PCT ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets 6 :		(11) Numéro de publication internationale:
G02B 1/04, C08G 75/04	A1	WO 99/52000
		(43) Date de publication internationale: 14 octobre 1999 (14.10.99)

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/00725

(22) Date de dépôt international: 29 mars 1999 (29.03.99)

(30) Données relatives à la priorité:
98/04189 3 avril 1998 (03.04.98) FR

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

(72) Inventeur; et
(75) Inventeur/Déposant *(US seulement)*: WIDAWSKI, Gilles [FR/FR]; 8, rue Pelée, F–75011 Paris (FR).

(74) Mandataire: BUREAU D.A. CASALONGA JOSSE; 8, avenue Percier, F–75008 Paris (FR).

(81) Etats désignés: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (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), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée
Avec rapport de recherche internationale.

(54) Title: OPTICAL LENS IN TRANSPARENT ORGANIC POLYMER MATERIAL WITH HIGH REFRACTIVE INDEX AND HIGH ABBE NUMBER

(54) Titre: LENTILLE OPTIQUE EN MATERIAU ORGANIQUE POLYMERE TRANSPARENT DE HAUT INDICE DE REFRACTION ET HAUT NOMBRE D'ABBE

(57) Abstract

The invention concerns an ophthalmic lens made of a transparent organic polymer with high refractive index and high Abbe number. The material constituting the lens is obtained by polymerisation of a mixture of monomers comprising: at least a polythiol monomer; and at least a monomer with high Abbe number comprising two to four cross–linked cyclic terminal groups including an intracyclic ethylene double bond or a vinyl group or ethylidene directly bound to the cycle carbon atom. The invention is applicable to spectacle lenses.

(57) Abrégé

Lentille ophtalmique constituée d'un matériau organique polymère transparent de haut indice de réfraction et haut nombre d'Abbe. Le matériau constituant la lentille résulte de la polymérisation d'un mélange de monomères comprenant: au moins un monomère polythiol; et au moins un monomère à haut nombre d'Abbe comprenant deux à quatre groupes terminaux cycliques pontés comportant une double liaison éthylénique intracyclique ou un groupe vinyle ou éthylidène directement lié à un atome de carbone du cycle. Application aux verres de lunette.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	**ES**	Espagne	**LS**	Lesotho	**SI**	Slovénie
AM	Arménie	**FI**	Finlande	**LT**	Lituanie	**SK**	Slovaquie
AT	Autriche	**FR**	France	**LU**	Luxembourg	**SN**	Sénégal
AU	Australie	**GA**	Gabon	**LV**	Lettonie	**SZ**	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	**GB**	Royaume-Uni	**MC**	Monaco	**TD**	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	**GE**	Géorgie	**MD**	République de Moldova	**TG**	Togo
BB	Barbade	**GH**	Ghana	**MG**	Madagascar	**TJ**	Tadjikistan
BE	Belgique	**GN**	Guinée	**MK**	Ex-République yougoslave de Macédoine	**TM**	Turkménistan
BF	Burkina Faso	**GR**	Grèce			**TR**	Turquie
BG	Bulgarie	**HU**	Hongrie	**ML**	Mali	**TT**	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	**IE**	Irlande	**MN**	Mongolie	**UA**	Ukraine
BR	Brésil	**IL**	Israël	**MR**	Mauritanie	**UG**	Ouganda
BY	Bélarus	**IS**	Islande	**MW**	Malawi	**US**	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	**IT**	Italie	**MX**	Mexique	**UZ**	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	**JP**	Japon	**NE**	Niger	**VN**	Viet Nam
CG	Congo	**KE**	Kenya	**NL**	Pays-Bas	**YU**	Yougoslavie
CH	Suisse	**KG**	Kirghizistan	**NO**	Norvège	**ZW**	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	**KP**	République populaire démocratique de Corée	**NZ**	Nouvelle-Zélande		
CM	Cameroun			**PL**	Pologne		
CN	Chine	**KR**	République de Corée	**PT**	Portugal		
CU	Cuba	**KZ**	Kazakstan	**RO**	Roumanie		
CZ	République tchèque	**LC**	Sainte-Lucie	**RU**	Fédération de Russie		
DE	Allemagne	**LI**	Liechtenstein	**SD**	Soudan		
DK	Danemark	**LK**	Sri Lanka	**SE**	Suède		
EE	Estonie	**LR**	Libéria	**SG**	Singapour		

Lentille optique en matériau organique polymère transparent de haut indice de réfraction et haut nombre d'Abbe.

La présente invention a pour objet des lentilles optiques, en particulier des lentilles ophtalmiques formées d'un matériau organique polymère transparent de haut indice de réfraction et haut nombre d'Abbe.

Par lentilles optiques à haut indice de réfraction, on entend les lentilles optiques dont l'indice de réfraction est supérieur ou égal à 1,55 et préférentiellement supérieur à 1,57.

De préférence, les lentilles optiques selon l'invention sont des verres de lunettes.

Les lentilles ophtalmiques à haut indice de réfraction doivent posséder l'ensemble des caractéristiques suivantes :

- une transparence élevée (transmission généralement supérieure à 85%, et de préférence supérieure ou égale à 90%, avec une absence ou éventuellement une très faible diffusion de la lumière,
- un nombre d'Abbe élevé, supérieur ou égal à 30, et de préférence supérieur ou égal à 35, afin d'éviter les aberrations chromatiques,
- un faible indice de jaune et une absence de jaunissement au cours du temps,
- une bonne résistance aux chocs (en particulier selon les normes CEN et FDA),
- une bonne aptitude aux traitements divers (dépôt de revêtement dur, antireflet, primaire antichoc, ...), et en particulier une bonne aptitude à la coloration,
- une valeur de température de transition vitreuse de préférence supérieure ou égale à 80°C, et mieux encore supérieure à 80°C, de

préférence comprise entre 90 et 110°C.

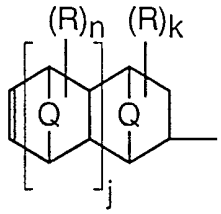
En outre, les compositions polymérisables pour la fabrication des lentilles optiques doivent être également faciles à mettre en oeuvre sur le plan industriel.

En particulier, il est souhaitable que les compositions puissent être polymérisées rapidement, en particulier photopolymérisées afin de réduire les temps de cycle de fabrication des lentilles.

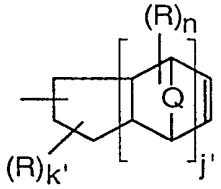
On a trouvé, selon l'invention, qu'il était possible d'obtenir une lentille optique en matériau organique polymère transparent à haut indice de réfraction et haut nombre d'Abbe par copolymérisation d'un mélange de monomères comprenant au moins un monomère polythiol et au moins un monomère à haut nombre d'Abbe comprenant deux à quatre groupes terminaux cycliques pontés comportant une double liaison éthylénique intracyclique ou un reste aliphatique, linéaire ou ramifié, comportant une insaturation éthylénique, de préférence un groupe vinyle ou éthylidène directement lié à un carbone du cycle.

Les groupes terminaux cycliques pontés peuvent être des groupes cycliques non condensés ou condensés.

Les groupes terminaux cycliques pontés sont, de manière recommandée, choisis parmi les groupes de formules :



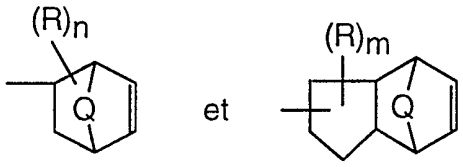
où n est un entier de 0 à 5 inclus, k est un entier de 0 à 3 inclus et j est un entier de 0 à 10 inclus, et



où n est un entier de 0 à 5, k' est un entier de 0 à 2 et j' est un entier de 0 à 10, Q représente un groupe $-C(R')_2-$, -O-, -S-, -NR'- ou $-SO_2-$, avec R'

désignant H ou un radical alkyle en C_1-C_3, de préférence CH_3, et R est un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_3, de préférence CH_3.

Parmi les groupes ci-dessus recommandés, on peut citer les groupes de formules :



dans lesquelles Q représente -C(R'$_2$)-, -O-, -S-, -SO_2- ou -NR' -, R' représentant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_3, de préférence CH_3, R est un atome d'hydrogène ou un alkyle en C_1-C_3, de préférence CH_3, n=0 à 5 et m=0 à 8.

De préférence, Q représente le radical -CH_2-.

De préférence encore, on choisit un monomère à haut nombre d'Abbe dont l'indice de réfraction est d'au moins 1,56.

Les monomères polythiols convenant pour les lentilles selon la présente invention, sont bien connus dans la technique et peuvent être représentés par la formule $R_1(SH)_n1$, dans laquelle n^1 est un entier de 2 ou plus, de préférence de 2 à 5, et R_1 est un radical aliphatique, aromatique ou hétérocyclique.

De préférence, le composé polythiol est un composé dithiol, trithiol ou tétrathiol, en particulier un polythiol à nombre d'Abbe élevé.

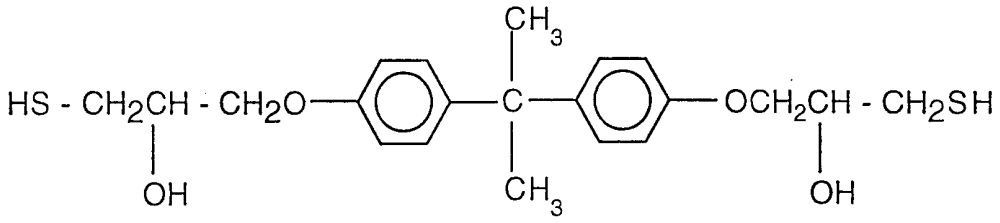
Ces composés polythiols sont bien connus dans la technique et sont décrits entre autre dans le document EP 394 495.

