

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

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

**2 731 081**

②1 N° d'enregistrement national : **95 02266**

⑤1 Int Cl<sup>®</sup> : G 02 B 1/04

①2

**DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

②2 Date de dépôt : 27.02.95.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : 30.08.96 Bulletin 96/35.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : *ESSILOR INTERNATIONAL — FR.*

⑦2 Inventeur(s) : *BONVALLOT DOMINIQUE et LOUGNOT DANIEL JOSEPH.*

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : *CASALONGA ET JOSSE.*

⑤4 **PROCEDE D'OBTENTION D'UN ARTICLE TRANSPARENT A GRADIENT D'INDICE DE REFRACTION.**

⑤7 L'invention concerne un procédé d'obtention d'un article transparent à gradient d'indice de réfraction comprenant les étapes suivantes:

1°) on soumet un mélange liquide réticulable de monomères photopolymérisables, à une irradiation modulée spatialement en intensité et/ou temps d'irradiation selon le profil d'indice souhaité jusqu'à l'obtention d'un polymère autoporteur;

2°) on fait gonfler ledit polymère jusqu'à l'équilibre thermodynamique dans une composition gonflante renfermant un amorceur de polymérisation, un ou plusieurs monomères polymérisables conduisant à un polymère d'indice de réfraction différent de celui de la matrice obtenue en première étape;

3°) on polymérise de façon homogène la composition gonflante ayant diffusé dans la matrice.

**FR 2 731 081 - A1**



## **Procédé d'obtention d'un article transparent à gradient d'indice de réfraction.**

La présente invention concerne un procédé d'obtention d'un article transparent à gradient d'indice de réfraction.

Un article optique se caractérise par sa géométrie, son épaisseur et son indice de réfraction; ce dernier est souvent homogène. Un gradient d'indice de réfraction dans un matériau optique offre un degré supplémentaire de liberté quant à l'utilisation de l'article. En effet, le gradient permet de faire varier le chemin optique des rayons indépendamment de la géométrie de l'article.

On distingue généralement trois types de gradients d'indice de réfraction :

- le gradient d'indice axial : l'indice varie selon une direction donnée; il est homogène dans tout plan perpendiculaire à cette direction;

- le gradient d'indice radial : l'indice varie suivant la distance à un axe donné; il est homogène sur toute surface cylindrique de rayon donné et de même axe que le gradient;

- le gradient d'indice sphérique : l'indice varie suivant la distance à un point donné; les surfaces d'iso-indice sont sphériques.

On a démontré une équivalence optique entre une lentille plan-convexe (ou plan-concave) à indice homogène et une lentille à gradient d'indice radial dont l'indice décroît du centre vers le bord (ou du bord vers le centre). On a prouvé récemment qu'une lentille d'indice homogène à surface de révolution asphérique pouvait être remplacée par une combinaison de surfaces sphériques et d'un gradient d'indice axial approprié.

La réalisation d'articles optiques à gradient d'indice de réfraction a notamment pour objectif de concevoir des systèmes optiques plus simples de performance égale à celle obtenue avec des systèmes constitués d'éléments optiques à indice homogène. Une telle réalisation permet de fabriquer par exemple des systèmes optiques à multiples éléments dont le nombre serait ainsi réduit, ou bien de

réaliser des verres ou lentilles de correction de moindre épaisseur ou de géométrie plus simple.

5 D'autre part, les articles optiques à gradient d'indice radial ou sphérique offrent de nombreuses applications en optoélectronique ou dans les télécommunications, lorsque la distribution d'indice est de profil parabolique. On obtient des propriétés de focalisation de la lumière à très courte distance, très recherchées dans les photocopieurs, les lecteurs de disque laser ou les fibres optiques.

10 On connaît dans l'état de la technique quelques procédés de fabrication d'articles optiques à gradient d'indice de réfraction.

15 La demande de brevet EP-0407294 décrit notamment un procédé de réalisation d'une lentille à gradient d'indice qui se base sur la diffusion, dans une préforme, d'un mélange gonflant de deux monomères ou plus dont la composition évolue au cours du temps. La distribution de l'indice est contrôlée à l'aide de la composition du mélange gonflant. L'ensemble est ensuite polymérisé. Un gradient d'indice a été ainsi obtenu sur 30 mm avec une variation totale d'indice de 0,085.

20 La demande de brevet EP-0504011 décrit la réalisation d'une lentille à gradient d'indice constitué d'un matériau IPN (à réseaux interpénétrés) obtenu par gonflement d'une préforme polymère sous contrainte. Une préforme de géométrie définie est confinée dans un moule dont le volume est de géométrie différente et supérieure à celui de la préforme. Le volume interstitiel libre est rempli d'un mélange gonflant de monomères dont l'indice de réfraction est différent de celui de la préforme. La préforme gonfle jusqu'à épouser la forme du moule. Le gradient de gonflement ne dépend exclusivement que des deux géométries choisies pour la préforme et le volume de gonflement. Les monomères sont choisis selon leur indice de réfraction et leur compatibilité.

30 On connaît également un procédé de fabrication de fibres optiques à gradient d'indice radial tel que décrit dans l'article de Ohtsuka, Koike (*Applied Optics*, 24 (24), pages 4316 à 4320 (1985)).

35 Selon ce procédé, un mélange de monomères photopolymérisables et d'un amorceur est introduit dans des tubes en verre, disposés en

cercle autour d'une lampe à vapeur de mercure. Les tubes sont en rotation par rapport à leur axe respectif, tandis que la lampe se déplace verticalement à vitesse constante. Des masques sont apposés sur chaque tube afin qu'une partie seulement soit irradiée. En tout point de chaque tube, le mélange de monomères est exposé à la lumière pendant la même durée déterminée par le rapport hauteur de la fenêtre/vitesse de la lampe. On obtient ainsi des barreaux de polymère qui sont placés ensuite dans une étuve à 50°C sous vide pendant 5 jours. Les fibres optiques sont obtenues par étirement mécanique, sous traitement thermique de ces barreaux.

La demanderesse a découvert un nouveau procédé d'obtention d'articles transparents à gradient d'indice de réfraction.

Le procédé de l'invention est essentiellement caractérisé par le fait qu'il comprend les étapes suivantes :

1°) on soumet un mélange liquide réticulable de monomères photopolymérisables, à une irradiation modulée spatialement en intensité et/ou temps d'irradiation selon le profil d'indice souhaité, jusqu'à obtention d'un polymère autoporteur;

2°) on fait gonfler ledit polymère jusqu'à l'équilibre thermodynamique dans une composition renfermant un amorceur de polymérisation et un ou plusieurs monomères polymérisables conduisant à un polymère d'indice de réfraction différent de celui du polymère de la matrice de base;

3°) on polymérise de façon homogène la composition gonflante ayant diffusé dans la matrice afin d'obtenir l'article final à gradient d'indice de réfraction.

