

(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
24 décembre 2008 (24.12.2008)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2008/155507 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C08J 7/12 (2006.01) *G02B 1/10* (2006.01)
C08J 7/14 (2006.01)

(74) Mandataires : CATHERINE, Alain etc.; Cabinet Harle
et Phelip, 7 rue de Madrid, F-75008 Paris (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2008/051052

(22) Date de dépôt international : 12 juin 2008 (12.06.2008)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0755744 13 juin 2007 (13.06.2007) FR

(81) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible*) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), 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 GENERALE D'OPTIQUE) [FR/FR]; 147 rue de Paris,
F-94220 Charenton Le Pont (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : CALBA,
Pierre-Jean [FR/FR]; Essilor International (Compagnie
Generale D'Optique), 147 Rue de Paris, F-94220 Char-
enton Le Pont (FR). MARTIN, Joseph [FR/FR]; Essilor
International (Compagnie Generale D'Optique), 147 Rue
de Paris, F-94220 Charenton Le Pont (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

(54) Title: METHOD FOR TREATING THE SURFACE OF A SUBSTRATE BASED ON SULPHUR POLYMER, INTENDED TO BE COVERED WITH A COATING

(54) Titre : PROCEDE DE TRAITEMENT DE LA SURFACE D'UN SUBSTRAT A BASE DE POLYMERES SOUFRE DESTINE A ETRE RECOUVERT PAR UN REVETEMENT

(57) Abstract: The invention relates to a method for treating a surface of a substrate based on sulphur polymer, intended to be covered with a coating. According to the invention, before the coating is deposited on the surface of the substrate, the surface is first brought into contact with a treatment composition containing at least one reducing agent.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de traitement d'au moins une surface d'un substrat à base de polymère soufré destiné à être recouvert par un revêtement, ledit procédé comprenant, préalablement au dépôt du revêtement sur la surface du substrat, une étape de mise en contact de la surface du substrat avec une composition de traitement comprenant au moins un agent réducteur.

WO 2008/155507 A1

Procédé de traitement de la surface d'un substrat à base de polymère soufré destiné à être recouvert par un revêtement.

L'invention se rapporte à un procédé de traitement d'au moins une surface d'un substrat à base de polymère soufré destiné à être recouvert par un revêtement, ledit
5 procédé améliorant l'adhésion du revêtement au substrat.

Il est classique, dans le domaine de l'optique ophtalmique, de revêtir les surfaces d'un substrat en verre organique telle qu'une lentille ophtalmique en verre organique, par exemple un verre de lunette, avec des revêtements tels que des revêtements durs anti-abrasion, pour améliorer la résistance de la lentille ophtalmique obtenue aux
10 rayures et aux chocs.

Un problème associé à ces substrats en verre organique revêtus concerne l'adhésion du revêtement au substrat.

Il est connu de traiter la surface des substrats en verre organique préalablement au dépôt du revêtement sur la surface, par une solution aqueuse de soude.

On connaît également du document EP 1 053 279 un procédé de revêtement de
15 la surface d'un substrat en verre organique comprenant, préalablement au dépôt du revêtement sur la surface du substrat, la mise en contact de la surface du substrat avec une solution aqueuse de traitement contenant un agent tensioactif et ayant un pH acide.

Cependant, ces procédés de l'art antérieur, même s'ils conduisent à des
20 résultats corrects, ne donnent pas entièrement satisfaction. On constate, dans un certain nombre de cas, un problème de décollement du revêtement anti-abrasion.

Sans vouloir être lié par une quelconque théorie, la demanderesse a identifié différentes causes qui pourraient être responsables du décollement de la couche anti-abrasion.

Une première cause de la fragilité de l'adhésion du revêtement anti-abrasion sur
25 le substrat réside dans le fait que l'interface substrat/revêtement anti-abrasion peut généralement être décrite comme une interface bien individualisée d'un empilement monocouche sur monocouche. Ceci est du à l'absence de diffusion du revêtement anti-abrasion dans le substrat, à une préparation de surface en général peu propice à la
30 création de liaisons covalentes et à une rugosité de surface extrêmement faible du substrat.

De ce fait, les liaisons chimiques de faible énergie (liaisons hydrogènes à partir du soufre ou de l'oxygène) sont majoritaires par rapport aux liaisons covalentes. Elles participent donc plus activement que les liaisons covalentes aux mécanismes
35 d'adhésion du revêtement anti-abrasion sur le substrat.

En outre, sous l'action du rayonnement UV-A, les fonctions thioéthers, par exemples les fonctions thioéthers d'un polythiouréthane, présentes au niveau de l'interface, sont dégradées, par coupure de la chaîne polymérique au voisinage des extrémités de chaînes pendantes, pour donner des produits de dégradation qui sont

des petites molécules organiques. Ces produits de dégradation sont acheminés par des mécanismes de migration et de diffusion dans tous les interstices du matériau où ils vont pouvoir créer de véritables puits de corrosion traversant ainsi la totalité de l'épaisseur du revêtement anti-abrasion. Ces produits de dégradation s'accumulent dans le substrat, on assiste à une minéralisation du substrat.

Enfin, la photosensibilité extrême au rayonnement UV-A de certains substrats polymériques, en particulier soufrés, et plus spécialement de certains polythiouréthanes, contribue à affaiblir les forces d'adhésion présentes sur l'interface substrat/revêtement anti-abrasion. Pour certains substrats, sous l'effet du rayonnement UV-A, on assiste à une photocyclisation des motifs thioéthers des premières couches du substrat conduisant à la rupture des liaisons faibles présentes à l'interface, comme cela est représenté sur la figure 1.

La cyclisation est particulièrement favorisée lorsque le soufre et l'azote se trouvent en position 1,6 l'un par rapport à l'autre.

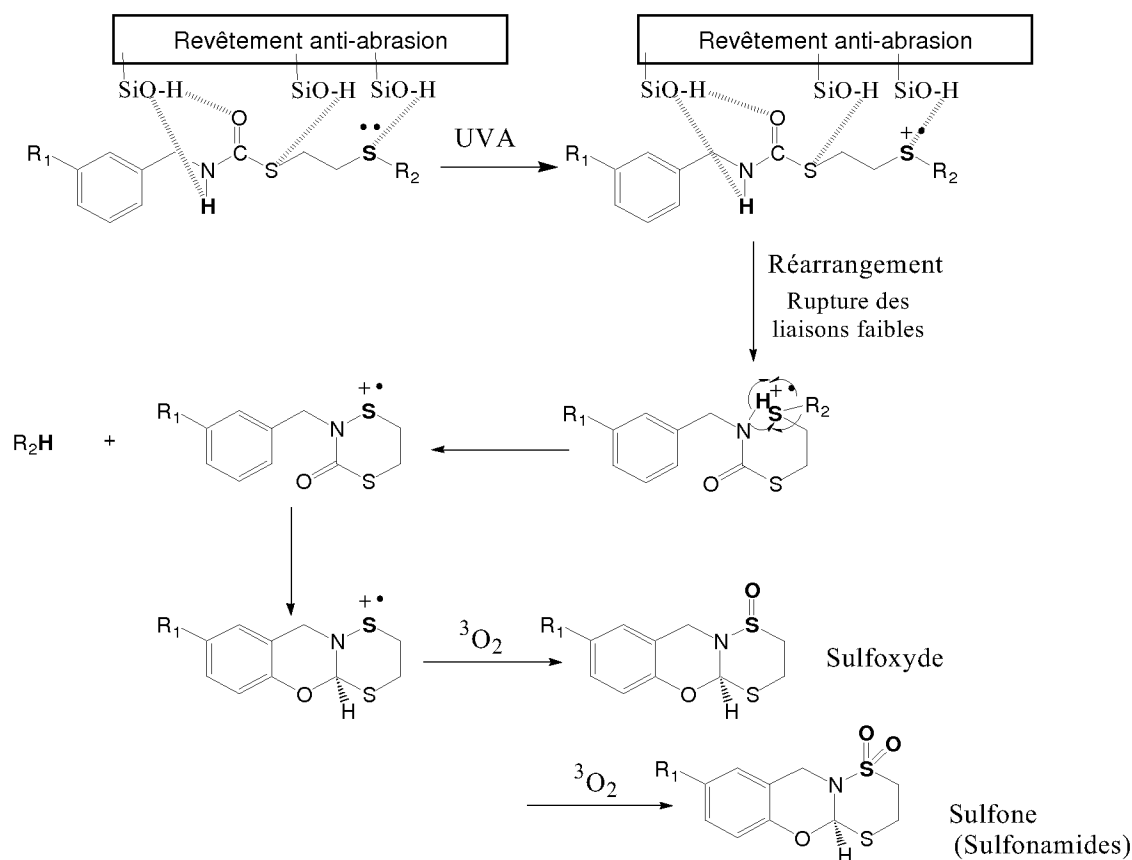


FIG1

R1 et R2 représentent les chaînes du réseau polymérique auquel le groupement représenté est lié.