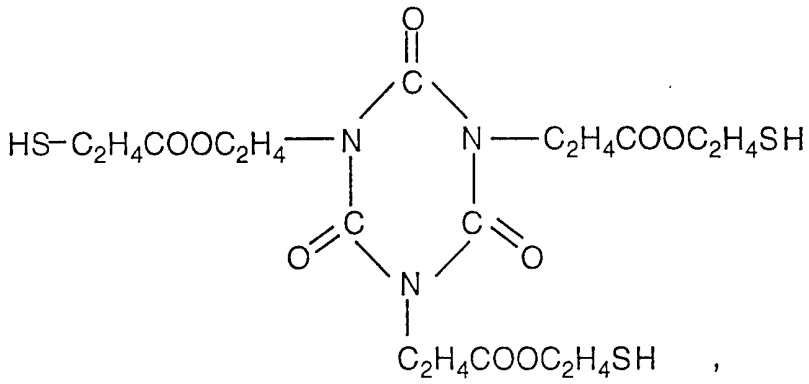
Parmi les dithiols utiles dans la présente invention, on peut citer le 9,10-anthracènediméthanethiol, le 1,11-undécanedithiol, le 4-éthylbenzène-1,3-dithiol, le 1,2-éthanedithiol, le 1,8-octanedithiol, le 1,18-octadécanedithiol, le 2,5-dichlorobenzène-1,3-dithiol, le 1,3-(4-chlorophényl)propane-2,2-dithiol, le 1,1-cyclohexanedithiol, le 1,2-cyclohexanedithiol, le 1,4-cyclohexanedithiol, le 1,1-cycloheptanedithiol, le 1,1-cyclopentanedithiol, le 4,8-dithioundécane-1,11-dithiol, le dithiopentaérythritol, le dithiothréitol, le 1,3-diphénylpropane-2,2-dithiol, le 1,3-dihydroxy-2-propyl-2',3'-dimercaptopropyléther, le 2,3-dihydroxypropyl-2',3'-dimercaptopropyléther, le 2,6-diméthyloctane-2,6-dithiol, le 2,6-diméthyloctane-3,7-dithiol, le 2,4-diméthylbenzène-

1,3-dithiol, le 4,5-diméthylbenzène-1,3-dithiol, le 3,3-diméthylbutane-2,2-dithiol, le 2,2-diméthylpropane-1,3-dithiol, le 1,3-di(4-méthoxy-phényl)propane-2,2-dithiol, le 3,4-diméthoxybutane-1,2-dithiol, l'acide 10,11-dimercaptoundécanoïque, l'acide 6,8-dimercapto-octanoïque, le 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole, le 2,2'-dimercapto-biphényle, le 4,4'-dimercaptobiphényle, le 4,4'-dimercaptobibenzyle, le 3,4-dimercaptobutanol, le 3,4-dimercaptobutylacétate, le 2,3-dimercapto-1-propanol, le 1,2-dimercapto-1,3-butanediol, l'acide 2,3-dimercaptopropionique, le 1,2-dimercaptopropylméthyléther, le 2,3-dimercaptopropyl-2',3'-diméthoxypropyléther, le 3,4-thiophènedithiol, le 1,10-décanedithiol, le 1,12-dodécanedithiol, le 3,5,5-triméthyl-hexane-1,1-dithiol, le 2,5-toluènedithiol, le 3,4-toluènedithiol, le 1,4-naphtalènedithiol, le 1,5-naphtalènedithiol, le 2,6-naphtalènedithiol, le 1,9-nonanedithiol, le norbornène-2,3-dithiol, le bis(2-mercaptoiso-propyl)éther, le bis(11-mercaptoundécyl)sulfure, le bis(2-mercapto-éthyl)éther, le bis(2-mercaptoéthyl)sulfure, le bis(18-mercaptoocta-décyl)sulfure, le bis(8-mercaptooctyl)sulfure, le bis(12-mercapto-décyl)sulfure, le bis(9-mercaptononyl)sulfure, le bis(4-mercapto-butyl)sulfure, le bis(3-mercaptopropyl)éther, le bis(3-mercaptopropyl) sulfure, le bis(6-mercaptohexyl)sulfure, le bis(7-mercaptoheptyl) sulfure, le bis(5-mercaptopentyl)sulfure, l'acide 2,2'-bis(mercapto-méthyl)acétique, le 1,1-bis(mercaptométhyl)cyclohexane, le bis (mercaptométhyl)durène, le phénylméthane-1,1-dithiol, le 1,2-butane-dithiol, le 1,4-butanedithiol, le 2,3-butanedithiol, le 2,2-butanedithiol, le 1,2-propanedithiol, le 1,3-propanedithiol, le 2,2-propanedithiol, le 1,2-hexanedithiol, le 1,6-hexanedithiol, le 2,5-hexanedithiol, le 1,7-heptanedithiol, le 2,6-heptanedithiol, le 1,5-pentanedithiol, le 2,4-pentanedithiol, le 3,3-pentanedithiol, le 7,8-heptadécanedithiol, le 1,2-benzènedithiol, le 1,3-benzènedithiol, le 1,4-benzènedithiol, le 2-méthylcyclohexane-1,1-dithiol, le 2-méthylbutane-2,3-dithiol, l'éthylène glycol dithioglycolate, l'éthylène glycol bis(3-mercapto-propionate). Parmi les trithiols, on peut citer le 1,2,3-propanetrithiol, le 1,2,4-butanetrithiol, le triméthylolpropanetrithiol glycolate, le triméthylolpropane tris(3-mercaptopropionate), le pentaérythritol trithioglycolate, le pentaérythritol tris(3-mercaptopropionate), le 1,3,5-

benzènetrithiol, et le 2,4,6-mésitylènetrithiol.

On peut encore citer parmi les polythiols utiles dans les compositions de la présente invention, le néopentane tétrathiol, le 2,2'-bis(mercaptométhyl)-1,3-propanedithiol, le pentaérythritol tétrakis(3-mercaptopropionate), le 1,3,5-benzènetrithiol, le 2,4,6-toluènetrithiol, le 2,4,6-méthylènetrithiol, et les polythiols correspondant aux formules :





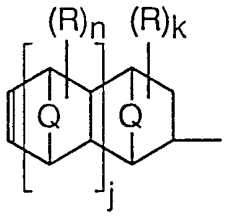
$(HS\ CH_2CH_2\ COO\ CH_2)_3\ C\ C_2H_5$ (TTMP), et

le 4-mercaptométhyl-3,6-dithia-1,8-octanedithiol.

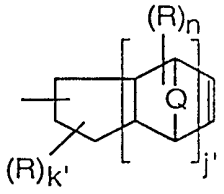
Les polythiols préférés selon la présente invention sont l'éthylèneglycol bis(thioglycolate), le triméthylolpropane tris(3-mercaptopropionate), le pentaérythritol tétrakis thiopropionate (PETP), le 4-mercaptométhyl-3,6-dithia-1,8-octanedithiol (MDO), et le bis (2-mercaptoéthyl)sulfure (DMDS).

En général, le composant polythiol est présent dans les compositions polymérisables à raison de 5 à 60% en poids, de préférence de 10 à 50% en poids, et mieux de 20 à 50% en poids, par rapport au poids total des monomères présents dans la composition.

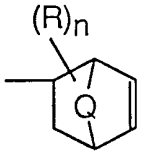
Le second constituant monomère essentiel des compositions polymérisables pour la fabrication des lentilles ophtalmiques selon l'invention, est un monomère copolymérisable à haut nombre d'Abbe comportant deux à quatre groupes terminaux généralement choisis parmi les groupes de formules :



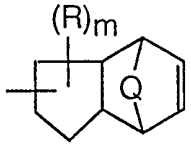
et



de préférence des groupes de formules :



et

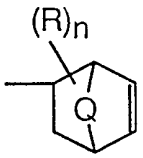


dans lesquelles Q, R, n, m, k, k', j et j' sont définis comme précédemment.

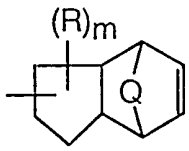
De manière générale, les monomères copolymérisables à haut nombre d'Abbe comportant deux ou plus groupes terminaux cycliques pontés préférés tels que définis ci-dessus répondent à la formule :

$$Z\text{-}(A)_n a \qquad (I)$$

dans laquelle n^a est un entier de 2 à 4 et A est un radical choisi parmi les radicaux de formules :

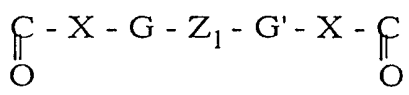


et

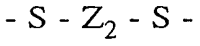


dans lesquelles Q représente $-C(R')_2$, -O-, -S-, $-SO_2-$ et -NR' -, où R' représente H ou un radical alkyle en C_1-C_3, de préférence CH_3, R représente H ou un radical alkyle en C_1-C_3, de préférence CH_3, n=0-5 et m=0-8, et

(I) lorsque n^a=2, Z représente un radical divalent de formule :

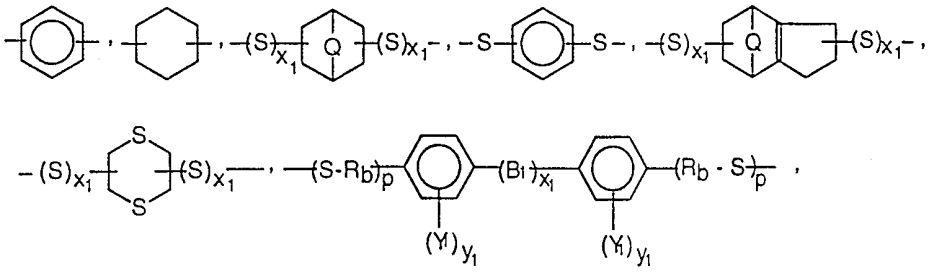


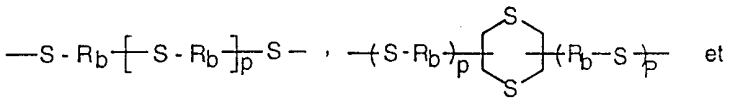
(II), ou



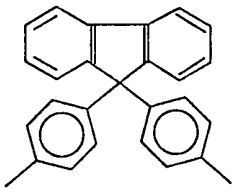
(III)

dans lesquelles X représente -O- ou -S- , G et G' sont des groupes $-(C_{n'}H_{2n'}O)_{m'}$ avec n'=1 à 5, de préférence n'=2, et m' varie de 0 à 10, ou un groupe alkylène en C_1-C_5 ; Z_1 est choisi parmi les radicaux divalents de formules :