Par intensité d'irradiation, on entend la puissance lumineuse (exprimée en watts par unité de surface), appelée encore éclaircissement.

Selon le procédé de l'invention, la première étape a pour but de générer au sein de la matrice obtenue par photopolymérisation, un gradient de structure dont le profil correspond globalement au profil d'indice final souhaité.

L'inscription de ce gradient de structure et la polymérisation du matériau jusqu'à ce que celui-ci devienne autoporteur, s'effectue de façon concomitante au cours de cette première étape.

Les différentes zones ainsi créées au sein du polymère présentent des aptitudes au gonflement variables et cette propriété est exploitée au cours de la deuxième étape.

5 Au cours de la deuxième étape du procédé de l'invention, on réalise un gonflement différentiel au sein de la matrice et on superpose ainsi au gradient de structure un gradient de concentration de la composition gonflante.

Celle-ci est réalisée en pratique par simple mise en contact de la matrice dans la composition gonflante, par exemple par immersion.

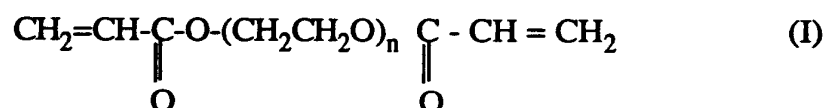
10 La troisième étape de polymérisation de la composition gonflante ayant diffusé dans la matrice de base est réalisée soit par irradiation d'UV, soit par traitement thermique.

15 Les mélanges de monomères photopolymérisables plus particulièrement adaptés pour la mise en oeuvre de l'invention, sont des mélanges renfermant au moins un monomère monofonctionnel et au moins un agent réticulant polyfonctionnel.

Les monomères monofonctionnels sont choisis préférentiellement parmi les monomères de type acrylate ou méthacrylate.

20 On peut citer parmi les monomères photopolymérisables du type méthacrylate, le glycidylméthacrylate (GMA). Parmi les acrylates, on peut citer le tétrahydrofurfurylacrylate (THFA), l'éthyldiglycolacrylate (EDGA). Parmi ceux-ci, l'EDGA est particulièrement préféré.

25 L'agent réticulant polyfonctionnel est choisi de préférence parmi les monomères polyfonctionnels dont la fonction réactive est du même type que le monomère monofonctionnel. Dans le cas d'un monomère monofonctionnel du type acrylate, on choisit de préférence comme agent réticulant un monomère polyacrylate tel que le pentaérythritol-triacrylate (PETA), le triméthylolpropanetriacrylate (TMPTA), le tripropylèneglycoldiacrylate (TPGDA), le 1,6-hexanedioldiacrylate (HDDA) ou un monomère de formule :



où n varie de 1 à 5.

Les composés préférentiels de formule (I) sont le diéthylène-glycoldiacrylate (n=2) (DEGDA); le triéthylèneglycoldiacrylate (n=3) (TEGDA), le tétraéthylèneglycoldiacrylate (n=4) (TTEGDA).

5 Il est souhaitable, afin d'améliorer l'aptitude au gonflement lors de la deuxième étape du procédé, d'utiliser un agent réticulant qui, outre des fonctions réactives de même type, présente des similarités structurelles avec le monomère monofonctionnel photopolymérisable et le ou les monomères de la composition gonflante, par exemple du fait de la présence de motifs communs.

10 En particulier, lorsqu'on utilise l'EDGA comme monomère monofonctionnel photopolymérisable et le 2-phénoxyéthylacrylate (POEA) comme monomère gonflant, possédant chacun au moins un motif -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-, on utilise de préférence des agents réticulants tels que le DEGDA, le TEGDA ou le TPGDA possédant des motifs  
15 identiques ou similaires (OCH<sub>2</sub>CH(O)  
CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

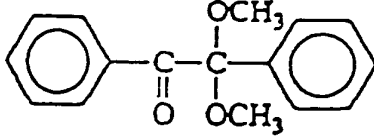
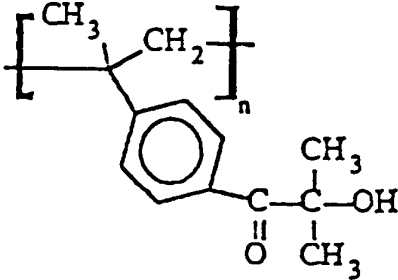
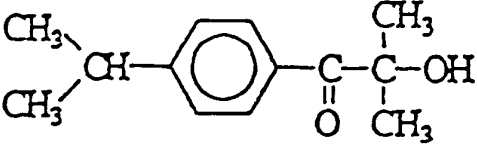
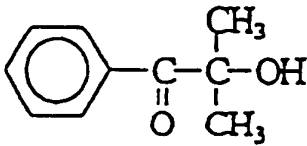
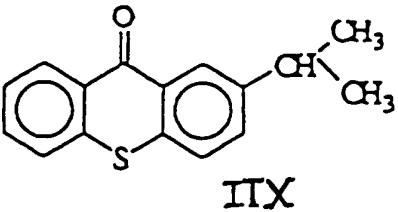
La concentration en agent réticulant dans le mélange photopolymérisable de base est de préférence inférieure ou égale à 10% en poids, et plus particulièrement inférieure ou égale à 3% en poids par rapport au poids du mélange photopolymérisable de base. En général,  
20 on préfère opérer à des concentrations de l'ordre de 1% en poids.

On a constaté que les différences structurelles induisant les variations de gonflement et donc les variations d'indice de réfraction, sont plus prononcées pour des éclaircissements différents, lorsque les  
25 concentrations en agent réticulant sont relativement faibles.

Le mélange de base contient également un photoamorceur.

Les photoamorceurs utilisés selon l'invention sont choisis de préférence parmi les acétophénone et plus particulièrement le diméthoxyphénylacétophénone (DMPA).

