite dans des compositions réticulables par voie cationique en revêtement dur. La silice colloïdale est greffée par l'alcoxysilane dans l'eau. Outre la silice fonctionnalisée par l'alcoxysilane, la composition comprend des monomères multifonctionnels et notamment des monomères siloxanes avec des motifs époxy et un amorceur cationique de type sel d'onium.

Un inconvénient de la technique décrite dans ce brevet est d'une part qu'elle implique la fonctionnalisation préalable de la silice colloïdale par un alcoxysilane et d'autre part qu'il est nécessaire d'éliminer le solvant de fonctionnalisation de la silice avant de réaliser la réticulation.

Par ailleurs, les industries des domaines techniques considérés restent dans l'attente de revêtements durs possédant également des propriétés antibuée et/ou antisalissures.

Certains documents antérieurs décrivent des moyens permettant d'obtenir des propriétés antibuée ou antisalissures ont déjà été décrit.

C'est le cas notamment du document WO-A-02/12404, qui décrit un revêtement dur à base de silices colloïdales fonctionnalisées par des acrylates pour dispositifs optiques, présentant des propriétés antisalissures par le biais d'une couche de perfluoropolyéther, déposée sur le revêtement dur.

Le document FR-A-2 749 587 décrit une composition réticulable par radiation en revêtement dur présentant des propriétés antibuée. Cette composition comporte une silice colloïdale, une oléfine comportant au moins deux insaturations et au moins un radical oxyalkylène divalent, et un trialkoxysilane à groupe fonctionnel oléfinique.

Le revêtement antibuée obtenu à partir de la composition décrite dans le document FR-A-2 749 587 présente comme principal inconvénient d'être sensible à l'inhibition par l'oxygène de l'air.

Toutefois, aucune composition de l'art antérieur n'est susceptible de fournir un revêtement dur présentant conjointement de propriétés antibuée et antisalissures. En effet, il s'avère que les mécanismes des propriétés antibuée et antisalissures sont généralement incompatibles.

Dans cet état de fait, un premier objectif de la présente invention est de proposer une nouvelle composition durcissable par voie cationique en un revêtement dur.

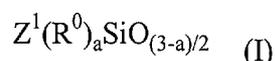
Un autre objectif de la présente invention est de fournir une composition susceptible de former un revêtement dur présentant des propriétés antibuée et/ou antisalissures.

Un autre objectif de la présente invention est de fournir une composition susceptible de former un revêtement dont les propriétés antibuée et/ou antisalissures sont pérennes.

5 Ces objectifs, parmi d'autres, sont atteints par la présente invention qui concerne une composition réticulable par voie cationique en revêtement dur, comportant des particules colloïdales de silice non fonctionnalisée, caractérisée en ce qu'elle comporte en outre :

10 - au moins un monomère, oligomère et/ou polymère silicone réticulable et/ou polymérisable comprenant :

➤ au moins un motif de formule (I) :



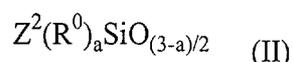
dans laquelle :

- 15 - a = 0, 1 ou 2,  
 - R<sup>0</sup>, identique ou différent lorsque a>1, représente un radical alkyle, cycloalkyle, aryle, vinyle, hydrogène, alcoxy, de préférence un alkyle inférieur en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>,  
 20 - Z<sup>1</sup>, identique ou différent lorsque le nombre de motif de formule (I) est supérieur à 1, est un substituant organique comportant au moins une fonction réactive époxy, et/ou alcénylether et/ou oxétane et/ou dioxolane et/ou carbonate, et de préférence Z<sup>1</sup> étant un substituant organique comportant au moins une fonction réactive époxy, et/ou dioxolane,  
 25 ➤ et un nombre total d'atomes de silicium par molécule au moins égal à 2, et  
 - une quantité efficace d'au moins un amorceur cationique,  
 - éventuellement au moins un solvant organique.

30 Par revêtement dur, on entend un revêtement dont la dureté crayon est au moins égale à H.

Avantageusement, cette composition comporte en outre, à titre de composé antibuée, au moins un monomère, oligomère et/ou polymère silicone réticulable et/ou polymérisable comprenant au moins un motif de formule (II) :

35



dans laquelle :

- a = 0, 1 ou 2,
  - R<sup>0</sup> est tel que défini ci-dessus,
  - Z<sup>2</sup>, identique ou différent lorsque le nombre de motif de formule (II) est supérieur à 1, est un substituant organique comportant au moins une fonction oxyalkyle ou polyoxyalkyle ((CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>O)<sub>x</sub> ou (CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-O)<sub>y</sub> ou copolymères,
- 5 ledit monomère, oligomère et/ou polymère présentant une viscosité inférieure à 500 mPa.s<sup>-1</sup> et préférentiellement inférieure à 300 mPa.s<sup>-1</sup>.

10 Un composé efficace peut être à titre d'exemple, un mélange d'un copolymère bloc silicone-polyéther et de polyéther libre, commercialisé sous la référence Rhodorsil® huile 10646.

Un composé organique efficace peut être également un vinyl éther commercialisé sous la référence Rapicure® DPE2 (CAS N° 765-12-8), DVE3 (CAS N° 114188-95-3), ou DPE3 (114266-85-2).

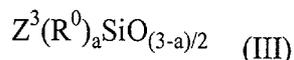
15 Il participe en effet à la polymérisation cationique et est intégré au réseau rendant le traitement très efficace.

D'autres composés antibuée peuvent être par exemple le sulfosuccinate de sodium.

20 Il peut s'agir également de tout tensioactif comportant des groupements hydrophiles tels que polyoxyéthylène, polyoxypropylène, sulfate, sulfonate ou carboxylate de métaux alcalins, polyols, sels d'amines, amines quaternaires.

Plus avantageusement encore, la composition selon l'invention comporte, à titre de composé antisalissures, au moins un monomère, oligomère et/ou polymère silicone réticulable et/ou polymérisable comprenant au moins un motif de formule (III) :

25



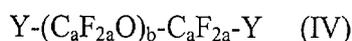
dans laquelle :

- a = 0, 1 ou 2,
- R<sup>0</sup>, identique ou différent, représente un radical alkyle, cycloalkyle, aryle, vinyle, hydrogène, alcoxy, de préférence un alkyle inférieur en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>,
- Z<sup>3</sup>, identique ou différent lorsque le nombre de motif de formule (III) est supérieur à 1, est un substituant organique comportant au moins groupe (C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>)-(R<sup>0</sup>)<sub>a</sub> avec n < 20

30

et/ou un composé perfluoropolyéther de formule (IV) :

35



dans laquelle :

- Y est un groupe polymérisable ou un atome de fluor ou d'hydrogène,
- a est compris entre 1 et 7,
- b est compris entre 1 et 300, de telle sorte que ledit composé perfluoropolyéther possède une masse moléculaire moyenne comprise entre 500 et 20 000.

