

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-526556

(P2004-526556A)

(43) 公表日 平成16年9月2日(2004.9.2)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
<b>B05D 1/40</b>	B05D 1/40	A 2H006
<b>A61L 27/00</b>	A61L 27/00	D 2H048
<b>B32B 17/06</b>	B32B 17/06	2K009
<b>G02B 1/10</b>	G02B 5/22	4C081
<b>G02B 5/22</b>	G02B 5/23	4D075

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 29 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2002-559360 (P2002-559360)	(71) 出願人	594116183
(86) (22) 出願日	平成14年1月24日 (2002.1.24)		エシロール アテルナジオナール カンパ
(85) 翻訳文提出日	平成15年7月25日 (2003.7.25)		ニー ジェネラーレ デ オプティック
(86) 国際出願番号	PCT/FR2002/000301		ESSILOR INTERNATION
(87) 国際公開番号	W02002/059054		AL COMPAGNIE GENERA
(87) 国際公開日	平成14年8月1日 (2002.8.1)		LE D' OPTIQUE
(31) 優先権主張番号	01/01028		フランス国 F-94227 シャラント
(32) 優先日	平成13年1月25日 (2001.1.25)		ン セデックス ルード パリ 147
(33) 優先権主張国	フランス (FR)	(74) 代理人	100080159
			弁理士 渡辺 望稔
		(74) 代理人	100090217
			弁理士 三和 晴子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 基板上に形成した薄膜中に添加剤を包含させる方法および光学分野におけるその使用

## (57) 【要約】

本発明に係る包含方法は、下記工程を含む：

- (a) 基板の少なくとも片面上に、含浸性薄膜を形成する工程；
- (b) 適切な希釈媒体中に包含させた少なくとも1つの添加剤を含む含浸組成物を、スピコーティングにより前記含浸性薄膜上に堆積させる工程；
- (c) 前記含浸組成物を前記含浸性薄膜中に拡散させる工程；
- (d) 前記含浸後の薄膜を有する基板に、前記含浸後の薄膜から前記希釈媒体の少なくとも一部を除去するための処理を施す工程。

光学レンズの着色に有用である。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記工程を含む、基板上に形成した薄膜中に添加剤を包含させる方法：

- (a) 基板の少なくとも片面上に、含浸性薄膜を形成する工程；
- (b) 適切な希釈媒体中に包含させた少なくとも 1 つの添加剤を含む含浸組成物を、スピ  
ンコーティングにより前記含浸性薄膜上に堆積させる工程；
- (c) 前記含浸組成物を前記含浸性薄膜中に拡散させる工程および；
- (d) 前記含浸後の薄膜を有する基板に、そこから前記希釈媒体の少なくとも一部を除去  
するための処理を施す工程。

## 【請求項 2】

前記工程 (d) の処理が、熱処理であることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

10

## 【請求項 3】

前記薄膜の形成工程が、前記基板の少なくとも片面上への前駆物質のディッピングまたは  
スピコーティングによる堆積を含むことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の方法。

## 【請求項 4】

前記薄膜の前記前駆物質がポリマー組成物であることを特徴とする請求項 1 ないし 3 のい  
ずれかに記載の方法。

## 【請求項 5】

前記ポリマー組成物がラテックスであることを特徴とする請求項 4 に記載の方法。

## 【請求項 6】

前記ラテックスがポリウレタンラテックスであることを特徴とする請求項 5 に記載の方法  
。

20

## 【請求項 7】

前記含浸液が、ポリマー組成物を架橋するための薬剤をさらに含むことを特徴とする請求  
項 4 ないし 6 のいずれかに記載の方法。

## 【請求項 8】

前記架橋剤が、エポキシアルコキシシラン加水分解物、好ましくはエポキシトリアルコキ  
シシラン加水分解物であることを特徴とする請求項 7 に記載の方法。

## 【請求項 9】

前記エポキシトリアルコキシシランが、 - グリシドキシプロピルトリメトキシシランで  
あることを特徴とする請求項 8 に記載の方法。

30

## 【請求項 10】

前記含浸液が、さらに硬化剤を含むことを特徴とする請求項 7 ないし 9 のいずれかに記載  
の方法。

## 【請求項 11】

前記硬化剤が、アルミニウムキレート、好ましくはアセチルアセトナトアルミニウムであ  
ることを特徴とする請求項 10 に記載の方法。

## 【請求項 12】

前記基板が、無機ガラスまたは有機ガラスであることを特徴とする請求項 1 ないし 11 の  
いずれかに記載の方法。

40

## 【請求項 13】

前記有機ガラスが、ポリカーボネートガラスであることを特徴とする請求項 12 に記載の  
方法。

## 【請求項 14】

前記 1 種または複数種の添加剤が、顔料、紫外線吸収剤、染料、フォトクロミック化合物  
およびプラスチック加工剤、好ましくは顔料、染料およびフォトクロミック化合物から選  
ばれることを特徴とする請求項 1 ないし 13 のいずれかに記載の方法。

## 【請求項 15】

前記基板がコーティングされてないかまたは予めコーティングされた層を有することを特  
徴とする請求項 1 ないし 14 のいずれかに記載の方法。

50

## 【請求項 16】

前記基板が眼科用レンズであることを特徴とする請求項 1 ないし 15 のいずれかに記載の方法。

## 【請求項 17】

前記含浸後の薄膜上への傷付き防止コーティング膜の堆積をさらに含むことを特徴とする請求項 1 ないし 16 のいずれかに記載の方法。

## 【請求項 18】

前記傷付き防止コーティング膜の堆積が、ディッピングまたはスピンコーティングで実施されることを特徴とする請求項 17 に記載の方法。

## 【請求項 19】

請求項 1 ないし 18 のいずれか記載の方法を用いる眼科用レンズの着色方法。

10

## 【請求項 20】

基板の少なくとも片面上に、該基板に密着してコーティングされた光学的に透明な含浸性薄膜を有し、かつ該含浸性薄膜にコーティングされた含浸組成物中に含まれる添加剤が拡散により前記含浸性薄膜中に包含されている、ことを特徴とする光学的に透明な基板を含む着色レンズ。

## 【請求項 21】

前記含浸性薄膜が、ポリマー材料、好ましくはラテックスから得られるポリマー材料から形成されることを特徴とする請求項 20 に記載の眼科用レンズ。

## 【請求項 22】

前記含浸性薄膜が、ポリウレタンラテックスから得られるポリマー材料から形成されることを特徴とする請求項 21 に記載の眼科用レンズ。

20

## 【請求項 23】

前記含浸性組成物が、希釈剤中に包含させた添加剤の溶液または分散液であることを特徴とする請求項 20 ないし 22 のいずれかに記載の眼科用レンズ。

## 【請求項 24】

前記含浸性組成物が、添加剤を維持するための薬剤、好ましくは架橋剤を含むことを特徴とする請求項 20 ないし 23 のいずれかに記載の眼科用レンズ。

## 【請求項 25】

前記含浸性皮膜中に包含される添加剤が染料であることを特徴とする請求項 20 ないし 24 のいずれかに記載の眼科用レンズ。

30

## 【請求項 26】

前記添加剤を包含した前記含浸性膜が、傷付き防止コーティング膜、好ましくはシラン加水分解物系傷付き防止コーティング膜でコーティングされていることを特徴とする請求項 25 に記載の眼科用レンズ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## (1) 発明の技術分野