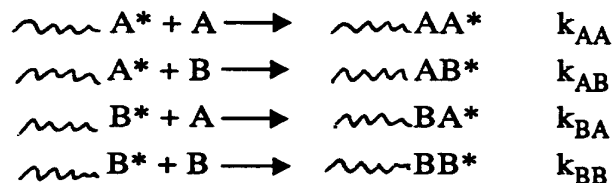
30 A titre d'exemples de photoamorceurs, on peut citer les produits commerciaux définis dans le tableau suivant :

Dénomination commerciale	Formule	Longueur d'onde d'absorption (nm)
Irgacure 651		342
ESACURE KIP		365
Darocur 1116		365
Darocur 1173		365
Darocur 1664 = IIX + Darocur 1173	 <p style="text-align: center;">IIX</p>	388

Le photoamorceur est de préférence utilisé dans le mélange photopolymérisable dans une proportion comprise entre 0,01 et 20% en poids par rapport au poids total du mélange, et plus particulièrement à raison d'environ 0,1% en poids.

5 Un mode de réalisation préféré consiste à utiliser un mélange photopolymérisable renfermant au moins deux monomères dont les coefficients de réactivité sont très différents.

Les coefficients de réactivité  $r_1$  et  $r_2$  pour deux monomères différents A et B sont les rapports des constantes cinétiques des  
10 différentes réactions de propagation :



15

$$\text{avec } r_1 = \frac{k_{AA}}{k_{AB}} \quad r_2 = \frac{k_{BB}}{k_{BA}}$$

20

$\sim X^*$  représente une chaîne polymère se terminant par un radical dérivé du monomère X (X = A, B).

Les tableaux des coefficients de réactivité pour des couples de monomères connus figurent dans les ouvrages généraux de chimie organique, par exemple dans le "Polymer Handbook", 3<sup>rd</sup> ed. John Wiley & Sons, II /153-251 (1989).

25

Préférentiellement, le mélange photopolymérisable de base comprend deux monomères monofonctionnels A et B dont les coefficients de réactivité respectifs sont très différents et l'agent réticulant polyfonctionnel tel que défini plus haut.

30

Notamment, on peut choisir deux monomères comportant deux fonctions polymérisables de nature différente choisis par exemple parmi les fonctions acrylique, méthacrylique, acrylate, méthacrylate.

35

Mais préférentiellement, on utilise un premier monomère monofonctionnel A de type acrylate tel que ceux définis ci-dessus et un deuxième monomère monofonctionnel B de type perfluoroacrylate comme le 2,2,2-(trifluoroéthylacrylate) (3-FA). Ce dernier présente,



en raison de la présence de groupements perfluoroalkyle, une réactivité plus faible par rapport au monomère correspondant ne comportant pas ce type de groupement.

5 Il permet également d'abaisser l'indice de réfraction de la matrice et d'obtenir des différences d'indice plus élevées dans l'article final lorsqu'on pratique un gonflement par une composition gonflante engendrant un polymère d'indice élevé.

10 Le monomère monofonctionnel de type perfluoroacrylate est généralement introduit à des concentrations inférieures ou égales à 20% en poids, de préférence inférieures ou égales à 10% en poids.

Le mélange de base photopolymérisable est placé entre deux moules dont l'un au moins est transparent au rayonnement UV.

15 On effectue alors une irradiation dont la puissance lumineuse est modulée spatialement selon le profil d'indice souhaité jusqu'à ce que le polymère prenne en gel puis devienne autoporteur. Il est alors manipulable.

La variation d'indice induite localement par le gonflement pratiqué ultérieurement lors de la deuxième étape sera d'autant plus élevée que la puissance reçue localement aura été forte.

20 En pratique, pour imposer la modulation d'indice souhaitée, on peut interposer un masque fixe à niveau de gris entre la source et le mélange photopolymérisable, ou faire appel à un faisceau laser ou à des interférences de faisceaux de lumière cohérente, ou encore utiliser un masque tournant présentant un profil de zones opaques appropriées.

25 De telles techniques de modulation de l'irradiation sont classiques et ont déjà été décrites, par exemple dans le document FR-2661914 (Essilor).

Les conditions d'irradiation peuvent être très diverses suivant le type de gradient requis.

30 Les conditions utilisables pour la mise en oeuvre de l'invention sont de préférence :

- une intensité variant de 3 mW/cm<sup>2</sup> à 300 mW/cm<sup>2</sup>
- pendant une durée de 30 secondes à 10 minutes.

35 Dans la deuxième étape du procédé de l'invention, on fait gonfler la matrice obtenue en fin de première étape dans une composition

susceptible de conduire à un polymère possédant un indice de réfraction différent du polymère constituant la matrice de base obtenue dans la première étape.

5 Préférentiellement, le mélange gonflant contient un ou plusieurs monomères monofonctionnels engendrant un polymère possédant un indice de réfraction différent de celui de la matrice de base.

10 Si l'on choisit dans le mélange photopolymérisable de base un monomère conduisant à un polymère à bas ou moyen indice de réfraction, on choisit comme constituant de la composition gonflante un monomère conduisant à un polymère à haut indice de réfraction tel que le 2-phénoxyéthylacrylate (POEA).

15 On peut également prévoir la situation inverse dans laquelle on aboutit en fin de première étape à une matrice de polymère à haut indice de réfraction et l'on provoque le gonflement de cet article dans une composition engendrant un polymère à moyen ou bas indice de réfraction. La mise en oeuvre du procédé selon le premier cas est plus particulièrement préféré.

20 Il est souhaitable, pour obtenir des gradients d'indice conduisant à des puissances optiques suffisantes dans l'article final, de choisir une composition gonflante conduisant à un polymère dont l'indice de réfraction diffère d'au moins 0,02 par rapport à l'indice de réfraction de la matrice de base.

25 Dans un mode de réalisation préférentiel de l'invention où la matrice possède un indice de réfraction assez bas, de préférence inférieur ou égal à 1,52, on fait diffuser une composition renfermant un ou plusieurs monomères monofonctionnels d'indice de réfraction élevé, de préférence supérieur ou égal à 1,54, par exemple des monomères insaturés aromatiques tels que l'acrylate ou le méthacrylate de phényle, des dérivés du styrène, des monomères thio  
30 (méth)acrylates, le POEA.

De préférence, la composition gonflante renferme également un agent réticulant.

35 Cet agent réticulant est de préférence choisi du même type que celui utilisé dans le mélange de base conduisant à la matrice. Il est généralement utilisé à des concentrations plus élevées, par exemple à

des concentrations de l'ordre de 10%, que dans le mélange de base.

L'introduction du même réticulant dans la matrice et la composition gonflante augmente de manière importante l'affinité chimique de celle-ci pour la matrice. Le taux de gonflement s'en trouve lui-même amplifié.

