

**(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)**

**(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle**  
Bureau international



PCT

**(43) Date de la publication internationale  
16 août 2007 (16.08.2007)**

**(10) Numéro de publication internationale  
WO 2007/090983 A2**

**(51) Classification internationale des brevets : Non classée**

**(21) Numéro de la demande internationale :**

PCT/FR2007/050743

**(22) Date de dépôt international : 2 février 2007 (02.02.2007)**

**(25) Langue de dépôt :** français

**(26) Langue de publication :** français

**(30) Données relatives à la priorité :**  
0650381 2 février 2006 (02.02.2006) FR

**(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) : BITEAU, John [FR/US]; Essilor of America, 4900 Park Street North, St-Petersburg, Florida 33709 (US). BOILLOT, Jean-Pierre [FR/FR]; Essilor International, 147, rue de Paris, F-94220 Charenton-le-Pont (FR). CADET, Mamonjy [FR/FR]; Essilor International, 147, rue de Paris, F-94220 Charenton-le-Pont (FR). CADO, Hervé [FR/FR]; Essilor International, 147, rue de Paris, F-94220 Charenton-le-Pont (FR). GACOIN, Thierry [FR/FR]; Essilor International, 147, rue de Paris, F-94220 Charenton-le-Pont (FR). MATHERON, Muriel [FR/FR]; Essilor International, 147, rue de Paris, F-94220 Charenton-le-Pont (FR). ROISIN, Philippe [FR/FR]; Essilor International, 147, rue de Paris, F-94220 Charenton-le-Pont (FR). VAGHARCHAKIAN, Laurianne [FR/FR]; Essilor International, 147, rue de Paris, F-95220 Charenton-le-Pont (FR).**

**(54) Title: ARTICLE COMPRISING A MESOPOROUS COATING HAVING A REFRACTIVE INDEX PROFILE AND METHODS FOR MAKING SAME**

**(54) Titre : ARTICLE COMPORTANT UN REVETEMENT MESOPOREUX PRESENTANT UN PROFIL D'INDICE DE REFRACTION ET SES PROCEDES DE FABRICATION**

**(57) Abstract:** The invention concerns an article comprising a substrate having a main surface covered with a coating part of which at least is mesoporous and has a refractive index profile with optical function, the variation of which is imposed by the mesopore content and/or the filling factor of the mesopores. The profile may be such that the refractive index varies depending on the distance to a given axis, or such that the refractive index variation is monotone decreasing along any axis perpendicular to the surface of the substrate underlying the mesoporous part of said coating and oriented away from the substrate. The invention also concerns methods for making said articles, which differ depending on the technique from which the refractive index profile is created. The invention is applicable to ophthalmological optics.

**(57) Abrégé :** La présente invention a pour objet un article comprenant un substrat ayant une surface principale revêtue d'un revêtement dont au moins une partie est mésoporeuse et présente un profil d'indice de réfraction à fonction optique, dont la variation est imposée par la teneur en mésopores et/ou le taux de remplissage des mésopores. Le profil peut être tel que l'indice de réfraction varie selon la distance à un axe donné, ou tel que la variation d'indice de réfraction est monotone décroissante suivant tout axe perpendicular à la surface du substrat sous-jacente à la partie mésoporeuse dudit revêtement et orienté dans le sens de l'éloignement du substrat. La présente invention a également pour objets des procédés de fabrication de l'article ci-dessus, qui diffèrent selon la technique à partir de laquelle est créée le profil d'indice de réfraction. Application à l'optique ophthalmique.

WO 2007/090983 A2

**Article comportant un revêtement mésoporeux présentant un profil d'indice de réfraction et ses procédés de fabrication**

La présente invention concerne de manière générale des articles revêtus d'un revêtement sol-gel mésoporeux à profil d'indice de réfraction tels que par exemple des lentilles optiques ou des fibres optiques, de préférence en une matière plastique, et plus particulièrement de tels articles transparents présentant une faible aberration chromatique, ainsi que leurs procédés de préparation.

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

La réalisation d'articles optiques comportant un revêtement à profil d'indice de réfraction a notamment pour objectif de concevoir des systèmes optiques plus simples de performance égale à celle obtenue avec des systèmes constitués d'éléments optiques à indice homogène. Une telle réalisation permet de fabriquer par exemple des systèmes optiques à multiples éléments dont le nombre serait ainsi réduit, ou bien de réaliser des verres ou des lentilles de correction de moindre épaisseur et/ou de géométrie plus simple.

On connaît dans l'état de la technique quelques procédés de fabrication d'articles d'optique à profil d'indice de réfraction, notamment à gradient d'indice radial. Ces articles peuvent notamment être obtenus par diffusion/polymérisation ou gonflement contrôlés d'un mélange de monomères choisis selon leur indice de réfraction, tel que cela est décrit dans les demandes EP 0407294, FR 2762098 ou EP 0504011.

La demanderesse a mis à mis au point une nouvelle catégorie de matériaux à profil d'indice de réfraction grâce à l'utilisation de couches mésoporeuses.

L'invention a pour but un article comportant un substrat sur lequel est déposé un revêtement comprenant une ou plusieurs couches sol-gel mésoporeuses à faible indice de réfraction, c'est-à-dire un indice de réfraction  $n \leq 1,50$  ( $\lambda = 633$  nm,  $T = 20-25^\circ\text{C}$ ), arrangée(s) de façon à ce qu'elle(s) crée(nt) un profil d'indice de réfraction, continu ou discontinu, et en particulier une lentille optique ou ophtalmique ou une fibre optique.

L'invention a encore pour buts des procédés de préparation de l'article ci-dessus, qui diffèrent selon la technique à partir de laquelle est créée le profil d'indice de réfraction.

L'invention présente un intérêt particulier en optique, un domaine dans lequel on utilise fréquemment des substrats en matériaux organiques, notamment des substrats organiques transparents tels que des lentilles optiques ou ophtalmiques. Or, une technique d'élimination classique des agents porogènes, décrite par exemple dans les brevets WO 03/024869, US

5,858,457 et US 2003/157311, consiste à soumettre un substrat revêtu d'un film mésostructuré à une calcination à haute température (350-500°C), généralement sous un flux d'oxygène ou d'air pendant parfois plusieurs heures.

Il serait donc souhaitable de disposer d'un procédé de préparation de films 5 mésoporeux basé sur l'élimination de l'agent porogène dans des conditions douces, car les procédés mettant en jeu une étape de calcination ne sont pas adaptés pour traiter des substrats organiques qui seraient dégradés par les températures élevées de calcination. De plus, l'exposition de films mésostructurés à de hautes températures peut conduire à un effondrement de la structure à cause des fortes déformations engendrées par ces traitements.

10 Un autre inconvénient des procédés mettant en jeu une calcination est une dépense énergétique importante, qui rend ces procédés de fabrication de films mésoporeux coûteux.

D'autres buts de l'invention sont donc des procédés de préparation de revêtements à profil d'indice de réfraction ci-dessus, qui puissent s'appliquer à tout type de substrat et notamment à des substrats transparents en matériaux organiques, thermiquement sensibles.

15 La présente invention concerne tout d'abord un article comprenant un substrat ayant une surface principale revêtue d'un revêtement dont au moins une partie est mésoporeuse, ladite partie mésoporeuse présentant un profil d'indice de réfraction à fonction optique, dont la variation est imposée par la teneur en mésopores et/ou le taux de remplissage des mésopores.

20 Le profil d'indice de réfraction du revêtement de l'invention possède une fonction optique qui peut être très variable. Il peut s'agir, non limitativement, d'un revêtement ayant une fonction anti-reflets, d'un revêtement dont le profil d'indice de réfraction permet d'imposer un profil de puissance dans une zone localisée de l'article, d'un revêtement dont le profil d'indice de réfraction permet d'imposer un profil de puissance, correspondant à une 25 correction pour la vision de près, ou encore d'un revêtement dont le profil d'indice de réfraction permet de corriger les aberrations. Le profil en question peut notamment être un gradient.