本発明は、皮膜中に、添加剤特に顔料および/または染料を包含させる方法、および眼科用レンズ中に添加剤を包含させるため、特に該眼科用レンズを着色するための該方法の使用に普遍的に関する。

40

本発明は、これにより得られる眼科用レンズをも包含する。

## 【0002】

## (2) 従来技術の説明

有機材料からなる眼科用レンズは、ほとんどの場合、顔料が分散された水性の着色液浴を 90 程度に加熱し、その中で、材料の大部分をディッピングして着色する。顔料は基板の表面下で拡散するため、着色濃度は基板本体中に拡散した顔料の量によって決まる。

## 【0003】

このような着色操作は、顔料と基板材料との親和性に依存するため、扱いが難しい。

眼科用レンズは、性質の異なるさまざまな材料から構成されるため、各材料それぞれに適

50

した処理が必要であり、その作業に要する時間的および労力上のコストがかさむ。所望の色を得るためには複数種の顔料の浸透を必要とし、かつ作業者の目視チェック後、その処理を数回繰り返す必要がある場合には、なおさら困難となる。

【0004】

従来、眼科用レンズは、傷付き防止膜が設けられる。傷付き防止膜コーティング組成物中には、それを眼科用レンズの片面上に塗布して硬化させる前に、種々の添加剤（顔料、紫外線吸収剤）を含ませることがあることが知られている。しかしながら、添加剤、特に顔料を含ませると、傷付き防止膜の性能に影響を及ぼす。

【0005】

上記ベース基板の着色と同様のディッピング着色法を用いれば、皮膜は硬化後に着色することも知られている。しかし眼科用光学分野で使用される皮膜、特に傷付き防止膜は多様なため、ベース基板用と同じ方法では問題が生じる。

10

【0006】

そのため、迅速に、再現性よく、かつそれを構成する材料に拘らず、どのようなタイプの基板にも適用しうる方法の確立が望まれていた。

さらに、最明色（A色）から最暗色（C色）までのあらゆる範囲の着色製品を可能とするような方法が求められる。

【0007】

発明の開示

したがって本発明の目的は、これら課題を解決することである。

20

本発明によれば、これら目的は、基板上に形成した薄膜中に少なくとも1つの添加剤を包含させる新規な方法によって達成され、該方法は下記工程を含む：

（a）基板の少なくとも片面上に、含浸性薄膜を形成する工程；

（b）適切な希釈媒体中に包含させた少なくとも1つの添加剤を含む含浸組成物を、スピコーティングにより上記含浸性薄膜上に堆積させる工程；

（c）上記含浸組成物を上記薄膜中に拡散させる工程および；

（d）上記含浸した薄膜を有する基板に、そこから前記希釈媒体の少なくとも一部を除去するための処理を施す工程。

【0008】

本発明に係る方法は、特に眼科用レンズの製造を意図するものであるが、他の用途にも有用である。

30

【0009】

発明の好ましい実施態様

本発明における“含浸性薄膜”とは、厚みが通常5 $\mu$ mよりも薄い皮膜であって、その中に、含浸組成物中に含まれる添加剤（1または複数）が、拡散により浸透することができる材料から構成された皮膜を意味する。

含浸性薄膜の厚みは、好ましくは0.5～2 $\mu$ m、典型的に1 $\mu$ m程度である。

【0010】

本発明に係る含浸性薄膜は、その中に、包含すべき添加剤（1または複数）を、拡散により取込むことができれば、どのような材料で構成されてもよい。

40

本発明に係る含浸性薄膜の材料は、好ましくは光学的に透明な材料である。

【0011】

本発明に係る含浸性薄膜の材料は、通常、重合材料、好ましくはラテックスから得られる重合材料である。

周知のように、ラテックスは水相中ポリマーの分散液である。

ポリ（メタ）アクリルラテックス、ポリ（メタ）アクリル - スチレンラテックスおよびポリウレタンラテックスなどのいかなるタイプのラテックスでも、本発明の方法に使用することができる。

好ましいラテックスは、欧州特許0.680.492に開示されたポリウレタンラテックスなどである。

50

## 【0012】

本発明に係る含浸性薄膜は、一般的に知られたどのような方法で形成されてもよい。含浸性薄膜の形成は、特に、含浸性材料の溶液および/または分散液を、基板の片面または両面上に堆積させ、該溶液および/または分散液を乾燥して含浸性薄膜を形成させることにより得ることができる。

## 【0013】

含浸性材料の溶液および/または分散液の堆積は、たとえば該溶液および/または分散液中に基板をディッピングすることにより、あるいは好ましくは、溶液および/または分散液をスピニングして堆積することによりなされる。

## 【0014】

本発明に係る薄膜を得るための乾燥は、環境温度で、またはたとえば赤外線加熱によりまたはオープン中での加熱により行うことができる。

## 【0015】

基板は、本発明に係る薄膜が密着すれば、どのような基板でもよい。基板は、特にたとえば有機または無機ガラスなどの光学的に透明な基板であればよい。

## 【0016】

本発明において、基板とは、コーティングされてない基板であるか、または、たとえばコーティングされた眼科用レンズなどの予めコーティングされた基板を意味する。

## 【0017】

本発明に係る含浸組成物は、包含させる添加剤の少なくとも1つを、適切な希釈媒体中に含む組成物である。

## 【0018】

包含させることができる添加剤としては、染料、顔料、プラスチック加工剤(plasticifiers)、紫外線吸収剤およびフォトクロミック化合物が挙げられる。好ましい添加剤は、染料、顔料およびフォトクロミック化合物である。

## 【0019】

含浸組成物は、包含させる添加剤の溶液および/または分散液であればよい。希釈剤は、好ましくは溶媒、包含させる添加剤(1または複数)の少なくとも部分溶媒である。より好ましくは、希釈媒体は包含させる添加剤(1または複数)の溶媒であり、含浸組成物は溶液である。

## 【0020】

含浸組成物の溶媒は、薄膜中への添加剤(1または複数)の拡散を促進するため、任意に、薄膜構成材料を膨張させる溶媒であってもよい。さらに好ましくは、含浸組成物は、1または複数の染料、顔料またはフォトクロミック化合物の溶液および/または分散液である。

## 【0021】

上記のように、含浸組成物を含浸性薄膜上にスピニングにより堆積すると、均一な厚みの含浸組成物の皮膜が得られ、特に着色液の場合には、含浸性薄膜の均質な着色が得られる。

含浸組成物の皮膜は、その後、含浸性薄膜に吸収される。

含浸組成物を薄膜に含浸した後、含浸性薄膜で被覆された基板を、たとえば赤外線加熱またはオープン中で乾燥する。

## 【0022】

含浸組成物は、好ましくは、添加剤を維持するための薬剤、換言すれば、添加剤の表面方向への逆拡散、特に含浸性薄膜に任意に付加されることがある他の皮膜、たとえば眼科用レンズに適用の場合の傷付き防止膜方向への逆拡散を防止する効果のある化合物を含む。

## 【0023】

架橋性ポリマーから形成される含浸性薄膜の場合には、上記維持剤は、好ましくは架橋剤またはポリマーの架橋を推進する薬剤である。

すなわち、ポリウレタンラテックスからなる含浸性薄膜の場合には、含浸組成物は、架橋

10

20

30

40

50

剤である、エポキシアルコキシシラン加水分解物、好ましくはエポキシトリアルコキシシラン加水分解物、特に - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン ( G L Y M O ) を含むことができる。このようなエポキシアルコキシシラン加水分解物は、従来公知であり、フランス特許 2 . 7 0 2 . 4 8 6 などに開示されている。