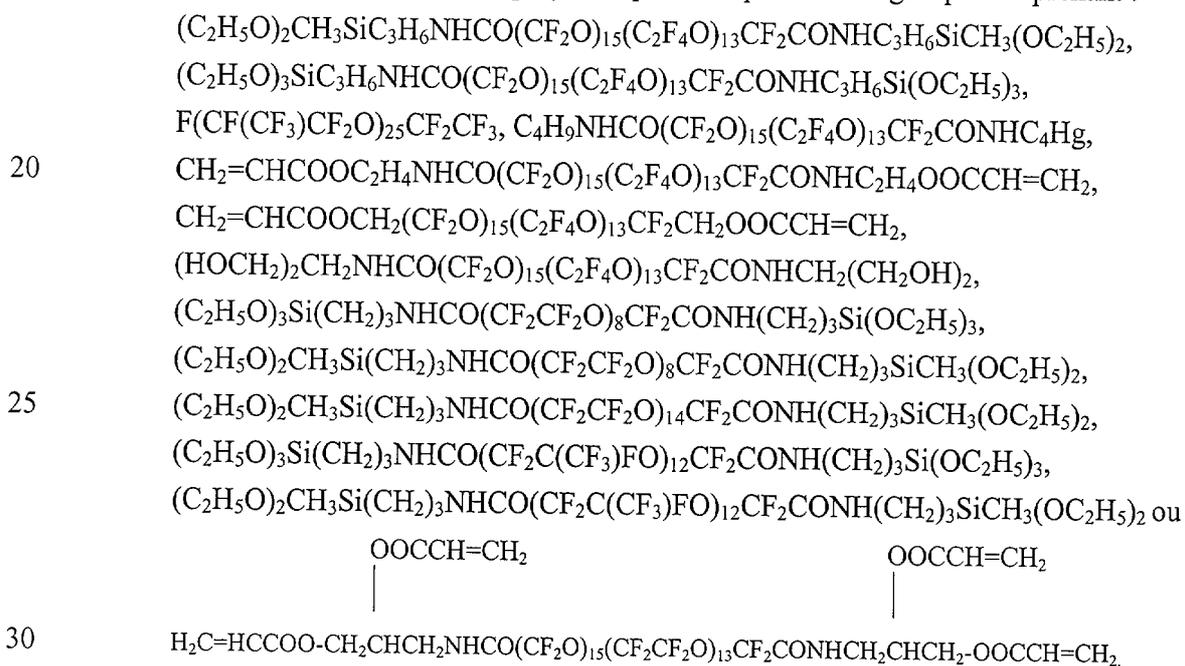
5

Les composés organiques les plus efficaces sont :

- les composés perfluorés renfermant une fonction époxyde ou vinyl éther, tel que le glycidyoctafluoropentylether, le glycidyltetrafluoroethylether, le glycidyl tetrafluoropropylether, le glycidylhexa-decafluorononyl, le glycidyldodecafluoroheptylether, l'heptadecafluorononyloxirane, l'heptafluorobutyloxirane, l'hexadecafluorononylether, l'hexadecafluoro8-(trifluorométhyl)nonyloxirane, le dodecafluoro6trifluorométhylheptyloxirane, l'octafluoropentanol, l'heptadecafluorononanol, l'heptadecafluorodecanol...
- les produits d'Asahi Glass comme le C<sub>8</sub>F<sub>17</sub> oxirane

15

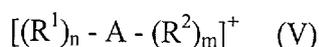
Ainsi, le composé perfluoropolyéther peut être pris dans le groupe comprenant :



30

Selon un premier mode de réalisation, l'amorceur cationique peut être choisi parmi ceux dont l'entité cationique est sélectionnée parmi les sels d'onium de formule (V) :

35



dans laquelle :

- A représente un élément des groupes 15 à 17 tel que par exemple : I, S, Se, P ou N,
- R<sup>1</sup> représente un radical aryle carbocyclique ou hétérocyclique en C6-C20, ledit radical hétérocyclique pouvant contenir comme hétéroéléments de l'azote ou du soufre,
- R<sup>2</sup> représente R1 ou un radical alkyle ou alkényle linéaire ou ramifié en C1-C30 ; lesdits radicaux R1 et R2 étant éventuellement substitués par un groupement alcoxy en C1-C25, alkyle en C1-C25, nitro, chloro, bromo, cyano, carboxy, ester ou mercapto,
- n est un nombre entier allant de 1 à v + 1, v étant la valence de l'élément A,
- m est un nombre entier allant de 0 à v - 1 avec n + m = v + 1

De façon préférentielle, l'entité anionique de l'amorceur est un borate de formule

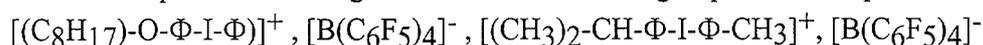
(IV) :

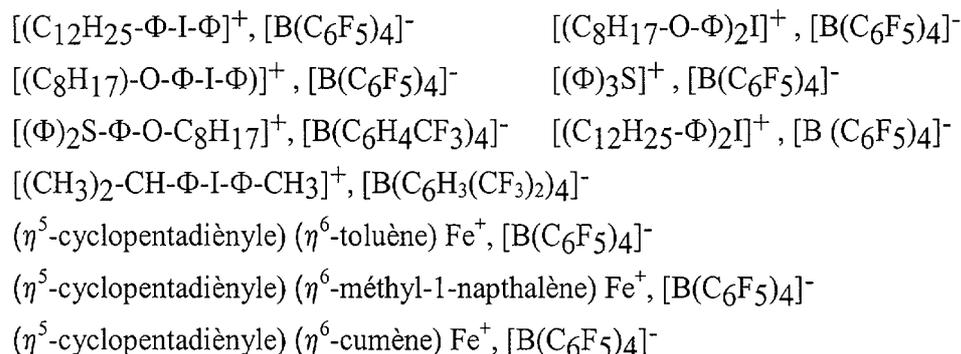


dans laquelle :

- a et b sont des nombres entiers allant pour a de 0 à 3 et pour b de 1 à 4 avec a + b = 4,
- les symboles X représentent :
  - \* un atome d'halogène (chlore, fluor) avec a = 0 à 3,
  - \* une fonction OH avec a = 0 à 2,
- les symboles R sont identiques ou différents et représentent :
  - ▷ un radical phényle substitué par au moins un groupement électroattracteur tel que par exemple OCF<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, CN, et/ou par au moins 2 atomes d'halogène (fluor tout particulièrement), et ce lorsque l'entité cationique est un onium d'un élément des groupes 15 à 17,
  - ▷ un radical phényle substitué par au moins un élément ou un groupement électroattracteur notamment atome d'halogène (fluor tout particulièrement), CF<sub>3</sub>, OCF<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, CN, et ce lorsque l'entité cationique est un complexe organométallique d'un élément des groupes 4 à 10
  - ▷ un radical aryle contenant au moins deux noyaux aromatiques tel que par exemple biphenyle, naphthyle, éventuellement substitué par au moins un élément ou un groupement électroattracteur, notamment un atome d'halogène dont le fluor en particulier, OCF<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, CN, quelle que soit l'entité cationique.