La composition gonflante renferme également un amorceur de polymérisation, qui peut être soit un photoamorceur tel que ceux utilisés dans le mélange précurseur de la matrice, soit un amorceur thermique tel que l'azobisisobutyronitrile (AIBN).

Le photoamorceur est alors utilisé dans la même gamme de concentration que dans le mélange de base engendrant la matrice.

L'amorceur thermique est introduit de préférence à raison de 0,05 à 0,5% en poids dans le mélange gonflant.

A la fin de l'étape de gonflement, la composition gonflante doit avoir pénétré de façon homogène dans l'épaisseur de la matrice afin d'obtenir une polymérisation homogène lors de la troisième étape du procédé.

Pour cela, on fait gonfler la matrice sensiblement à l'équilibre thermodynamique, c'est-à-dire jusqu'à ce que la masse de celle-ci soit constante.

Les temps de gonflement sont de préférence d'au moins 17 jours, préférentiellement de 20 à 35 jours.

Dans la dernière étape du procédé, on réalise une polymérisation homogène de la composition gonflante.

Cette polymérisation est effectuée :

- soit par une irradiation uniforme de la matrice gonflée dans le cas d'une composition gonflante photopolymérisable,
- soit par traitement thermique de la matrice gonflée dans le cas d'une composition gonflante renfermant un amorceur thermique.

Dans ce cas, on effectue une montée en température progressive, sur plusieurs heures, voire plusieurs jours, avec par exemple, dans le cas de l'AIBN, un cycle de 2 jours à 60°C, suivi de 2 jours à 80°C, l'AIBN se décomposant entre 50 et 70°C.

Afin de déterminer les systèmes constitués par une combinaison d'un mélange photopolymérisable de base et d'une composition

gonflante les mieux adaptés pour la mise en oeuvre de l'invention (dans laquelle on pratique une irradiation modulée), on peut préalablement effectuer des tests sur différents systèmes en effectuant différentes irradiations pratiquées de façon homogène lors de la première étape du procédé. En comparant les différences  $\Delta G$  de taux de gonflement selon l'irradiation pratiquée, on peut en déduire les systèmes les plus appropriés.

Les tableaux I et II suivants illustrent pour 5 systèmes différents, les différences de gonflement  $\Delta G$  engendrées, pour chaque système, par deux irradiations pratiquées de façon homogène.

Dans ce qui suit, on explique plus précisément les tableaux I et II à travers l'exemple du système n°1 dans le tableau I.

On a procédé de la façon suivante : la composition du mélange n°1 (EDGA, 10% PETA) est coulée dans deux moules distincts en verre minéral, présentant chacun des caractéristiques identiques.

Les deux moules sont alors chacun soumis à des conditions d'irradiation différentes.

Le premier moule est soumis à une irradiation de 21,8 mW/cm<sup>2</sup>.

Le deuxième moule est soumis à une irradiation de 6,25 mW/cm<sup>2</sup>.

Les temps sont ajustés de façon à ce que l'énergie reçue (ou dose) soit la même pour les deux échantillons (en l'occurrence 1,16 J/cm<sup>2</sup>).

On effectue le démoulage des échantillons (ou matrice). L'échantillon obtenu sous irradiation de 21,8 mW/cm<sup>2</sup> est appelé échantillon A. L'échantillon obtenu sous irradiation de 6,25 mW/cm<sup>2</sup> est appelé échantillon B.

Chacun des échantillons est gonflé à l'équilibre dans le mélange n°2 (POEA).

On mesure ensuite  $G_A$  qui est le taux de gonflement de l'échantillon A.

$$G_A = \left[ \frac{m_f}{m_i} - 1 \right] \times 100$$

$m_f$  = masse du polymère gonflé

$m_i$  = masse du polymère sec

De la même façon, on mesure  $G_B$  pour l'échantillon B.

$\Delta G = G_B - G_A$  est la différence de taux de gonflement, engendrée par les deux modes d'irradiation différents et s'exprime aussi en pourcentage.

5            La valeur  $\frac{\Delta G}{G \text{ moyen}}$  représente la variation relative du taux de  
                  G moyen

gonflement, obtenue pour les deux modes d'irradiation différents.

(G moyen =  $(G_B + G_A)/2$ ).

10            On procède par analogie pour l'obtention et le calcul des résultats  
des systèmes 2 à 5 du tableau I.

En ce qui concerne le tableau II, la méthode est identique, excepté que l'irradiation est pratiquée à temps d'irradiation constant pour chaque système matrice/gonflant.

15            On voit que les systèmes 3, 4 et 5 constitués d'un mélange photo-  
polymérisable renfermant deux monomères monofonctionnels de  
réactivité différente et un agent réticulant polyfonctionnel et d'une  
composition gonflante à base d'un monomère monofonctionnel et de  
préférence renfermant un agent réticulant polyfonctionnel, présentent  
20            une bonne sensibilité à l'irradiation, c'est-à-dire les  $\Delta G/G$  moyen les  
plus élevés et donc les différences d'indice de réfraction prévisibles  
les plus élevées.

Tableau I

systeme	1	2	3	4	5
mélange n°1 (matrice)	EDGA 10% PETA	EDGA 1% PETA	EDGA 10% 3-FA 1% PETA	EDGA 10% 3-FA 1% TPGDA	EDGA 10% 3-FA 1% TPGDA
mélange n°2 (gonflant)	POEA	POEA	POEA	POEA	POEA 10%TPGDA
irradiation I(mW/cm2) dose(J/cm2)	21,8/6,25 1,16	22,3/7,1 6,3	22,3/7,3 6,3	29/7,3 1,2	29,2/7,2 1,3
$\Delta G$ (%)	5	13	11	35	80
$\Delta G/G_{moy}$ (%)	8	4,7	4,2	9,5	19

Variations maximales de taux de gonflement à dose lumineuse constante pour les systèmes 1 à 5.

Tableau II

5	systeme	1	2	3	4	5
	mélange n°1 (matrice)	EDGA 10% PETA	EDGA 1% PETA	EDGA 10% 3-FA 1% PETA	EDGA 10% 3-FA 1% TPGDA	EDGA 10% 3-FA 1% TPGDA
	mélange n°2 (gonflant)	POEA	POEA	POEA	POEA	POEA 10%TPGDA
10	irradiation I(mW/cm <sup>2</sup> ) ti (s)	21,8/6,25 160	22,3/7,1 600	22,3/7,3 180	29/7,3 125	29,2/7,2 120
15	$\Delta G$ (%)	2	5	21	40	65
	$\Delta G/G_{moy}$ (%)	3,2	1,8	8	11,1	15,6

20 Variations maximales de taux de gonflement à temps d'irradiation constant pour les systèmes 1 à 5.

Les exemples qui suivent servent à illustrer l'invention sans toutefois présenter un caractère limitatif.