本発明の含浸組成物中の架橋剤の濃度は、通常 2 5 重量 % 未満、好ましくは 2 0 重量 % 未満、より好ましくは 1 0 重量 % 未満である。

【 0 0 2 4 】

本発明の含浸組成物は、架橋剤を含む時、硬化剤も含むことができる。含浸組成物が、架橋剤としてエポキシアルコキシシラン加水分解物を含む場合には、硬化剤は好ましくはアルミニウムキレートであり、特にアセチルアセトナトアルミニウムである。

10

【 0 0 2 5 】

本発明の含浸組成物中への架橋剤および付加的に硬化剤の使用は、薄膜が架橋性ポリマーである時、薄膜に耐溶媒侵食性を付与し、添加剤が表面方向に逆拡散するのを防止できるという利点がある。

これは、特にたとえば傷付き防止膜などの皮膜をその上に設ける時に重要である。傷付き防止膜用組成物は、薄膜たとえばラテックスが架橋剤を含まない場合には、通常、その堆積の間、薄膜中に拡散して添加剤を抽出することができる有機溶媒を含む。

【 0 0 2 6 】

本発明の範囲において、従来、特に眼科用レンズ分野で使用されるどのような傷付き防止膜も使用することができる。好ましい傷付き防止膜は、シラン加水分解物、特にフランス特許 2 . 7 0 2 . 4 8 6 および米国特許 4 . 2 1 1 . 8 2 3 などに開示されたエポキシシラン加水分解物系傷付き防止膜である。

20

【 0 0 2 7 】

眼科用光学分野において従来一般的に使用される他の皮膜、たとえば耐衝撃性および反射防止膜などを、本発明に係る薄膜上に堆積させてもよいことは自明である。

【 0 0 2 8 】

以下に、本発明の主要な工程を図示する添付図面を参照して、本発明の一実施態様例を説明するが、本発明の特徴ある他の範囲はこの一実施例に限定されないことは明らかである。

図 1 は、本発明に係る方法を、特に眼科用レンズ、たとえばポリカーボネートまたはポリ ( ジエチレングリコールビスアリルカーボネート ) 製の眼科用レンズの着色に適用した例を示す。

30

【 0 0 2 9 】

本発明方法の第 1 工程は、ラテックス、たとえばポリウレタンラテックスの皮膜を、レンズ 1 の片面上に、たとえばスピンコーティングまたはディッピングにより堆積した後、該ポリウレタンラテックス皮膜を、たとえば環境温度で、乾燥し、たとえば厚み 1 マイクロメートルの含浸性薄膜 2 を得ることからなる。

【 0 0 3 0 】

次いで、染料溶液の皮膜 3 を、含浸性薄膜 2 上に、スピンコーティングにより堆積する。染料溶液をスピンコーティングにより堆積すれば、ほぼ均一な厚みで堆積することができる、これにより含浸性薄膜に均質な着色を施すことができる。

40

【 0 0 3 1 】

その後、堆積した染料溶液を含浸性薄膜中に拡散させて薄膜 4 を着色した後、オープン中、たとえば 1 0 0 ° で 1 5 分間乾燥する。赤外線加熱も可能である。

【 0 0 3 2 】

その後、任意に、傷付き防止膜 5 の堆積を行うことができるが、この堆積は、公知の遠心分離または任意にディッピングにより実施することができる。

【 0 0 3 3 】

実施例

次に本発明を実施例により具体的に説明する。以下の実施例では、特にことわりのない限

50

り、部および%はすべて重量に基づくものである。

#### 実施例 1 ~ 7

本発明の方法を用いて、エシロール (ESSILOR) 社製プレインオルマ (Plane Orma)<sup>T M</sup> レンズ (ポリ (ジエチレングリコールビス (アリルカーボネート)) ) を着色した。各試験毎、各染料溶液のために 5 個のレンズを使用した。

#### 【0034】

##### 1. 含浸性薄膜の堆積:

全実施例において、レンズの片面上に、ポリウレタンプライマー (水で 55% に希釈した Baxenden 社製 W234) をスピンコーティングにより堆積し、含浸性薄膜を形成した。

ラテックス 2 ml を、レンズを 5 秒間回転 (回転速度: 500 r.p.m.) しながら、レンズの中心から外縁方向に堆積させた。その後、ラテックス皮膜を均一な厚みとするため、レンズの回転速度を 1500 r.p.m. に上昇させ、そのまま 10 秒間回転し続けた。その後、回転を停止し、含浸性薄膜を、オープン中、60 で 15 分間乾燥した。

#### 【0035】

##### 2. 染料溶液の調製

染料 4 または 5 g を、Glymo 100 g と 0.1 N HCl 22.9 g との混合により調製された任意添加剤としてのグリシドキシプロピルトリメトキシシラン (Glymo) 加水分解物と、任意の硬化剤としてのアセチルアセトナトアルミニウム (Al(acac)<sub>3</sub>) とともに溶媒 100 g に溶解した。

得られた染料溶液は折畳みろ紙によりろ過した後、含浸性薄膜上に堆積した。

染料溶液の組成物を下記表 I に示す。

#### 【0036】

##### 【表 1】

表 I

	染料液 (g)						
	1	2	3	4	5	6	7
<b>染料</b>							
- ブル-オラソール (Blue Orasol) GN	3.6	3.6	-	-	-	-	-
- ブル-サビニル (Blue Saviyl) RS	-	-	3.6	3.6	4.5	4.5	4.5
<b>溶媒</b>							
- アセトン	86.4	86.4	86.4	86.4	85.5	85.5	85.5
<b>架橋剤</b>							
- 加水分解 Glymo	-	10	-	10	-	10	10
<b>硬化剤</b>							
- Al(acac) <sub>3</sub>	-	3.26	-	3.26	-	3.26	-

#### 【0037】

##### 3. 染料溶液の堆積

各染料溶液 2 ml を、スピンコーティングにより、レンズの中心から外縁方向に進展させて、含浸性薄膜上に堆積した。

この初期堆積は、回転速度 500 r.p.m. で、5 秒以上かけて行った。次いで、回転速度を 1500 r.p.m. に上げ、厚みの均一化および溶媒の蒸発を確実にするため、レンズの回転速度をそのまま 20 秒間保持した。堆積終了後、レンズを 100 のオープン中に 1 時間置いた後、取り出し、環境温度で約 30 分間冷却した。

#### 【0038】

##### 4. 傷付き防止ワニスの堆積

冷却後、基板および着色した薄膜を保護するため、着色した薄膜上に、一般的なポリシロキサンワニス 2 ml をスピニングにより堆積した（堆積中の速度 500 r.p.m.）。

レンズは、この回転速度 500 r.p.m. で 10 秒間保持した後、厚みの均一化および溶媒の蒸発を確実にするため、レンズの回転速度を 1500 r.p.m. に上げて 10 秒間保持した。