Il existe donc un besoin de résoudre les problèmes de l'art antérieur et de disposer d'un procédé de traitement de la surface d'un substrat à base de polymère

soufré destiné à être recouvert par un revêtement, qui augmente l'adhésion du revêtement sur le substrat et qui ralentisse le phénomène de jaunissement du substrat du à la photooxydation.

La demanderesse a découvert que cela pouvait être obtenu par un procédé
5 comprenant une étape de mise en contact de la surface du substrat avec un agent qui diminue la photoréactivité des fonctions thioéther du substrat.

L'invention a donc pour objet un procédé de traitement d'au moins une surface d'un substrat à base de polymère soufré destiné à être recouvert par un revêtement, ledit procédé comprenant, préalablement au dépôt du revêtement sur la surface du
10 substrat, une étape de mise en contact de la surface du substrat avec une composition de traitement comprenant au moins un agent réducteur.

Sans vouloir être lié par une quelconque théorie, les inventeurs pensent que l'agent réducteur diminue la photoréactivité des fonctions thioéther du substrat, c'est-à-dire qu'il permet de fonctionnaliser le polymère du substrat par la création de liaisons
15 SH, qu'il limite la dégradation des fonctions thioéther en des produits de dégradation sous l'action du rayonnement UV-A, ou qu'il empêche la cyclisation des chaînes soufrées, en particulier des motifs thioéthers, des premières couches du substrat sous l'effet du rayonnement UV-A.

Le ou les agents réducteurs utilisables dans le procédé selon l'invention peuvent
20 être tous types d'agents réducteurs classiquement utilisés pour réduire les liaisons C-S, S-S, CON (amide), les sels, préférentiellement les liaisons C-S et S-S.

Le ou les agents réducteurs sont généralement choisis parmi les thioacides et leurs sels.

A titre d'agents réducteurs utilisables dans le procédé selon l'invention, on peut
25 citer en particulier l'acide thioglycolique, le thioglycolate de potassium, le thioglycolate de sodium, le thioglycolate de calcium, le thioglycolate de magnésium, le monothioglycolate de glycérol, le thioglycolate d'ammonium, les thioglycolates d'amines tel que le thioglycolate de monoéthanolamine, le dithioglycolate de diammonium, l'acide thiolactique, le thiolactate d'ammonium, le thioglycolate de guanidine, l'acide
30 thiomalique, l'acide 2-mercaptopropionique, l'acide 3-mercaptopropionique, l'acide lipoïque, l'acide dihydrolipoïque, l'acide thiosalicylique, le dithioérythritol, le thioglycérol, le thioglycol, le dithioérythritol, le dithiothréitol, le 1,3-dithiopropanol, la thioxanthine, la cystéine, l'homocystéine, la N-acétyl-L-cystéine, la cystéamine, la N-acétyl-cystéamine, la N-propionyl-cystéamine, la panthétéine, NaHSO₃, LiS, Na₂S, K₂S, MgS, CaS, SrS,
35 BaS, (NH₄)₂S, le sodium dihydrolipoate 6,8-dithiooctanoate, le sodium 6,8-dithiooctanoate, les sels de l'acide sulfhydrique tel que NaSH et KSH, le thioglycolamide, la glutathione, le thioglycolhydrazide, la kératinase, le sulfate d'hydrazine, le disulfate d'hydrazine, le triisocyanate, l'acide 2,3-dimercaptosuccinique, les N-(mercaptoalkyl)-ω-hydroxyalkylamides, les N-mono ou N,N-dialkylmercapto-4-
40 butyramides, les aminomercapto-alkylamides, les dérivés des acides N-

(mercaptoalkyl)succinamiques et des N-(mercaptoalkyl)succinimides, les alkylamino mercaptoalkylamides, le mélange azéotrope de thioglyconate de 2-hydroxypropyle et de thioglycolate de (2-hydroxy-1-méthyl)éthyle, les mercaptoalkylaminoamides, les N-mercapto-alkylalcanediamides et les dérivés d'acide formamidine sulfinique, les sulfites, les bisulfites, et leurs sels.

Les agents réducteurs préférés sont des thioacides ou leurs sels, et sont préférentiellement choisis parmi le thioglycolate de sodium, le thioglycolate de potassium, le thioglycolate d'ammonium et les thioglycolates d'amines.

Lorsque le ou les agents réducteurs sont des thioacides, la ou les fonctions SH sont de préférence sous la forme S^- , et la ou les fonctions carboxyles sont de préférence sous la forme COO^- .

Ainsi, de préférence, le pH de la composition de traitement est supérieur à 10, mieux supérieur à 12.

Le pH de la composition de traitement selon l'invention peut être obtenu et/ou ajusté classiquement par ajout d'agents alcalins, tels que par exemple l'ammoniaque, la monoéthanolamine, la diéthanolamine, la triéthanolamine, l'isopropanolamine, la propanediamine-1,3, un carbonate ou bicarbonate alcalin ou d'ammonium, un carbonate organique tel que le carbonate de guanidine, ou bien encore un hydroxyde de métal alcalin, tel que l'hydroxyde de potassium, ou un hydroxyde de métal alcalino-terreux, tel que l'hydroxyde de calcium, tous ces composés pouvant bien entendu être pris seuls ou en mélange.

La composition de traitement comprend généralement de 2 à 30%, de préférence de 2 à 15%, mieux de 5 à 10% en poids, par rapport au poids total de la composition, du ou desdits agents réducteurs.

Avantageusement, la composition de traitement comprend au moins un sulfure métallique.

Avantageusement, la composition de traitement comprend de l'urée. Dans ce cas, l'urée est généralement présente à une teneur comprise entre 0,1% et 20% en poids, de préférence 0,5% et 10% en poids, par rapport au poids total de la composition de traitement.

Généralement, la composition de traitement comprenant le ou les agents réducteurs comprend un solvant. A titre de solvant utilisable, on peut citer l'eau, les alcools en C_1 - C_6 , de préférence les alcanols tels que l'éthanol, le propanol et l'isopropanol, les alcanediols tels que l'éthylèneglycol, le propylène glycol et le pentanediol, l'alcool benzylique, les alcanes en C_5 - C_{10} , l'acétone, la méthyléthylcétone, l'acétate de méthyle, l'acétate d'éthyle, l'acétate de butyle, le diméthoxyéthane, le diéthoxyéthane et leurs mélanges.

Des compositions de traitement comprenant un ou plusieurs agents réducteurs utilisables dans le procédé selon l'invention sont décrites à titre de composition dépilatoire dans le brevet GB 2 413 074.

Des compositions dépilatoires disponibles commercialement peuvent être utilisées. A titre d'exemple, on peut citer la crème dépilatoire Veet.

Le temps de traitement par la composition selon l'invention varie de préférence de 1 à 30 minutes, mieux de 1 à 15 minutes, et mieux encore de 5 à 10 minutes.

5 La température de traitement varie préférentiellement de 5 à 30°C, mieux de 5 à 15 °C. Dans un mode optimal de réalisation de l'invention, le traitement est effectué à température ambiante.

Le traitement est de préférence effectué en trempant le substrat dans un bain de composition selon l'invention.

10 Le traitement avec l'agent réducteur peut être répété plusieurs fois de suite, préférentiellement jusqu'à cinq fois de suite, préférentiellement de 1 à 3 fois de suite.

Comme expliqué précédemment, le procédé selon l'invention comprend une étape de mise en contact de la surface du substrat avec une composition de traitement comprenant au moins un agent réducteur.

15 Avantageusement, de l'énergie ultrasons est appliquée à la composition de traitement lorsqu'elle est en contact avec la surface du substrat.

De préférence, le procédé selon l'invention ne comprend pas d'étape subséquente d'application sur le substrat d'une solution de soude.

20 Ainsi, le procédé selon l'invention permet de réduire les liaisons C-S et/ou S-S du polymère soufré formant le substrat, ce qui conduit à la fonctionnalisation du polymère par la création de liaisons SH en surface, généralement sur une épaisseur inférieure à 1 µm.

Le procédé selon l'invention permet aussi de limiter la production de produits de dégradation lors de l'exposition du substrat au rayonnement UV-A.

25 Selon un mode particulier de mise en œuvre de l'invention, le procédé comprend au moins une étape additionnelle de traitement par mise en contact du substrat avec une composition oxydante comprenant au moins un agent oxydant.

30 Ce ou ces étape(s) additionnelles de traitement au moyen d'une composition oxydante peuvent être effectuées avant et/ou après l'étape de traitement par l'agent réducteur.