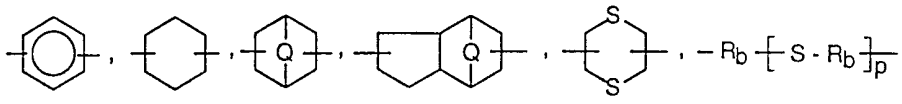


et

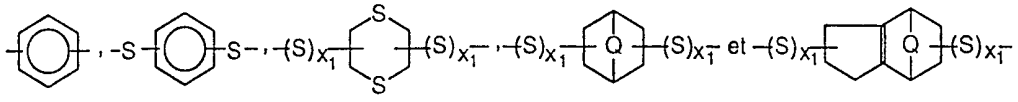


dans lesquelles Q est défini comme ci-dessus, B_1 représente - $C(R_2)_2$- ou -S-, et R_2 est un radical alkyle en C_1-C_3, de préférence -CH_3, et x_1=0 ou 1, Y_1 représente, indépendamment les uns des autres, Br, Cl ou H, y_1 est un entier de 0 à 4, les groupements R_b désignent, indépendamment les uns des autres, un groupe $-(CH_2)_q-$ et q est un entier de 1 à 4, de préférence égal à 1 ou 2, et p est un entier de 0 à 4, de préférence de 0 à 2; et

Z_2 est un radical divalent choisi parmi les radicaux de formules :

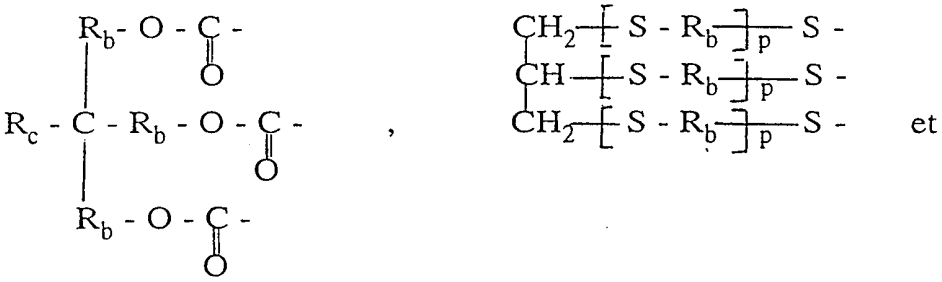


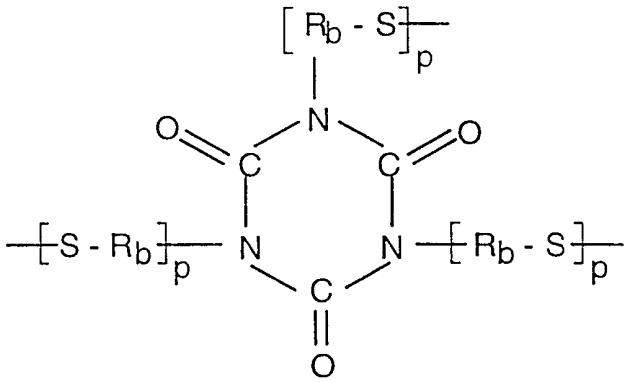
$-R_b\left[SR_b\right]_p Z_3 \left[R_bS\right]_p R_b-$ où Q, R_b et p sont définis comme ci-dessus et Z_3 est un radical divalent choisi parmi :



où Q et x_1 sont définis comme précédemment ;

(II) lorsque n^a=3, Z représente un radical trivalent choisi parmi :





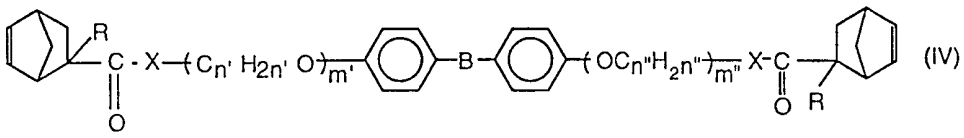
où R_b et p sont définis comme précédemment et R_c représente H ou un groupe alkyle en C_1-C_3, de préférence $-CH_3$; et

(III) lorsque n^a=4, Z représente un radical tétravalent choisi parmi les radicaux :

$C\text{-}[R_3]_4$ où R_3 est un radical alkylène en C_1-C_5 ou un radical

$\text{-}[SR_b]_p\ S$ - où R_b et p sont définis comme précédemment.

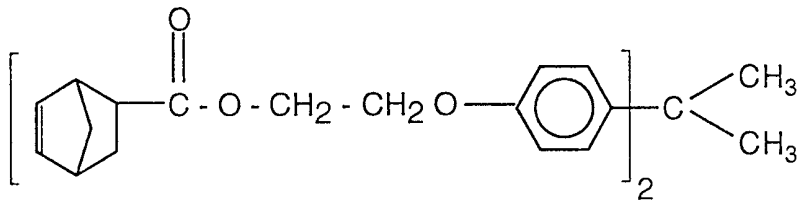
Une première classe de constituants monomères à groupes terminaux cycliques pontés entrant dans le cadre de la formule générale (I) ci-dessus, sont les monomères de formule :



(IV)

où R, X sont définis comme précédemment, B est -S- ou -C $(CH_3)_2$-, n' et n" = 1 à 5 et m' et m" varient de 0 à 10.

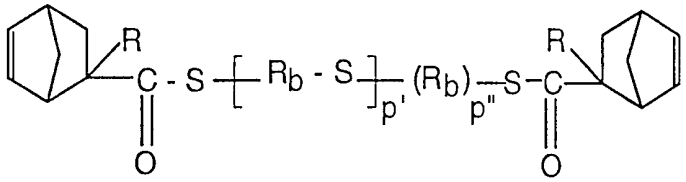
Un monomère de formule (IV) recommandé est le composé de formule :



(EBPADN).

Des monomères répondant à la formule (IV) ainsi que leur procédé de préparation, sont décrits dans le document de brevet WO 88/02902.

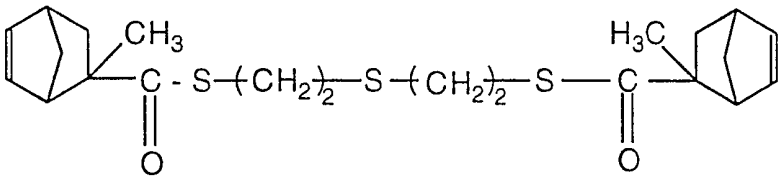
Une autre classe recommandée de constituants monomères comportant deux groupes terminaux cycliques pontés selon l'invention, sont les monomères de formule :



(V)

où R=H ou CH_3, R_b est tel que défini précédemment, de préférence un radical propylène, p' est un entier de 1 à 3, de préférence égal à 2 et p" est un entier égal à 0 ou 1.

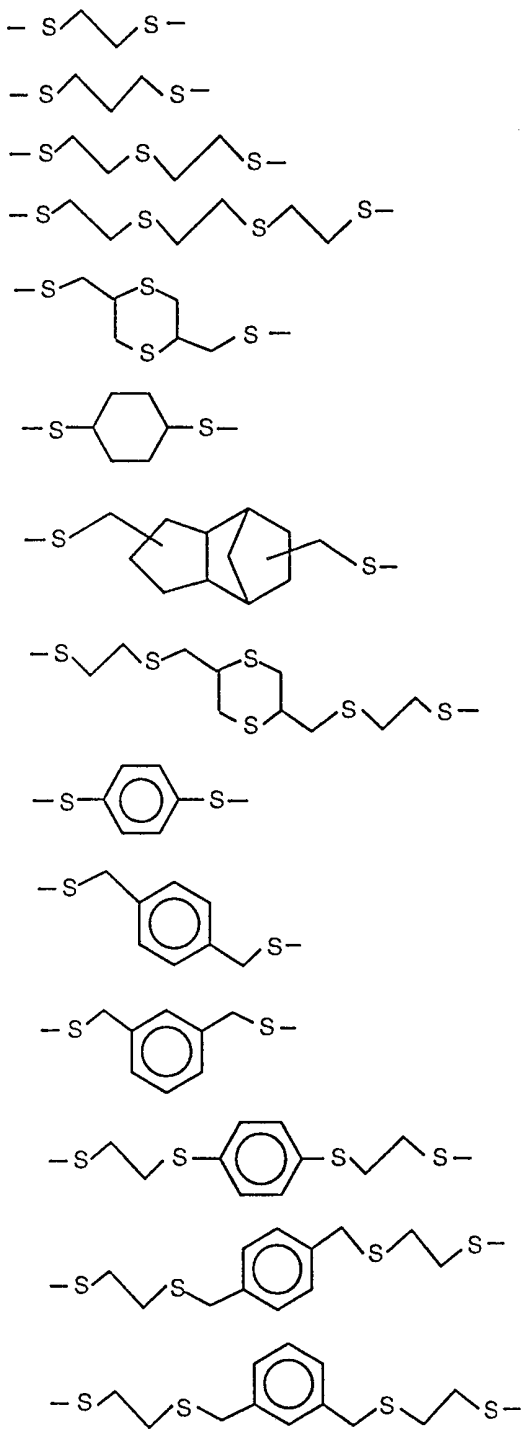
Un monomère de formule (V) recommandé est le monomère de formule :



(DTMNSME) ou dithiométhanorbornème de sulfure de mercaptoéthyle.

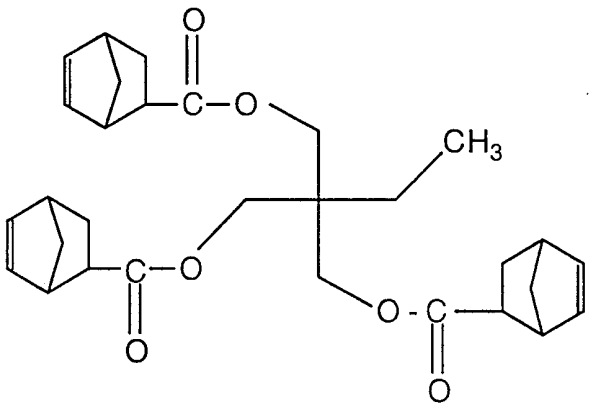
Ces composés de formule (V) sont nouveaux.