30 Selon l'invention, un profil d'indice de réfraction peut être obtenu en créant un profil de porosité lors de l'élimination de l'agent porogène des couches précurseur des couches mésoporeuses.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le profil d'indice de réfraction est un profil radial, et de préférence un gradient radial. Dans le cas d'un profil radial, l'indice varie selon la distance à un axe donné.

35 Ce type de profil peut être obtenu, au moins localement, en modulant l'élimination de l'agent porogène le long d'un axe perpendiculaire à l'axe optique. L'axe par rapport auquel est défini le profil radial est de préférence l'axe optique de l'article, mais ce peut également être un axe parallèle à l'axe optique.

Un profil radial peut être obtenu en éliminant l'agent porogène par dégradation, et en ayant utilisé un système de masquage, qui permet par exemple de réguler le taux d'ozone/UV atteignant la surface et donc de contrôler le degré de dégradation de l'agent porogène et le taux de remplissage des mésopores.

5 Selon un autre mode de réalisation préféré de l'invention, la variation d'indice de réfraction est monotone décroissante suivant tout axe perpendiculaire à la surface du substrat sous-jacente à la partie mésoporeuse dudit revêtement et orienté dans le sens de l'éloignement du substrat. Par opposition au profil "radial" décrit ci-dessus, ce profil peut être qualifié "d'axial."

10 Un tel profil peut être obtenu par dépôt sur un substrat d'un empilement de films mésoporeux fabriqués à partir d'une composition à teneur variable en agent porogène, ou bien par élimination partielle de l'agent porogène selon une direction donnée d'un film ou d'un empilement de films mésoporeux, ou bien par une combinaison de ces méthodes, de façon à créer dans chaque cas un profil d'indice de réfraction dont l'orientation est perpendiculaire à la 15 surface du substrat sous-jacente à la partie mésoporeuse du film, l'indice étant décroissant dans la direction substrat → film mésoporeux.

Il est possible, selon l'invention de cumuler un profil d'indice de réfraction "axial" ou "radial", ou bien n'avoir qu'un seul de ces profils.

20 L'invention sera décrite plus en détail en référence aux dessins annexés, dans lesquels :

- la figure 1 est une représentation schématique de la morphologie d'un film mésoporeux à matrice de silice obtenu après élimination de l'agent porogène.

25 - la figure 2 est une représentation d'une partie du diagramme de phases ternaire de films TEOS / MTEOS / CTAB, qui permet de déterminer la structure ordonnée ou non d'un film selon l'invention préparé à partir de l'agent porogène CTAB, de l'agent précurseur inorganique TEOS et de l'agent précurseur hydrophobe MTEOS. La nature de ces différents composés est détaillée dans la description qui suit.

30 - les figures 3 à 6 représentent la variation en fonction de la longueur d'onde du coefficient de réflexion d'articles d'optique revêtus d'un film mésoporeux conforme à l'invention.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, la partie mésoporeuse du revêtement de l'invention est structurée, et l'éventuelle partie du revêtement de l'invention qui n'est pas mésoporeuse est mésostructurée.

35 Dans la présente demande, les matériaux mésoporeux sont définis comme des solides comportant dans leur structure des pores ayant une taille allant de 2 à 50 nm, appelés mésopores. Cette taille de pore est intermédiaire entre celle des macropores (taille > 50 nm) et celle des micropores de matériaux de type zéolite (taille < 2 nm). Ces définitions sont

conformes à celles donnée par l'IUPAC Compendium of Chemistry Terminology, 2<sup>nd</sup> Ed., A. D. McNaught and A. Wilkinson, RSC, Cambridge, UK, 1997.

Les mésopores peuvent être vides, c'est-à-dire remplis d'air, ou seulement partiellement vides. Les mésopores sont généralement répartis aléatoirement dans la structure, avec une large distribution de taille. Dans la présente invention, la partie mésoporeuse d'un revêtement désigne la partie dans laquelle l'agent porogène a au moins été partiellement éliminé.

Les matériaux mésoporeux et leur préparation ont été largement décrits dans la littérature, notamment dans *Science* **1983**, 220, 365371 ou *The Journal of Chemical Society, Faraday Transactions 1985*, 81, 545-548.

L'article selon l'invention comprend un substrat ayant une surface principale revêtue d'un revêtement dont au moins une partie est mésoporeuse, ce qui signifie qu'au moins une zone localisée dudit revêtement est mésoporeuse au moins jusqu'à une certaine profondeur.

Dans la présente demande, les matériaux structurés sont définis comme des matériaux possédant une structure organisée, caractérisée plus spécifiquement par l'existence d'au moins un pic de diffraction dans un diagramme de diffraction des rayons X ou des neutrons. Les pics de diffraction observés dans ces types de diagramme peuvent être associés à la répétition d'une distance caractéristique du matériau, appelée période de répétition spatiale du système structuré.

Dans la présente demande, un matériau mésostructuré se définit comme un matériau structuré ayant une période de répétition spatiale allant de 2 à 50 nm.

Les matériaux mésoporeux structurés (ou mésoporeux ordonnés) sont une classe particulière de matériaux mésostructurés. Ce sont des matériaux mésoporeux ayant un arrangement spatial organisé des mésopores présents dans leur structure, dont il résulte donc une période de répétition spatiale.

Le procédé classique de préparation de films mésoporeux, éventuellement mésoporeux structurés, consiste à préparer un sol peu polymérisé d'un matériau inorganique tel que la silice, à partir d'un précurseur tel qu'un tétraalcoxysilane, en particulier le tétraéthoxysilane (TEOS), ce sol renfermant également de l'eau, un solvant organique généralement polaire tel que l'éthanol et un agent porogène, le plus souvent en milieu acide.

Lorsque l'agent porogène est un agent amphiphile, par exemple un agent tensioactif, il agit en tant qu'agent structurant et conduit généralement à des matériaux structurés, ce qui va maintenant être expliqué.

La concentration en agent tensioactif dans la solution est avant le dépôt largement inférieure à la concentration micellaire critique. Ce sol est alors déposé sur un substrat. Au cours de ce dépôt, le solvant organique s'évapore, ce qui enrichit le film en eau, agent tensioactif et silice, puis la concentration micellaire critique est atteinte. Le milieu solvant étant

très polaire, les molécules d'agent tensioactif se regroupent en amas, formant des micelles présentant vers le solvant leurs têtes polaires.

Le réseau inorganique (par exemple la silice) grandit alors, et forme en raison de son caractère très polaire une matrice autour des micelles. On obtient ainsi des espèces 5 composites consistant en des micelles organiques revêtues de précurseurs minéraux. Le réseau grandit et piège ou encapsule les micelles à l'intérieur de la structure solide.

Dans un second temps, l'évaporation se poursuivant, les micelles changent éventuellement de forme et s'auto-organisent en structures plus ou moins ordonnées, par exemple en réseau hexagonal, cubique ou lamellaire jusqu'au séchage du film.

10 L'arrangement final de la matrice minérale obtenue est gouverné par la forme des micelles générées par les molécules amphiphiles employées.

La taille des pores dans le matériau final dépend de la taille de l'agent porogène qui est piégé ou encapsulé à l'intérieur du réseau de silice. Lorsqu'un tensioactif (surfactant) est employé, la taille des pores dans le solide est relativement large car le réseau de silice est 15 bâti autour des micelles, c'est-à-dire des particules colloïdales, formées par le surfactant. De manière inhérente, les micelles ont une taille plus grande que leurs constituants, si bien que l'emploi d'un surfactant en tant qu'agent porogène produit généralement un matériau mésoporeux.

20 Lorsque l'agent porogène n'est pas un agent amphiphile, il ne forme pas de micelles dans les conditions de la réaction et ne conduit pas à des matériaux structurés.