Sans vouloir être lié par une quelconque théorie, on pense que ces agents oxydants diminuent la photoréactivité des fonctions thioéther du substrat et en particulier empêchent la photocyclisation sous l'effet du rayonnement UV-A des chaînes soufrées du substrat en oxydant le soufre proche de l'azote, en particulier le soufre
35 situé en position 6 de l'azote, (comme représenté en figure 1) qui n'est alors plus disponible pour réagir dans la réaction de cyclisation. L'agent oxydant permettrait d'empêcher la cycloaddition 1,6 des motifs thioéthers par l'adsorption chimique d'éléments apportés par l'agent oxydant, comblant toutes les orbitales atomiques vacantes de la couche électronique externe du soufre.

L'adsorption chimique permet également de renforcer les interactions moléculaires du substrat avec le revêtement lorsque celui-ci sera déposé, notamment par la création de sites polaires.

Le ou les agents oxydants sont généralement choisis parmi l'eau oxygénée, les bromates alcalins, les polythionates et les persels, tels que les perborates, les percarbonates, les persulfates et les permanganates.

De préférence, le ou les agents oxydants sont choisis parmi H_2O_2 ou KMnO_4 .

Généralement, le ou les agents oxydants sont compris dans la composition oxydante à une teneur comprise entre 2 et 15%, de préférence 5 et 10% en poids, par rapport au poids total de la composition oxydante.

De préférence, le pH de la composition oxydante contenant le ou lesdits agents oxydants est inférieur à 7.

Généralement, la composition oxydante comprenant le ou les agents oxydants comprend un solvant. A titre de solvant utilisable, on peut citer l'eau, les alcools en C_1 - C_6 , de préférence les alcanols tels que l'éthanol, le propanol et l'isopropanol, les alcanediols tels que l'éthylèneglycol, le propylène glycol et le pentanediol, l'alcool benzylique, les alcanes en C_5 - C_{10} , l'acétone, la méthyléthylcétone, l'acétate de méthyle, l'acétate d'éthyle, l'acétate de butyle, le diméthoxyéthane, le diéthoxyéthane et leurs mélanges.

Selon un autre mode particulier de réalisation de l'invention, le procédé comprend au moins une étape additionnelle de traitement par mise en contact du substrat avec une composition de phosphorylation comprenant au moins un agent de phosphorylation.

Ce ou ces étape(s) additionnelles de traitement au moyen d'une composition de phosphorylation peuvent être effectuées avant et/ou après l'étape de traitement par l'agent réducteur.

Par agent de phosphorylation, on entend au sens de la présente invention un agent qui permet d'introduire un phosphore ou un phosphate dans une combinaison organique.

Le ou les agents de phosphorylation sont généralement choisis parmi les trialkylphosphites, l'acide phosphonique et l'acide phosphinique.

L'agent de phosphorylation permet d'empêcher la cycloaddition 1,6 des motifs thioéthers par l'adsorption chimique de cet agent sur les atomes de soufre des fonctions thioéthers. Cela offre au substrat de nombreuses possibilités d'interactions chimiques avec le revêtement lorsque celui-ci sera déposé.

Généralement, le ou les agents de phosphorylation sont compris dans la composition de phosphorylation à une teneur comprise entre 2% et 15%, de préférence entre 5 et 10%, en poids par rapport au poids total de la composition de phosphorylation.

De préférence, le pH de la composition comprenant l'agent de phosphorylation est inférieur à 7.

Généralement, la composition comprenant le ou les agents de phosphorylation comprend un solvant. A titre de solvant utilisable, on peut citer l'eau, les alcools en C₁-C₆, de préférence les alcanols tels que l'éthanol, le propanol et l'isopropanol, les alcanediols tels que l'éthylèneglycol, le propylène glycol et le pentanediol, l'alcool benzylique, les alcanes en C₅-C₁₀, l'acétone, la méthyléthylcétone, l'acétate de méthyle, l'acétate d'éthyle, l'acétate de butyle, le diméthoxyéthane, le diéthoxyéthane et leurs mélanges.

Préférentiellement, le procédé selon l'invention ne comprend pas d'étape additionnelle de traitement par une composition oxydante ou de phosphorylation.

Comme expliqué précédemment, le substrat est à base de polymère soufré.

Généralement, le polymère soufré du substrat est choisi parmi les polythio(méth)acrylates, les polythiouréthanes, les polythiouréthane-urée et les polyépisulfures.

Les polythio(méth)acrylates utilisables comme substrat dans le procédé selon l'invention peuvent être choisis parmi tous les polythio(méth)acrylates classiquement utilisés dans l'optique ophtalmique, en particulier dans la préparation de lentilles ophtalmiques.

Des monomères précurseurs des polythio(méth)acrylates utilisables dans la composition selon l'invention sont décrits notamment dans le brevet US 5 741 831.

Selon un mode de réalisation préféré, le polymère soufré est un polythiouréthane résultant de la polymérisation d'au moins un monomère polyisocyanate et/ou un prépolymère de celui-ci et d'au moins un monomère polythiol et/ou un prépolymère de celui-ci.

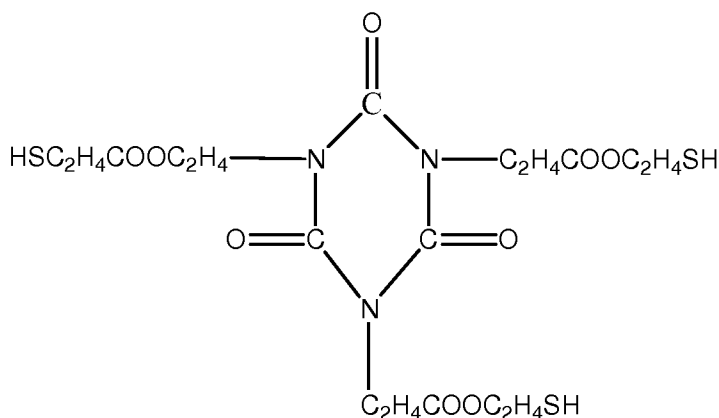
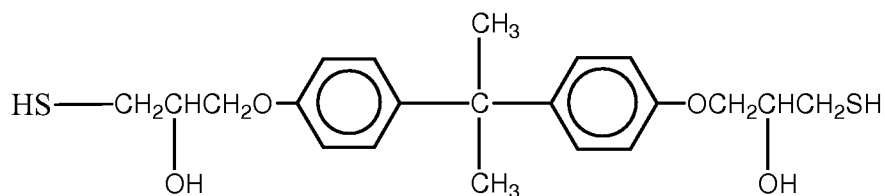
Les monomères polythiols convenant pour les compositions selon la présente invention sont bien connus dans la technique et peuvent être représentés par la formule R'(SH)_n, dans laquelle n' est un entier de 2 ou plus, de préférence de 2 à 5, et R' un radical aliphatique, aromatique ou hétérocyclique.

Les polythiols sont décrits entre autre dans le document EP 394 495.

Parmi les polythiols utilisables selon l'invention, on peut citer le 9,10-anthracènediméthanethiol, le 1,11-undécanedithiol, le 4-éthyl-benzène-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 dithiothrétol, 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-diméthyl-octane-2,6-dithiol, le 2,6-diméthyl-octane-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-méthoxyphényl)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'-
5 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-dimercaptopropyl-méthyléther, le 2,3-dimercaptopropyl-2',3'-diméthoxypropyléther, le 3,4-thiophènedithiol, le 1,10-décanedithiol, le 1,12-docécanedithiol, le 3,5,5-triméthylhexane-1,1-dithiol, le 2,5-toluènedithiol, le 3,4-
10 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-mercaptoisopropyl)éther, le bis(11-mercaptoundécyl)sulfure, le bis(2-mercaptoéthyl)éther, le bis(2-mercaptoéthyl)sulfure, le bis(18-mercaptooctadécyl)sulfure, le bis(8-mercaptooctyl)sulfure, le bis(12-mercapto-décyl)sulfure, le bis(9-mercaptononyl)sulfure,
15 le bis(4-mercaptobutyl)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(mercaptométhyl)acétique, le 1,1-bis(mercaptométhyl)cyclohexane, le bis (mercaptométhyl)durène, le phénylméthane-1,1-dithiol, le 1,2-butanedithiol, le 1,4-butanedithiol, le 2,3-butanedithiol, le 2,2-
20 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
25 dithioglycolate, l'éthylène glycol bis(3mercaptopropionate). Parmi les trithiols, on peut citer le 1,2,3-propanetrithiol, le 1,2,4-butanetrithiol, le triméthylolpropanetrithiol glycolate, le triméthylpropane tris(3-mercaptopropionate), le pentaérythritol trithioglycolate, le pentaérythritol tris(3-mercaptopropionate), le 1,3,5-benzènetrithiol, et le 2,4,6-mésitylènetrithiol.