Parmi les monomères de formule (III) ci-dessus, on peut citer les monomères pour lesquels Z_2 représente les groupes suivants :

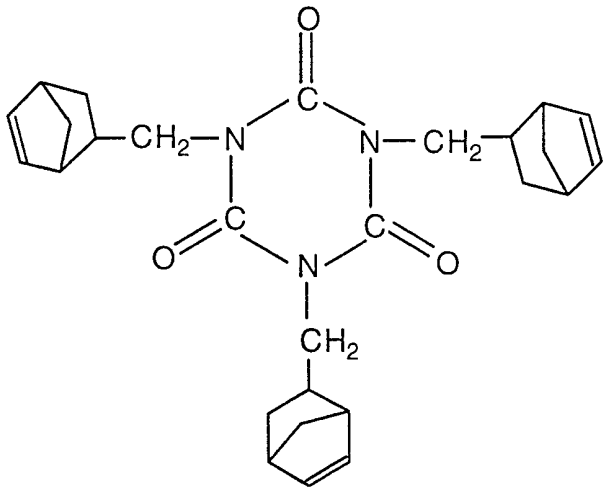


De tels monomères sont décrits ainsi que leur procédé de préparation dans le document de brevet JP-81 51360.

Parmi les constituants monomères trivalents à groupes terminaux cycliques pontés recommandés, on peut citer les monomères de formules :



et

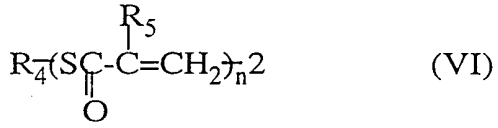


Des composés de ce type, en particulier d'isocyanurate de tris(norbornényle), sont décrits dans le document de brevet US 5 182 360.

Le ou les constituants monomères à groupes terminaux cycliques pontés selon l'invention, sont généralement présents dans la composition polymérisable à raison de 10 à 70% en poids par rapport au poids total des constituants monomères, de préférence à raison de 20 à 70% en poids, et mieux à raison de 30 à 70% en poids.

Les monomères de formule (II) dans lesquels X représente -S- sont des produits nouveaux.

Les compositions polymérisables selon l'invention peuvent également contenir d'autres monomères additionnels copolymérisables avec les monomères précédents, en particulier des monomères thio(méth) acrylates tels que les monomères répondant à la formule :



(VI)

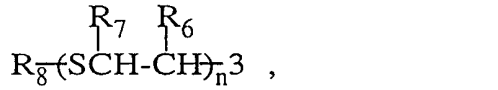
dans laquelle :

R_4 représente un radical hydrocarboné aliphatique, linéaire ou ramifié, monovalent ou polyvalent, un groupement aromatique ou hétérocyclique monovalent ou polyvalent directement lié à l'atome de soufre du ou des groupements thio(méth)acrylates par un noyau ou par l'intermédiaire d'une chaîne alkyle linéaire, le radical R_4 pouvant comporter dans sa chaîne un ou plusieurs groupes choisis parmi -O-, -S-,  ;

R_5 représente l'hydrogène ou $-CH_3$; et

n^2 est un entier de 1 à 6, de préférence de 1 à 3.

Parmi les radicaux R_4 monovalents, on peut citer les radicaux alkyle, linéaires ou ramifiés, de C_1 à C_5, les radicaux de formule :



dans laquelle :

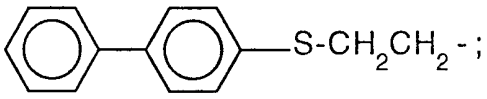
R_6 et R_7 sont, indépendamment l'un de l'autre, H ou un radical alkyle, linéaire ou ramifié en C_1-C_5;

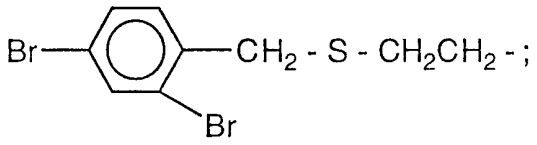
R_8 est un radical alkyle, linéaire ou ramifié en C_1-C_5, un radical aralkyle en C_7-C_{10} ou un radical aryle en C_6-C_{12}, éventuellement substitué, en particulier par des groupes alkyle et/ou halogène; et

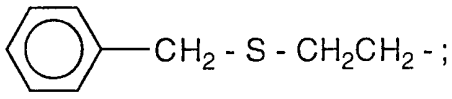
n^3 est un entier de 1 à 4.

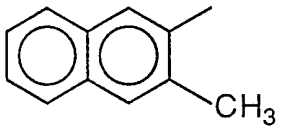
Parmi les radicaux R_3 monovalents préférés, on peut citer :

$C_2H_5SCH_2CH_2$ - ;



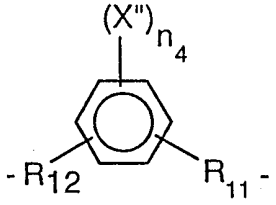




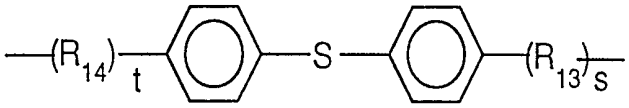


Des monomères de formule (I) pour lesquels n_3=1 et tels que définis ci-dessus, sont décrits, entre autres, dans les brevets US-A-4606864, JP-63316766 et EP-A-0384725.

Parmi les radicaux R_4 divalents entrant dans le cadre des monomères de formule (I), on peut citer les radicaux alkylène, linéaires ou ramifiés, en C_2 à C_{10} pouvant comporter dans leur chaîne un ou plusieurs groupes -O-, -S- ou  , les radicaux alkylidène de formule , dans laquelle R_9 et R_{10} sont des radicaux alkyle en C_1-C_5, les radicaux de formule :



dans laquelle R_{11} et R_{12} sont des groupes alkylène, linéaires ou ramifiés, en C_1-C_5 pouvant comporter un ou plusieurs groupes -O-, -S- ou -C(=O)- dans leurs chaînes et X'' est choisi parmi les radicaux alkyle en C_1-C_5 et les halogène, et n^4 est un entier de 0 à 4, et les radicaux de formule :



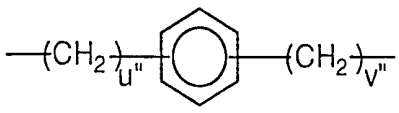
dans laquelle R_{13} et R_{14} sont des radicaux alkyle, linéaires ou ramifiés en C_1 à C_5, pouvant comporter dans leur chaîne un ou plusieurs groupes -O-, -S- ou -C(=O)- et t et s sont égaux à 0 ou 1.

Parmi les radicaux R_4 divalents préférés, on peut citer les radicaux :

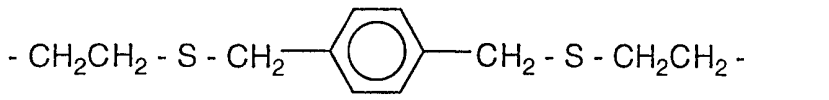
$-(CH_2)_{q'}-$, où q' est un entier de 1 à 8 ;

$-(CH_2CH_2X)_u-CH_2CH_2-$ - où X est -O- ou -S-, et u est un entier de 1 à 4 ;

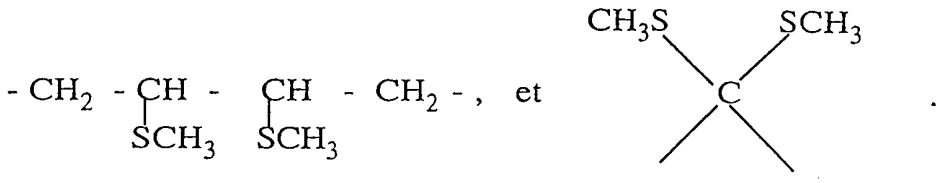
$-(CH_2)_{u'}-[S(CH_2)_{v'}]_{z'}-(CH_2)_{w'}-$, où z' est égal à 0 ou 1, et u', v', w' sont des entiers de 2 à 6 ;



où u'' et v'' sont des entiers de 1 à 4,



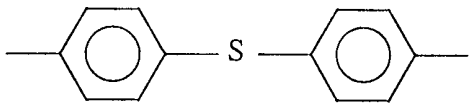
,



et

.

Les radicaux R_4 divalents particulièrement préférés sont :

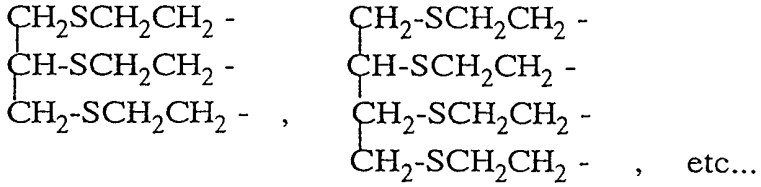


et $-H_4C_2-S-C_2H_4-$

Des monomères de formule (VI) divalents sont décrits, entre autres, dans les brevets EP-A-273661, EP-A-273710, EP-A-384725.

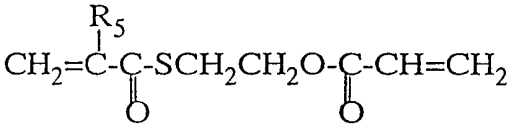
Parmi les radicaux R_4 trivalents des monomères de formule (VI), on peut citer les radicaux alkyltriyle en C_3 à C_{10} pouvant comporter dans leur chaîne, un ou plusieurs groupes -O-, -S- ou  , les radicaux alkylaryle trivalents dont les chaînes alkyle peuvent comporter un ou plusieurs groupes -S- ou -O-, et les groupes aryle trivalents.

Parmi les radicaux R_4 trivalents ou de valence supérieure, on peut citer :

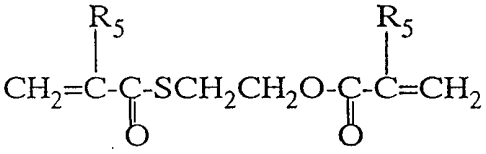


etc...