【0039】

堆積完了時、傷付き防止ワニスを重合させるため、レンズを 100 のオープン中に 3 時間置いた。

上記各操作は、所望の着色度合いに応じて、レンズ裏面上にも任意に実施することができる。 10

【0040】

実施例で用いた傷付き防止ワニスは、Glymo 224 部およびジメチルジエトキシシラン 120 部を含む溶液に、0.1 N 塩酸 80.5 部を滴下することにより調製した。

加水分解液を環境温度で 24 時間攪拌した後、30% コロイダルシリカ/メタノール 718 部、アセチルアセトナトアルミニウム 15 部およびエチルセロソルブ 44 部を添加した。

界面活性剤を少量添加した。

【0041】

得られた着色レンズの光学的透明度 (Tv) を、傷付き防止ワニスの上塗り前および後について測定した。 20

透明度 Tv は、ガーナー (Garner) 社製ヘイズガード (Haze guard) 測定装置を用い、照明 C を用いて、ANSI Z80-3-1996 基準に従い測定した。

また、一般的な分光比色計でも測定することができ、その場合の適用基準は、ISO 8980 第 3 章である。

【0042】

比較のため、上記皮膜でコーティングした以外は、他に何の処理もしていない ORMA<sup>T</sup> M レンズの透明度は 92.2% であった。

各染料溶液について示される透明度は、5 個のレンズの平均値である。

結果を下記表 II に示す。 30

【0043】

【表 2】

表 II

実施例番号	溶 液	ワニス上塗り前 Tv	ワニス上塗り後 Tv	Δ
1	1	64.18	88.06	23.88
2	2	61.52	63.6	1.8
3	3	45.94	67.78	21.84
4	4	47.18	47.18	0
5	5	34.32	53.46	19.14
6	6	36.1	35.24	0.14
7	7	33.26	42.66	9.4

40

【0044】

上記結果から、濃く着色されたレンズが得られたことが分かる。さらに、着色液中に、架橋剤および任意に硬化剤を添加すると、傷付き防止膜を施した場合でも、着色後の薄膜の着色性を極めて良好に維持させることも分かる。 50

## 【0045】

本発明に係る添加剤の包含方法は、多くの利点を有する。

第1に、この包含方法は、着色が基板上に堆積した薄膜においてなされるため、基板の性質は無関係である。すなわちどのような有機基板、特に溶媒に侵食されやすいポリカーボネート基板にも実施することができ、もちろん無機ガラス基板にも実施することができる。

## 【0046】

本発明の方法は、再現性があり、着色度合いが予め含浸性薄膜の厚みおよび含浸液中の添加剤の濃度などにより規定されるパラメータに依存するため、着色度合いをコントロールしやすい。

10

## 【0047】

本発明に係る添加剤の包含方法は、特に染料の場合、従来技術よりも迅速性がある。

本発明の方法は、特に眼科用レンズの着色を目的とするが、従来技術の着色方法によるよりも濃密な着色を得ることも可能である。

## 【0048】

本発明は、上記一実施例で説明される方法の詳細に限定されるものではなく、各請求項に規定された発明の保護範囲を維持するものであれば、特に他の工程を含んでもよく、また変更を加えてもよいことは明らかである。

さらに、本発明は、特に眼科用レンズ製品に適用することができ、それにより得られるレンズも含むが、その中に添加剤を包含させる薄膜を基板にコーティングすることが有利な状況であれば、他の適用も含むことができる。

20

## 【国際公開パンフレット】

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international(43) Date de la publication internationale  
1 août 2002 (01.08.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 02/059054 A1

- (51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :  
C03C 17/32, 17/34, C08J 7/06, B05D 1/00, 3/00
- (21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR02/00301
- (22) Date de dépôt international :  
24 janvier 2002 (24.01.2002)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :  
01/01028 25 janvier 2001 (25.01.2001) FR
- (81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasiatique (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :  
ESSILOR INTERNATIONAL COMPAGNIE GÉNÉRALE D'OPTIQUE [FR/FR]; 147 rue de Paris, F-94227 Charenton Cedex (FR).

Déclaration en vertu de la règle 4.17 :  
— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv) pour US seulement

(72) Inventeurs; et  
Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :  
LECLAIRE, Yves [FR/FR]; 1 allée de Rabutin-Chantal, F-77380 Combs La Ville (FR). CANO, Jean-Paul [FR/FR]; 17 rue Aristide Briand, F-94430 Chennevières sur Marne (FR).

Publiée :  
— avec rapport de recherche internationale avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

(74) Mandataires : CATHERINE, Alain etc.; Cabinet Harlé & Phélip, 7 rue de Madrid, F-75008 Paris (FR).

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR INCORPORATING AN ADDITIVE IN A THIN LAYER FORMED ON A SUBSTRATE AND ITS USE IN OPHTHALMIC OPTICS

(54) Titre : PROCÉDE D'INCORPORATION D'UN ADDITIF DANS UNE COUCHE MINCE FORMÉE SUR UN SUBSTRAT ET SON APPLICATION A L'OPTIQUE OPHTHALMIQUE

(57) Abstract: The invention concerns a method for incorporation comprising the following steps: (a) forming on at least one surface of a substrate a thin impregnable layer; (b) depositing by spin coating on said impregnable thin layer an impregnating composition comprising at least an additive incorporated in an appropriate diluting medium; (c) diffusing the impregnating additive within said impregnable thin layer; (d) treating the coated substrate of the impregnated thin layer to eliminate, at least partly, the diluting medium of the impregnated thin layer. The invention is useful for colouring optical lenses.

(57) Abrégé : Le procédé d'incorporation selon l'invention comprend les étapes suivantes : (a) la formation sur au moins une face d'un substrat d'une couche mince imprégnable ; (b) le dépôt par revêtement centrifuge sur ladite couche mince imprégnable d'une composition d'imprégnation comprenant au moins un additif incorporé dans un milieu diluant approprié ; (c) la diffusion de la composition d'imprégnation au sein de ladite couche mince imprégnable ; et (d) le traitement du substrat revêtu de la couche mince imprégnable pour éliminer, au moins partiellement, le milieu diluant de la couche mince imprégnée. Application à la coloration de verres optiques.

WO 02/059054 A1

WO 02/059054

PCT/FR02/00301

PROCEDE D'INCORPORATION D'UN ADDITIF DANS UNE COUCHE MINCE FORMEE SUR UN SUBSTRAT ET SON APPLICATION A L'OPTIQUE OPHTHALMIQUE

5 La présente invention concerne, d'une manière générale, un procédé d'incorporation d'additifs, et en particulier de pigments et/ou colorants, dans des couches minces et l'application de ce procédé à l'incorporation d'additifs dans des verres ophtalmiques, en particulier pour la coloration de ces verres ophtalmiques.

10 L'invention couvre également les verres ophtalmiques ainsi obtenus. Les verres ophtalmiques en matériaux organiques sont le plus souvent teints dans la masse, par trempage dans des bains aqueux de coloration, chauffés à des température de l'ordre de 90°C et dans lesquels les pigments sont dispersés. Les pigments diffusent alors sous la surface du substrat et la densité de couleurs est obtenue avec une quantité de pigments ayant pénétré dans la masse du substrat.

15 Ces opérations de coloration sont délicates puisqu'elles dépendent de l'affinité entre le pigment et le matériau constituant le substrat.