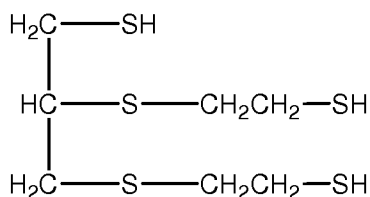
30 On peut encore citer parmi les polythiols utiles dans la présente invention, le néopentane tétrathiol, le 2,2'-bis(mercaptométhyl)-1,3-propanedithiol, le pentaérythritol tétrakis(3-mercaptopropionate), le 1,3,5-benzènetrithiol, le 2,4,6-toluènetrithiol, le 2,4,6-méthylènetrithiol, et les polythiols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



($\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_2$)₃ CC_2H_5 (TTMP), et

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

Un polythiol préféré est le composé de formule suivante :



5

Les composés polyisocyanates utilisables selon l'invention peuvent être tous polyisocyanates généralement utilisés pour formuler des polyuréthanes.

On peut citer en particulier des composés aliphatiques tels que éthylène diisocyanate, triméthylène diisocyanate, tétraméthylène diisocyanate, hexaméthylène diisocyanate, octaméthylène diisocyanate, nonaméthylène diisocyanate, 2,2'-diméthylpentane diisocyanate, 2,2,4-triméthylhexane diisocyanate, décaméthylène diisocyanate, butène diisocyanate, 1,3-butadiène-1,4-diisocyanate, 2,4,4-triméthylhexaméthylène diisocyanate, 1,6,11-undécane triisocyanate, 1,3,6-hexaméthylène triisocyanate, 1,8-diisocyanato-4-isocyanatométhylotane, 2,5,7-triméthyl-1,8-diisocyanato-5-isocyanatométhylotane, bis(isocyanatoéthyl)carbonate, bis(isocyanatoéthyl)éther, 1,4-butylèneglycol dipropyléther- ω,ω' -diisocyanate, lysine diisocyanatométhyl ester, lysine triisocyanate, 2-isocyanatoéthyl-, 2,6-diisocyanato

hexanoate, 2-isocyanatopropyl-2,6-diisocyanato hexanoate, xylylène diisocyanate, bis(isocyanatoéthyl)benzène, bis-(isocyanatopropyl)benzène, a, a, a',a'-tetraméthylxylylène diisocyanate, bis(isocyanatobutyl)benzène, bis-(isocyanatométhyl)naphthalène, bis(isocyanatométhyl)-diphényl éther, bis-

5 (isocyanatoéthyl)phthalate, mésitylylène triisocyanate et 2,6-di(isocyanatométhyl)furane ; alicyclic polyisocyanates tels que isophorone diisocyanate, bis(isocyanatométhyl)cyclohexane, dicyclohexylméthane diisocyanate, cyclohexane diisocyanate, méthylcyclohexane diisocyanate, dicyclohexyl-diméthylméthane diisocyanate, 2,2'-diméthyl-dicyclohexylméthane diisocyanate, bis(4-isocyanato-n-

10 butylidène)-pentaerythritol, dimer acid diisocyanate, 2-isocyanatométhyl-3-(3-isocyanatopropyl)-5-isocyanato-méthyl-bicyclo-(2,2,1)-heptane, 2-isocyanatométhyl-2-(3-isocyanatopropyl)-6-isocyanatométhyl-bicyclo-(2,2,1)-heptane, 2-isocyanatométhyl-2-(3-isocyanatopropyl)-5-isocyanatométhyl-bicyclo-(2,2,1)-heptane, 2-isocyanatométhyl-3-(3-isocyanatopropyl)-6-isocyanatométhyl-bicyclo-(2,2,1)-heptane, 2-isocyanatométhyl-3-

15 (3-isocyanatopropyl)-5-(2-isocyanatométhyl)-bicyclo-(2,2,1)-heptane, 2-isocyanatométhyl-3-(3-isocyanatopropyl)-6-(2-isocyanatoéthyl)-bicyclo-(2,2,1)-heptane, 2-isocyanatométhyl-2-(3-isocyanatopropyl)-5-(2-isocyanatoéthyl)-bicyclo-(2,2,1)-heptane et 2-isocyanatométhyl-2-(3-isocyanatopropyl)-6-(2-isocyanatoéthyl)-bicyclo-

20 (2,2,1)-heptane et les composés aromatiques tels que le phénylène diisocyanate, tolylène diisocyanate, éthylphénylène diisocyanate, isopropylphénylène diisocyanate, diméthylphénylène diisocyanate, diéthylphénylène diisocyanate, diisopropylphénylène diisocyanate, triméthylbenzène triisocyanate, benzène triisocyanate, naphthalène diisocyanate, méthyl-naphthalène diisocyanate, biphenyl diisocyanate, tolidine diisocyanate, 4,4'-diphénylméthane diisocyanate, 3,3'-diméthoxybiphényl-4,4'-

25 diisocyanate, triphénylméthane triisocyanate, MDI polymérique, naphthalène triisocyanate, diphénylméthane-2,4,4'-triisocyanate, 3-méthyl-diphénylméthane-4,6,4'-triisocyanate, 4-méthyl-diphénylméthane-3,5,2',4',6'-penta-isocyanate, phénylisocyanatométhyl isocyanate, phénylisocyanatoéthyl isocyanate, tétrahydronaphthylène diisocyanate, hexahydrobénène diisocyanate,

30 hexahydrodiphénylméthane-4,4'-diisocyanate, diphényl éther diisocyanate, éthylène glycol diphényl éther diisocyanate, 1,3-propylène glycol diphényl éther diisocyanate, benzophénone diisocyanate, diéthylène glycol diphényl éther diisocyanate, dibenzofurane diisocyanate, carbazole diisocyanate, éthylcarbazole diisocyanate et dichlorocarbazole diisocyanate ; sulfure contenant des polyisocyanates aliphatiques tels

35 que thiodiéthyl diisocyanate, thiodipropyl diisocyanate, thiodihéxyl diisocyanate, diméthyl sulfone diisocyanate, dithiodiméthyl diisocyanate, dithiodiéthyl diisocyanate, et dithiodipropyl diisocyanate ; des polyisocyanates aromatiques soufrés tels que diphénylsulfure-2,7'-diisocyanate, diphénylsulfure-4,4'-diisocyanate, 3,3'-diméthoxy-4,4'-diisocyanatodibenzylthioéther, bis(4-isocyanatométhylphényl)sulfure, et 4,4-

40 méthoxyphénylthioéthylène-glycol-3,3'-diisocyanate, diphényldisulfure-4,4'-diisocyanate,

2,2'-diméthylldiphényldisulfure-5,5'-diisocyanate, 3,3'-diméthylldiphénylsulfure-6,6'-diisocyanate, 4,4'-diméthylphényldisulfure-5,5'-diisocyanate, 3,3'-diméthoxydiphényldisulfure-4,4'-diisocyanate, et 4,4'-diméthoxy-diphényldisulfure-3,3'-diisocyanate ; diphénylsulfone-4,4'-diisocyanate, diphénylsulfone-3,3'-diisocyanate, 5 benzi-dinesulfone-4,4'-diisocyanate, diphénylméthanesulfone-4,4'-diisocyanate, 4-méthylldiphénylsulfone-2,4'-diisocyanate, 4,4'-diméthoxydiphénylsulfone-3,3'-diisocyanate, 3,3'-diméthoxy-4,4'-diisocyanatodibenzyl sulfone, 4,4'-diméthylldiphénylsulfone-3,3'-diisocyanate, 4,4'-ditert-butylldiphénylsulfone-3,3'-diisocyanate, 4,4'-méthoxyphényléthylènedisulfone-3,3'-diisocyanate ; 4-méthyl-3-isocyanato-phénylsulfonyl-4'-isocyanatophénol ester et 4-méthoxy-3-isocyanatophénylsulfonyl-4'-isocyanatophénol ester ; des polyisocyanates aromatiques contenant un groupe sulfonamide tels que 4-méthyl-3-isocyanatophénylsulfonylanilide-3'-méthyl-4'-isocyanate, diphénylsulfonyl-éthylènediamine-4,4'-diisocyanate, 4,4'-méthoxyphénylsulfonyléthylène-diamine-3,3'-diisocyanate, et 4-méthyl-3-isocyanatophénylsulfonylanilide-4-méthyl-3'-isocyanate des composés hétérocycliques contenant du soufre tels que thiophène-2,5-diisocyanate ; et 1,4-dithian-2,5-diisocyanate.

Un polyisocyanate préféré est le composé de formule $C_6H_4(CH_2NCO)_2$.

Des compositions polymérisables à base de polythiols et de polyisocyanates utilisables selon l'invention sont décrites notamment dans les brevets US 5 087 758, US 5 191 055 et US 4 775 733, US 4 689 387, US 5 837 797 et US 5 608 115.