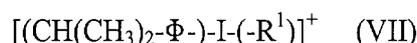
L'amorceur peut être avantageusement choisi dans le groupe constitué par :





Selon une variante de l'invention, l'amorceur peut être également un sel d'onium non toxique dont la structure cationique est de formule (VII) :

10

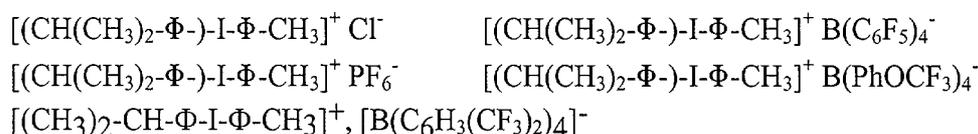


dans laquelle le symbole  $\text{R}^1$  représente le radical  $\text{-}\Phi\text{-R}^2$ ,  $\text{R}^2$  étant un radical alkyle linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence 1 à 15 atomes de carbone.

15

La structure anionique du sel d'onium est choisie parmi le groupe comprenant :  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ,  $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ ,  $\text{C}(\text{SO}_2\text{SF}_3)_2^-$ ,  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ ,  $\text{B}(\text{PhOCF}_3)_4^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$  et/ou  $\text{AsF}_6^-$ . Toutefois, les amorceurs suivants se sont avérés particulièrement intéressants :

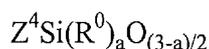
20



De tels amorceurs sont décrits dans le document FR-A-2 762 001.

L'oligomère silicone est défini par la formule (VIII) suivante :

25



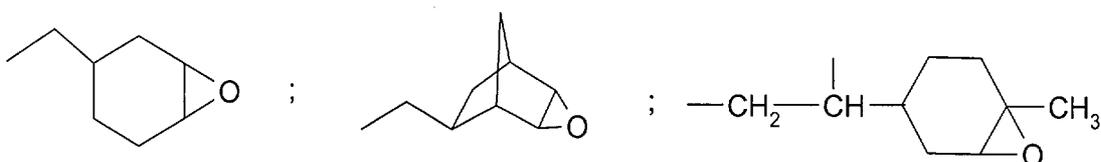
dans laquelle :

- a = 0, 1 ou 2,

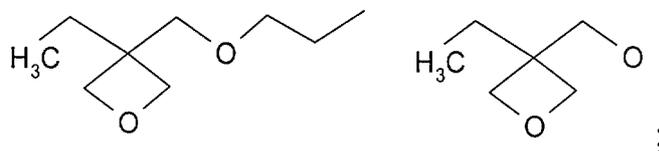
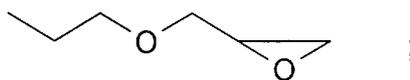
-  $\text{R}^0$ , identique ou différent, représente un radical alkyle, cycloalkyle, aryle, vinyle, hydrogène, alcoxy, de préférence un alkyle inférieur en  $\text{C}_1\text{-C}_6$ ,

30

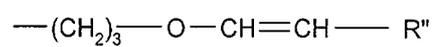
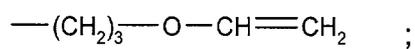
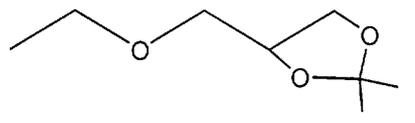
-  $\text{Z}^4$  est notamment choisies parmi les radicaux suivants :



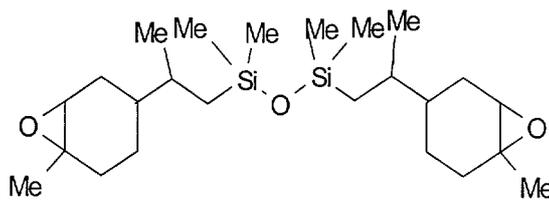
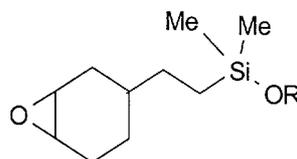
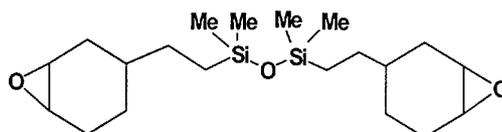
8



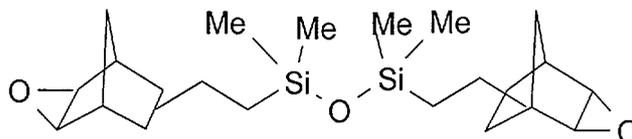
5



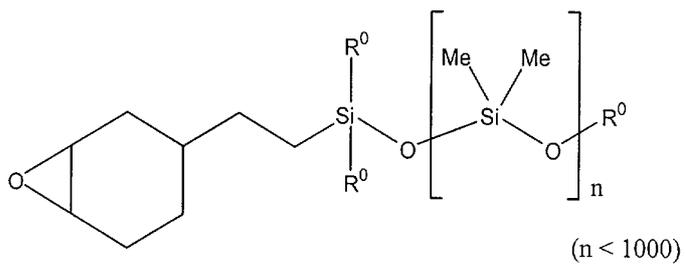
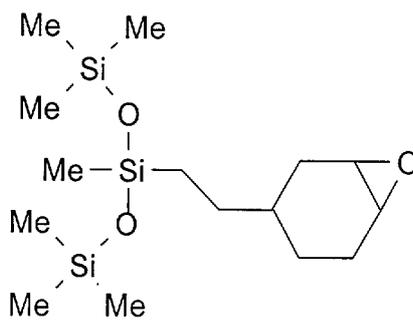
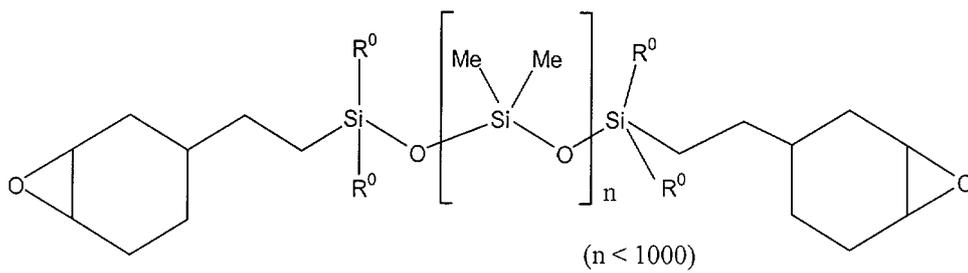
10



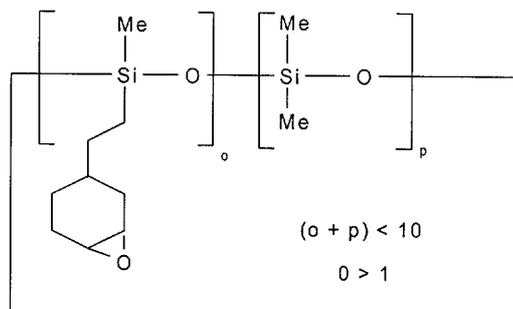
15

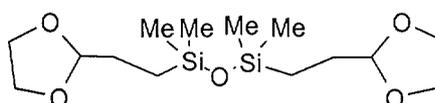
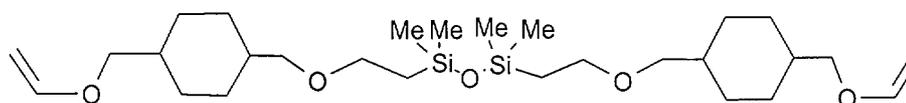
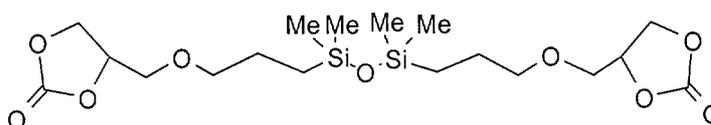
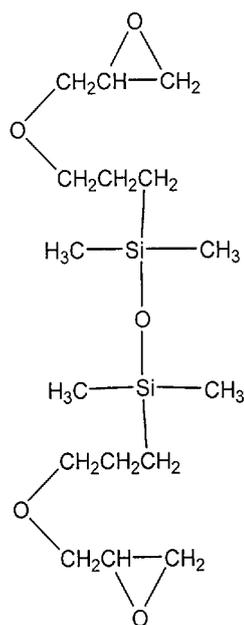


9



5





5

La silice utilisée peut être de différentes provenances : silice de précipitation, silice  
10 de combustion, aérogels de silice, sol de silice et/ou encore silice naturelle.