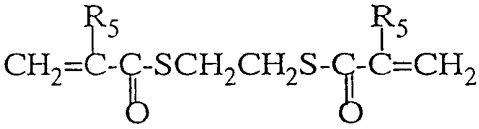
Parmi les monomères de formule (VI) recommandés dans la présente invention, on peut citer :



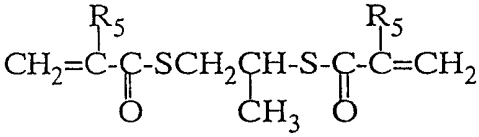
S-2-acryloyloxyéthylthio(méth)acrylate,



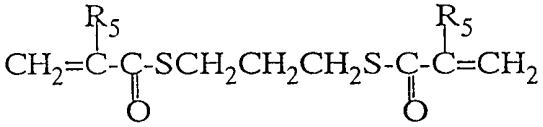
S-2-methacryloyloxyéthylthio(méth)acrylate,



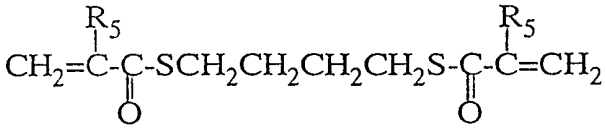
1,2-bis[(méth)acryloylthio]éthane,



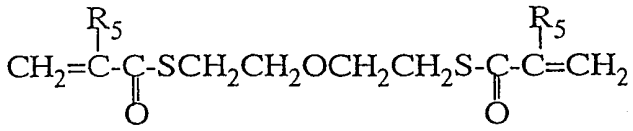
1,2-bis[(méth)acryloylthio]propane,



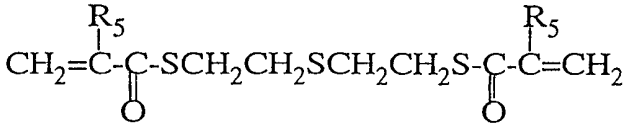
1,3-bis[(méth)acryloylthio]propane,



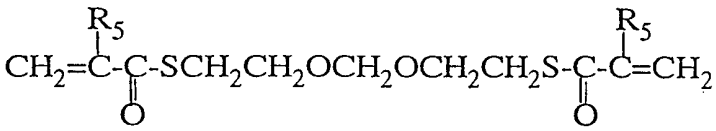
1,4-bis[(méth)acryloylthio]butane,



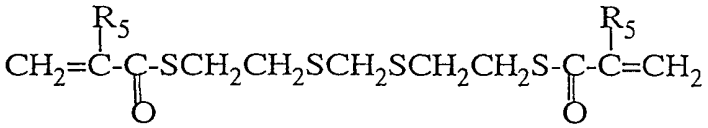
bis-2-[(méth)acryloylthioéthyl]éther,



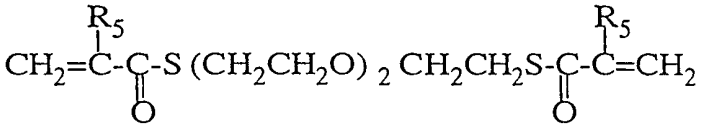
bis-2-[(méth)acryloylthioéthyl]sulfure,



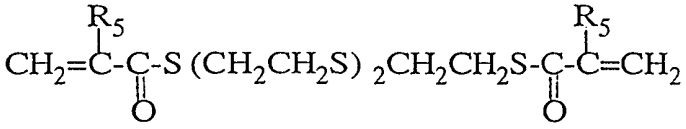
bis-2-[(méth)acryloylthioéthoxy]méthane,



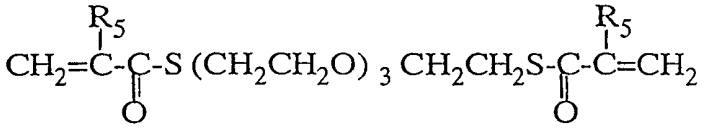
bis-2-[(méth)acryloylthioéthylthio]méthane,



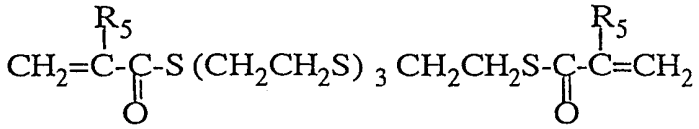
1,2-bis-[2-(méth)acryloylthioéthoxy]éthane,



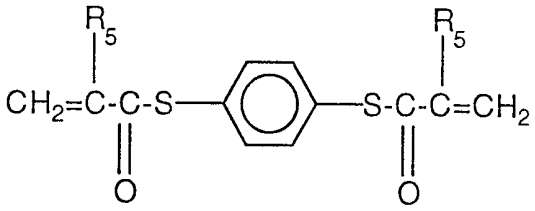
1,2-bis-[2-(méth)acryloylthioéthylthio]éthane,



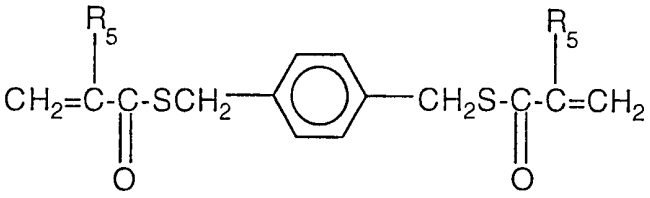
bis-[2-(2-(méth)acryloylthioéthoxy)éthyl]éther,



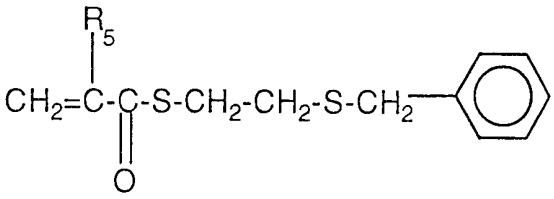
bis-[2-(2-(méth)acryloylthioéthylthio)éthyl]sulfure,



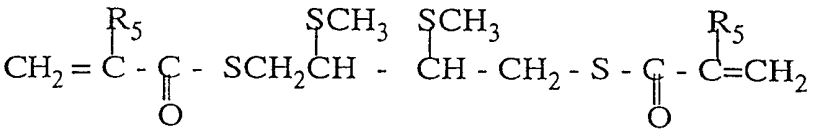
1,4-bis[(méth)acryloylthio]benzène,



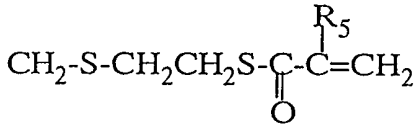
1,4-bis[(méth)acryloylthiométhyl]benzène,

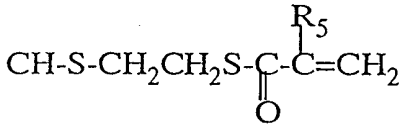


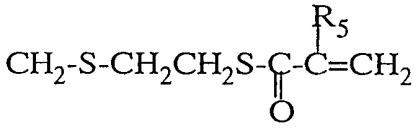
Benzylthioéthylthio(méth)acrylate,



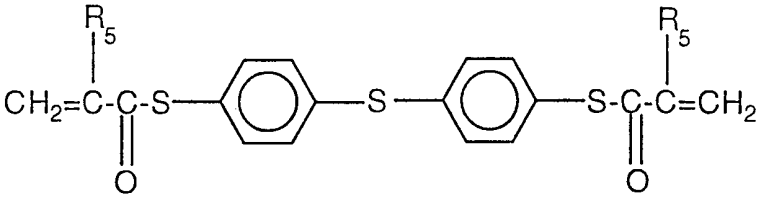
1,4-[bis(méth)acryloylthio]-2,3-diméthylthiobutane,







1,2,3-tris[(méth)acryloylthioéthyl]thiolpropane, et

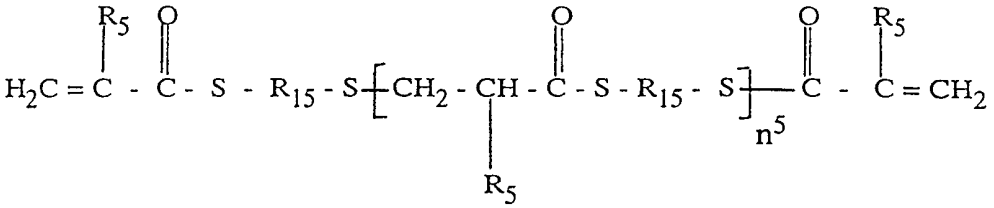


bis[(méth)acryloylthiophényl]sulfure,

où R_5 représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle.

Les monomères tout particulièrement recommandés dans la présente invention sont le bis(4-méthacryloylthiophényl)sulfure (BMTPS) et le bis(2-méthacryloylthioéthyl)sulfure (BMTES).

Une autre classe de monomères thio(méth)acryliques convenant dans les compositions de monomères selon l'invention, répondent à la formule :



(VII)

dans laquelle R_5 représente H ou CH_3, R_{15} représente un groupe alkylène, éventuellement ramifié, en C_2-C_{12}, un groupe cycloalkylène en C_3-C_{12}, un groupe arylène en C_6-C_{14} ou un groupe alkarylène en C_7-C_{26}, la chaîne carbonée du groupe R_{15} pouvant être interrompue par un ou plusieurs

groupes éther ou thioéther, et n^5 est un entier de 1 à 6.

De tels monomères sont décrits dans le brevet US 5 384 379.

Ces comonomères polymérisables, lorsqu'ils sont présents, peuvent représenter de 10 à 60% en poids de la composition par rapport au poids total des monomères présents, de préférence 20 à 50% en poids.

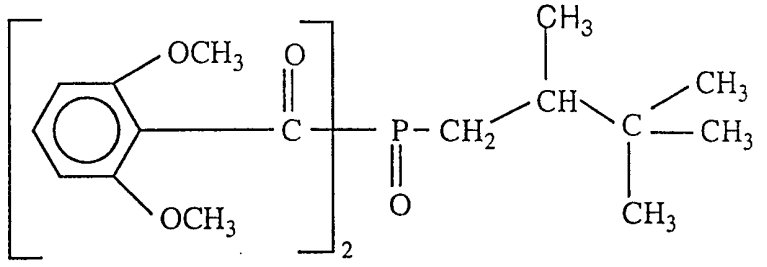
Les compositions polymérisables selon l'invention peuvent également comporter des additifs classiquement utilisés dans les compositions polymérisables pour le moulage d'articles optiques, en particulier des verres de lunette, dans des proportions classiques, à savoir des inhibiteurs, des colorants, des absorbeurs UV, des parfums, des déodorants, des antioxydants et des absorbants anti-jaunissement.

Comme exemples préférentiels d'agents antioxydants, on peut citer le triphénylphosphine (TPP) et l'Irganox® 1010 (pentaérythritol-tetrakis[3(3,5-di-tert. butyl-4-hydroxyphényl)propionate] (CG1010).