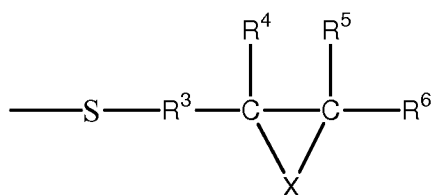
Comme expliqué précédemment, le polymère soufré du substrat peut être choisi parmi les polythiouréthane-urée.

Des compositions polymérisables conduisant à des substrats à base de polythiouréthane-urée sont décrites notamment dans la demande internationale WO 03/042270.

Comme expliqué précédemment, le polymère soufré du substrat peut être également être choisi parmi les polyépisulfures.

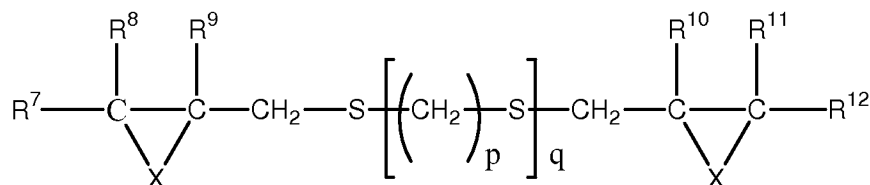
Des compositions polymérisables de monomères épisulfures sont décrites entre autres dans les documents EP 874 016 et EP 0 942 027.

De préférence, les monomères polymérisables ayant au moins une fonctionnalité épisulfure sont des composés ayant une ou plusieurs structures épisulfure représentées par la formule ci-dessous dans une molécule :



dans laquelle R^3 représente un groupe hydrocarboné ayant 1 à 10 atomes de carbone, R^4 , R^5 et R^6 représentent chacun un atome hydrogène ou un groupe hydrocarboné ayant 1 à 10 atomes de carbone, X représente S ou O à la condition que dans la molécule le nombre moyen de S représenté par X soit de préférence d'environ 50% ou plus du nombre total de S et O constituant le cycle à 3 chaînons.

Une classe préférée de monomères episulfure polymérisables est représentée par les composés de formule :



dans laquelle R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} et R^{12} représente chacun un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné ayant 1 à 10 atomes de carbone ; X représente S ou O à la condition que dans la molécule le nombre moyen de S représenté par X soit d'environ 50 % ou plus du nombre total de S et O constituant les cycles à 3 chaînons, p représente un entier de 0 à 6 et q représente un entier de 0 à 4.

De préférence, R^3 représente un groupe méthylène ou éthylène et R^4 , R^5 et R^6 et R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} et R^{12} représentent de préférence chacun un atome d'hydrogène, un groupe méthyle. De préférence encore, R^3 représente un groupe méthylène et R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} et R^{12} représentent chacun un atome d'hydrogène.

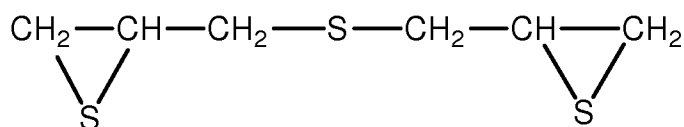
Le nombre moyen de S est 50% ou plus, de préférence 90% ou plus, mieux 95% ou plus idéalement 100% du nombre total de S et O constituant les cycles à 3 chaînons.

Des exemples de ces composés incluant des composés organiques linéaires tels que bis(β -épithiopropylthio)méthane, 1,2-bis(β -épithiopropylthio)éthane, 1,3-bis(β -épithiopropylthio)propane, 1,2-bis(β -épithiopropylthio)propane, 1-(β -épithiopropylthio)-2-(β -épithiopropylthiométhyl)propane, 1,4-bis(β -épithiopropylthio)butane, 1,3-bis(β -épithiopropylthio)butane, 1-(β -épithiopropylthio)-3-(β -épithiopropylthiométhyl)butane, 1,5-bis(β -épithiopropylthio)pentane, 1-(β -épithiopropylthio)-4-(β -épithiopropylthiométhyl)pentane, 1,6-bis(β -épithiopropylthio)hexane, 1-(β -épithiopropylthio)-5-(β -épithiopropylthiométhyl)hexane, 1-(β -épithiopropylthio)-2-[(2- β -épithiopropylthioéthyl)thio]éthane

et 1-(β -épithiopropylthio)-2-[[2-(2- β -épithiopropylthioéthyl)thioéthyl]thio]éthane ; des composés organiques ramifiés tels que tétrakis(β -épithiopropylthiométhyl)méthane, 1,1,1-tris(β -épithiopropylthiométhyl)propane, 1,5-bis(β -épithiopropylthio)-2-(β -épithiopropylthiométhyl)-3-thiapentane, 1,5-bis(β -épithiopropylthio)-2,4-bis(β -épithiopropylthiométhyl)-3-thiapentane, 1-(β -épithiopropylthio)-2,2-bis(β -épithiopropylthiométhyl)-4-thiahexane, 1,5,6-tris(β -

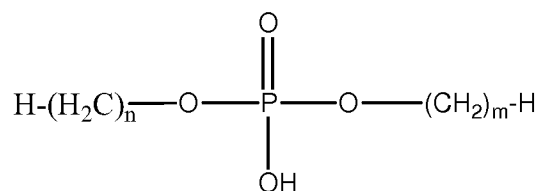
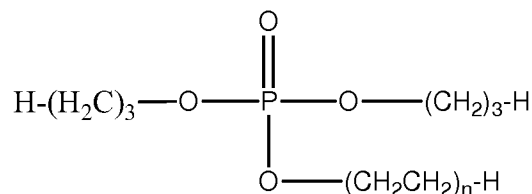
épithiopropylthio)-4-(β-épithiopropylthiométhyl)-3-thiahexane, 1,8-bis(β-
 épithiopropylthio)-4-(β-épithiopropylthiométhyl)-3,6-dithiaoctane, 1,8-bis(β-
 épithiopropylthio)-4,5-bis(β-épithiopropylthiométhyl)-3,6-dithiaoctane, 1,8-bis(β-
 épithiopropylthio)-4,4-bis(β-épithiopropylthiométhyl)-3,6-dithiaoctane, 1,8-bis(β-
 5 épithiopropylthio)-2,4,5-tris(β-épithiopropylthiométhyl)-3,6-dithiaoctane, 1,8-bis(β-
 épithiopropylthio)-2,5-bis(β-épithiopropylthiométhyl)-3,6-dithiaoctane, 1,9-bis(β-
 épithiopropylthio)-5-(β-épithiopropylthiométhyl)-5-[(2-β-
 épithiopropylthioéthyl)thiométhyl]-3-7-dithianonane, 1,10 bis (β-épithiopropylthio)-5,6-
 bis[2-β-épithiopropylthioéthylthio]-3,6,9-trithiadécane, 1,11-bis(β-épithiopropylthio)-4,8-
 10 bis(β-épithiopropylthiométhyl)-3,6,9-trithiaundécane, 1,11-bis(β-épithiopropylthio)-5,7-
 bis(β-épithiopropylthio méthyl)-3,6,9-trithiaundécane, 1,11-bis(β-épithiopropylthio)-5,7-
 [(2-β-épithiopropylthio)thiométhyl]-3,6,9-trithiaundécane et 1,11-bis(β-épithiopropylthio)-
 4,7-bis(β-épithiopropylthiométhyl)-3,6,9-trithiaundécane ; et des composés obtenus par
 substitution d'au moins un atome d'hydrogène du groupe episulfure par un groupe
 15 méthyl, des composés organiques cycloaliphatiques tels que 1,3- et 1,4-bis(β-
 épithiopropylthio)cyclohexanes, 1,3-et 1,4-bis(β-
 épithiopropylthiométhyl)cyclohexanes, bis[4-(β-épithiopropylthio)
 cyclohexyl]méthane, 2,2-bis[4-(β-épithiopropylthio)cyclohexyl]propane, bis[4-(β-
 épithiopropylthio)cyclohexyl] sulfure, 2,5-bis(β-épithiopropylthiométhyl)-
 20 1,4-dithiane et 2,5-bis(β-épithiopropylthioéthylthiométhyl)-1,4-dithiane ; et les
 composés obtenus en substituant au moins un atome d'hydrogène du groupe episulfure
 par un groupe méthyl.

Un composé episulfure préféré est le bis(β-épithiopropyl)sulfure de
 formule :



Pour faciliter le démoulage de tels substrats, il est possible d'incorporer des
 agents de démoulage internes. De tels agents sont décrits dans le brevet EP 271 839.