Selon un mode préféré de l'invention, la silice amorphe contenue majoritairement  
ou totalement dans la phase silicone est issue de sol de silice et plus particulièrement  
d'organosols de silice; une description générale des sols de silice est donnée dans le  
document US 2,801,185 et "The colloid chemistry of silica and silicates" (Ralph K. Iler,  
15 Cornell University Press - 1955, voir notamment pages 120-121).

A titre d'exemples d'organosols de silice commerciaux, on peut citer ceux des  
sociétés Clariant, Fuso Chemicals, Nalco, Degussa-Huls et Dupont Chemicals.

Pour Clariant, on citera les produits suivants : Highlink® OG1-32 ; Highlink®  
OG8-32 ; Highlink® OG401-31; Highlink® OG502-30 ; Highlink® OG502-31 et  
20 Highlink® OG600-51.

Les particules de silice présentent un diamètre moyen inférieur à 1  $\mu\text{m}$ , et plus préférentiellement compris entre 50 et 500 nm.

Il est à noter que la silice colloïdale ou de combustion utilisée pour renforcer le revêtement est véhiculée dans un solvant organique et notamment un solvant alcoolique tel que des alcools primaires secondaires ou tertiaires. L'isopropanol ou la diacétone alcool sont des solvants de choix.

On peut également utiliser des cétones, du tétrahydrofurane, des coupes d'hydrocarbure ou des solvants fluorés.

10

Préférentiellement, la proportion de solvant organique dans la composition selon l'invention est au moins égale à 10 parties en poids.

Un autre objet de l'invention concerne un procédé de réalisation d'une composition réticulable par voie cationique en revêtement dur telle que décrite ci-dessus, qui comprend essentiellement l'étape consistant à mélanger des particules de silice colloïdale non fonctionnalisée avec :

15

20

- au moins un monomère, oligomère et/ou polymère silicone réticulable et/ou polymérisable comprenant au moins un motif de formule (I) et un nombre total d'atomes de silicium par molécule au moins égal à 2,
- une quantité efficace d'au moins un amorceur cationique,
- éventuellement au moins un solvant organique,
- éventuellement au moins un monomère, oligomère et/ou polymère silicone réticulable et/ou polymérisable comprenant au moins un motif de formule (II),
- éventuellement moins un monomère, oligomère et/ou polymère silicone réticulable et/ou polymérisable comprenant au moins un motif de formule (III) ou un composé perfluoropolyéther de formule suivante (IV).

25

Un autre objet de l'invention concerne un procédé de réalisation d'un revêtement dur sur un support à base d'au moins un matériau thermoplastique, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à :

30

- a) mélanger une silice colloïdale non fonctionnalisée avec :
- au moins un monomère, oligomère et/ou polymère silicone réticulable et/ou polymérisable comprenant au moins un motif de formule (I) et un nombre total d'atomes de silicium par molécule au moins égal à 2,
  - une quantité efficace d'au moins un amorceur cationique,
  - éventuellement au moins un solvant organique,

35

- éventuellement au moins un monomère, oligomère et/ou polymère silicone réticulable et/ou polymérisable comprenant au moins un motif de formule (II),
  - éventuellement moins un monomère, oligomère et/ou polymère silicone réticulable et/ou polymérisable comprenant au moins un motif de formule (III) ou un composé;
- 5
- b) appliquer le mélange obtenu sur le support à base d'au moins un matériau thermoplastique, et
- c) faire durcir la composition par réticulation en un revêtement dur par voie
- 10 thermique ou actinique.

De façon à obtenir une couche mince de revêtement dur inférieure à 5 microns, on peut avantageusement utiliser un solvant organique volatile qui est évaporé avant irradiation. Le solvant est volatilisé avant irradiation mais peut aussi réagir avec la base, dans le cas des alcools qui réagissent avec les fonctions oxiranes durant le procédé. on a

15 dans ce cas un diluant réactif.

Enfin, un dernier objet de l'invention concerne un revêtement dur obtenu à partir de la composition ou par le procédé selon l'invention.

20

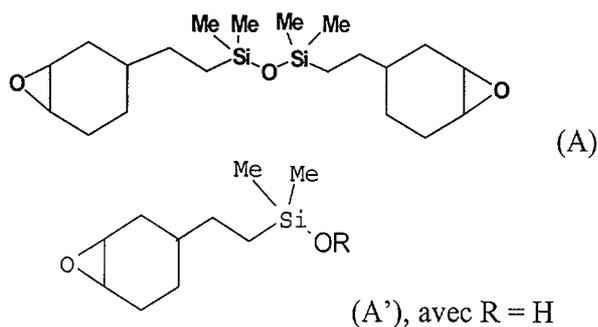
Les exemples qui suivent sont donnés à titre illustratif. Ils permettent notamment de mieux comprendre l'invention et de faire ressortir certains de ses avantages et d'illustrer quelques unes de ses variantes de réalisation.

25

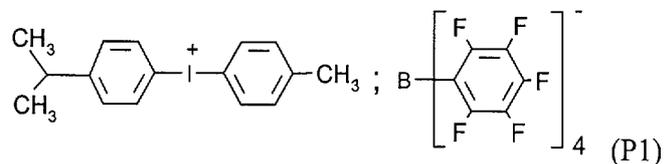
#### EXEMPLE :

Les produits utilisés dans les compositions des exemples sont les suivants :

- l'oligomère silicone à fonctionnalité époxyde de formule (A) contenant environ 5% de (A')
- 30



- l'amorceur borate d'onium (P1):



5

- Les silices colloïdales :

Highlink OG (OG1-32 (éthylène glycol), OG8-32 (pentanediol), OG401-31 (éthylène glycol monopropyl éther), OG502-30(isopropanol), OG502-31 (isopropanol), OG600-51 (butyle acétate)) commercialisées par Clariant®

10 Nanopox de Hanse Chemie comme le Nanopox XP 22/0314 renforcés à une résine epoxy cycloaliphatique.

- Les silices de combustion de combustion traitées par des acrylates comme l'Aerosil R711 ou l'Aerosil R7200 de Degussa.

#### 15 **Exemple 1 : Préparation d'une formulation témoin thermique Flexform 40**

Cette solution est vendue par la société EXXENE pour les revêtements anti-abrasion.