Les parfums permettent de masquer l'odeur des compositions, en particulier lors des opérations de surfaçage.

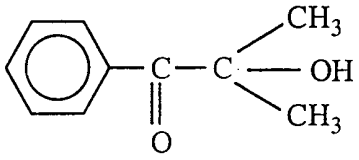
Les compositions selon l'invention comprennent généralement des amorceurs de polymérisation, de préférence des photoamorceurs ou des mélanges de photoamorceurs et d'amorceurs thermiques, en proportion de 0,001 à 5% en poids par rapport au poids total des monomères polymérisables contenus dans la composition.

Parmi les photoamorceurs utilisables dans les compositions polymérisables selon l'invention, on peut citer en particulier, l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoyldiphénylphosphine, la 1-hydroxycyclohexyl phénylcétone, la 2,2-diméthoxy-1,2-diphényléthane 1-one, les alkyl-benzoyléthers, le photoamorceur commercialisé par la Société CIBA-GEIGY sous la dénomination CGI 1700, qui est un mélange 25/75 d'un composé de formule :



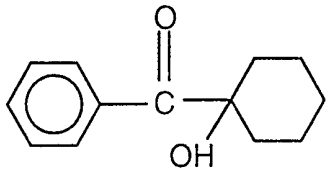
(A)

et d'un composé de formule :



(B)

et le photoamorceur CGI 1850 commercialisé par la Société CIBA GEIGY qui est un mélange (50/50) (en poids) de composé A et d'Irgacure® 184 de formule :



Comme indiqué précédemment, les compositions polymérisables préférées selon l'invention sont des compositions photopolymérisables comportant un ou plusieurs photoamorceurs.

De préférence encore, les compositions polymérisables selon l'invention sont des compositions photo- et thermopolymérisables comprenant à la fois un photoamorceur de polymérisation et un amorceur thermique de polymérisation.

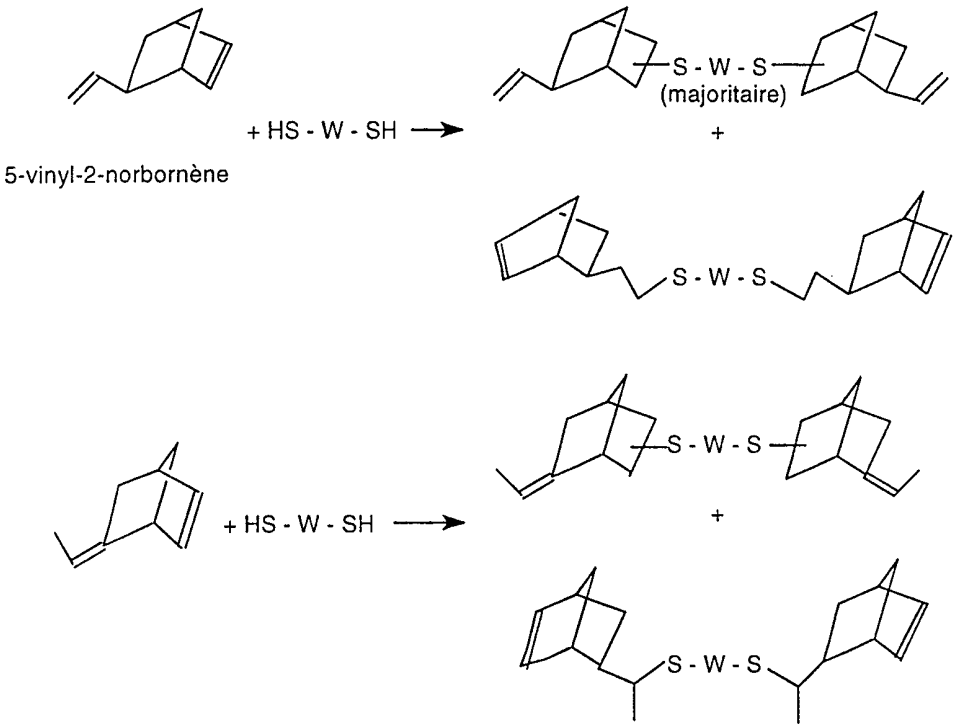
Les amorceurs de polymérisation thermique sont des composés bien connus dans la technique et on peut citer parmi ceux-ci les péroxydes tels que le péroxyde de benzoyle, le péroxydicarbonate de cyclohexyle, le péroxydicarbonate d'isopropyle.

Les monomères de formule (I) peuvent être synthétisés, soit par réaction de Diels Alder entre un composé comportant deux ou plus fonctions (méth)acrylate ou thio(méth)acrylate et un cycloalcène tel que le cyclopentadiène, le norbornadiène ou par addition de type thiol/ène entre un composé polythiol et un composé ène tel que le cyclopentadiène, le norbornadiène, le vinylnorbornène ou l'éthylidène norbornène.

On fait réagir le composé polythiol et le composé ène dans des proportions correspondant sensiblement à un groupement thiol du ou des composés polythiol par mole de composé ène.

A titre d'exemple, on indique ci-après le schéma de synthèse de

monomères à haut nombre d'Abbe selon l'invention, à partir de 5-vinyl-2-norbornène ou 5-éthylidène-2-norbornène avec un dithiol :



où W est un radical aliphatique ou aromatique.

Dans les exemples suivants, sauf indication contraire, toutes les parties et pourcentages sont exprimés en poids.

Exemples de synthèse de monomères de formule (I) par la réaction de Diels Alder.

1) Synthèse du bisphénol-A 2-éthoxylé dinorbornène (EBPADN) :

Dans un tricol équipé d'une agitation mécanique, d'une ampoule d'introduction de réactif et d'un condenseur, on introduit 700 g de bisphénol-A 2-éthoxylé diacrylate (EBPADA) SARTOMER® SR 349. L'EBPADA avait un indice de réfraction n_D à 21°C de 1,5465 et une densité à 21°C de 1,1478.

On effectue alors un dégazage du monomère acrylique au moyen d'une pompe primaire, puis on introduit du diazote dans le tricol. On

ajoute alors, goutte à goutte, par l'ampoule, 198 g de cyclopentadiène (CPD) fraîchement craqué. La température du milieu réactionnel monte au fur et à mesure que s'effectue la réaction de Diels-Alder entre le cyclopentadiène et le diacrylate. On évacue alors l'excès de cyclopentadiène en alternant le vide au moyen de la pompe primaire et l'introduction de diazote dans le tricol. On achève l'évacuation de l'excès de cyclopentadiène au moyen d'un évaporateur rotatif. Si on observe la présence d'impuretés, on filtre alors le monomère obtenu au moyen d'un Bécher à vide.

On obtient le produit attendu, EBPADN, ayant une masse molaire de 556, un indice de réfraction n_D à 21°C de 1,5497, une densité à 21°C de 1,1569 avec un rendement de 93,53%.

2) Synthèses du triméthylol propane trinorbornène (TMPTN) :

On procède comme dans l'exemple de synthèse précédant, mais sans évacuation finale de l'excès de CPD, au moyen d'un évaporateur rotatif pour éviter une prise en masse.

Dans cette synthèse, on a utilisé 338 g de triméthylol propane triacrylate, masse molaire 296, indice de réfraction n_D à 21°C 1,4752 et densité à 21°C 1,10067, produit commercialisé par la Société CRAY VALLEY sous la référence SR 351, et on a ajouté 217 g de cyclopentadiène.

On a obtenu le produit attendu, TMPTN, de masse molaire 494, d'indice de réfraction n_D à 21°C de 1,511 et de densité à 21°C de 1,146, avec un rendement supérieur à 95%.

3) Synthèse du dithiométhanorbornène de sulfure de mercaptoéthyle (DTMNSME) :

On procède comme dans l'exemple de synthèse 1, en utilisant comme produit de départ 211 g de bis[(2-méthacryloylthio)éthyl]sulfure (BMTES); masse molaire 282, n_D à 21°C 1,5745, densité à 21°C 1,177, et 100 g de cyclopentadiène.

On obtient le produit attendu (DTMNSME) ayant une masse molaire de 414, un indice de réfraction n_D à 21°C de 1,5683, une densité à

21°C de 1,1588, avec un rendement supérieur à 95%.

Il faut noter que la réactivité d'un thiométhacrylate est très supérieure à celle du méthacrylate correspondant (qui aurait nécessité pour la réaction un catalyseur du type acide de Lewis).

4) Exemples de synthèse à partir de 5-vinyl-2-norbornène et de 5-éthylidène-2-norbornène

EXEMPLE DE SYNTHESE 1 :

Dans un réacteur muni d'un condenseur, d'une agitation magnétique et d'une alimentation d'azote permettant de travailler sous atmosphère inerte, on introduit 12,6 g de 5-vinyl-2-norbornène (pureté 95%). On chauffe à 70°C et on additionne 8,5 g de 2-mercaptoéthyl sulfure en 30 minutes à l'aide d'une ampoule à addition. Au cours de l'addition, on observe une exothermie et la température du milieu réactionnel atteint 165°C. La réaction est suivie par infrarouge jusqu'à disparition totale de la bande -S-H à 2571 cm^{-1}. Le produit présente un indice de réfraction de 1,571 à 25°C.

EXEMPLE DE SYNTHESE 2 :

On opère de la même manière qu'à l'exemple de synthèse 1, en utilisant 11,2 g de 4-mercaptométhyl-3,6-dithia-1,8-octane dithiol (pureté 93%) et 15,2 g de 5-vinyl-2-norbornène. La température maximale atteinte au cours de l'addition d thiol est de 79°C. Le produit obtenu présente un indice de réfraction de 1,579 à 25°C.

EXEMPLE DE SYNTHESE 3 :

On opère de la même manière qu'à l'exemple de synthèse 1, en utilisant 12,2 g de pentaérythritol tétrakis (3-mercaptopropionate) et 12,6 g de 5-vinyl-2-norbornène. La température maximale atteinte au cours de l'addition du thiol est de 134°C. Le produit obtenu présente une viscosité de 0,48 Pa.s à 25°C et un indice de réfraction de 1,531 à 25°C.