20 Les verres ophtalmiques étant constitués de nombreux substrats de natures différentes, il convient d'adapter en permanence le traitement pour chacun de ceux-ci, ce qui est coûteux en temps et en personnel consacré à cette tâche. Celle-ci est rendue encore plus difficile lorsqu'il s'agit d'obtenir des couleurs nécessitant la pénétration de plusieurs pigments et de nombreuses retouches, effectuées après appréciation visuelle d'opérateurs, sont alors nécessaires.

25 Il est classique de munir les verres ophtalmiques d'un revêtement anti-abrasion. Il est connu d'incorporer divers additifs (pigments, absorbeurs UV) dans les compositions de revêtement anti-abrasion avant application et durcissement de ceux-ci sur une face du verre ophtalmique. Néanmoins, l'incorporation d'additifs, en particulier de pigments, affecte les propriétés du revêtement anti-abrasion.

30 On connaît également des revêtements teintables après durcissement, en utilisant un procédé de coloration par trempage identique à celui mentionné pour la coloration des substrats de base. Les problèmes qui se posent sont alors les mêmes que pour les substrats de base, en raison de la

WO 02/059054

PCT/FR02/00301

2

multiplicité des revêtements, en particulier anti-abrasion, utilisés dans le domaine de l'optique ophtalmique.

Il était donc souhaitable de disposer d'un procédé rapide, reproductible et applicable à tout type de substrat, quel que soit le matériau le constituant.

5 En outre, un tel procédé devrait permettre d'obtenir l'ensemble des gammes de coloration, de la teinte la plus claire (teinte A) à la plus foncée (teinte C).

L'invention a donc pour objet de résoudre l'ensemble de ces problèmes.

10 Les buts ci-dessus sont atteints, selon l'invention, grâce à un nouveau procédé permettant d'incorporer au moins un additif dans une couche mince formée sur un substrat et comportant les étapes suivantes :

- (a) la formation sur au moins une face du substrat d'une couche mince imprégnable ;
- 15 (b) le dépôt par revêtement centrifuge (spin coating) sur ladite couche mince imprégnable d'une composition d'imprégnation comprenant au moins un additif incorporé dans un milieu diluant approprié ;
- (c) la diffusion de la composition d'imprégnation au sein de ladite couche mince et ;
- 20 (d) le traitement du substrat revêtu de la couche mince imprégnée pour en éliminer, au moins partiellement, le milieu diluant.

Le procédé selon l'invention est prévu spécialement pour la réalisation de verres ophtalmiques mais pourrait trouver d'autres applications avantageuses.

25 Par « couche mince imprégnable » selon l'invention, on entend une couche d'épaisseur généralement inférieure à 5  $\mu\text{m}$  et constituée d'un matériau permettant la pénétration en son sein, par diffusion, du ou des additif(s) contenu(s) dans la composition d'imprégnation.

De préférence, la couche mince imprégnable a une épaisseur de 0.5 à 30  $2 \mu\text{m}$ , typiquement de l'ordre de  $1 \mu\text{m}$ .

La couche mince imprégnable selon l'invention peut être constituée par tout matériau permettant d'incorporer en son sein, par diffusion, le ou les additif(s) à incorporer.

35 De préférence, le matériau des couches minces imprégnables selon l'invention est un matériau optiquement transparent.

Le matériau de la couche mince imprégnable selon l'invention est généralement un matériau polymère et de préférence obtenu à partir d'un latex.

5 Comme cela est bien connu, les latex sont des dispersions de polymères dans une phase aqueuse.

On peut utiliser dans le procédé de l'invention, tout type de latex, tels que les latex poly(méth)acryliques, les latex poly(méth)acryliques-styrène et les latex de polyuréthane.

10 Les latex préférés sont les latex de polyuréthane tels que ceux décrits dans le brevet européen EP-0.680.492.

La couche mince imprégnable selon l'invention peut être formée par tout procédé classique connu. En particulier, la formation de la couche mince imprégnable peut être réalisée par dépôt d'une solution et/ou dispersion du matériau imprégnable sur une ou plusieurs face(s) du substrat et séchage de  
15 cette solution et/ou dispersion pour former la couche mince imprégnable.

Le dépôt de la solution et/ou dispersion du matériau imprégnable peut se faire par exemple par trempage du substrat dans la solution et/ou dispersion, ou de préférence, par dépôt de la solution et/ou dispersion par revêtement centrifuge (spin coating).

20 Le séchage, pour obtenir la couche mince selon l'invention, peut se faire à température ambiante ou par chauffage, par exemple en étuve ou infrarouge.

Le substrat peut être tout substrat sur lequel il est possible de faire adhérer une couche mince selon l'invention. En particulier, le substrat peut  
25 être en un matériau optiquement transparent tel qu'un verre organique ou un verre minéral.

Par substrat, au sens de la présente invention, il faut entendre un substrat nu ou un substrat déjà revêtu, telle qu'une lentille ophtalmique éventuellement déjà revêtue. Préférentiellement, la couche mince selon  
30 l'invention est appliquée sur un substrat nu.

La composition d'imprégnation selon l'invention est une composition qui contient au moins un additif à incorporer dans un milieu diluant approprié.

Parmi les additifs à incorporer, on peut citer les colorants, les pigments, les plastifiants, les absorbeurs UV et les composés photochromiques. Les

additifs préférés sont les colorants, les pigments et les composés photochromiques.

La composition d'imprégnation peut être une solution et/ou une dispersion de l'additif à incorporer.

5 De préférence, le milieu diluant est un solvant, au moins partiel, du ou des additif(s) à incorporer. Mieux, le milieu diluant est un solvant du ou des additif(s) à incorporer et la composition d'imprégnation est une solution.

Eventuellement, le solvant de la composition d'imprégnation peut être un solvant de gonflement du matériau de la couche mince, pour ainsi faciliter la diffusion du ou des additif(s) au sein de la couche mince.

10 De préférence encore, la composition d'imprégnation est une solution et/ou une dispersion d'un ou plusieurs colorant(s), pigment(s) ou composé(s) photochromique(s).

Comme indiqué précédemment, la composition d'imprégnation est déposée par revêtement centrifuge sur la couche mince imprégnable, ce qui permet d'obtenir un film de composition d'imprégnation équipais, et en particulier dans le cas de solutions de coloration, une coloration homogène de la couche mince imprégnable.

20 Le film de composition d'imprégnation est alors absorbé par la couche mince imprégnable.

Après imprégnation de la couche mince par la composition d'imprégnation, le substrat revêtu de la couche mince imprégnée est séché, par exemple par chauffage à l'étuve ou infrarouge.

25 La composition d'imprégnation contient de préférence un agent de rétention de l'additif, c'est-à-dire un composé qui aura pour effet d'empêcher la rétrodiffusion de l'additif vers l'extérieur, en particulier vers des couches éventuelles qui pourraient être formées sur la couche mince imprégnable, telles que des couches anti-abrasion dans le cas d'une application aux verres ophtalmiques.

30 Dans le cas d'une couche mince imprégnable, en un matériau polymère réticulable, l'agent de rétention est de préférence un agent de réticulation ou d'accroissement de la réticulation du matériau polymère.

35 Ainsi, dans le cas d'une couche mince imprégnable en latex de polyuréthane, la composition d'imprégnation peut comprendre un agent de réticulation qui est un hydrolysat d'époxyalcoxysilane, de préférence un

époxytrialcoxysilane, et en particulier le  $\gamma$ -glycidoxypropyltriméthoxysilane (GLYMO). Ces hydrolysats d'époxyalcoxysilane sont connus dans la technique et sont décrits entre autres dans le brevet FR 2.702.486.