Cette solution est appliquée par trempé sur plaque polycarbonate à 20°C puis séchée à 25°C pendant 10min suivi d'une réticulation thermique à 122°C pendant 35 min.

L'épaisseur du film est de deux micromètres. On effectue un test de résistance à l'abrasion

20 Taber selon la norme T30-015 avec une charge de 500g et 300 cycles avec des roues abrasives CS10-F. On trouve une variation de brillance de 10%. %Haze = 10%

La dureté crayon du revêtement varie entre 4H et 6H.

#### **Exemple 2 : Préparation d'une formulation UV selon l'invention sans antibuée**

25 On charge dans un bécher 10 g de résine siloxane ayant une teneur en monomère (A) supérieure à 90%, obtenue par hydrosilylation du 4-vinylcyclohex-1-ène-époxyde (VCMX), 1,25g de système photoamorceur renfermant 20% de photoamorceur P1 dissout dans l'isopropanol ; 40g de silice colloïdale highlink en solution dans l'isopropanol à 30%.

30 Le système est stable au moins 6 mois à température ambiante à l'abri de la lumière et de la chaleur. On applique la solution par trempé sur une plaque en polycarbonate.

On laisse égoutter une minute.

On réticule le système par passage sur un banc UV à la vitesse de 5m/min équipé de deux lampes de 160W/cm Hg. Le système est sec et très dur en sortie de banc.

L'épaisseur du film est de 3 micromètres

35 La dureté crayon est de 3H immédiat et supérieure à 4H après 24 heures.

Un recuit de 1 heure à 150°C ou sous une rampe InfraRouge quelques minutes permet l'obtention d'une dureté de 5H.

Le même test d'abrasion Taber est utilisé et on trouve une variation de brillance %haze = 15%.

5

**Exemple 3 : Préparation d'une formulation UV selon l'invention avec antibuée**

On charge dans un bécher 10 g de résine siloxane ayant une teneur en monomère (A) supérieure à 90%, 1,25g de système photoamorceur renfermant 20% de photoamorceur P1 dissout dans l'isopropanol ; 40g de silice colloïdale highlink en solution dans l'isopropanol et 0.5 g de silicone polyéther Rhodorsil huile 10646.

10

Le système est stable au moins 6 mois à température ambiante à l'abri de la lumière et de la chaleur. On applique la solution par trempé sur une plaque en polycarbonate.

On laisse égoutter une minute.

On réticule le système par passage sur un banc UV à la vitesse de 5m/min équipé de deux lampes de 160W/cm Hg. Le système est sec et très dur en sortie de banc.

15

L'épaisseur du film est de 3 micromètres

La dureté crayon est de 3H immédiat et supérieure à 4H après 24 heures.

Le même test d'abrasion Taber est utilisé on trouve une variation de brillance de 10%.

Le verre polycarbonate placé au frigidaire à 5°C ne se remplit pas de buée lorsqu'il est sorti du frigidaire et placé dans une atmosphère à 100% d'humidité relative et 25°C.

20

**Exemple 4 : Préparation d'une formulation UV selon l'invention avec antisalissure**

On charge dans un bécher 10 g de résine siloxane ayant une teneur en monomère (A) supérieure à 90%, 1,25g de système photoamorceur renfermant 20% de photoamorceur P1 dissout dans l'isopropanol ; 38g de silice colloïdale highlink en solution dans l'isopropanol et 2 g de polyfluorosilane tridecafluoro-1,1,2,2 tetrahydrooctyl triméthoxysilane

25

Le système est stable au moins 6 mois à température ambiante à l'abri de la lumière et de la chaleur. On applique la solution par trempé sur une plaque en polycarbonate.

On laisse égoutter une minute.

On réticule le système par passage sur un banc UV à la vitesse de 5m/min équipé de deux lampes de 160W/cm Hg. Le système est sec et très dur en sortie de banc.

30

L'épaisseur du film est de 3 micromètres.

La dureté crayon est de 3H immédiat et supérieure à 4H après 24 heures.

On effectue cependant une post-réticulation thermique de 1 heure à 100°C pour être sûr d'éliminer des traces d'alcoxysilyl qui n'aurait pas réagi.

35

Le même test d'abrasion Taber est utilisé, on trouve une variation de brillance de 10%.

Les encres classiques ne marquent pas sur la surface du revêtement contrairement au témoin thermique à base de silice colloïdale et d'alcoxysilanes.

## REVENDICATIONS

1. Composition réticulable par voie cationique en revêtement dur, comportant des particules colloïdales de silice non fonctionnalisée, caractérisée en ce qu'elle

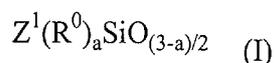
5

comporte en outre :

- au moins un monomère, oligomère et/ou polymère silicone réticulable et/ou polymérisable comprenant :

- au moins un motif de formule (I) :

10



dans laquelle :

- a = 0, 1 ou 2,

- R<sup>0</sup>, identique ou différent lorsque a > 1, représente un radical alkyle, cycloalkyle, aryle, vinyle, hydrogène, alcoxy, de préférence un alkyle inférieur en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>,

15

- Z<sup>1</sup>, identique ou différent lorsque le nombre de motif de formule (I) est supérieur à 1, est un substituant organique comportant au moins une fonction réactive époxy, et/ou alcényloxy et/ou oxétane et/ou dioxolane et/ou carbonate, et de préférence Z<sup>1</sup> étant un substituant organique comportant au moins une fonction réactive époxy, et/ou dioxolane,

20

- et un nombre total d'atomes de silicium par molécule au moins égal à 2, et

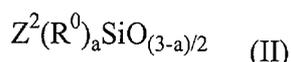
- une quantité efficace d'au moins un amorceur cationique,

- éventuellement au moins un solvant organique.

25

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comporte en outre, à titre de composé antibuée, au moins un monomère, oligomère et/ou polymère silicone réticulable et/ou polymérisable comprenant au moins un motif de formule (II) :

30



dans laquelle :

- a = 0, 1 ou 2,

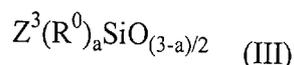
- R<sup>0</sup> est tel que défini ci-dessus,

- Z<sup>2</sup>, identique ou différent lorsque le nombre de motif de formule (II) est supérieur à 1, est un substituant organique comportant au moins une fonction oxyalkyle ou polyoxyalkyle ((CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>O)<sub>x</sub> ou (CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-O)<sub>y</sub> ou copolymères,

35

ledit monomère, oligomère et/ou polymère présentant une viscosité inférieure à 500 mPa.s<sup>-1</sup> et préférentiellement inférieure à 300 mPa.s<sup>-1</sup>.