EXEMPLES

Le mélange liquide photopolymérisable de base (mélange n°1) renferme les constituants suivants, dans les proportions indiquées :

	- éthylidiglycolacrylate (EDGA)	88,9 %
	- 2,2,2-trifluoroéthylacrylate (3-FA)	10 %
5	- tripropylèneglycol diacrylate (TPGDA)	1 %
	- diméthoxyphénylacétophénone (DMPA)	0,1 %

Le mélange est photopolymérisé dans un moule dont le schéma est représenté sur la figure 1 où les différentes pièces représentées ont les caractéristiques suivantes :

10	Pièce	Nature	Epaisseur	Diamètre	Matière
	A	couvercle percé en son centre	15,5	78	dural <sup>®</sup>
	B et D	pièces transparentes aux UV	6,35	51,7	pyrex <sup>®</sup>
15	C	joint réglant l'épaisseur de la matrice	3	59,5	teflon <sup>®</sup>
	E	support	10	78	dural <sup>®</sup>

Les matrices obtenues présentent des épaisseurs de 3 mm et un diamètre de 25 mm. Ces dimensions ont été choisies de telle sorte que le rapport diamètre/épaisseur corresponde à celui des verres organiques fabriqués industriellement.

La fenêtre en pyrex<sup>®</sup> est transparente dans le domaine UV utilisé. L'emploi d'une seconde pièce en pyrex<sup>®</sup> permet d'obtenir une matrice dont les deux faces sont de bonne qualité optique. L'on peut ainsi juger de la transparence du matériau obtenu et son indice de réfraction peut être facilement mesuré.

Le joint en téflon<sup>®</sup> règle l'épaisseur de l'échantillon et augmente la reproductibilité des essais effectués.

La modulation de l'irradiation est effectuée par deux méthodes différentes :

A) L'irradiation UV peut être menée avec une lampe à vapeur de mercure, haute pression, de type HBO 200, dont la principale raie



d'émission se situe entre 360 et 370 nm, cette lampe étant combinée avec un filtre neutre à gradient de transmission (filtre apodiseur).

Le filtre apodiseur utilisé est fabriqué par la Société REYNARD Corp. Il s'agit d'un disque de diamètre 30 mm et d'épaisseur 2,2 mm.

5 Le matériau le constituant est de la silice fondue (transparent dans le domaine UV).

Sa courbe de transmission en fonction de la distance radiale par rapport au centre est représentée sur la figure 2.

10 Le profil de transmission est symétrique par rapport au centre du disque.

Ainsi, lorsqu'on parcourt un diamètre de celui-ci, la transmission est maximale au centre du disque et décroît de façon continue jusqu'à sa périphérie.

15 La transmission est la même quelle que soit la longueur d'onde du domaine UV.

B) L'irradiation UV peut aussi être effectuée avec un faisceau laser UV. Un faisceau laser n'est pas homogène dans son diamètre et présente un profil de type gaussien.

20 On effectue une irradiation dont le profil de puissance est représenté sur la figure 3 avec un laser SPECTRA PHYSICS Kr, modèle 2020, raie UV à 356,4 nm.

La composition de gonflement (mélange n°2) est la suivante :

25	- 2-phénoxyéthylacrylate (POEA)	89,5 %
	- tripropylèneglycol diacrylate (TPGDA)	10 %
	- azobisisobutyronitrile (AIBN)	0,5 %

La matrice obtenue après irradiation du mélange 1 est gonflée 18 jours dans le mélange n°2, puis portée à 70°C pendant 20 heures.

### 30 **Caractérisation du gradient d'indice dans l'article final**

La caractérisation du gradient utilise une technique consistant à mesurer l'angle D de déviation d'un faisceau lumineux au passage de l'article à gradient d'indice et de le relier à la variation d'indice de réfraction.

Pour cela, l'article est monté sur une platine de translation à vis micrométrique.

On envoie un faisceau lumineux monochromatique issu d'une source laser He-Ne [(d) 543,5 nm] vert.

5 Le faisceau lumineux dévié vient frapper un écran situé à une distance donnée. Voir figure 4.

10 On cherche à mesurer l'indice de réfraction  $n$  à un point donné de l'élément optique à gradient d'indice de réfraction, situé à une distance  $h$  de l'axe optique.  $n_0$  est l'indice de l'article au niveau de l'axe optique ( $h=0$ ).

De manière expérimentale, il est plus simple de mesurer sur un écran situé à la distance  $L$  donnée, la distance  $z$  séparant le rayon lumineux dévié de l'axe optique de l'objet.

15 En déplaçant l'objet sur la platine de translation à vis micrométrique, on détermine la variation de  $n$  en fonction de  $h$ .

### **Exemple 1**

20 Le mélange liquide photopolymérisable n°1 est photopolymérisé sous une source laser 100 mW selon la méthode B exposée précédemment et pendant une durée de 5 minutes.

Après gonflement dans le mélange n°2 puis polymérisation dans les conditions exposées précédemment, on obtient un article d'épaisseur finale 4,9 mm présentant un profil parabolique d'indice de réfraction vérifiant la relation  $n(h) = n_0 (1 + A \frac{h^2}{2})$  dont la puissance

25 optique est 1,1 dioptrie et la distance focale 0,93 m, la valeur de  $A n_0$  est de l'ordre  $2,2 \cdot 10^{-4}$ .

( $n_0$  est l'indice de l'article au niveau de l'axe optique).

### **Exemple 2**

30 On procède de la même façon que dans l'exemple 1, mais en photopolymérisant le mélange liquide n°1 suivant la méthode A exposée précédemment, sous  $12 \text{ mW/cm}^2$  et pendant 8 minutes.

On obtient un article d'épaisseur finale 4,8 mm présentant un profil parabolique d'indice de réfraction avec une valeur de  $A n_0$  de

l'ordre de  $2,4 \cdot 10^{-4}$  dont la puissance optique est 1,15 dioptrie et la distance focale 0,87 m.

### **Exemple 3**

5 On procède de la même façon que dans l'exemple 2, mais en irradiant sous  $20 \text{ mW/cm}^2$  pendant 4 minutes. On obtient un article d'une épaisseur finale de 4,58 mm, présentant un profil d'indice de réfraction parabolique (avec une valeur de  $\Delta n$  de l'ordre de  $2,6 \cdot 10^{-4}$ ), une puissance optique de l'ordre de 1,2 dioptrie et une distance focale de l'ordre de 0,85 m.