5 La concentration en agent de réticulation dans la composition d'imprégnation est généralement inférieure à 25% en poids, de préférence inférieure à 20% et, mieux encore, inférieure à 10 % en poids.

10 La composition d'imprégnation, lorsqu'elle contient un agent de réticulation, peut également comprendre un agent de durcissement. Dans le cas d'une composition d'imprégnation contenant un hydrolysate d'époxyalcoxysilane comme agent de réticulation, l'agent de durcissement est de préférence un chélate d'aluminium, et tout particulièrement l'acétylacétionate d'aluminium.

15 L'emploi d'un agent réticulant et éventuellement d'un agent de durcissement dans les compositions d'imprégnation, lorsque la couche mince est un matériau polymère réticulable, a pour avantage de rendre la couche mince résistante à l'attaque de solvants et d'empêcher la rétrodiffusion de l'additif vers l'extérieur.

20 Cela est important, en particulier lorsqu'on effectue le dépôt d'une couche ultérieure telle qu'une couche de revêtement anti-abrasion. En effet, la composition pour le revêtement anti-abrasion comprend généralement un solvant organique qui peut, lors de son dépôt, diffuser dans la couche mince et en extraire l'additif si la couche mince par exemple en latex ne comporte pas de réticulant.

25 On peut utiliser, dans le cadre de la présente invention, tout revêtement anti-abrasion classiquement utilisé, en particulier dans le domaine de l'optique ophtalmique. Les revêtements anti-abrasion préférés sont des revêtements anti-abrasion à base d'hydrolysate de silane, en particulier d'hydrolysate d'époxy silane tel que décrit dans le brevet français FR 2.702.486 et le brevet US 4.211.823.

30 Bien évidemment, on peut également déposer successivement sur la couche mince selon l'invention d'autres revêtements classiques dans le domaine de l'optique ophtalmique, tels que des revêtements anti-chocs et anti-réfléchissants.

35 D'autres caractéristiques avantageuses de l'invention apparaîtront dans la description qui va suivre d'un mode de mise en œuvre de l'invention décrit à

titre de simple exemple non limitatif, en se référant aux dessins annexés qui illustrent schématiquement les principales étapes du procédé.

La figure unique montre en particulier l'application du procédé selon l'invention à la coloration d'une lentille ophtalmique, par exemple en polycarbonate, ou en poly(diéthylène glycol bisallyl carbonate).

La première étape du procédé consiste à déposer, par exemple par revêtement centrifuge ou par trempage sur une face de la lentille 1 une couche d'un latex, par exemple un latex de polyuréthane, puis à sécher cette couche de latex de polyuréthane, par exemple à température ambiante, pour obtenir la couche mince imprégnable 2, d'épaisseur par exemple 1 micromètre.

Une couche d'une solution de colorant 3 est alors déposée sur la couche mince imprégnable 2, par revêtement centrifuge.

Le dépôt par centrifugation de la solution de colorant permet d'obtenir un dépôt d'épaisseur sensiblement uniforme et par suite une coloration homogène de la couche mince imprégnable.

La solution de colorant déposée est alors diffusée dans la couche mince imprégnable, de façon à obtenir une couche mince colorée 4 puis séchée à l'étuve, par exemple pendant 15 minutes à 100°C. Un chauffage par infrarouge est également possible.

Éventuellement, on peut alors procéder au dépôt d'un revêtement anti-abrasion 5 sur la couche mince colorée ; ce dépôt peut être effectué de manière classique par centrifugation ou éventuellement par trempage.

Les exemples suivants illustrent la présente invention. Dans les exemples, sauf indication contraire, toutes les parties et tous les pourcentages sont exprimés en poids.

#### EXEMPLES 1 à 7 :

Des lentilles Orma<sup>®</sup> plan de la société ESSILOR (poly(diéthylèneglycolbis(allylcarbonate))), ont été colorées en utilisant le procédé de l'invention. Pour chaque solution de colorant, on a utilisé 5 lentilles par essai.

1. Dépôt de la couche mince imprégnable :

Dans tous les cas, la couche mince imprégnable est formée en déposant par revêtement centrifuge sur une face des lentilles un primaire de polyuréthane (W234 de la société Baxenden dilué à 55% dans l'eau).

On a déposé 2 ml de latex du centre au bord de la lentille en rotation (vitesse de rotation : 500 tours par minute) en 5 secondes. Puis, la vitesse de rotation de la lentille a été augmentée jusqu'à 1500 tours par minute, de manière à uniformiser l'épaisseur de la couche de latex et on a maintenu cette rotation pendant 10 secondes. Après arrêt de la rotation, la couche mince imprégnable à 60°C est séchée pendant 15 minutes dans une étuve.

2. Préparation des solutions colorantes :

4 ou 5 grammes de colorants ont été dissous dans 100 grammes de solvants en ajoutant éventuellement à cette solution un hydrolysat de  $\gamma$ -glycidoxypropyltriméthoxysilane (Glymo) réalisé en mélangeant 100 grammes de Glymo avec 22,9 grammes de HCl.

0,1N et éventuellement de l'acétylacétate d'aluminium ( $Al(acac)_3$ ) comme agent de durcissement.

Les solutions colorantes obtenues sont filtrées sur filtre plissé, puis sont déposées sur les couches minces imprégnables.

Les compositions des solutions colorantes sont données dans le tableau I ci-dessous :

TABLEAU I

	Solutions de colorant (g)						
	1	2	3	4	5	6	7
<b>Colorant</b>							
- Bleu Orasol GN	3,6	3,6	-	-	-	-	-
- Bleu Savinyl RS	-	-	3,6	3,6	4,5	4,5	4,5
<b>Solvant</b>							
- Acétone	86,4	86,4	86,4	86,4	85,5	85,5	85,5
<b>Agent réticulant</b>							
- Glymo hydrolysé	-	10	-	10	-	10	10
<b>Agent de durcissement</b>							
- $Al(acac)_3$	-	3,26	-	3,26	-	3,26	-

3. Dépôt des solutions colorantes :

On a déposé 2 ml de chacune des solutions colorantes par revêtement centrifuge sur la couche mince d'imprégnation, en allant du centre au bord de la lentille. Ce dépôt initial s'effectue en 5 secondes avec une vitesse de rotation de 500 tours par minute. Ensuite, la vitesse de rotation est augmentée jusqu'à 1500 tours/minute et la lentille est maintenue en rotation à cette vitesse pendant 20 secondes pour uniformiser l'épaisseur du dépôt et évaporer les solvants. Une fois le dépôt terminé, des lentilles ont été mises à l'étuve à 100°C pendant 1 heure, puis ressorties et laissées refroidir à température ambiante pendant environ 30 minutes.

10 4. Dépôt du vernis anti-rayures :

Après refroidissement, on a déposé sur les couches minces colorées, par revêtement centrifuge (la vitesse lors du dépôt étant de 500 tours par minute), 2 ml d'un vernis polysiloxane classique, de façon à protéger le substrat et la couche mince colorée.

15 Les lentilles étaient maintenues à cette vitesse de rotation de 500 tours par minute pendant 10 secondes, puis la vitesse était accélérée jusqu'à 1500 tours/minute pendant 10 secondes, de façon à uniformiser l'épaisseur du dépôt.