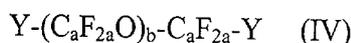
3. Composition selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce qu'elle  
5 comporte en outre, à titre de composé antisalissures, au moins un monomère, oligomère et/ou polymère silicone réticulable et/ou polymérisable comprenant au moins un motif de formule (III) :



10 dans laquelle :

- a = 0, 1 ou 2,
- R<sup>0</sup>, identique ou différent, représente un radical alkyle, cycloalkyle, aryle, vinyle, hydrogène, alcoxy, de préférence un alkyle inférieur en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>,
- Z<sup>3</sup>, identique ou différent lorsque le nombre de motif de formule (III) est  
15 supérieur à 1, est un substituant organique comportant au moins groupe (C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>)-(R<sup>0</sup>)<sub>a</sub> avec n < 20

et/ou un composé perfluoropolyéther de formule (IV) :



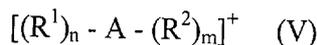
20

dans laquelle :

- Y est un groupe polymérisable,
- a est compris entre 1 et 7,
- b est compris entre 1 et 300, de telle sorte que ledit composé perfluoropolyéther  
25 possède une masse moléculaire moyenne comprise entre 500 et 20 000.

4. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que  
l'amorceur cationique est choisi parmi ceux dont l'entité cationique est sélectionnée  
parmi les sels d'onium de formule (V) :

30



dans laquelle :

- A représente un élément des groupes 15 à 17 tel que par exemple : I, S,  
35 Se, P ou N,

- R<sup>1</sup> représente un radical aryle carbocyclique ou hétérocyclique en C6-C20, ledit radical hétérocyclique pouvant contenir comme hétéroéléments de l'azote ou du soufre,
- 5 • R<sup>2</sup> représente R1 ou un radical alkyle ou alkényle linéaire ou ramifié en C1-C30 ; lesdits radicaux R1 et R2 étant éventuellement substitués par un groupement alcoxy en C1-C25, alkyle en C1-C25, nitro, chloro, bromo, cyano, carboxy, ester ou mercapto,
- n est un nombre entier allant de 1 à v + 1, v étant la valence de l'élément A,
- 10 • m est un nombre entier allant de 0 à v - 1 avec n + m = v + 1,

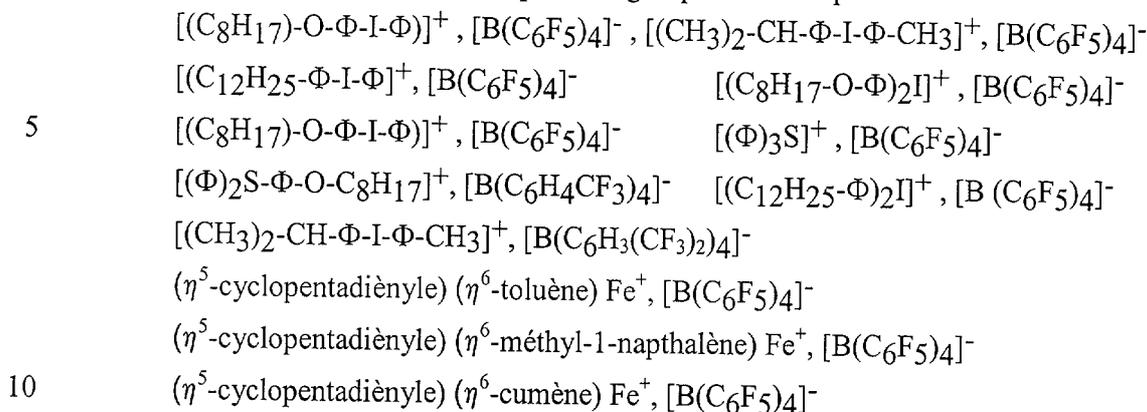
5. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que l'entité anionique de l'amorceur est un borate de formule (VI) :



dans laquelle :

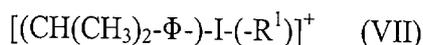
- a et b sont des nombres entiers allant pour a de 0 à 3 et pour b de 1 à 4 avec a + b = 4,
- 20 - les symboles X représentent :
  - \* un atome d'halogène (chlore, fluor) avec a = 0 à 3,
  - \* une fonction OH avec a = 0 à 2,
- les symboles R sont identiques ou différents et représentent :
  - 25 ▷ un radical phényle substitué par au moins un groupement électroattracteur tel que par exemple OCF<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, CN, et/ou par au moins 2 atomes d'halogène (fluor tout particulièrement), et ce lorsque l'entité cationique est un onium d'un élément des groupes 15 à 17,
  - 30 ▷ un radical phényle substitué par au moins un élément ou un groupement électroattracteur notamment atome d'halogène (fluor tout particulièrement), CF<sub>3</sub>, OCF<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, CN, et ce lorsque l'entité cationique est un complexe organométallique d'un élément des groupes 4 à 10
  - 35 ▷ un radical aryle contenant au moins deux noyaux aromatiques tel que par exemple biphenyle, naphthyle, éventuellement substitué par au moins un élément ou un groupement électroattracteur, notamment un atome d'halogène dont le fluor en particulier, OCF<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, CN, quelle que soit l'entité cationique.

6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que l'amorceur est choisi parmi le groupe constitué par :



7. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'amorceur cationique un sel d'onium non toxique dont la structure cationique est de formule (VII) :

15



20 dans laquelle  $R^1$  représente le radical  $-\Phi-R^2$ ,  $R^2$  étant un radical alkyle linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence 1 à 15 atomes de carbone.

20

8. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que structure anionique du sel d'onium est choisie parmi le groupe comprenant :  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $PF_6^-$ ,  $CF_3SO_3^-$ ,  $N(SO_2CF_3)_2^-$ ,  $C(SO_2SF_3)_2^-$ ,  $B(C_6F_5)_4^-$ ,  $B(PhOCF_3)_4^-$ ,  $SbF_6^-$  et/ou  $AsF_6^-$ .

25

9. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'oligomère silicone est défini par la formule (VIII) :

30

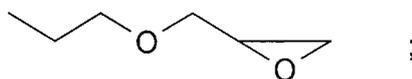
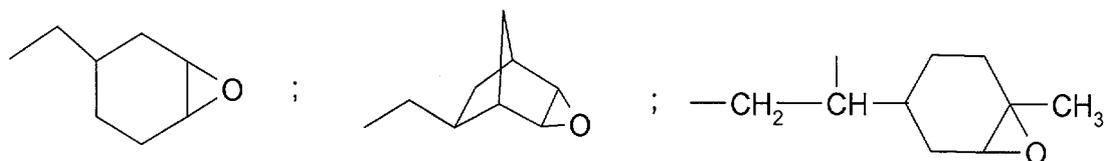


dans laquelle :

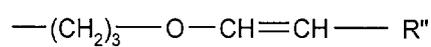
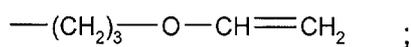
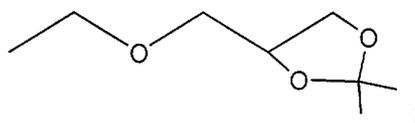
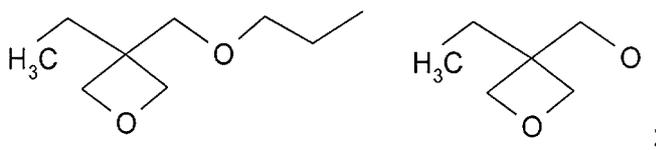
- a = 0, 1 ou 2,  
-  $R^0$ , identique ou différent, représente un radical alkyle, cycloalkyle, aryle, vinyle, hydrogéné, alcoxy, de préférence un alkyle inférieur en  $C_1-C_6$ ,  
-  $Z^4$  est notamment choisies parmi les radicaux suivants :