10 La figure 5 représente les variations de  $n-n_0$  en fonction de  $h$  mesurées dans l'article final.

## REVENDICATIONS

1. Procédé d'obtention d'un article transparent à gradient d'indice de réfraction, caractérisé par le fait qu'il comprend les étapes suivantes :

5 1°) on soumet un mélange liquide réticulable de monomères photopolymérisables, à une irradiation modulée spatialement en intensité et/ou temps d'irradiation selon le profil d'indice souhaité jusqu'à l'obtention d'un polymère autoporteur;

10 2°) on fait gonfler ledit polymère jusqu'à l'équilibre thermodynamique dans une composition gonflante renfermant un amorceur de polymérisation et un ou plusieurs monomères polymérisables conduisant à un polymère d'indice de réfraction différent de celui de la matrice obtenue en première étape;

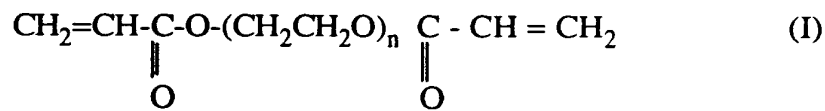
15 3°) on polymérise de façon homogène la composition gonflante ayant diffusé dans la matrice.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le mélange de monomères photopolymérisables de base renferme au moins un monomère monofonctionnel et au moins un agent réticulant polyfonctionnel.

20 3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé par le fait que le monomère monofonctionnel est choisi parmi les monomères monofonctionnels du type acrylate ou méthacrylate.

25 4. Procédé selon la revendication 2 ou 3, caractérisé par le fait que l'agent réticulant polyfonctionnel est un monomère polyfonctionnel dont la fonction réactive est du même type que le monomère monofonctionnel.

30 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 4, caractérisé par le fait que le monomère monofonctionnel est choisi parmi le tétrahydrofurfurylacrylate (THFA), le glycidylméthacrylate (GMA), l'éthyldiglycolacrylate (EDGA) et l'agent réticulant polyfonctionnel est choisi parmi le pentaérylthritoltriacylate (PETA), le triméthylolpropanetriacylate (TMPTA), le tripropylèneglycol-diacrylate (TPGDA), le 1,6-hexanedioldiacrylate (HDDA) et les composés de formule (I) :



où n varie de 1 à 5.

5 6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé par le fait que le composé de formule (I) est choisi parmi le triéthylèneglycoldiacrylate (TEGDA), le diéthylèneglycoldiacrylate (DEGDA) et le tétraéthylèneglycoldiacrylate (TTEGDA).

10 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 6, caractérisé par le fait que l'agent réticulant polyfonctionnel présente une fonction réactive du même type que le monomère monofonctionnel du mélange de monomères photopolymérisables de base et une structure similaire à celle du ou des monomères de la composition gonflante.

15 8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé par le fait que le mélange de monomères photopolymérisables renferme au moins le monomère EDGA et un agent réticulant choisi parmi DEGDA, TEGDA et TPGDA, et la composition gonflante renferme au moins un monomère 2-phénoxyéthylacrylate (POEA).

20 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 8, caractérisé par le fait que l'agent réticulant est présent dans des concentrations inférieures ou égales à 10% en poids, de préférence inférieures ou égales à 3% en poids par rapport au poids du mélange photopolymérisable de base.

25 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 9, caractérisé par le fait que le mélange photopolymérisable de base contient un photoamorceur dans des proportions comprises entre 0,01 et 20% en poids.

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé par le fait que le photoamorceur est choisi parmi les acétophénones.

30 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé par le fait que le mélange de monomères photopolymérisables de base renferme au moins deux monomères dont les coefficients de réactivité sont différents.

13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé par le fait que

le mélange photopolymérisable de base comporte deux monomères monofonctionnels A et B de coefficient de réactivité différent et un agent réticulant polyfonctionnel.

5 14. Procédé selon la revendication 12, caractérisé par le fait que le mélange photopolymérisable de base comporte au moins deux monomères monofonctionnels A et B comportant deux fonctions différentes choisies parmi acrylique, méthacrylique, acrylate, méthacrylate et un agent réticulant polyfonctionnel.

10 15. Procédé selon la revendication 12 ou 13, caractérisé par le fait que le mélange photopolymérisable de base comprend au moins un premier monomère monofonctionnel A de type acrylate tel que défini dans l'une quelconque des revendications 3 à 5 et un deuxième monomère monofonctionnel B du type perfluoroacrylate.

15 16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé par le fait que le monomère B est le 2,2,2-trifluoroacrylate et qu'il est présent dans une concentration inférieure ou égale à 20% en poids, de préférence inférieure ou égale à 10% en poids par rapport au poids du mélange photopolymérisable de base.

20 17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisé par le fait que dans la première étape d'irradiation, la modulation de la puissance lumineuse est effectuée en interposant un masque fixe à niveau de gris entre la source et le mélange photopolymérisable; ou en utilisant un faisceau laser ou des interférences de faisceaux de lumière cohérente; ou en utilisant un masque tournant  
25 présentant un profil de zones opaques appropriées.

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisé par le fait que l'irradiation est pratiquée à une intensité variant de 3 mW/cm<sup>2</sup> à 300 mW/cm<sup>2</sup> pendant une durée de 30 secondes à 10 minutes.

30 19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, caractérisé par le fait que la composition gonflante est constituée d'un ou plusieurs monomères monofonctionnels conduisant à un polymère dont l'indice de réfraction diffère d'au moins 0,02 par rapport à l'indice de réfraction du polymère de la matrice de base.

35 20. Procédé selon la revendication 19, caractérisé par le fait que

la composition gonflante contient un ou plusieurs monomères monofonctionnels d'indice supérieur ou égal à 1,54 et que la matrice possède un indice de réfraction inférieur ou égal à 1,52.

5 21. Procédé selon la revendication 20, caractérisé par le fait que les monomères monofonctionnels gonflants sont choisis parmi le méthacrylate ou acrylate de phényle, les dérivés de styrène, les thio(meth)acrylates et le POEA.

10 22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, caractérisé par le fait que la composition gonflante renferme un agent réticulant.

15 23. Procédé selon la revendication 22, caractérisé par le fait que l'agent réticulant est choisi parmi ceux définis dans l'une quelconque des revendications 4 à 6 et qu'il est utilisé à des concentrations plus élevées que celles utilisées dans le mélange photopolymérisable de base.