EXEMPLE DE SYNTHESE 4 :

On opère de la même manière qu'à l'exemple de synthèse 1, en utilisant 12,2 g de pentaérythritol tétrakis (3-mercaptopropionate) et 12 g de 5-éthylidène-2-norbornène (pureté 99%). La température maximale atteinte lors de l'addition du thiol est de 95°C. Le produit obtenu présente une viscosité de 7,66 Pa.s à 25°C et un indice de réfraction de 1,5445 à 25°C.

On a réalisé par mélange des constituants indiqués dans le tableau I ci-après, les compositions 1 à 6 de l'invention.

Ces compositions sont ensuite coulées dans un moule en verre minéral en deux parties, et polymérisées pour obtenir des lentilles ophtalmiques selon l'invention.

On a déterminé sur ces lentilles l'indice de réfraction à 21°C, le nombre d'Abbe, la densité à 21°C, la température de transition vitreuse, l'aptitude à la coloration et l'odeur.

TABLEAU I

Compositions polymérisables
(parties en poids)

	1	2	3	4	5	6
Monomères de formule (I)						
EBPADN	30	30	30	66	50	50
Polythiol						
DMDS	20	-	10	-	-	40
MDO	-	50	30	-	50	-
PETP	-	-	-	33		
Autres comonomères polymérisables						
BMTES	50	20	30	-	-	-
THEIC-TA	-	-	-	-	-	10
Adjuvants						
CGI 1850 (photo-amorceur)	0,015%	0,015%	0,015%	0,015%	0,015%	0,015%
TBPEH	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%
UV 5411 (absorbeur UV)	0,07%	0,07%	0,07%	0,07%	0,07%	0,07%
n^{21}	1,602	1,631	1,623	1,575	1,631	1,612
ϑ_d	42	39	38	43	40	41
d_{21}	1,22	1,25	-	1,21	1,24	1,22
T_g (°C)	89	90	75	85		
Aptitude à la coloration	OUI	OUI	OUI	OUI	OUI	OUI
Odeur	NON	faible	NON	NON	faible	faible

EBPADN	Bisphénol-A 2-éthoxylé dinorbornène
DMDS	Dimercapto diéthyl sulfure
MDO	4-mercaptométhyl-3,6-dithia-1,8-octanedithiol
PETP	Pentaérythritol tétrakis thiopropionate

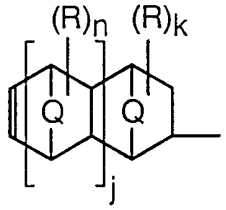
BMTES	Bis[(2-méthacryloylthio)éthyl]sulfure
THEIC-TA	Tris(acrylate)isocyanurate
TBPEH	t-butyl peroxy(2-éthyl hexanoate)

REVENDICATIONS

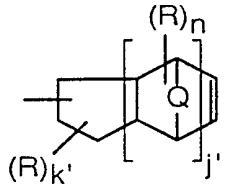
1. Lentille ophtalmique constituée d'un matériau organique polymère transparent de haut indice de réfraction et haut nombre d'Abbe, caractérisée en ce que le matériau organique polymère transparent résulte de la polymérisation d'un mélange de monomères comprenant :

- au moins un monomère polythiol; et
- au moins un monomère à haut nombre d'Abbe comprenant deux à quatre groupes terminaux cycliques pontés comportant une double liaison éthylénique intracyclique ou un reste aliphatique, linéaire ou ramifié, comportant une insaturation éthylénique, de préférence un groupe vinyle ou éthylidène directement lié à un carbone du cycle.

2. Lentille ophtalmique selon la revendication 1, caractérisée en ce que les groupes terminaux cycliques pontés sont choisis parmi les groupes de formules :

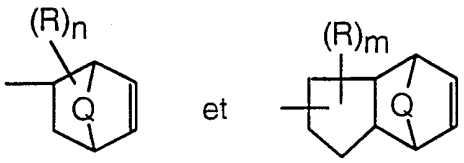


où n est un entier de 0 à 5 inclus, k est un entier de 0 à 3 inclus et j est un entier de 0 à 10 inclus, et



où n est un entier de 0 à 5, k' est un entier de 0 à 2 et j' est un entier de 0 à 10, Q représente un groupe $-C(R')_2-$, -O-, -S-, -NR'- ou SO_2 avec R' désignant H ou un radical alkyle en C_1-C_3, de préférence CH_3, et R est un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_3, de préférence CH_3.

3. Lentille ophtalmique selon la revendication 1, caractérisée en ce que les groupes terminaux cycliques pontés sont choisis parmi les groupes de formules :



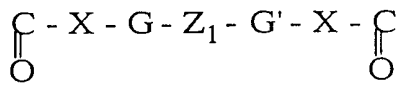
dans lesquelles Q représente un radical divalent choisi parmi $-C(R')_2-$, -O-, -S-, $-SO_2-$ et -NR' -, R' étant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_3, Q étant de préférence un radical $-CH_2-$, et R représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_3, de préférence un radical méthyle, n=0 à 5 et m=0 à 8.

4. Lentille ophtalmique selon la revendication 3, caractérisée en ce que le monomère à haut nombre d'Abbe a pour formule :

$$Z\text{-}(A)_{n^a} \qquad (I)$$

où A est un groupe cyclique ponté tel que défini dans la revendication 3, et n^a est un entier de 2 à 4, et

(I) lorsque n^a=2, Z est un radical divalent de formules :

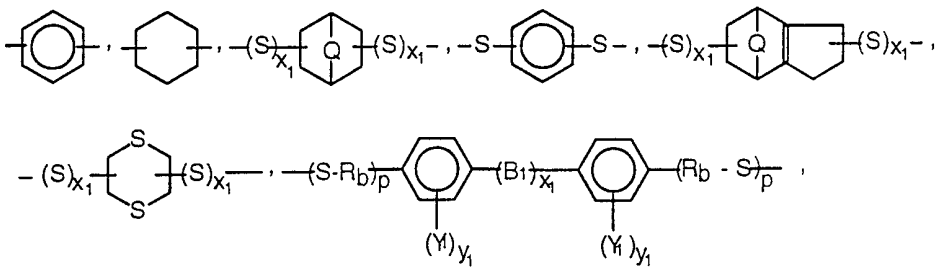


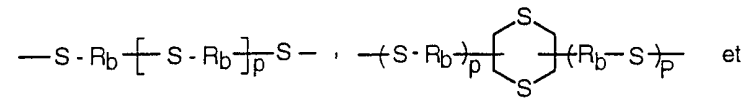
(II),

ou

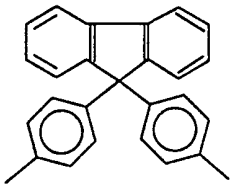
$$- S - Z_2 - S - \qquad (III)$$

dans lesquelles X représente -O- ou -S-, G et G' sont des groupes $-(C_{n'}H_{2n'}O)_{m'}$ avec n'=1 à 5, de préférence n'=2, et m' varie de 0 à 10, ou un groupe alkylène en C_1-C_5 ; Z_1 est choisi parmi les radicaux divalents de formules :

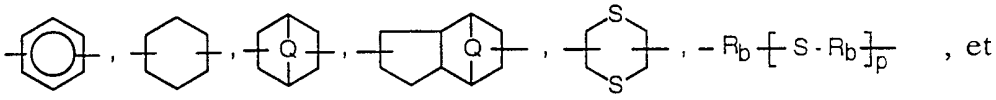




et

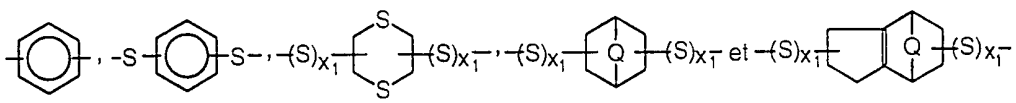


dans lesquelles Q est défini comme précédemment, B_1 est un radical divalent choisi parmi - $C(R_2)_2$- , -S- et -SO_2 - où R_2 est un radical alkyle en C_1-C_3, de préférence un radical -CH_3, et x_1=0 ou 1, Y_1 représente, indépendamment, Br, Cl ou H, y_1 est un entier de 0 à 4, R_b est un groupe $-(CH_2)_q-$, q étant un entier de 1 à 4, de préférence égal à 1 ou 2, et p est un entier de 0 à 4, de préférence de 0 à 2; et Z_2 est un radical divalent choisi parmi les radicaux de formule :



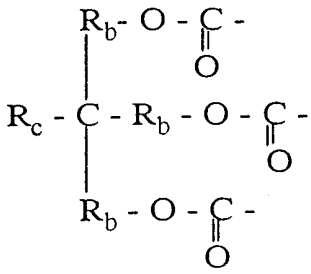
, et

-R_b SR_b $_p$ Z_3 R_bS $_p$ R_b- , où Q, R_b et p sont définis comme ci-dessus, et Z_3 est un radical divalent choisi parmi :

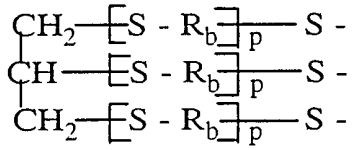


où Q et x_1 sont définis comme ci-dessus;

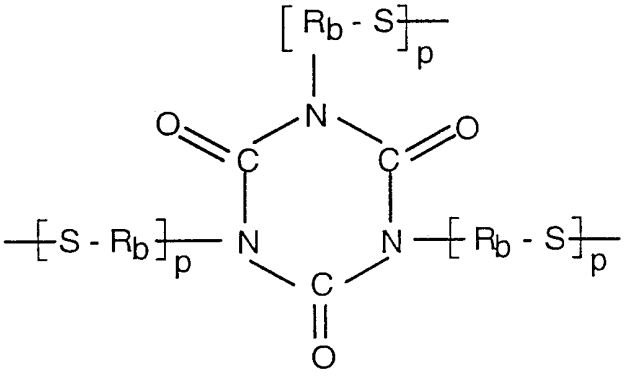
(II) lorsque n^a=3, Z représente un radical trivalent choisi parmi :



,

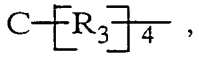


et



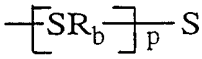
où R_b et p sont définis comme ci-dessus, et R_c représente H ou un groupe alkyle en C_1-C_3, de préférence -CH_3 ; et

(III) lorsque n^a=4, Z représente un radical tétravalent de formule :



,

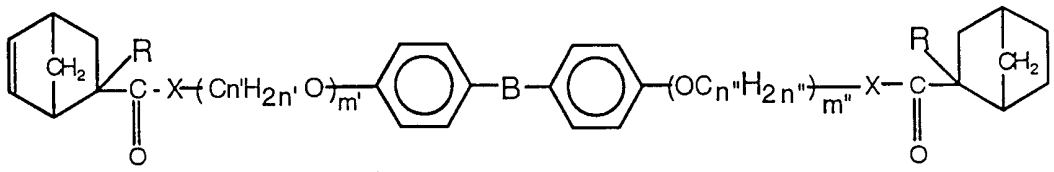
où R_3 est un radical alkylène en C_1-C_5 ou un radical divalent de formule :



,

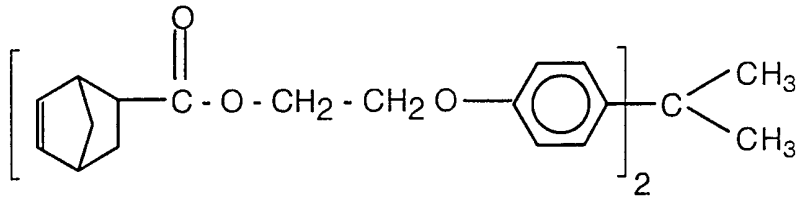
où R_b et p sont définis comme ci-dessus.