20 Une fois les dépôts terminés, les lentilles sont portées à l'étuve pendant 3 heures à 100°C, de façon à polymériser le vernis anti-rayures.

Facultativement, les opérations ci-dessus peuvent être exécutées sur la deuxième face des lentilles selon l'intensité de coloration que l'on veut obtenir.

25 Le vernis anti-rayures utilisé dans les exemples a été préparé en faisant tomber gouttes à gouttes 80,5 parties d'acide chlorhydrique 0,1N dans une solution contenant 224 parties de Glymo et 120 parties de diméthyl-diéthoxysilane.

La solution hydrolysée est agitée 24 heures à température ambiante, puis on ajoute 718 parties de silice colloïdale à 30% dans le méthanol, 15 parties d'acétylacétate d'aluminium et 44 parties d'éthylcellosolve.

30 On ajoute une petite quantité d'agents tensio-actif.

On a mesuré la transmission optique (Tv) des lentilles colorées obtenues avant et après vernissage avec le vernis anti-rayures.

35 Les mesures du taux de transmission Tv sont faites avec un appareil Hazegard de la société Garner, sous illuminant C, selon la norme ANSI Z 80-3-1996.

WO 02/059054

PCT/FR02/00301

9

Ils peuvent aussi être réalisés avec un spectrocolorimètre classique et, dans ce cas, la norme est la norme ISO 8980, partie 3.

A titre comparatif, le taux de transmission pour un verre ORMA® revêtu du revêtement ci-dessus, en l'absence de tout autre traitement, est de 92,2%

5 Pour chaque solution colorante, la valeur de transmission indiquée est la valeur moyenne pour 5 lentilles.

Les résultats sont donnés dans le tableau II ci-après :

TABLEAU II

Ex. n°	Solution	Tv avant vernissage	Tv après vernissage	$\Delta$
1	1	64,18	88,06	23,88
2	2	61,52	63,6	1,8
3	3	45,94	67,78	21,84
4	4	47,18	47,18	0
5	5	34,32	53,46	19,14
6	6	36,1	35,24	0,14
7	7	33,26	42,66	9,4

10

Les résultats montrent qu'on obtient des lentilles ayant une coloration intense. En outre, on voit que l'emploi d'un agent de réticulation et éventuellement d'un agent de durcissement dans la solution du colorant, permet une rétention exceptionnelle de la coloration de la couche mince colorée, même lorsqu'on applique sur celle-ci un vernis anti-rayures.

15

Le procédé d'incorporation d'additifs selon l'invention présente de nombreux avantages.

Ce procédé d'incorporation d'additifs est tout d'abord indépendant de la nature du substrat, puisque la coloration est effectuée dans une couche mince déposée sur le substrat. Il est ainsi possible de traiter tout substrat organique en particulier des substrats de polycarbonate, très sensibles à l'attaque des solvants, mais également des substrats en verre minéral.

20

Le procédé est reproductible et la coloration facile à doser, puisqu'elle dépend de paramètres définis à l'avance tels que l'épaisseur de la couche mince imprégnable, la concentration en additifs dans la solution d'imprégnation.

25

WO 02/059054

PCT/FR02/00301

10

Le procédé d'incorporation d'additifs selon l'invention, en particulier de colorants, est plus rapide que les techniques de l'art antérieur.

Le procédé de l'invention est prévu, en particulier pour la coloration de verres ophtalmiques et permet d'atteindre des colorations plus denses que les  
5 procédés de l'art antérieur.

Bien entendu l'invention ne se limite pas aux détails du procédé qui vient d'être décrit à titre de simple exemple et qui pourrait, en particulier, comporter d'autres étapes ou faire l'objet de variantes, sans s'écarter du cadre de protection défini par les revendications.

10 D'autre part, l'invention s'applique spécialement à la réalisation de verres ophtalmiques et couvre également les verres ainsi obtenus mais elle pourrait avoir d'autres applications, chaque fois qu'il est intéressant de recouvrir un substrat d'une couche mince dans laquelle est incorporé un additif.

15

REVENDEICATIONS

1. Procédé d'incorporation d'au moins un additif dans une couche mince formée sur un substrat, comportant les étapes suivantes :
- 5 (a) la formation sur au moins une face d'un substrat d'une couche mince imprégnable ;
- (b) le dépôt sur ladite couche mince imprégnable d'une composition d'imprégnation comprenant au moins un additif incorporé dans un milieu diluant approprié ;
- 10 (c) la diffusion de la composition d'imprégnation au sein de ladite couche mince imprégnable et ;
- (d) le traitement du substrat revêtu de la couche mince imprégnée pour éliminer, au moins partiellement, le milieu diluant de la couche mince imprégnée.
- 15 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le traitement de l'étape (d) est un traitement thermique.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la formation de ladite couche mince comprend un dépôt sur au moins ladite face du substrat d'un matériau précurseur par trempage ou revêtement centrifuge.
- 20 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le matériau précurseur de ladite couche mince est une composition polymère.
5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la composition de polymère est un latex.
- 25 6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le latex est un latex de polyuréthane.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 6, caractérisé en ce que la solution d'imprégnation comprend en outre un agent de réticulation de la composition de polymères.
- 30 8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'agent de réticulation est un hydrolysat d'époxyalcokysilane, de préférence d'époxytrialcoxysilane.
9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'époxytrialcoxysilane est le  $\gamma$ -glycidoxypropyltriméthoxysilane.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 9, caractérisé en ce que la solution d'imprégnation comprend en outre un agent de durcissement.

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que l'agent de durcissement est un chélate d'aluminium, de préférence l'acétylacétonate d'aluminium.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le substrat est un verre minéral ou un verre organique.

13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que le verre organique est un verre en polycarbonate.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le ou les additifs sont choisis parmi les pigments, les absorbeurs UV, les colorants, les composés photochromiques et les plastifiants, de préférence parmi les pigments, les colorants et les compositions photochromiques.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le substrat est un substrat nu ou déjà revêtu.

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le substrat est un verre ophtalmique.

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend en outre le dépôt sur la couche mince imprégnée d'un revêtement anti-abrasion.

18. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que le dépôt du revêtement anti-abrasion se fait par trempage ou par revêtement centrifuge.

19. Application du procédé selon l'une des revendications 1 à 18 à la coloration de verres ophtalmiques.

20. Verre ophtalmique comprenant un substrat optiquement transparent, caractérisé par le fait que le substrat est recouvert, sur au moins une face, d'une couche mince imprégnable optiquement transparente, adhérent au substrat et dans laquelle est incorporé par diffusion un additif contenu dans une composition d'imprégnation recouvrant ladite couche imprégnable.

21. Verre ophtalmique selon la revendication 20, caractérisé par le fait que la couche mince imprégnable est réalisée en un matériau polymère, de préférence obtenu à partir d'un latex.

22. Verre ophtalmique selon la revendication 21, caractérisé par le fait  
5 que la couche imprégnable est réalisée en un matériau polymère obtenu à partir d'un latex de polyuréthane.

23. Verre ophtalmique selon l'une des revendications 20 à 22, caractérisé par le fait que la composition d'imprégnation est une solution ou dispersion, dans un milieu diluant, de l'additif à incorporer.

10 24. Verre ophtalmique selon l'une des revendications 20 à 23, caractérisé par le fait que la composition d'imprégnation contient un agent de rétention de l'additif, de préférence un agent de réticulation.