30 Les agents de démoulage préférés sont des phosphates acides tels que le
 dibutyl phosphate. On peut également citer le Zelec UN de la société Stepan qui est un
 mélange à parts égales des deux composés suivants :



La présence de l'agent de démoulage interne a pour conséquence une diminution de l'adhérence des traitements, en particulier des revêtements, déposés ultérieurement sur le substrat.

L'invention trouve donc un intérêt particulier dans le cas de substrats contenant de tels agents de démoulage.

Le substrat peut être par exemple une lentille ophtalmique, notamment un verre de lunette.

L'invention peut être utilisée pour des substrats présentant une très faible rugosité Ra (moyenne des écarts du profil de rugosité par rapport à la ligne moyenne), typiquement $Ra < 1 \text{ nm}$.

Toutefois, il est préférable d'utiliser des substrats présentant une rugosité comprise entre 1 et 4 nm, ou mieux supérieure à 4 nm, préférentiellement entre 5 et 30 nm.

La rugosité peut provenir d'un moulage dont les surfaces du moule ne sont pas parfaites. Elle peut aussi provenir d'un traitement chimique, par exemple par un traitement alcalin adapté (potasse, soude).

La présence d'une rugosité permet, en combinaison avec le traitement réducteur selon l'invention, d'obtenir d'excellents résultats d'adhésion pour les revêtements déposés sur le substrat.

Pour la détermination de Ra, on peut utiliser des appareils de mesure tels qu'un appareil de type micromap ou un appareil FTS selon le protocole décrit dans la demande de brevet EP1218439.

Comme expliqué précédemment, le substrat traité par le procédé selon l'invention est destiné à être recouvert par un revêtement.

De préférence, le revêtement est un revêtement polymérique anti-abrasion.

Généralement, le revêtement anti-abrasion est obtenu à partir d'une composition d'hydrolysat de silane, en particulier d'hydrolysat d'époxyalcoxysilane, de préférence d'hydrolysat d'époxydialcoxysilane ou d'époxytrialcoxysilane. Des époxyalcoxysilanes

utilisables sont décrits dans les documents FR 2 702 486, WO 94/10230, US 4 211 823 et US 5 015 523.

Une composition pour revêtement anti-abrasion préférée comprend un hydrolysant d'époxyalcoxysilane ou d'époxydialcoxysilane ou d'époxytrialcoxysilane, une charge colloïdale et une quantité catalytique d'acétylacétionate d'aluminium, le reste étant essentiellement constitué par des solvants classiquement utilisés pour la formulation de telles compositions.

Préférentiellement, l'hydrolysant utilisé est un hydrolysant de glycidoxypropyltriméthoxysilane (GLYMO).

Généralement, l'hydrolysant représente 50 à 60% en poids d'extrait sec du poids total de la composition pour revêtement anti-abrasion.

La charge colloïdale peut être choisie par exemple parmi SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 et leurs mélanges.

Généralement, l'épaisseur du revêtement varie de 1 à 10 μm , de préférence de 2 à 6 μm , mieux de 3 à 5 μm .

Les revêtements anti-abrasion sont généralement déposés par dépôt au trempé ou par centrifugation.

L'invention a encore pour objet un procédé de revêtement d'au moins une surface d'un substrat à base de polymère soufré caractérisé en ce qu'il comprend, préalablement au dépôt du revêtement sur la surface du substrat, une étape de traitement de ladite surface par le procédé de traitement tel que défini précédemment.

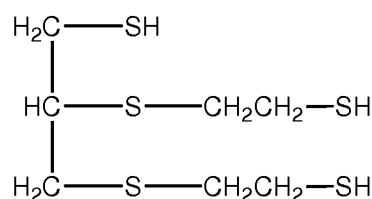
L'invention est illustrée par les exemples qui suivent.

Exemples

Exemple 1

L'objet de cet exemple est de comparer l'adhésion d'un revêtement anti-abrasion sur 3 substrats identiques mais ayant fait l'objet de différentes préparations de surface.

Les substrats utilisés sont des substrats à base d'un polymère polythiouréthane résultant de la polymérisation du monomère polyisocyanate de formule $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{NCO})_2$ avec le monomère polythiol de formule



Les propriétés des substrats sont les suivantes :

- indice de réfraction : 1,67
 - verre fini (le verre est dans sa forme définitive, ses deux faces principales étant surfacées ou moulées à la géométrie requise)
 - géométrie des verres : +0,00
- 5 - résultats confirmés sur des verres : -2,00 & -4,00

Chaque substrat est soumis, préalablement au dépôt du revêtement, à un traitement de surface différent.

10 Le premier substrat est trempé pendant quelques minutes dans une solution aqueuse acide contenant un agent tensioactif, le lauryl éther sulfate de sodium, et maintenue à une température de 50°C. Puis le substrat est rincé par trempage dans un bain d'eau désionisée, puis traité successivement dans un bain de soude à 5%, et dans un bain d'eau désionisée, puis nettoyé dans un bain d'alcool.

15 Le deuxième substrat est trempé pendant quelques minutes dans une solution de soude à 20%, à une température de 50°C. Puis le substrat est rincé par trempage dans un bain d'eau désionisée, puis traité successivement dans un bain de soude à 5%, et dans un bain d'eau désionisée, puis nettoyé dans un bain d'alcool.

20 Le troisième substrat est trempé dans une composition de thioglycolate de sodium à 5% en milieu basique (pH supérieur à 12), puis dans un bain d'eau désionisée, puis nettoyé dans un bain d'alcool.

Tous les substrats sont ensuite revêtus d'une composition de revêtement anti-abrasion.

25 Le revêtement anti-abrasion est obtenu par polymérisation d'une composition comprenant, en extrait sec, 55% en poids de matière sèche obtenue par hydrolyse et condensation du GLYMO et 45% en poids d'un colloïde mixte TiO_2 (anatase)/ ZrO_2 / SiO_2 dispersé à 20% en masse dans le méthanol.

La composition est appliquée sur les substrats par revêtement au trempé (dip coating), et les substrats revêtus sont ensuite soumis à une précuisson de 15 minutes à 60°C et à un étuvage à 110°C pendant 3 heures.

30 On récupère alors les substrats revêtus du revêtement anti-abrasion qui sont alors soumis à une irradiation dans un appareil Suntest tel qu'un appareil XLS+. Cet appareil délivre une puissance de 280 W/cm² (60000 Lux au centre du plateau). L'hydrométrie est de 40%. La température de l'air est de 29°C. La température de l'échantillon est de 23°C. Les substrats sont irradiés pendant 200h.

35 Au cours de l'irradiation, on a mesuré l'adhésion des revêtements sur les substrats.

40 L'adhésion à sec du revêtement a été mesurée selon la norme ASTM D3359-93, en incisant le revêtement au moyen d'un rasoir pour former une série de 5 lignes espacées de 1 mm, suivie d'une série de 5 lignes espacées de 1 mm, réalisées de la même façon et positionnées à angle droit par rapport à la première série de lignes,

l'ensemble formant un grille de 25 carrés. Après soufflage à l'air comprimé de façon à éliminer toute poussière formée lors des rayures, un ruban adhésif en cellophane (3M SCOTCH® n° 600) est appliqué et pressé fermement sur le réseau, puis rapidement enlevé en tirant dans une direction perpendiculaire à la surface du revêtement. Cette

5 procédure est renouvelée deux fois avec un nouveau ruban adhésif identique à celui déjà utilisé.

La lentille est alors examinée.

L'adhésion est notée de la façon suivante:

10

Tableau 1

Note Adhésion	Carrés arrachés	% de la surface intact
0	0	100
1	< 1	> 96
2	1 to 4	96-84
3	> 4 to 9	83-64
4	> 9 to 16	63-36
5	> 16	< 36

Les résultats sont donnés dans le tableau 2.

15

Tableau 2

	0h	50h	100h	150h	200h
Substrat 1 (solution aqueuse acide avec un tensioactif)	++	-	-	-	-
Substrat 2 (soude)	++	++	+	-	-
Substrat 3 (thioglycolate de sodium)	++	++	++	++	+

++ : très bonne adhérence, aucun point de décollement observé (correspond à la note

20 0)

+ : adhérence moyenne, quelques points de vernis constatés (correspond à la note 1 à

2)

- : perte d'adhérence vernis (note 3 à 5).

25 On constate une nette amélioration de l'adhésion du revêtement anti-abrasion dans les cas où le substrat a été traité avec une composition selon l'invention.

Exemple 2

L'objet de cet exemple est de comparer l'adhésion d'un revêtement anti-abrasion sur des substrats ayant fait l'objet de différentes préparations de surface.

5 Les substrats utilisés sont des substrats à base d'un polymère polythiouréthane identique à celui décrit dans l'exemple 1.

Chaque substrat est soumis, préalablement au dépôt du revêtement, à un traitement de surface différent.