35

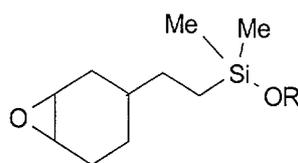
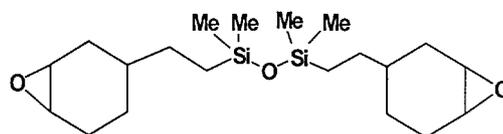
19



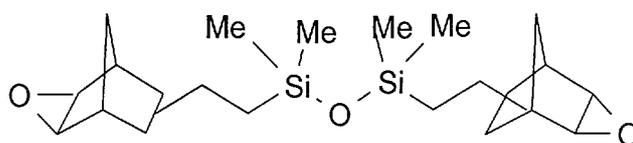
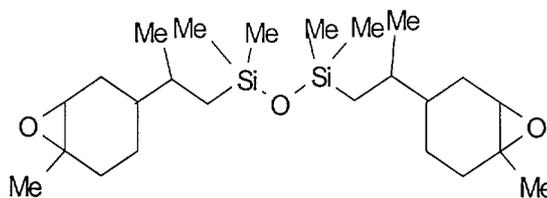
5



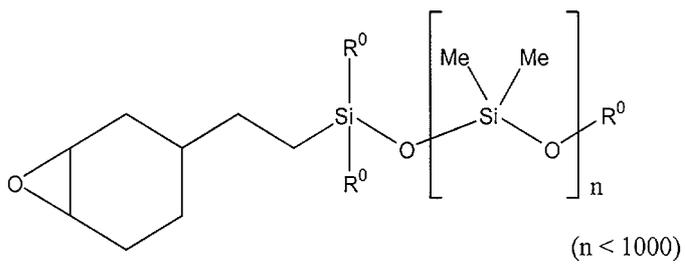
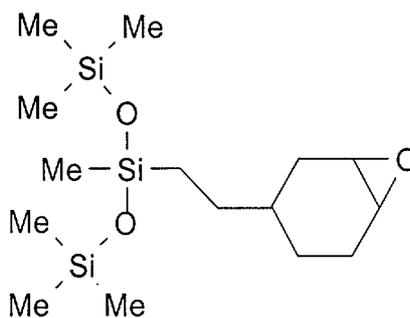
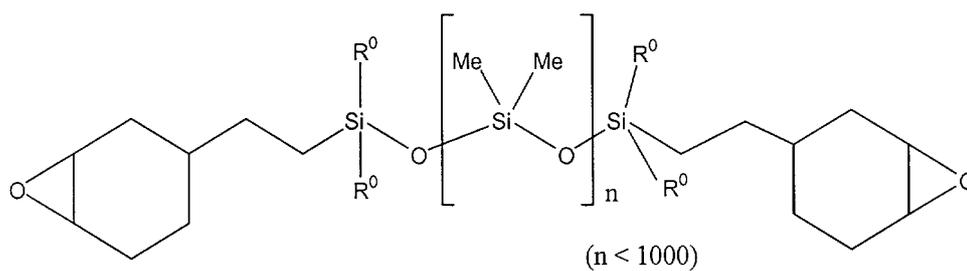
10



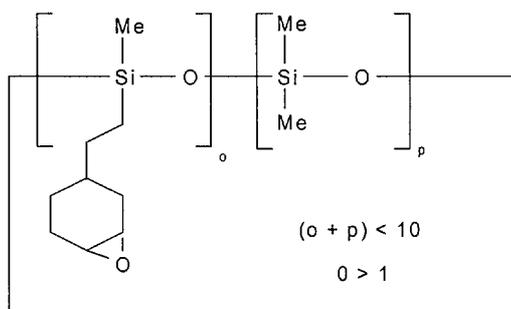
15



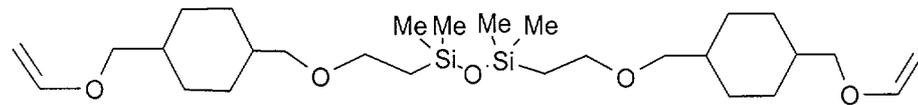
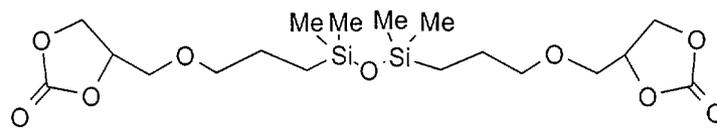
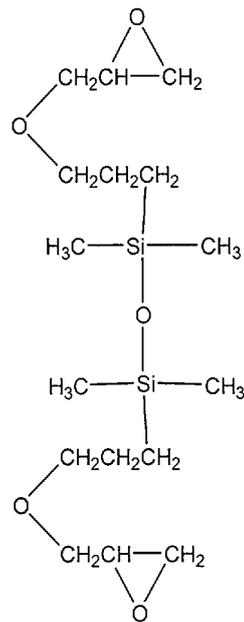
20



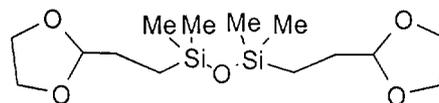
5



21



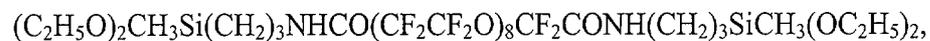
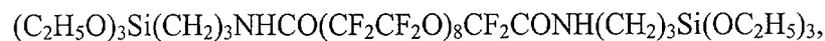
5



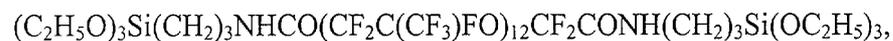
10 10. Composition selon l'une des revendications 3 à 9, caractérisée en ce que le composé perfluoropolyéther est pris dans le groupe comprenant :

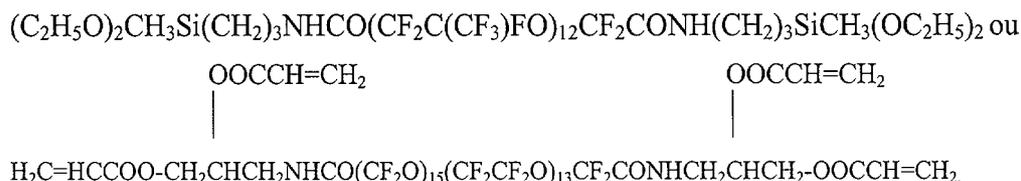


15  $CH_2=CHCOOC_2H_4NHCO(CF_2O)_{15}(C_2F_4O)_{13}CF_2CONHC_2H_4OOCCH=CH_2,$



20  $(C_2H_5O)_2CH_3Si(CH_2)_3NHCO(CF_2CF_2O)_{14}CF_2CONH(CH_2)_3SiCH_3(OC_2H_5)_2,$





5

11. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les particules de silice présentent un diamètre moyen inférieur à 1 µm, et plus préférentiellement compris entre 50 et 500 nm.

10

12. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le solvant organique est un solvant alcoolique.

13. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la proportion de solvant organique est au moins égale à 10 parties en poids.