Une fois le réseau inorganique formé autour des mésopores contenant l'agent porogène, cet agent porogène peut éventuellement être éliminé du matériau, auquel cas un matériau mésoporeux est obtenu.

25 Dans la présente demande, un matériau peut être qualifié de mésoporeux dès lors que l'agent porogène utilisé pour sa préparation a été éliminé au moins partiellement d'au moins une partie de ce matériau, c'est-à-dire qu'au moins une partie de ce matériau contient des mésopores au moins partiellement vides.

30 L'élimination de l'agent porogène peut se faire par calcination (chauffage à une température généralement de l'ordre de 400 °C), ou par des méthodes plus modérées (extraction par des solvants, par un fluide supercritique, UV/ozone, plasma).

A la place de la silice, il est possible d'utiliser d'autres matériaux inorganiques, par exemple des oxydes précurseurs métalliques ou métalloïdes, notamment à base de titane, de niobium ou d'aluminium.

35 La présente demande a pour objets deux procédés de fabrication d'un article comprenant un substrat ayant une surface principale revêtue d'un revêtement dont au moins une partie est mésoporeuse et présente un profil d'indice de réfraction tel que défini ci-dessus décroissant dans le sens de l'éloignement du substrat.

Le premier procédé de préparation de l'article comprend au moins les étapes suivantes :

- a) fournir un substrat ;
- b) préparer un sol précurseur d'un film mésoporeux comprenant au moins un agent précurseur inorganique, au moins un agent porogène, au moins un solvant organique, de l'eau et éventuellement un catalyseur d'hydrolyse de l'agent précurseur inorganique ;
- 5 c) déposer un film du sol précurseur préparé au cours de l'étape précédente sur une surface principale du substrat ;
- d) optionnellement, consolider le film déposé au cours de l'étape précédente ;
- 10 e) éliminer partiellement l'agent porogène d'au moins une partie du revêtement comprenant le film déposé au cours de l'étape c) de façon à créer dans ladite partie du revêtement un gradient d'indice de réfraction perpendiculaire à la surface du substrat sous-jacente à ladite partie du revêtement et dirigé vers la surface dudit revêtement la plus proche du substrat ;
- 15 f) récupérer un substrat ayant une surface principale revêtue d'un revêtement dont au moins une partie est mésoporeuse.

Le deuxième procédé de préparation de l'article comprend au moins les étapes suivantes :

- 20 a) fournir un substrat ;
- b) préparer un sol précurseur d'un film mésoporeux comprenant au moins un agent précurseur inorganique, au moins un agent porogène, au moins un solvant organique, de l'eau et éventuellement un catalyseur d'hydrolyse de l'agent précurseur inorganique ;
- c) déposer un film du sol précurseur préparé au cours de l'étape précédente sur une surface principale du substrat ;
- 25 d) optionnellement, consolider le film déposé au cours de l'étape précédente ;
- e) déposer sur le film résultant de l'étape précédente un film d'un sol précurseur d'un film mésoporeux comprenant au moins un agent précurseur inorganique, au moins un agent porogène, au moins un solvant organique, de l'eau et éventuellement un catalyseur d'hydrolyse de l'agent précurseur inorganique ;
- 30 f) optionnellement, consolider le film déposé au cours de l'étape précédente ;
- g) optionnellement, répéter les étapes e) et f) au moins une fois ;
- h) éliminer l'agent porogène au moins partiellement d'au moins une partie du revêtement comprenant les films déposés au cours des étapes c), e) et le cas échéant g) ;

i) récupérer un substrat ayant une surface principale revêtue d'un revêtement multicouche dont au moins une partie est mésoporeuse et présente un profil d'indice de réfraction décroissant dans le sens de l'éloignement du substrat suivant tout axe perpendiculaire à la surface du substrat sous-jacente à ladite partie mésoporeuse dudit revêtement,

le procédé étant caractérisé en ce qu'au cours de chaque étape e), l'agent porogène représente un pourcentage de la masse totale du sol précurseur plus élevé que celui que représentait l'agent porogène dans le sol précurseur utilisé pour former le film obtenu à l'étape précédente.

Les étapes communes aux deux procédés vont tout d'abord être présentées.

L'article objet de l'invention comprend un substrat sur lequel est déposé le revêtement dont au moins une partie est mésoporeuse et présente un profil d'indice de réfraction tel que défini ci-dessus. Ledit revêtement peut comprendre un film dont au moins une partie est mésoporeuse ou un empilement de plusieurs films. Dans ce qui suit, le revêtement (ou le film) dont au moins une partie est mésoporeuse sera généralement simplement qualifié de revêtement (ou film) mésoporeux.

Le substrat sur lequel les films sont déposés peut être constitué de tout matériau solide, transparent ou non transparent, tels que du verre minéral, une céramique, une vitrocéramique, un métal ou un verre organique, par exemple une matière plastique thermoplastique ou thermodurcissable. De préférence, le substrat est en un matériau transparent et mieux un matériau organique transparent.

Parmi les matériaux thermoplastiques convenant pour les substrats, on peut citer les (co)polymères (méth)acryliques, en particulier le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA), les (co)polymères thio(méth)acryliques, le polyvinylbutyral (PVB), les polycarbonates (PC), les polyuréthanes (PU), les poly(thiouréthanes), les (co)polymères d'allylcarbonates de polyols, les copolymères thermoplastiques éthylène/acétate de vinyle, les polyesters tels que le poly(téréphthalate d'éthylène) (PET) ou le poly(téréphthalate de butylène) (PBT), les polyépisulfures, les polyépoxydes, les copolymères polycarbonates/polyesters, les copolymères de cyclooléfines tels que les copolymères éthylène/norbornène ou éthylène/cyclopentadiène et leurs combinaisons.

Par (co)polymère, on entend un copolymère ou un polymère. Par (méth)acrylate, on entend un acrylate ou un méthacrylate.

Parmi les substrats préférés selon l'invention, on peut citer des substrats obtenus par polymérisation des (métha)crylates d'alkyle, en particulier des (méth)acrylates d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tels que le (méth)acrylate de méthyle et le (méth)acrylate d'éthyle, des (méth)acrylates aromatiques polyéthoxylés tels que les di(méth)acrylates de bisphénols polyéthoxylés, des dérivés allyles tels que les allylcarbonates de polyols aliphatiques ou aromatiques, linéaires

ou ramifiés, des thio(méth)acrylates, des épisulfures et de mélanges précurseurs polythiols/polyisocyanates (pour l'obtention de polythiouréthanes).

Comme exemples de (co)polymères d'allyl carbonates de polyols, on peut citer les (co)polymères d'éthylèneglycol bis (allyl carbonate), de diéthylèneglycol bis 2-méthyl carbonate, de diéthylèneglycol bis (allyl carbonate), d'éthylèneglycol bis (2-chloro allyl carbonate), de triéthylèneglycol bis (allyl carbonate), de 1,3-propanédiol bis (allyl carbonate), de propylèneglycol bis (2-éthyl allyl carbonate), de 1,3-butènediol bis (allyl carbonate), de 1,4-butènediol bis (2-bromo allyl carbonate), de dipropylèneglycol bis (allyl carbonate), de triméthylèneglycol bis (2-éthyl allyl carbonate), de pentaméthylèneglycol bis (allyl carbonate), 10 d'isopropylène bisphénol A bis (allyl carbonate).

Les substrats particulièrement recommandés sont les substrats obtenus par (co)polymérisation du bis allyl carbonate du diéthylèneglycol, vendu, par exemple, sous la dénomination commerciale CR 39® par la société PPG Industries (lentilles ORMA® ESSILOR).

15 Parmi les substrats également particulièrement recommandés, on peut citer les substrats obtenus par polymérisation des monomères thio(méth)acryliques, tels que ceux décrits dans la demande de brevet français FR 2734827 et les polycarbonates.