10 Le premier substrat est trempé pendant quelques minutes dans une solution aqueuse acide contenant un agent tensioactif, le lauryl éther sulfate de sodium, et maintenue à une température de 50°C. Puis le substrat est rincé par trempage dans un bain d'eau désionisée, puis traité successivement dans un bain de soude à 5%, et dans un bain d'eau désionisée, puis nettoyé dans un bain d'alcool.

15 Le deuxième substrat est trempé pendant quelques minutes dans une solution de soude à 20%, à une température de 50°C. Puis le substrat est rincé par trempage dans un bain d'eau désionisée, puis traité successivement dans un bain de soude à 5%, et dans un bain d'eau désionisée, puis nettoyé dans un bain d'alcool.

20 Le troisième substrat est trempé dans une composition de traitement selon l'invention composition de thioglycolate de sodium à 5% en milieu basique (pH supérieur à 12), puis dans un bain d'eau désionisée, puis nettoyé dans un bain d'alcool.

Puis, toujours préalablement au dépôt du revêtement, chaque substrat est soumis à une irradiation dans un appareil Suntest tel qu'un appareil XLS+. Cet appareil délivre une puissance de 280 W/cm² (60000 Lux au centre du plateau). L'hydrométrie est de 40%. La température de l'air est de 29°C. La température de l'échantillon est de 23°C. Les substrats sont irradiés pendant 100h.

Tous les substrats sont ensuite revêtus d'une composition de revêtement anti-abrasion. La composition de revêtement anti-abrasion est identique à celle décrite dans l'exemple 1.

30 De même que dans l'exemple 1, la composition de revêtement est appliquée sur les substrats par revêtement au trempé (dip coating), et les substrats revêtus sont ensuite soumis à une précuisson de 15 minutes à 60°C et à un étuvage à 110°C pendant 3 heures.

On récupère alors les substrats revêtus du revêtement anti-abrasion qui sont alors soumis à des essais d'adhésion.

35 On a mesuré l'adhésion des revêtements sur les substrats suivant le test d'adhésion décrit précédemment.

La mesure de l'adhésion est faite immédiatement après le dépôt et le durcissement du revêtement antiabrasion à t_0 .

Les résultats sont donnés dans le tableau 3.

Tableau 3

Traitement de surface	Temps d'irradiation Suntest	adhérence
Substrat 1 (solution aqueuse acide avec un tensioactif)	100h	-
Substrat 2 (soude)	100h	-
Substrat 3 (thioglycolate de sodium)	100h	++

++ : très bonne adhérence, aucun point de décollement observé

5 - : perte d'adhérence vernis

On constate que l'action d'une composition de traitement selon l'invention permet l'adhésion à t_0 du revêtement anti-abrasion sur le substrat.

10 Exemple 3

L'objet de cet exemple est de mesurer la résistance au phénomène de jaunissement lorsque le substrat a fait l'objet d'un traitement de surface selon l'invention.

15 Les substrats testés sont des substrats à base d'un polymère polythiouréthane identique à celui décrit dans l'exemple 1.

On effectue des mesures colorimétriques de l'angle de teinte h^* et de la Chroma C^* avec un spectrophotomètre et calculées dans le système CIE (L^* , a^* , b^*).

20 L'indice de jaune (Yellowness index) Y_i des lentilles est mesuré avant le test et à la fin du test après 200 heures.

L'indice de jaune est déterminé par voie spectroscopique conformément à la norme ASTM D-1325-63.

25 $Y_i = (128X - 106 Z)/Y$ formule dans laquelle X, Y, Z sont les coordonnées trichromatiques de l'échantillon mesurées en utilisant un spectrophotomètre UV visible actif dans le spectre de 380 à 780 nm.

Les mesures colorimétriques sont effectuées sur un premier substrat nu, c'est-à-dire n'ayant pas fait l'objet d'un traitement de surface, à 0h puis après 200h d'irradiation avec un appareil Suntest tel que décrit dans l'exemple 1.

30 Les mesures colorimétriques sont également effectuées sur un second substrat ayant fait l'objet d'un traitement de surface sur ses deux faces à l'aide d'une composition comprenant du thioglycolate de sodium en milieu basique (pH supérieur à 12) selon l'invention, puis irradié pendant 200h avec un appareil Suntest tel que décrit dans l'exemple 1.

Les résultats sont donnés dans les tableaux 4 et 5.

Tableau 4

Traitement de surface et durée d'irradiation	Yi	C*	h*
Substrat Nu/0h UV	1,72	1,7	120,2
Substrat Nu/200h UV	3,42	2,7	113,3
Substrat traité par thioglycolate/200h UV	2,54	2,1	115,0

5

Tableau 5

	Substrat Nu/0h	Substrat Nu/200h UV	Δ Substrat Nu/0h-Substrat Nu/200h UV	Substrat thioglycolate/200h UV	Δ Substrat Nu/0h UV-Substrat thioglycolate 200h UV
L*	94,82	94,54	0,28	94,68	0,14
a*	-0,86	1,07	0,21	-0,90	0,04
b*	1,48	2,49	1,01	1,94	0,46

10 Dans le tableau 4, on a mesuré les coordonnées colorimétriques L*, a* et b* du premier substrat (substrat Nu) avant irradiation (0h) puis après 200h, ainsi que du second substrat traité selon l'invention (substrat thioglycolate) après 200h d'irradiation. On a alors calculé les variations de ces coordonnées colorimétriques pour le premier substrat nu avant et après irradiation, ainsi qu'entre le premier substrat nu avant irradiation et le second substrat traité après irradiation.

La variation de la coloration est donnée par la formule suivante :

15

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}}$$

On obtient :

20 ΔE Substrat Nu/0hUV-Substrat Nu/200hUV > 1

ΔE Substrat Nu/0hUV-Substrat thioglycolate/200hUV < 1

25 On constate donc que la variation de la couleur lorsque le substrat a fait l'objet d'un traitement de surface au thioglycolate de sodium selon l'invention est très faible par rapport au cas où le substrat n'a pas fait l'objet d'un traitement de surface préalable.

Exemple 4 : Effet combiné d'un traitement à base d'un agent réducteur et de la rugosité de la surface

5 Des lentilles ophtalmiques en polythiouréthane obtenues par polymérisation de bis(isocyanométhyl) norbornane, de pentaérythritol tetrakis(mercaptopropionate) PETMP) et de 4-Mercaptométhyl-3,6-dithia-1,8-octanedithiol et présentant une rugosité de surface Ra de 10 nm sont traitées par une composition de traitement selon l'invention identique à celle du troisième substrat de l'exemple 1. On dépose un revêtement antiabrasion identique à celui de l'exemple 1.

10 100% des verres présentent une adhésion ++ après 250 heures de Suntest (appareil et conditions identiques à celles de l'exemple 1)

La rugosité de surface Ra est mesurée au moyen d'un appareil Micromap 512.

REVENDICATIONS

1. Procédé de traitement d'au moins une surface d'un substrat à base de polymère soufré destiné à être recouvert par un revêtement, ledit procédé comprenant, préalablement au dépôt du revêtement sur la surface du substrat, une étape de mise en contact de la surface du substrat avec une composition de traitement comprenant au moins un agent réducteur.

2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le ou les agents réducteurs sont des thioacides ou leurs sels.

3. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le ou les agents réducteurs sont choisis parmi l'acide thioglycolique, le thioglycolate de potassium, le thioglycolate de sodium, le thioglycolate de calcium, le thioglycolate de magnésium, le monothioglycolate de glycérol, le thioglycolate d'ammonium, les thioglycolates d'amines tel que le thioglycolate de monoéthanolamine, le dithioglycolate de diammonium, l'acide thiolactique, le thiolactate d'ammonium, le thioglycolate de guanidine, l'acide thiomalique, l'acide 2-mercaptopropionique, l'acide 3-mercaptopropionique, l'acide lipoïque, l'acide dihydrolipoïque, l'acide thiosalicylique, le dithioérythritol, le thioglycérol, le thioglycol, le dithioérythritol, le dithiothréitol, le 1,3-dithiopropanol, la thioxanthine, la cystéine, l'homocystéine, la N-acétyl-L-cystéine, la cystéamine, la N-acétyl-cystéamine, la N-propionyl-cystéamine, la panthétéine, NaHSO_3 , LiS , Na_2S , K_2S , MgS , CaS , SrS , BaS , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, le sodium dihydrolipoate 6,8-dithiooctanoate, le sodium 6,8-dithiooctanoate, les sels de l'acide sulfhydrique tel que NaSH et KSH , le thioglycolamide, la glutathione, le thioglycolhydrazide, la kératinase, le sulfate d'hydrazine, le disulfate d'hydrazine, le triisocyanate, l'acide 2,3-dimercaptosuccinique, les N-(mercaptoalkyl)- ω -hydroxyalkylamides, les N-mono ou N,N-dialkylmercapto-4-butyramides, les aminomercapto-alkylamides, les dérivés des acides N-(mercaptoalkyl)succinamiques et des N-(mercaptoalkyl)succinimides, les alkylamino mercaptoalkylamides, le mélange azéotrope de thioglyconate de 2-hydroxypropyle et de thioglycolate de (2-hydroxy-1-méthyl)éthyle, les mercaptoalkylaminoamides, les N-mercapto-alkylalcanediamides et les dérivés d'acide formamidine sulfinique, les sulfites, les bisulfites, et leurs sels.