15

14. Procédé de réalisation d'une composition réticulable par voie cationique en revêtement dur conformément à l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce qu'il comprend essentiellement l'étape consistant à mélanger des particules colloïdales de silice non fonctionnalisée avec :

20

- au moins un monomère, oligomère et/ou polymère silicone réticulable et/ou polymérisable comprenant au moins un motif de formule (I) et un nombre total d'atomes de silicium par molécule au moins égal à 2,
- une quantité efficace d'au moins un amorceur cationique,
- éventuellement au moins un solvant organique,
- éventuellement au moins un monomère, oligomère et/ou polymère silicone réticulable et/ou polymérisable comprenant au moins un motif de formule (II),
- éventuellement moins un monomère, oligomère et/ou polymère silicone réticulable et/ou polymérisable comprenant au moins un motif de formule (III) ou un composé perfluoropolyéther de formule suivante (IV).

25

30

15. Procédé de réalisation d'un revêtement dur sur un support à base d'au moins un matériau thermoplastique, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à :

a) mélanger une silice colloïdale non fonctionnalisée avec :

35

- au moins un monomère, oligomère et/ou polymère silicone réticulable et/ou polymérisable comprenant au moins un motif de formule (I) et un nombre total d'atomes de silicium par molécule au moins égal à 2,
- une quantité efficace d'au moins un amorceur cationique,

- éventuellement au moins un solvant organique,
  - éventuellement au moins un monomère, oligomère et/ou polymère silicone réticulable et/ou polymérisable comprenant au moins un motif de formule (II),
  - 5 - éventuellement moins un monomère, oligomère et/ou polymère silicone réticulable et/ou polymérisable comprenant au moins un motif de formule (III) ou un composé;
  - b) appliquer le mélange obtenu sur le support à base d'au moins un matériau thermoplastique, et
  - 10 c) faire durcir la composition par réticulation en un revêtement dur par voie thermique ou actinique.
16. Revêtement dur obtenu à partir de la composition selon l'une des revendications 1 à 13 ou par le procédé selon la revendication 15.



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

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

N° d'enregistrement  
national

FA 628006  
FR 0215946

| DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS                 |   | Revendication(s)<br>concernée(s)                         | Classement attribué<br>à l'invention par l'INPI                                     |
|---|---|--|---|
| Catégorie   | Citation du document avec indication, en cas de besoin,<br>des parties pertinentes  |  |   |
| X   | US 4 486 504 A (CHUNG RACK H)<br>4 décembre 1984 (1984-12-04)<br>* revendications 1,4,6 *<br>* colonne 5, ligne 55 - colonne 6, ligne<br>40 *                           | 1  | C08K3/36<br>C08L83/06<br>C09D183/06<br>C09D5/16<br>C09K3/18<br>C08J3/24<br>C08J7/04 |
| X   | WO 02 00561 A (ESSILOR INT ; VALERI ROBERT<br>(US); WHITE SIDNEY JR (US); ANDERSON KI)<br>3 janvier 2002 (2002-01-03)<br>* revendications 1-20 *                        | 1  |   |
| A   | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br>vol. 2003, no. 04,<br>2 avril 2003 (2003-04-02)<br>& JP 2002 348534 A (NIPPON ARC CO LTD),<br>4 décembre 2002 (2002-12-04)<br>* abrégé *   | 1  |   |
| A   | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br>vol. 2002, no. 03,<br>3 avril 2002 (2002-04-03)<br>& JP 2001 316626 A (SEIKOH CHEM CO LTD),<br>16 novembre 2001 (2001-11-16)<br>* abrégé * | 1  |   |
| A,D   | WO 94 10230 A (ESSILOR INT)<br>11 mai 1994 (1994-05-11)<br>* revendications 1-18 *  | 1  |   |
| A   | WO 02 12404 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES<br>CO) 14 février 2002 (2002-02-14)<br>* revendication 1 *  | 1  |   |
| A   | EP 0 738 771 B (SHINETSU CHEMICAL CO)<br>23 octobre 1996 (1996-10-23)<br>* revendications 1-22 *<br>* page 2, ligne 3 - ligne 6 *                                       | 1  |   |
|   |   | <b>DOMAINES TECHNIQUES<br/>RECHERCHÉS (Int.CL.7)</b>     |   |
|   |   | C08K<br>C08L<br>H01B<br>C09D<br>G02B<br>C08J             |   |
|   |   | Date d'achèvement de la recherche                        |   |
|   |   | 11 août 2003   |   |
|   |   | Examineur  |   |
|   |   | Depijper, R  |   |
| CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS                         |   | T : théorie ou principe à la base de l'invention         |   |
| X : particulièrement pertinent à lui seul             |   | E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure |   |
| Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un |   | à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date |   |
| autre document de la même catégorie                   |   | de dépôt ou qu'à une date postérieure.                   |   |
| A : arrière-plan technologique                        |   | D : cité dans la demande                                 |   |
| O : divulgation non-écrite                            |   | L : cité pour d'autres raisons                           |   |
| P : document intercalaire                             |   | .....  |   |
|   |   | & : membre de la même famille, document correspondant    |   |

2

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0215946 FA 628006**

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 11-08-2003  
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<br>au rapport de recherche |   | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s)   | Date de<br>publication   |
|---|---|------------------------|---|--|
| US 4486504                                      | A | 04-12-1984             | AUCUN   |  |
| WO 0200561                                      | A | 03-01-2002             | US 6514574 B1<br>AU 6757601 A<br>WO 0200561 A2<br>EP 1301560 A2<br>US 2003118737 A1   | 04-02-2003<br>08-01-2002<br>03-01-2002<br>16-04-2003<br>26-06-2003   |
| JP 2002348534                                   | A | 04-12-2002             | AUCUN   |  |
| JP 2001316626                                   | A | 16-11-2001             | AUCUN   |  |
| WO 9410230                                      | A | 11-05-1994             | US 5385955 A<br>DE 69317121 D1<br>DE 69317121 T2<br>WO 9410230 A1<br>EP 0667880 A1<br>ES 2114162 T3   | 31-01-1995<br>02-04-1998<br>29-10-1998<br>11-05-1994<br>23-08-1995<br>16-05-1998   |
| WO 0212404                                      | A | 14-02-2002             | US 6589650 B1<br>AU 2939501 A<br>AU 8114101 A<br>AU 8120201 A<br>EP 1312103 A2<br>EP 1312104 A2<br>EP 1309847 A1<br>WO 0212857 A1<br>WO 0213224 A2<br>WO 0212404 A2<br>US 2003012936 A1<br>US 2002114934 A1<br>US 2002122925 A1 | 08-07-2003<br>18-02-2002<br>18-02-2002<br>18-02-2002<br>21-05-2003<br>21-05-2003<br>14-05-2003<br>14-02-2002<br>14-02-2002<br>14-02-2002<br>16-01-2003<br>22-08-2002<br>05-09-2002 |
| EP 0738771                                      | B | 23-10-1996             | JP 3196621 B2<br>JP 9003403 A<br>DE 69613623 D1<br>DE 69613623 T2<br>EP 0738771 A1<br>US 5739369 A  | 06-08-2001<br>07-01-1997<br>09-08-2001<br>08-05-2002<br>23-10-1996<br>14-04-1998   |

EPO FORM P0465