5. Lentille ophtalmique selon la revendication 4, caractérisée en ce que le monomère à haut nombre d'Abbe répond à la formule :



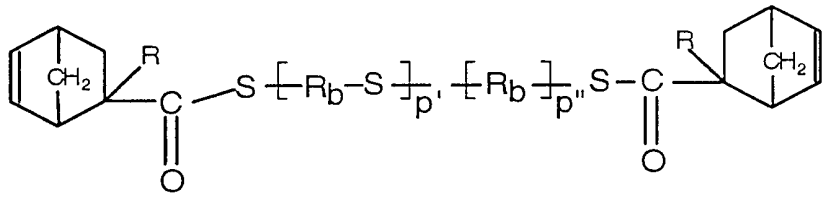
où X est -O- ou -S-, R est H ou CH_3, n' et n"=1 à 5 et m' et m" varient de 0 à 10.

6. Lentille ophtalmique selon la revendication 5, caractérisée en ce que le monomère à haut nombre d'Abbe a pour formule :



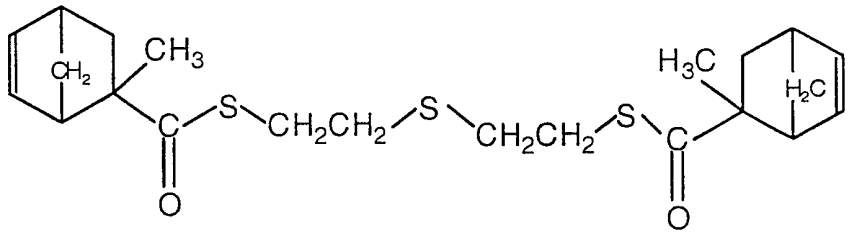
(EBPADN).

7. Lentille ophtalmique selon la revendication 4, caractérisée en ce que le monomère à haut nombre d'Abbe répond à la formule :



où R et R_b sont définis comme ci-dessus, p' est un entier de 1 à 3 et p" est un entier égal à 0 ou 1.

8. Lentille ophtalmique selon la revendication 7, caractérisée en ce que le monomère à haut nombre d'Abbe répond à la formule :



9. Lentille ophtalmique selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que le monomère polythiol a pour formule $R_1(SH)n^1$ où n^1 est un entier au moins égal à 2 et R_1 est un radical aliphatique, aromatique ou hétérocyclique.

10. Lentille ophtalmique selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que le monomère polythiol est un dithiol, trithiol ou un tétrathiol.

11. Lentille ophtalmique selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que la composition de monomère comprend un ou plusieurs autres comonomères polymérisables additionnels.

12. Lentille ophtalmique selon la revendication 11, caractérisée en ce que le ou les autres comonomères additionnels sont choisis parmi les monomères thio(méth)acrylates difonctionnels.

13. Lentille ophtalmique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polythiol est choisi parmi le 4-mercaptométhyl-3,6-dithia-1,8-octane dithiol, le bis(2-mercaptoéthyl)sulfure et le pentaérythritol tétrakis thiopropionate.

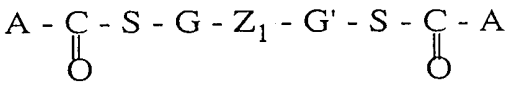
14. Lentille selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polythiol représente 10 à 60% en poids, de préférence 20 à 50% en poids, par rapport au poids total des monomères polymérisables présents dans la composition.

15. Lentille selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le monomère à nombre d'Abbe élevé représente 10 à 70%, de préférence 20 à 50% en poids, par rapport au poids total des monomères présents dans la composition.

16. Lentille selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les autres comonomères additionnels, lorsqu'ils sont présents, représentent 10 à 50% en poids, par rapport au poids total des monomères présents dans la composition.

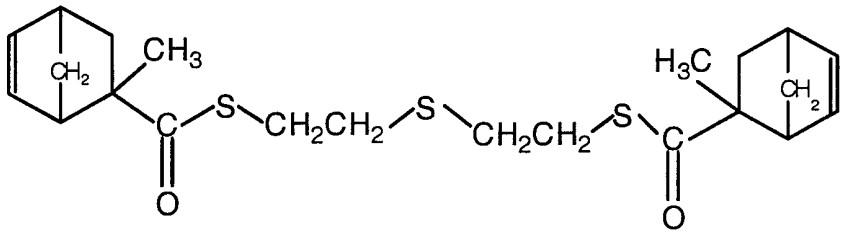
17. Lentille selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la lentille est un verre de lunette.

18. Monomère polymérisable à haut nombre d'Abbe, répondant à la formule :



où A, G, G' et Z_1 sont tels que définis à la revendication 4.

19. Monomère polymérisable à haut nombre d'Abbe, selon la revendication 18, caractérisé en ce qu'il répond à la formule :



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interr. ial Application No
PCT/FR 99/00725

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 G02B1/04 C08G75/04

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 6 G02B C08G

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 068 711 A (EASTMAN KODAK CO) 27 August 1971 see claims 1,18 see page 1, line 24 - line 27 see page 1, line 33 - line 37 see page 3, line 17 - page 4, line 7 see page 4, line 13 - page 5, line 17	1-3
A	WO 88 02902 A (LOCTITE CORP) 21 April 1988 cited in the application see claim 1	1
A	WO 95 00869 A (LOCTITE CORP) 5 January 1995 see claim 1	1

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] 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 such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
18 June 1999	28/06/1999

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Depijper, R

1

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interr. ıal Application No
PCT/FR 99/00725

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication,where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 95 00557 A (LOCTITE CORP) 5 January 1995 see claims 1,3,14,15 -----	1

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter nal Application No
PCT/FR 99/00725

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2068711 A	27-08-1971	BE 759676 A	30-04-1971
		CA 935950 A	23-10-1973
		DE 2058480 A	09-06-1971
		GB 1330520 A	19-09-1973
		JP 49038120 B	15-10-1974
		US 3660521 A	02-05-1972
WO 8802902 A	21-04-1988	AT 88732 T	15-05-1993
		AU 606102 B	31-01-1991
		AU 8232387 A	06-05-1988
		CA 1290491 A	08-10-1991
		DE 3785672 A	03-06-1993
		EP 0325617 A	02-08-1989
		EP 0338616 A	25-10-1989
		JP 2583435 B	19-02-1997
		JP 2500750 T	15-03-1990
		US 4808638 A	28-02-1989
		US 5034490 A	23-07-1991
		US 5266670 A	30-11-1993
		US 5028661 A	02-07-1991
		US 5171816 A	15-12-1992
WO 9500869 A	05-01-1995	US 5459175 A	17-10-1995
		US 5558937 A	24-09-1996
WO 9500557 A	05-01-1995	US 5371181 A	06-12-1994

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PCT/FR 99/00725

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 G02B1/04 C08G75/04

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 6 G02B C08G

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR 2 068 711 A (EASTMAN KODAK CO) 27 août 1971 voir revendications 1,18 voir page 1, ligne 24 - ligne 27 voir page 1, ligne 33 - ligne 37 voir page 3, ligne 17 - page 4, ligne 7 voir page 4, ligne 13 - page 5, ligne 17 ---	1-3
A	WO 88 02902 A (LOCTITE CORP) 21 avril 1988 cité dans la demande voir revendication 1 ---	1
A	WO 95 00869 A (LOCTITE CORP) 5 janvier 1995 voir revendication 1 ---	1

-/--

[X] Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

[X] 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

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"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)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'inven tion 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

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
18 juin 1999	28/06/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
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	Depijper, R

1

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (juillet 1992)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No
PCT/FR 99/00725

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec,le cas échéant, l'indicationdes passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 95 00557 A (LOCTITE CORP) 5 janvier 1995 voir revendications 1,3,14,15 -----	1

1

Formulaire PCT/ISA/210 (suite de la deuxième feuille) (juillet 1992)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR 99/00725

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
FR 2068711	A	27-08-1971	BE	759676 A	30-04-1971
			CA	935950 A	23-10-1973
			DE	2058480 A	09-06-1971
			GB	1330520 A	19-09-1973
			JP	49038120 B	15-10-1974
			US	3660521 A	02-05-1972
WO 8802902	A	21-04-1988	AT	88732 T	15-05-1993
			AU	606102 B	31-01-1991
			AU	8232387 A	06-05-1988
			CA	1290491 A	08-10-1991
			DE	3785672 A	03-06-1993
			EP	0325617 A	02-08-1989
			EP	0338616 A	25-10-1989
			JP	2583435 B	19-02-1997
			JP	2500750 T	15-03-1990
			US	4808638 A	28-02-1989
			US	5034490 A	23-07-1991
			US	5266670 A	30-11-1993
			US	5028661 A	02-07-1991
			US	5171816 A	15-12-1992
WO 9500869	A	05-01-1995	US	5459175 A	17-10-1995
			US	5558937 A	24-09-1996
WO 9500557	A	05-01-1995	US	5371181 A	06-12-1994