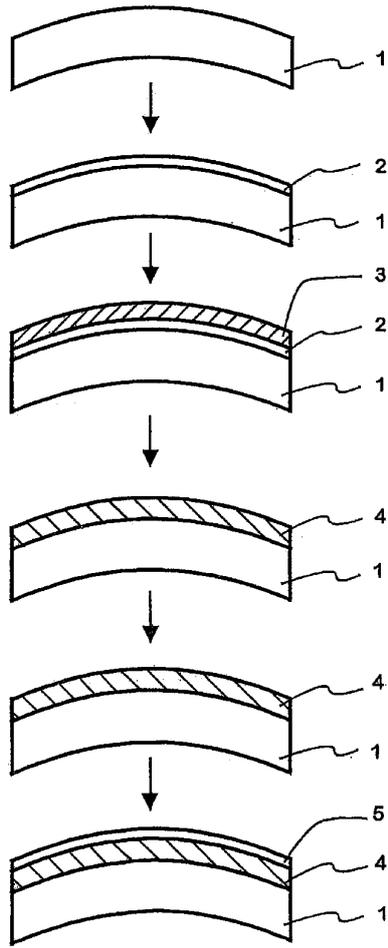
15 25. Verre ophtalmique selon l'une des revendications 20 à 24, caractérisé par le fait que l'additif incorporé à la couche imprégnable est un colorant.

26. Verre ophtalmique selon la revendication 25, caractérisé par le fait que la couche imprégnable dans laquelle est incorporé l'additif est recouverte d'un revêtement anti-abrasion, de préférence à base d'hydrolysat de silane.

WO 02/059054

PCT/FR02/00301

1/1 FIGURE 1



## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Int ional Application No PCT/FR 02/00301
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C03C17/32 C03C17/34 C08J7/06 B05D1/00 B05D3/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C03C C08J B05D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 146 658 A (HUMPHREY JAMES S) 27 March 1979 (1979-03-27) abstract column 1, line 67 -column 2, line 5 column 3, line 33 - line 50 column 4, line 38 - line 45 column 5, line 30 - line 59 ---	1-26
A	US 5 316 791 A (FARBER BRUCE M ET AL) 31 May 1994 (1994-05-31) cited in the application abstract column 2, line 67 -column 3, line 4 -----	1-26
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other cited documents, such combination being obvious to a person skilled in the art *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 23 May 2002		Date of mailing of the international search report 31/05/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nt Fax: (+31-70) 340-3018		Authorized officer Grenette, S

Form PCT/ISA(210) (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
Information on patent family members

International Application No  
PCT/FR 02/00301

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US 4146658	A	27-03-1979	AU 4620679 A	16-10-1980
			CA 1118177 A1	16-02-1982
			DE 2917836 A1	13-11-1980
			FR 2456755 A1	12-12-1980
			GB 2018792 A ,B	24-10-1979
			NL 7903331 A	28-10-1980
US 5316791	A	31-05-1994	AT 151787 T	15-05-1997
			AU 674389 B2	19-12-1996
			AU 6023294 A	15-08-1994
			CA 2150237 A1	04-08-1994
			CN 1115989 A ,B	31-01-1996
			DE 69402682 D1	22-05-1997
			DE 69402682 T2	16-10-1997
			DK 680492 T3	26-05-1997
			EP 0680492 A1	08-11-1995
			ES 2104349 T3	01-10-1997
			GR 3024106 T3	31-10-1997
			HK 1008033 A1	30-04-1999
			JP 3269630 B2	25-03-2002
			JP 8505896 T	25-06-1996
			SG 47408 A1	17-04-1998
			WO 9417116 A1	04-08-1994

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE		De e Internationale No PCT/FR 02/00301
A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 C03C17/32 C03C17/34 C08J7/06 B05D1/00 B05D3/00		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 C03C C08J B05D		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 4 146 658 A (HUMPHREY JAMES S) 27 mars 1979 (1979-03-27) abrégé colonne 1, ligne 67 - colonne 2, ligne 5 colonne 3, ligne 33 - ligne 50 colonne 4, ligne 38 - ligne 45 colonne 5, ligne 30 - ligne 59	1-26
A	US 5 316 791 A (FARBER BRUCE M ET AL) 31 mai 1994 (1994-05-31) cité dans la demande abrégé colonne 2, ligne 67 - colonne 3, ligne 4	1-26
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents		<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe
* Catégories spéciales de documents cités:		
*A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent		*T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
*E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après celle-ci		*X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
*L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)		*Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
*O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens		*Z* document qui fait partie de la même famille de brevets
*P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
23 mai 2002	31/05/2002	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Fonctionnaire autorisé Grenette, S	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE				De e Internationale No	
Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets				PCT/FR 02/00301	
Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication		
US 4146658	A	27-03-1979	AU 4620679 A	16-10-1980	
			CA 1118177 A1	16-02-1982	
			DE 2917836 A1	13-11-1980	
			FR 2456755 A1	12-12-1980	
			GB 2018792 A ,B	24-10-1979	
			NL 7903331 A	28-10-1980	
US 5316791	A	31-05-1994	AT 151787 T	15-05-1997	
			AU 674389 B2	19-12-1996	
			AU 6023294 A	15-08-1994	
			CA 2150237 A1	04-08-1994	
			CN 1115989 A ,B	31-01-1996	
			DE 69402682 D1	22-05-1997	
			DE 69402682 T2	16-10-1997	
			DK 680492 T3	26-05-1997	
			EP 0680492 A1	08-11-1995	
			ES 2104349 T3	01-10-1997	
			GR 3024106 T3	31-10-1997	
			HK 1008033 A1	30-04-1999	
			JP 3269630 B2	25-03-2002	
			JP 8505896 T	25-06-1996	
			SG 47408 A1	17-04-1998	
			WO 9417116 A1	04-08-1994	

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>		F I		テーマコード(参考)
G 0 2 B	5/23	G 0 2 C	7/10	4 F 1 0 0
G 0 2 C	7/10	G 0 2 B	1/10	Z

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN, TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE, GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ルクレール イブ

フランス国 F - 7 7 3 8 0 コンブ - ラ - ヴィル アレ ド ラピュタン - シャンタル 1

(72)発明者 カノ ジャン - ポール

フランス国 F - 9 4 4 3 0 シェヌヴィエール シュール マルヌ リュ アリスティド ブリアン 1 7

Fターム(参考) 2H006 BA03 BA06 BE02 BE05  
 2H048 CA04 CA05 CA09 CA20 CA24 DA09 DA24  
 2K009 AA15 BB02 BB11 DD02 DD12  
 4C081 AB21 BB02 BB03 BC02 CA201 CA212 CE02 CE11 CF22 DA01  
 DC03 DC06 DC14 EA02 EA06 EA11  
 4D075 AB03 AB36 AC64 AE03 BB24Z CA02 CA32 CA48 CB07 DA06  
 DA11 DB13 DB48 DC24 EA10 EB33 EB38 EB43 EB45 EC07  
 EC11 EC17 EC37 EC47  
 4F100 AG00A AH06B AK01B AK45A AK51B AL09B AR00C AT00A BA02 BA03  
 CA00B CA02B CA07B CA13B CA30B EH46B EH46C EH462 EJ423 EJ82B  
 EJ822 GB66 JK13C