20 Bien évidemment, les substrats peuvent être obtenus par polymérisation de mélanges des monomères ci-dessus, ou peuvent encore comprendre des mélanges de ces polymères et (co)polymères.

De préférence, toutes les étapes du premier et du second procédé selon l'invention s'effectuent à une température  $\leq$  150 °C, de préférence  $\leq$  130 °C, mieux  $\leq$  120 °C et mieux encore  $\leq$  110 °C. Ainsi, ces procédés sont compatibles avec les substrats organiques.

25 Le revêtement mésoporeux à profil d'indice de réfraction de l'invention peut être formé sur une surface principale d'un substrat nu, c'est-à-dire non revêtu (non vernis), ou sur une surface principale d'un substrat déjà revêtu d'un ou plusieurs revêtements fonctionnels.

30 De préférence, le substrat de l'invention est un substrat de lentille ophtalmique. En optique ophtalmique, il est bien connu de revêtir une surface principale d'un substrat en matériau organique transparent, par exemple une lentille ophtalmique, avec un ou plusieurs revêtements fonctionnels pour améliorer les propriétés optiques et/ou mécaniques de la lentille finale. Aussi, la surface principale du substrat peut être préalablement pourvue d'un revêtement de primaire améliorant la résistance aux chocs (primaire anti-chocs) et/ou l'adhésion des couches ultérieures dans le produit final, d'un revêtement résistant à l'abrasion et/ou aux rayures (hard coat), d'un revêtement polarisé, d'un revêtement photochrome, d'un 35 revêtement coloré, d'un revêtement anti-reflets monocouche ou multicouches ou d'un empilement de deux ou plus de ces revêtements.

Le revêtement de primaire améliorant la résistance aux chocs peut être toute couche de primaire anti-choc classiquement utilisée pour les articles en matériau polymère transparent, tels que des lentilles ophthalmiques.

Parmi les compositions de primaire préférées, on peut citer les compositions à base de 5 polyuréthanes thermoplastiques, telles que celles décrites dans les brevets japonais JP 63-141001 et JP 63-87223, les compositions de primaire poly(méth)acryliques, telles que celles décrites dans le brevet US 5,015,523, les compositions à base de polyuréthanes thermodurcissables, telles que celles décrites dans le brevet EP 0404111 et les compositions 10 à base de latex poly(méth)acryliques ou de latex de type polyuréthane, telles que celles décrites dans les brevets US 5,316,791 et EP 0680492.

Les compositions de primaire préférées sont les compositions à base de polyuréthanes et les compositions à base de latex, en particulier les latex de polyuréthane.

Les latex poly(méth)acryliques sont des latex de copolymères constitués principalement par un (méth)acrylate, tel que par exemple le (méth)acrylate d'éthyle, de 15 butyle, de méthoxyéthyle ou d'éthoxyéthyle, avec une proportion généralement mineure d'au moins un autre co-monomère, tel que par exemple du styrène.

Les latex poly(méth)acryliques préférés sont les latex de copolymères acrylate-styrène. De tels latex de copolymères acrylate-styrène sont disponibles commercialement auprès de la Société ZENECA RESINS sous la dénomination NEOCRYL®.

20 Les latex de polyuréthane sont également connus et disponibles dans le commerce. A titre d'exemple, on peut citer les latex de polyuréthane contenant des motifs polyesters. De tels latex sont également commercialisés par la société ZENECA RESINS sous la dénomination NEOREZ® et par la société BAXENDEN CHEMICALS sous la dénomination WITCOBOND®.

25 Le primaire anti-chocs peut être un primaire de haut indice de réfraction, c'est-à-dire d'indice de réfraction supérieur ou égal à 1,5, voire supérieur ou égal à 1,6.

L'indice de réfraction des compositions de primaire peut être adapté en fonction de l'indice de réfraction du substrat.

30 En particulier, pour des substrats possédant un indice de réfraction élevé, il est possible d'ajuster l'indice de réfraction du primaire en rajoutant dans la composition de primaire des charges minérales d'indices de réfraction élevés, telles que des oxydes métalliques (TiO<sub>2</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SnO<sub>2</sub>, ...), éventuellement composites.

On peut également utiliser dans les compositions de primaire des mélanges de ces latex, en particulier de latex polyuréthane et de latex poly(méth)acrylique.

35 Ces compositions de primaire peuvent être déposées sur les faces de l'article par trempage ou centrifugation puis séchées à une température d'au moins 70 °C et pouvant aller jusqu'à 100 °C, de préférence de l'ordre de 90 °C, pendant une durée de 2 minutes à 2

heures, généralement de l'ordre de 15 minutes, pour former des couches de primaire ayant des épaisseurs, après cuisson, de 0,2 à 2,5 µm, de préférence de 0,5 à 1,5 µm.

Les revêtements résistant à l'abrasion et/ou aux rayures sont de préférence des revêtement durs à base de poly(méth)acrylates ou de silicones. Parmi les revêtements durs 5 anti-abrasion et/ou anti-rayures recommandés dans la présente invention, on peut citer les revêtements obtenus à partir de compositions à base d'hydrolysats de silane, en particulier d'hydrolysats d'époxy silane telles que celles décrites dans la demande de brevet français FR 2702486 et dans les brevets US 4,211,823 et US 5,015,523.

Le revêtement résistant à l'abrasion et/ou aux rayures peut être un revêtement de haut 10 indice de réfraction, c'est-à-dire d'indice de réfraction supérieur ou égal à 1,5, voire supérieur ou égal à 1,6.

Comme cela est bien connu de l'homme du métier, il est possible d'ajouter dans la composition pour revêtement anti-abrasion et/ou anti-rayures des charges colloïdales, en particulier des oxydes métalliques tels que ceux cités précédemment dans le cas des 15 primaires, afin d'augmenter l'indice de réfraction du revêtement anti-abrasion et/ou anti-rayures.

Une composition pour revêtement anti-abrasion et/ou anti-rayures préférée est celle divulguée dans le brevet FR 2702486 au nom du déposant. Elle comprend un hydrolysat d'époxy trialcoxysilane et de dialkyl dialcoxysilane, de la silice colloïdale et une quantité 20 catalytique de catalyseur de durcissement à base d'aluminium tel que l'acétylacétonate d'aluminium, le reste étant essentiellement constitué par des solvants classiquement utilisés pour la formulation de telles compositions. Préférentiellement l'hydrolysat utilisé est un hydrolysat de  $\gamma$ -glycidoxypropytriméthoxysilane (GLYMO) et de diméthyldiéthoxysilane (DMDES).

25 Selon des modes de réalisation préférés de l'invention, le revêtement mésoporeux à profil d'indice de réfraction, qui joue le rôle de revêtement anti-reflets, est déposé sur un substrat revêtu successivement d'une couche de primaire anti-chocs puis d'un revêtement anti-abrasion et/ou anti-rayures, ou bien sur un substrat directement revêtu d'un revêtement anti-abrasion et/ou anti-rayures.

30 La surface de l'article sur laquelle sera déposé le futur revêtement mésoporeux à profil d'indice de réfraction peut optionnellement subir un pré-traitement destiné à renforcer l'adhésion de ce revêtement. Parmi les pré-traitements envisageables, on peut citer un traitement corona, par plasma sous vide, par faisceau d'ions, par faisceau d'électrons, ou un traitement par un acide ou une base.

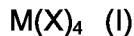
35 L'étape b) des procédés de l'invention est une étape de préparation d'un sol précurseur d'un film mésoporeux.

Les sols précurseurs de films mésoporeux sont bien connus de l'état de la technique. Dans la présente invention, ils comprennent au moins un agent précurseur inorganique ou un hydrolysat de cet agent précurseur, au moins un agent porogène, au moins un solvant organique, de l'eau, et éventuellement un catalyseur d'hydrolyse de l'agent précurseur inorganique.