24. Procédé selon la revendication 22 ou 23, caractérisé par le fait que l'agent réticulant utilisé est identique à celui présent dans le mélange de monomères photopolymérisables de base.

20 25. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 24, caractérisé par le fait que la composition gonflante contient un photoamorceur tel que défini dans la revendication 10 ou 11, dans des concentrations comprises entre 0,01 et 20% en poids par rapport au poids de la composition.

25 26. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 25, caractérisé par le fait que la composition gonflante contient un amorceur thermique dans des concentrations comprises entre 0,05 et 0,5% en poids.

30 27. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 26, caractérisé par le fait que le temps de gonflement est d'au moins 17 jours et de préférence compris entre 20 et 35 jours.

28. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 27, caractérisé par le fait que la troisième étape de polymérisation de la composition gonflante est effectuée :

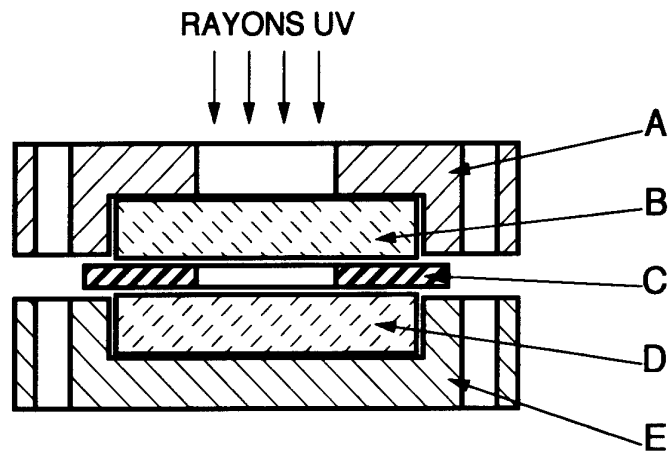
35 - soit par irradiation uniforme de la matrice gonflée dans le cas d'une composition gonflante photopolymérisable;

- soit par traitement thermique de la matrice gonflée dans le cas d'une composition gonflante renfermant un amorceur thermique.

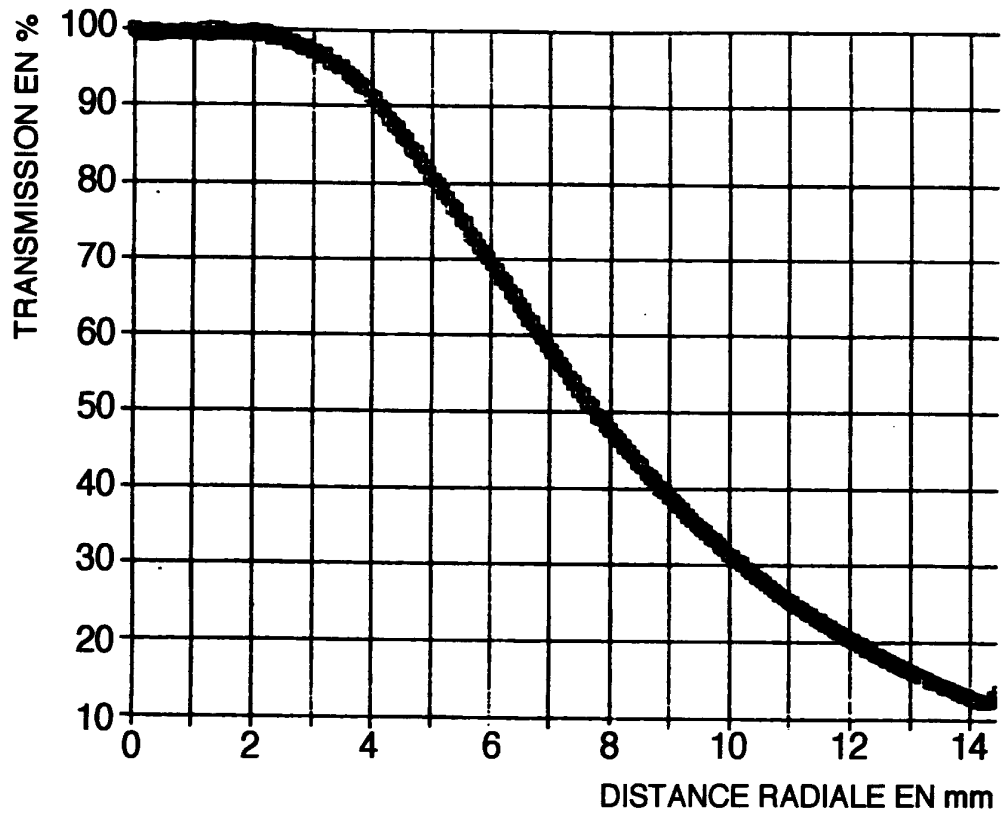
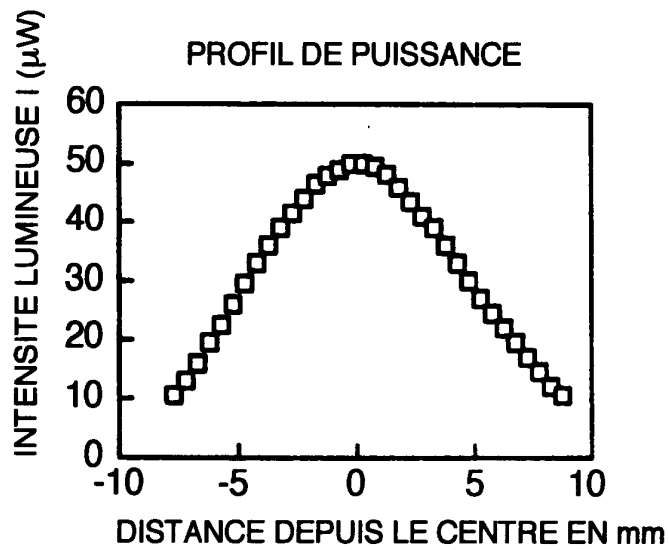