4. Procédé selon la revendication 3 caractérisé en ce que le ou les agents réducteurs sont choisis parmi le thioglycolate de sodium, le thioglycolate de potassium, le thioglycolate d'ammonium et les thioglycolates d'amines.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que le pH de la composition de traitement est supérieur à 10, de préférence supérieur à 12.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 caractérisé en ce que la composition de traitement comprend 2 à 30% en poids, de préférence 2 à 15%,

mieux de préférence 5 à 10% en poids, par rapport au poids total de la composition, du ou desdits agents réducteurs.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 caractérisé en ce que la composition de traitement comprend au moins un sulfure métallique.

5 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 caractérisé en ce qu'il ne comprend pas d'étape subséquente d'application sur le substrat d'une solution de soude.

10 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il comprend une étape additionnelle de traitement avec une composition oxydante comprenant au moins un agent oxydant.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le ou les agents oxydants sont choisis parmi l'eau oxygénée, les bromates alcalins, les polythionates et les persels, tels que les perborates, les percarbonates, les persulfates et les permanganates.

15 11. Procédé selon la revendication 10 caractérisé en ce que le ou les agents oxydants sont choisis parmi H_2O_2 et $KMnO_4$.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 11 caractérisé en ce que la composition oxydante comprend 2 à 15%, de préférence 5 à 10% en poids, par rapport au poids total de la composition, du ou desdits agents oxydants.

20 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce qu'il comprend une étape additionnelle de traitement avec une composition de phosphorylation comprenant au moins un agent de phosphorylation.

25 14. Procédé selon la revendication 13 caractérisé en ce que le ou les agents de phosphorylation sont choisis parmi les trialkylphosphites, l'acide phosphonique et l'acide phosphinique.

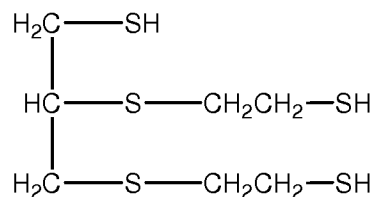
15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 14 caractérisé en ce que la composition de phosphorylation comprend 2 à 15%, de préférence 5 à 10% en poids, par rapport au poids total de la composition, du ou desdits agents de phosphorylation.

30 16. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le polymère soufré du substrat est choisi parmi les polythio(méth)acrylates, les polythiouréthanes, les polythiouréthane-urée et les polyépisulfures.

35 17. Procédé selon la revendication 16 caractérisé en ce que le polymère soufré est un polythiouréthane résultant de la polymérisation d'au moins un monomère polyisocyanate et d'au moins un monomère polythiol.

18. Procédé selon la revendication 17 caractérisé en ce que le monomère polyisocyanate est le composé de formule $C_6H_4(CH_2NCO)_2$ et le monomère polythiol est le composé de formule $C(CH_2OC(O)CH_2CH_2SH)_4$.

19. Procédé selon la revendication 17 caractérisé en ce que le monomère polyisocyanate est le composé de formule $C_6H_4(CH_2NCO)_2$ ou le Bis(isocyanomethyl) norbornane et le monomère polythiol est le composé de formule



5

20. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le substrat présente une rugosité R_a inférieure à 4 nm, de préférence entre 1 et 4 nm.

10 21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 19 caractérisé en ce que le substrat présente une rugosité R_a supérieure à 4 nm, de préférence comprise entre 5 et 30 nm.

22. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le substrat est une lentille ophtalmique.

15 23. Procédé selon la revendication 22 caractérisé en ce que la lentille ophtalmique est un verre de lunette.

24. Procédé selon l'une quelconque des revendications caractérisé en ce que le revêtement est un revêtement polymérique anti-abrasion.

20 25. Procédé selon la revendication 24 caractérisé en ce que le revêtement polymérique est un revêtement à base d'un hydrolysat d'époxyalcoxysilane, de préférence d'époxydialcoxysilane ou d'époxytrialcoxysilane.

26. Procédé selon la revendication 24 ou 25 caractérisé en ce que l'épaisseur du revêtement varie de 1 à 10 μm , de préférence de 2 à 6 μm , mieux de 3 à 5 μm .

25 27. Procédé de revêtement d'au moins une surface d'un substrat à base de polymère soufré caractérisé en ce qu'il comprend, préalablement au dépôt du revêtement sur la surface du substrat, une étape de traitement de ladite surface par le procédé de traitement selon l'une quelconque des revendications précédentes.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2008/051052

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08J7/12 C08J7/14 G02B1/10

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)

C08J G02B C09D

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, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 053 279 A (ESSILOR INT [FR]) 22 November 2000 (2000-11-22) cited in the application paragraphs [0022] - [0026]; claims 1,2,22-24,26-30 paragraphs [0055], [0059], [0062]; figure 5; examples T31-T34; table I	1,5,8, 16-27
A	EP 1 273 639 A (ITOH OPTICAL IND [JP]) 8 January 2003 (2003-01-08) cited in the application the whole document	1-27
A	EP 0 745 620 A (ESSILOR INT [FR]) 4 December 1996 (1996-12-04) the whole document	1-27



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family 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

7 novembre 2008

Date of mailing of the international search report

17/11/2008

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Dury, Olivier

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2008/051052

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1053279	A	22-11-2000	BR 9907806 A	17-10-2000
			DE 69913656 D1	29-01-2004
			DE 69913656 T2	07-10-2004
			FR 2774680 A1	13-08-1999
			WO 9941301 A1	19-08-1999
			JP 2002503739 T	05-02-2002
			US 6416821 B1	09-07-2002
EP 1273639	A	08-01-2003	AU 780545 B2	24-03-2005
			AU 4614500 A	26-11-2001
			CA 2374951 A1	22-11-2001
			DE 60031579 T2	23-08-2007
			WO 0188048 A1	22-11-2001
			US 6773465 B1	10-08-2004
EP 0745620	A	04-12-1996	AU 704328 B2	22-04-1999
			AU 5456296 A	12-12-1996
			DE 69600087 D1	04-12-1997
			DE 69600087 T2	10-06-1998
			ES 2112666 T3	01-04-1998
			FR 2734827 A1	06-12-1996
			JP 3682117 B2	10-08-2005
			JP 8325337 A	10-12-1996
			US 5741831 A	21-04-1998

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2008/051052

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

INV. C08J7/12 C08J7/14 G02B1/10

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)

C08J G02B C09D

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 cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 1 053 279 A (ESSILOR INT [FR]) 22 novembre 2000 (2000-11-22) cité dans la demande alinéas [0022] - [0026]; revendications 1,2,22-24,26-30 alinéas [0055], [0059], [0062]; figure 5; exemples T31-T34; tableau I	1,5,8, 16-27
A	EP 1 273 639 A (ITOH OPTICAL IND [JP]) 8 janvier 2003 (2003-01-08) cité dans la demande le document en entier	1-27
A	EP 0 745 620 A (ESSILOR INT [FR]) 4 décembre 1996 (1996-12-04) le document en entier	1-27



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



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'appartenant 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'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

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

8 document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

7 novembre 2008

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

17/11/2008

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,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Dury, Olivier

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2008/051052

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1053279 A	22-11-2000	BR 9907806 A	17-10-2000
		DE 69913656 D1	29-01-2004
		DE 69913656 T2	07-10-2004
		FR 2774680 A1	13-08-1999
		WO 9941301 A1	19-08-1999
		JP 2002503739 T	05-02-2002
		US 6416821 B1	09-07-2002
EP 1273639 A	08-01-2003	AU 780545 B2	24-03-2005
		AU 4614500 A	26-11-2001
		CA 2374951 A1	22-11-2001
		DE 60031579 T2	23-08-2007
		WO 0188048 A1	22-11-2001
		US 6773465 B1	10-08-2004
EP 0745620 A	04-12-1996	AU 704328 B2	22-04-1999
		AU 5456296 A	12-12-1996
		DE 69600087 D1	04-12-1997
		DE 69600087 T2	10-06-1998
		ES 2112666 T3	01-04-1998
		FR 2734827 A1	06-12-1996
		JP 3682117 B2	10-08-2005
		JP 8325337 A	10-12-1996
		US 5741831 A	21-04-1998