5 Selon l'invention, le sol précurseur d'un film mésoporeux peut être obtenu par dissolution d'au moins un agent précurseur inorganique et d'au moins un agent porogène dans un mélange d'eau et de solvant organique - généralement un milieu hydro-alcoolique. Dans certains cas, un chauffage peut être employé pour faciliter la dissolution des différents 10 composés. Une fois tous les composants dissous, le sol est si nécessaire refroidi et agité dans des conditions suffisantes (un chauffage peut être employé) pour permettre une co-condensation des précurseurs et éventuellement la formation avant le dépôt de particules colloïdales comprenant l'agent porogène dispersé à l'intérieur du réseau en croissance. Le sol est alors prêt à être déposé sous forme de film sur une surface principale du substrat. Il est à 15 noter que dans le cas d'un agent porogène tensioactif, les particules colloïdales (micelles) se forment au cours de l'étape de dépôt.

Par "agent précurseur inorganique", il faut comprendre un agent organique ou inorganique qui, s'il était polymérisé seul, conduirait à la formation d'une matrice inorganique.

20 L'agent précurseur inorganique est de préférence choisi parmi les composés et mélanges de composés organométalliques ou organométalloïdes de formule :



dans laquelle M représente un métal ou métalloïde tétravalent, de préférence le silicium et les groupes X, identiques ou différents, sont des groupes hydrolysables préférentiellement choisis parmi les groupes alcoxy, acyloxy et halogènes, de préférence alcoxy.

25 Parmi les métaux tétravalents représentés par M, on peut citer des métaux tels que Sn ou des métaux de transition tels que Zr, Hf ou Ti. M représente de préférence le silicium et dans ce cas le composé (I) est le précurseur d'une matrice à base de silice ou de silicate d'au moins un métal.

30 Parmi les groupes X, les groupes alcoxy -O-R sont de préférence des groupes alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, les groupes acyloxy -O-C(O)R sont de préférence des groupes dans lesquels R est un radical alkyle, préférentiellement en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, tel que méthyle ou éthyle, et les halogènes sont préférentiellement Cl, Br ou I. De préférence, les groupes X sont des groupes alcoxy, et en particulier méthoxy ou éthoxy, et mieux éthoxy, ce qui fait de l'agent précurseur inorganique (I) un alcoolate métallique ou de métalloïde.

35 Lorsqu'un catalyseur d'hydrolyse de l'agent précurseur inorganique est employé, il remplit le rôle de catalyseur de condensation en catalysant l'hydrolyse des groupes X du composé de formule (I).

Les composés (I) préférés sont les orthosilicates de tétraalkyle. Parmi ceux-ci, on utilise avantageusement le tétraéthoxysilane (ou orthosilicate de tétraéthyle)  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  noté TEOS, le tétraméthoxysilane  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$  noté TMOS, ou le tétrapropoxysilane  $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  noté TPOS, et de préférence le TEOS.

5 Les agents précurseurs inorganiques présents dans le sol représentent en général de 10 à 30 % en masse par rapport à la masse totale du sol précurseur.

Les solvants organiques ou le mélange de solvants organiques convenant pour la préparation du sol précurseur selon l'invention sont tous des solvants classiquement utilisés, et plus particulièrement les solvants polaires, notamment les alcanols comme le méthanol, 10 l'éthanol, l'isopropanol, l'isobutanol, le *n*-butanol et leurs mélanges. D'autres solvants, de préférence hydrosolubles, peuvent être employés, tels que le 1,4-dioxane, le tétrahydrofurane ou l'acétonitrile. Le solvant organique préféré est l'éthanol.

En général, le solvant organique représente de 40 à 90 % en masse par rapport à la masse totale du sol précurseur.

15 L'eau présente dans le sol précurseur représente généralement de 10 à 20 % en masse de la masse totale du sol précurseur.

Le milieu dans lequel se trouve l'agent précurseur inorganique est en général un milieu acide, le caractère acide du milieu étant obtenu par addition, par exemple, d'un acide minéral, typiquement HCl ou un acide organique tel que l'acide acétique, de préférence HCl.

20 L'agent porogène du sol précurseur peut être un agent porogène amphiphile ou non amphiphile. Généralement, il s'agit d'un composé organique. Il peut être utilisé seul ou en mélange avec d'autres agents porogènes.

Comme agents porogènes non amphiphiles utilisables dans la présente invention, on peut citer :

25 - des polymères synthétiques tels que le polyoxyde d'éthylène, de masse molaire comprise entre 50000 et 300000, le polyéthylèneglycol, de masse molaire comprise entre 50000 et 300000,

- la gamma-cyclodextrine, l'acide lactique, et d'autres matériaux biologiques tels que des protéines ou des sucres tels que le D-glucose ou le maltose.

30 L'agent porogène est de préférence un amphiphile du type tensioactif. Une caractéristique essentielle d'un tel composé est qu'il est capable de former des micelles en solution suite à l'évaporation des solvants qui concentre la solution, pour conduire la formation d'un film mésostructuré à matrice minérale. Il joue donc le rôle d'agent structurant.

35 Les composés tensioactifs peuvent être non ioniques, cationiques, anioniques ou amphotères. Ces agents tensioactifs sont pour la plupart disponibles dans le commerce.

Parmi les composés tensioactifs ioniques, on peut citer le dodécylbenzène sulfonate de sodium, les sulfates d'alcool gras éthoxylés, le bromure de cetyltriméthylammonium

(CTAB), le chlorure de cétyltriméthylammonium (CTAC), le dodécylsulfate de sodium (SDS), l'acide azobiscyanopentanoïque.

Parmi les tensioactifs non ioniques, on peut citer les alcools gras éthoxylés, les diols acétyléniques éthoxylés, les composés du type copolymère à blocs comportant à la fois des 5 blocs hydrophiles et des blocs hydrophobes, les poly(alkylènoxy)alkyl-éthers et les surfactants incorporant un groupe sorbitane.

Parmi les surfactants du type copolymère à blocs, on utilise de préférence les triblocs dans lesquels un bloc hydrophobe poly(oxyde d'alkylène) avec un motif oxyde d'alkylène comportant au moins trois atomes de carbone, tel que le bloc poly(oxyde de propylène), est 10 lié linéairement et de façon covalente à ses deux extrémités à un bloc hydrophile poly(oxyde d'alkylène) tel que le bloc poly(oxyde d'éthylène), ou les copolymères diblocs dans lesquels, par exemple, un bloc poly(oxyde d'éthylène) est lié linéairement et de façon covalente à un bloc poly(oxyde de butylène) ou poly(oxyde de propylène). On peut citer à titre d'exemple les 15 polyoxyéthylène-polyoxypropylène-polyoxyéthylène (PEO-PPO-PEO) tels que ceux décrits par Zhao et al. dans *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6024-6036, ou ceux commercialisés par BASF sous la dénomination PLURONIC®, notés  $(EO)_x-(PO)_y-(EO)_z$  ou  $HO(CH_2CH_2O)_x-(CH_2CH(CH_3)O)_y-(CH_2CH_2O)_zH$ , ou les polyoxyéthylène-polyoxybutylène-polyoxyéthylène (PEO-PBO-PEO) notés  $(EO)_x-(BO)_y-(EO)_z$  ou  $HO(CH_2CH_2O)_x-(CH_2CH(CH_3CH_2)O)_y-(CH_2CH_2O)_zH$ , ou bien les copolymères à blocs PEO-PPO ramifiés commercialisés par BASF 20 sous la dénomination TETRONIC®, qui sont des copolymères à blocs tétrafonctionnels issus de l'addition séquencée d'oxyde de propylène et d'oxyde d'éthylène sur l'éthylènediamine. Dans les formules ci-dessus, x et z sont de préférence supérieurs à 5, y est de préférence 25 supérieur à 20.