1/4

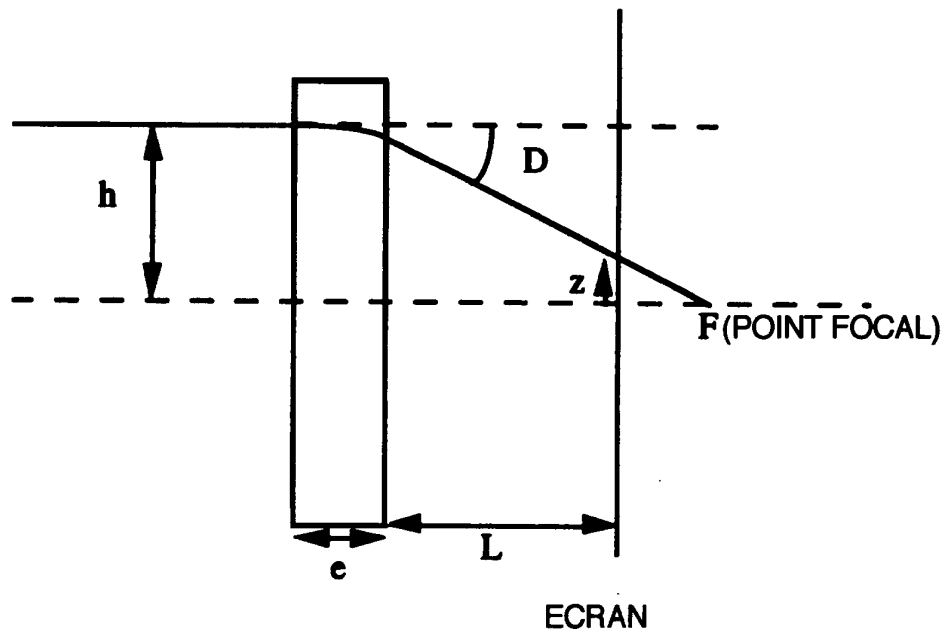
FIG.1



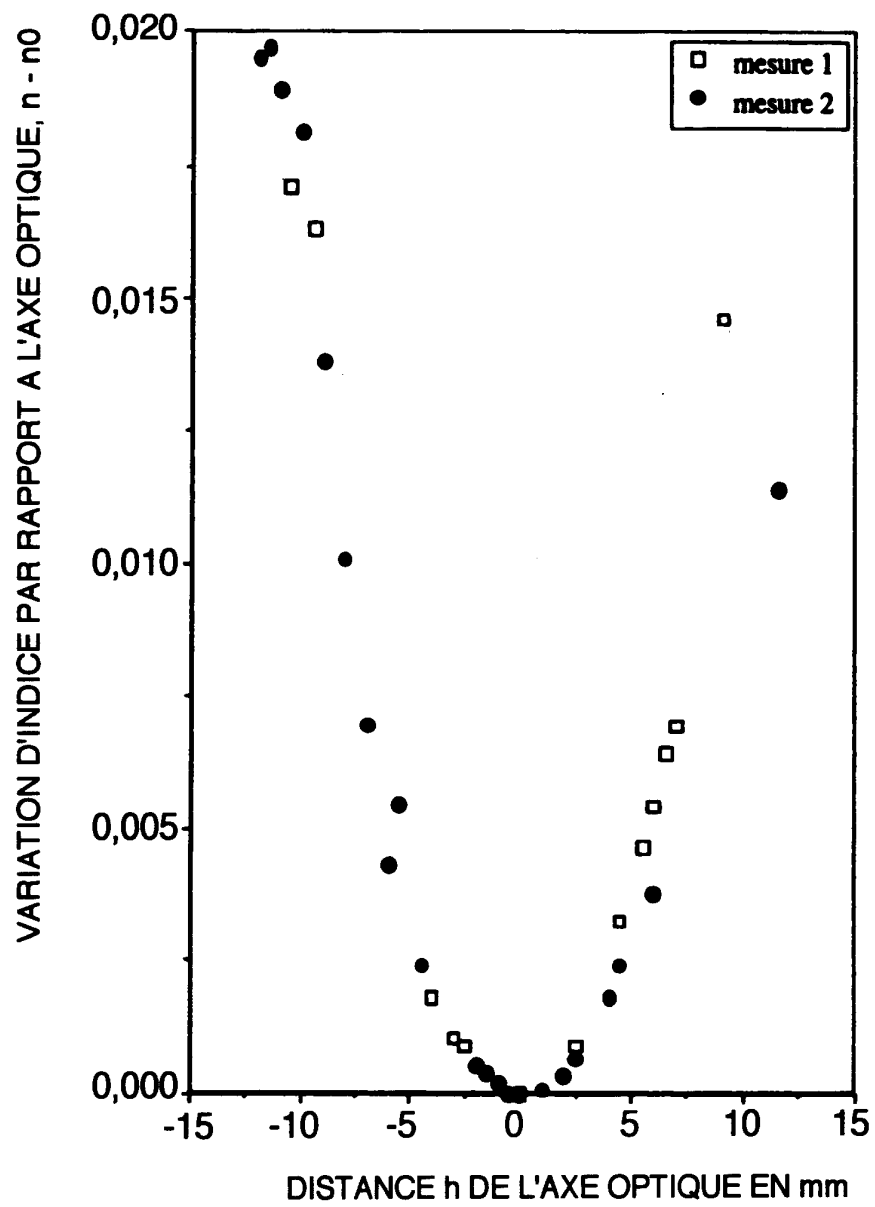
2/4

FIG.2FIG.3

3/4

FIG.4

4/4

FIG.5

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A,D	EP-A-0 504 011 (ESSILOR INT) 16 Septembre 1992 * revendication 1 * ---	1
A	US-A-4 943 150 (DEICHERT WILLIAM G ET AL) 24 Juillet 1990 * revendications 1,3-5 * ---	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 8 no. 180 (M-318) [1617] ,18 Août 1984 & JP-A-59 071830 (NIHON ITA GLASS K.K.) 23 Avril 1984, * abrégé * ---	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 9 no. 94 (M-374) [1817] ,24 Avril 1985 & JP-A-59 220333 (NIHON ITA GLASS K.K.) 11 Décembre 1984, * abrégé * ---	1
A	DE-A-37 26 042 (BAYER AG) 16 Février 1989 * revendications 1-3 * * page 2, ligne 66 - page 3, ligne 45 * ---	1
A	US-A-4 022 855 (HAMBLÉN DAVID P) 10 Mai 1977 * revendication 1 * ---	1
A	EP-A-0 483 982 (NIPPON SHEET GLASS CO. LTD.) 6 Mai 1992 * revendication 1 * ---	1
A	WO-A-90 13832 (ESSILOR INT) 15 Novembre 1990 * revendications 1-10 * -----	1
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. CL. 6)
		B29D G02C G02B
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
16 Novembre 1995		Depijper, R
<p><b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul                  Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie                  A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général                  O : divulgation non-écrite                  P : document intercalaire</p> <p>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                  &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>		

1

EPO FORM 1/83 03.82 (P04C13)