Des exemples spécifiques des composés ci-dessus sont le PE6800 de formule  $(EO)_{73}-(PO)_{28}-(EO)_{73}$  et le PE10400 de formule  $(EO)_{27}-(PO)_{61}-(EO)_{27}$ , Tetronic 908 (également connu sous le nom Poloxamine 908), Pluronic F68, F77, et F108. Il est également possible d'employer les copolymères triblocs inverses de ceux décrits ci-dessus, par exemple les triblocs PPO-PEO-PPO.

Parmi les surfactants du type poly(alkylènoxy)alkyl-éthers, on préfère les 30 poly(éthylènoxy)alkyl-éthers, de formule générale  $C_nH_{2n+1}(OCH_2CH_2)_xOH$ , notamment ceux pour lesquels  $n \geq 12$  et  $x \geq 8$ , par exemple les surfactants commercialisés par ICI sous la dénominations BRIJ®, tels que BRIJ 56® ( $C_{16}H_{33}(OCH_2CH_2)_{10}OH$ ), BRIJ 58® ( $C_{16}H_{33}(OCH_2CH_2)_{20}OH$ ) et BRIJ 76® (polyoxyéthylène (10) stéaryl éther ou  $C_{18}H_{37}(OCH_2CH_2)_{10}OH$ ).

35 Parmi les surfactants incorporant un groupe sorbitane, on peut utiliser les surfactants commercialisés par ICI sous la dénomination TWEEN®, qui sont des polyoxyéthylène

sorbitane estérifiés par des acides gras, ou les surfactants commercialisés par Aldrich Chem. Co. sous la dénomination SPAN®, qui ont une tête sorbitane estérifiée par des acides gras.

Les agents porogènes préférés sont le CTAB et les copolymères diblocs ou triblocs, préférentiellement triblocs, d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène, et parmi ces agents 5 porogènes, le CTAB est préféré.

En général, l'agent porogène représente de 2 à 10 % de la masse totale du sol précurseur.

Un inconvénient des films mésoporeux à matrice uniquement composée d'agents précurseurs inorganiques tels que décrits ci-dessus est leur faible stabilité en présence d'une 10 atmosphère chargée en humidité. Ces films ont une propension à se charger en eau au cours du temps, ce qui modifie leurs propriétés initiales.

Cette question de la stabilité des propriétés optiques des films mésoporeux ou mésostructurés est particulièrement importante si ceux-ci doivent être utilisés dans le domaine de l'optique, car, contrairement à des applications dans le domaine des semi- 15 conducteurs, où l'on peut envisager une variation du coefficient diélectrique dans des limites prédéfinies sans affecter le fonctionnement du semi-conducteur, des variations dans le temps très faibles d'indice de réfraction ont une conséquence immédiatement perceptible dans le domaine optique, par exemple en altérant la couleur et les performances du revêtement.

Afin de disposer de films (ou revêtements) mésoporeux présentant une stabilité accrue 20 dans le temps, en particulier pour des applications dans le domaine de l'optique, et plus spécifiquement de l'optique ophtalmique, il est possible de préparer un film possédant une matrice présentant un caractère hydrophobe, notamment pour que l'eau ne s'y introduise pas. Dans ce qui suit, ces films seront simplement qualifiés de "films possédant une matrice hydrophobe."

25 Par rapport aux films à matrice de silice ou à base d'un autre métal ou métalloïde non porteur de groupes hydrophobes, ces films à matrice hydrophobe sont préférés.

Par groupes "hydrophobes," on entend dans le cadre de la présente invention, des combinaisons d'atomes qui ne sont pas susceptibles de s'associer avec des molécules d'eau, notamment par liaison hydrogène. Ce sont généralement des groupes organiques non 30 polaires, exempts d'atomes chargés. Les groupes alkyle, phényle, fluoroalkyle, (poly)fluoro alcoxy[(poly)alkylèneoxy] alkyle et l'atome d'hydrogène entrent donc dans cette catégorie.

Selon l'invention, le caractère hydrophobe du film peut être obtenu selon deux méthodes différentes, ou selon un combinaison de ces deux méthodes.

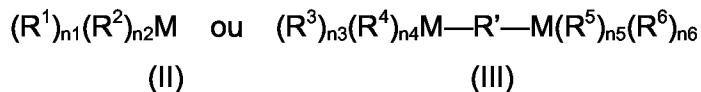
La première méthode d'hydrophobation met en jeu l'introduction d'au moins un agent 35 précurseur hydrophobe porteur d'au moins un groupe hydrophobe dans le sol précurseur avant l'étape de dépôt du film du sol précurseur.

La seconde méthode d'hydrophobation met en jeu le traitement du film après l'étape de dépôt c) ou si elle existe, après l'étape de consolidation d), par au moins un composé réactif hydrophobe porteur d'au moins un groupe hydrophobe.

5 Comme indiqué ci-dessus, il est possible de combiner ces deux techniques d'hydrophobation, c'est-à-dire introduire au moins un agent précurseur hydrophobe porteur d'au moins un groupe hydrophobe dans le sol précurseur avant l'étape de dépôt du film du sol précurseur puis traiter le film après l'étape de dépôt ou si elle existe, après l'étape de consolidation, par au moins un composé réactif hydrophobe porteur d'au moins un groupe hydrophobe. Nécessairement, ledit composé réactif hydrophobe est différent dudit agent précurseur hydrophobe. Dans ce cas, le post-traitement du film à matrice hydrophobe par un 10 deuxième composé hydrophobe est destiné à renforcer le caractère hydrophobe du film.

La première technique d'hydrophobation va tout d'abord être décrite. Selon ce mode de réalisation, l'agent précurseur inorganique et l'agent précurseur hydrophobe sont les deux agents précurseurs de la matrice du film, dont les murs entoureront les mésopores dans le film mésoporeux final.

L'agent précurseur hydrophobe est préférentiellement choisi parmi les composés et les mélanges de composés de formules (II) ou (III) :



**dans lesquelles :**

- M représente un métal ou métalloïde tétravalent, par exemple Si, Sn, Zr, Hf ou Ti, de préférence le silicium.

25 -  $R^1$ ,  $R^3$  et  $R^5$ , identiques ou différents, représentent des groupes hydrophobes hydrocarbonés saturés ou non, de préférence en  $C_1$ - $C_8$  et mieux en  $C_1$ - $C_4$ , par exemple un groupe alkyle, tel que méthyle ou éthyle, un groupe vinyle, un groupe aryle, par exemple phényle, éventuellement substitués, notamment par un ou plusieurs groupes alkyles en  $C_1$ - $C_4$ , ou représentent les groupes analogues fluorés ou perfluorés des groupes hydrocarbonés précités, par exemple des groupes fluoroalkyles, perfluoroalkyles, ou un groupe (poly)fluoro ou perfluoro alcoxy[(poly)alkylèneoxy]alkyle. De préférence  $R^1$ ,  $R^3$  et  $R^5$  représentent le groupe méthyle.

- R<sup>2</sup>, R<sup>4</sup> et R<sup>6</sup>, identiques ou différents, représentent des groupes hydrolysables, choisis préférentiellement parmi les groupes alcoxy -O-R, en particulier alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, acyloxy -O-C(O)R où R est un radical alkyle, préférentiellement en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, de préférence méthyle ou éthyle, et les halogènes tels que Cl, Br et I. Ce sont de préférence des groupes alcoxy, notamment méthoxy ou éthoxy, et mieux éthoxy.

- R' représente un groupe divalent, par exemple un groupe alkylène linéaire ou ramifié, éventuellement substitué, un groupe cycloalkylène, éventuellement substitué, un groupe arylène, éventuellement substitué ou une combinaisons des groupes précités de même catégorie et/ou de catégories différentes, notamment les groupes cycloalkylènealkylènes, biscycloalkylènes, biscycloalkylènealkylènes, arylènealkylènes, bisphénylènes et bisphénylènealkylènes. Parmi les groupes alkylènes préférés, on peut citer les groupes alkylènes linéaires en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, par exemple le groupe méthylène -CH<sub>2</sub>-, le groupe éthylène -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, butylène, hexylène, notamment 1,4-butylène et 1,6-hexylène et les radicaux alkylènes ramifiés en C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> tels que les radicaux 1,4-(4-méthyl pentylène), 1,6-(2,2,4-triméthyl hexylène), 1,5-(5-méthyl hexylène), 1,6-(6-méthyl heptylène), 1,5-(2,2,5-triméthyl hexylène), 1,7-(3,7-diméthyl octylène), 2,2-(diméthylpropylène) et 1,6-(2,4,4-triméthyl hexylène). Parmi les radicaux cycloalkylènes préférés, on peut citer les radicaux cyclopentylène et cyclohexylène, éventuellement substitués notamment par des groupes alkyles. R' représente de préférence un groupe méthylène, éthylène ou phénylène.

15 - n<sub>1</sub> est un entier de 1 à 3, n<sub>2</sub> est un entier de 1 à 3, n<sub>1</sub> + n<sub>2</sub> = 4,  
 - n<sub>3</sub>, n<sub>4</sub>, n<sub>5</sub>, et n<sub>6</sub> sont des entiers de 0 à 3 à la condition que les sommes n<sub>3</sub> + n<sub>5</sub> et n<sub>4</sub> + n<sub>6</sub> soient différentes de zéro, et n<sub>3</sub> + n<sub>4</sub> = n<sub>5</sub> + n<sub>6</sub> = 3.

Les agents précurseurs hydrophobes préférés sont les alkylalcoxysilanes, notamment les alkyltrialcoxysilanes, tel que le méthyltriéthoxysilane (MTEOS, CH<sub>3</sub>Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>), les vinylalcoxysilanes, notamment les vinyltrialcoxysilanes, tel que le vinyltriéthoxysilane, les fluoroalkyl alcoxysilanes, notamment les fluoroalkyl trialcoxysilanes tel que le 3,3,3-trifluoropropyltriméthoxysilane de formule CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> et les arylalcoxysilanes, notamment les aryltrialcoxysilanes. On peut également employer des dialkyldialcoxysilanes tels que le diméthyldiéthoxysilane. L'agent précurseur hydrophobe particulièrement préféré est le méthyltriéthoxysilane (MTEOS).

En général, le rapport molaire de l'agent précurseur hydrophobe à l'agent précurseur inorganique varie de 10/90 à 50/50, mieux de 20/80 à 45/55, et est de préférence égal à 40/60, notamment lorsqu'on utilise le MTEOS comme agent précurseur hydrophobe dans le sol précurseur.

30 Typiquement, l'agent précurseur hydrophobe porteur d'au moins un groupe hydrophobe représente de 1 à 50 % en masse par rapport à la masse totale du sol précurseur, et le rapport de la masse d'agents porogènes à la somme de la masse d'agents précurseurs inorganiques et de la masse d'agents précurseurs hydrophobes porteurs d'au moins un groupe hydrophobe éventuellement ajoutés dans le sol précurseur, varie de 0,01 à 35 5, de préférence de 0,05 à 1.

L'agent précurseur hydrophobe porteur d'au moins un groupe hydrophobe peut être dissous dans le sol précurseur du film mésoporeux, ou introduit dans ce sol précurseur sous forme de solution dans un solvant organique.

Un procédé particulièrement recommandé pour la préparation du sol précurseur d'un film mésoporeux selon ce mode de réalisation de l'invention est un procédé en deux étapes d'incorporation des agents précurseurs, comprenant une première étape de pré-hydrolyse et de condensation en présence généralement d'un catalyseur acide de l'agent précurseur inorganique tel que défini précédemment (formant ce qui sera appelé un "sol de silice" dans le cas où l'agent précurseur inorganique est un précurseur de silice), suivie d'une deuxième étape de mélange avec l'agent précurseur hydrophobe avec éventuellement introduction concomitante de l'agent porogène.

L'intérêt d'une telle hydrolyse en deux étapes est de pouvoir introduire des quantités élevées d'agent précurseur hydrophobe et atteindre un rapport molaire de l'agent précurseur hydrophobe à l'agent précurseur inorganique aussi haut que 50/50, en préservant une structure ordonnée dans le film.

L'hydrolyse est effectuée en milieu acide, en ajoutant de l'eau à un pH généralement inférieur à 4, mieux inférieur à 2, et le plus souvent allant de 1 à 2.

Lors de la première étape, l'hydrolyse du composé précurseur inorganique est de préférence effectuée en présence d'un léger excès d'eau. Dans le cas d'un agent précurseur inorganique de formule (I), on utilise typiquement une quantité d'eau de 1 à 1,5 fois la quantité molaire d'eau nécessaire pour une hydrolyse stoechiométrique des groupements hydrolysables du composé  $M(X)_4$ . On laisse ensuite la réaction se poursuivre (vieillissement du sol). Au cours de cette opération, le sol est préférentiellement maintenu à une température de l'ordre de 50 à 70 °C, typiquement 60 °C, pendant 30 minutes à 2 heures. On peut aussi procéder à la condensation à des températures plus basses, mais avec des temps de condensation plus longs.

De préférence encore, le sol précurseur est déposé et le film de sol précurseur formé rapidement après introduction de l'agent précurseur hydrophobe dans le sol précurseur, préférentiellement dans un temps de 5 minutes ou moins, et mieux dans un temps de deux minutes ou moins après introduction de l'agent précurseur hydrophobe dans le sol précurseur. Procéder dans ce délai très court permet de minimiser la réaction de condensation de l'agent précurseur hydrophobe avant le dépôt et la formation du film. En d'autres termes, on induit simplement une hydrolyse partielle de l'agent précurseur hydrophobe sans induire une formation significative d'espèces condensées provenant de cet agent.

La seconde technique d'hydrophobation selon l'invention va maintenant être décrite. Selon ce mode de réalisation de l'invention, une étape de traitement du film par au moins un

composé réactif hydrophobe porteur d'au moins un groupe hydrophobe est réalisée après l'étape de dépôt ou si elle existe, après l'étape de consolidation.

Le traitement du film par le composé réactif hydrophobe ou le mélange de composés réactifs hydrophobes s'effectue selon l'invention de préférence par contact du composé réactif hydrophobe ou du mélange de composés réactifs hydrophobes à l'état liquide ou de vapeur, de préférence de vapeur, avec ledit film. En phase liquide, il est avantageux de dissoudre ou diluer le composé réactif hydrophobe dans un solvant et de porter cette solution à reflux en y ayant au préalable plongé le film devant être traité. Il est également possible de travailler à température ambiante en réalisant un traitement du film par ultrasons pendant l'étape de traitement dudit film par le ou les composé(s) réactif(s) hydrophobe(s), par exemple en plongeant le substrat revêtu du film devant être traité dans la cuve d'un bac à ultrasons contenant le composé réactif hydrophobe ou le mélange de composés réactifs hydrophobes.

Dans le cas d'une matrice à base de silice, qui comprend des groupes silanols, le composé réactif hydrophobe est réactif vis-à-vis des groupes silanols et un traitement par ce composé conduit à une matrice de silice dont au moins une partie des groupes silanols ont été dérivatisés en groupes hydrophobes. Il est possible d'utiliser un large excès de composé réactif hydrophobe par rapport à la quantité de groupes silanols à greffer pour accélérer la réaction.

Selon une première variante, cette étape additionnelle, appelée "greffage post-synthétique", est réalisée au cours de l'étape d'élimination de l'agent porogène. Cette variante est particulièrement adaptée lorsque cette étape d'élimination est une étape d'extraction par solvant. Ainsi, on peut combiner les deux traitements en utilisant une solution d'agent réactif hydrophobe porteur d'au moins un groupe hydrophobe dans un solvant d'extraction de l'agent porogène.

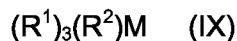
Selon une deuxième variante, l'étape additionnelle de greffage post-synthétique est réalisée après l'étape d'élimination de l'agent porogène. Ce mode de réalisation, qui met en jeu le traitement d'un film mésoporeux, est connu de la littérature et a notamment été décrit dans les demandes US 2003/157311 et WO 99/09383.

Selon une troisième variante, l'étape additionnelle de greffage post-synthétique est réalisée avant l'étape d'élimination de l'agent porogène.

Lorsque le revêtement de l'invention est un revêtement multicouches, l'étape de greffage post-synthétique est commune à toutes les couches dudit revêtement.

Les composés réactifs hydrophobes porteurs d'au moins un groupe hydrophobe convenant particulièrement pour la présente invention sont des composés d'un métal ou métalloïde tétravalent, préférentiellement du silicium, comportant une seule fonction capable de réagir avec les groupes hydroxyles restants dans le film, en particulier une fonction Si-Cl, Si-NH-, Si-OR où R est un groupe alkyle, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

De préférence, ledit composé réactif hydrophobe est choisi parmi les composés et les mélanges de composés de formule (IX) :



5

dans laquelle :

- M représente un métal ou métalloïde tétravalent, par exemple Si, Sn, Zr, Hf ou Ti, de préférence le silicium.

- les groupes R<sup>1</sup>, identiques ou différents, représentent des groupes hydrophobes hydrocarbonés saturés ou non, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> et mieux en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, par exemple un groupe alkyle, tel que méthyle ou éthyle, un groupe vinyle, un groupe aryle, par exemple phényle, éventuellement substitués, notamment par un ou plusieurs groupes alkyles en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, ou représentent les groupes analogues fluorés ou perfluorés des groupes hydrocarbonés précités, par exemple des groupes fluoroalkyles, perfluoroalkyles, ou un groupe (poly)fluoro ou perfluoro alcoxy[(poly)alkylèneoxy]alkyle. De préférence, le groupe R<sup>1</sup> est un groupe méthyle.

- le groupe R<sup>2</sup> représente un groupe hydrolysable, choisi préférentiellement parmi les groupes alcoxy -O-R, en particulier alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, acyloxy -O-C(O)R où R est un radical alkyle, préférentiellement en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, de préférence méthyle ou éthyle, amino éventuellement substitué par un ou deux groupes fonctionnels, par exemple un groupe alkyle ou silane, et les halogènes tels que Cl, Br et I. Ce sont de préférence des groupes alcoxy, notamment méthoxy ou éthoxy, chloro ou -NHSiMe<sub>3</sub>.

Comme composé réactif hydrophobe, on peut utiliser avantageusement un fluoroalkyl chlorosilane, notamment un tri(fluoroalkyl)chlorosilane ou un fluoroalkyl dialkyl chlorosilane tel que le 3,3,3-trifluoropropyldiméthyl chlorosilane de formule CF<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl, un alkylalkoxysilane, notamment un trialkylalcoxysilane, tel que le triméthylméthoxysilane (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiOCH<sub>3</sub>, un fluoroalkyl alcoxysilane, notamment un tri(fluoroalkyl)alcoxysilane ou un fluoroalkyl dialkyl alcoxysilane, un alkylchlorosilane, notamment un trialkylchlorosilane, tel que le triméthylchlorosilane, un trialkylsilazane ou un hexaalkyldisilazane.

30 Dans un mode préféré de réalisation, le composé réactif hydrophobe comprend un groupe trialkylsilyle, préférentiellement un groupe triméthysilyle, et un groupe silazane, en particulier un groupe disilazane. Le composé réactif hydrophobe particulièrement préféré est le 1,1,1,3,3-hexaméthyldisilazane (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si-NH-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, noté HMDS.

35 Dans la présente invention, l'étape additionnelle de post-traitement par ledit composé réactif hydrophobe s'effectue préférentiellement à une température ≤ 150 °C, de préférence ≤ 130 °C, mieux ≤ 120 °C et mieux encore ≤ 110 °C.

De façon optionnelle, le revêtement à profil d'indice de l'invention peut comprendre, en tant que couche interne (la plus proche du substrat) une couche d'un matériau non mésoporeux tel que la silice, d'épaisseur comprise entre 1 et 100 nm. Cette couche additionnelle peut permettre d'améliorer les performances dudit revêtement, notamment en minimisant son facteur moyen de réflexion.

5 L'étape c) de dépôt du film de sol précurseur sur la surface principale du substrat (ou sur la couche additionnelle non mésoporeuse décrite ci-dessus) peut se faire par tout procédé classique, par exemple dépôt au trempé, dépôt par pulvérisation ou dépôt par centrifugation, de préférence par centrifugation. De préférence, l'étape c) de dépôt est effectuée dans une 10 atmosphère présentant un taux d'humidité relative (HR) variant de 40 à 80 %.

La structure du film de sol précurseur déposé peut éventuellement être consolidée au cours d'une étape de consolidation, qui consiste à éventuellement terminer l'élimination du solvant ou mélange de solvants organiques du film de sol précurseur et/ou de l'excès éventuel d'eau et poursuivre la condensation, par exemple des silanols résiduels présents dans le sol 15 dans le cas d'une matrice à base de silice, généralement par chauffage dudit film. Un tel traitement thermique permet d'augmenter le degré de polymérisation du réseau de silice. De préférence, l'étape de consolidation s'effectue par chauffage à une température  $\leq 150$  °C, de préférence  $\leq 130$  °C, mieux  $\leq 120$  °C et mieux encore  $\leq 110$  °C.

20 A l'issue de la polymérisation, qui forme un matériau composite, on obtient un substrat revêtu d'un film précurseur d'un film mésoporeux, c'est-à-dire qui conduira à un film mésoporeux une fois l'agent porogène au moins partiellement éliminé.

Selon l'invention, il est possible de déposer sur le substrat un seul film précurseur d'un film mésoporeux, ou bien un revêtement multicouche comprenant un empilement de plusieurs films précurseurs de films mésoporeux.

25 L'élimination de l'agent porogène présent au sein d'un film conduit à l'obtention d'un film mésoporeux, aux pores remplis d'air, l'indice de réfraction dudit film étant plus faible que celui du film initial.

Ainsi, en utilisant un sol comprenant le tétraéthoxysilane en tant qu'agent précurseur inorganique et le CTAB en tant qu'agent porogène, dans un rapport molaire CTAB/TEOS égal 30 à 0,10, on obtient un film mésostructuré de structure hexagonale 3d et d'indice de réfraction valant environ 1,48. L'indice de réfraction après élimination du tensioactif dépend de la technique d'élimination choisie mais vaut généralement de 1,22 à 1,29 pour ce rapport molaire CTAB/TEOS, et typiquement environ 1,25. Un film mésoporeux à matrice hydrophobe peut présenter un indice de réfraction du même ordre.

De préférence, l'élimination de l'agent porogène est réalisée par toute méthode appropriée permettant de travailler à basse température, c'est-à-dire à une température  $\leq 150$  °C, de préférence  $\leq 130$  °C, mieux  $\leq 120$  °C et mieux encore  $\leq 110$  °C.

Le premier procédé de l'invention est préférentiellement mis en œuvre avec des substrats revêtus d'un revêtement comprenant un seul film précurseur d'un film mésoporeux, ou bien plusieurs de ces films de composition identique.

Au cours de l'étape e), l'agent porogène est éliminé partiellement d'au moins une partie du revêtement comprenant le film déposé au cours de l'étape c) de façon à créer dans ladite partie du revêtement un gradient d'indice de réfraction perpendiculaire à la surface du substrat sous-jacente à ladite partie du revêtement et dirigé vers la surface dudit revêtement la plus proche du substrat.

Dans la présente demande, une élimination de l'agent porogène d'au moins une partie du revêtement signifie qu'au moins une partie de la surface externe du revêtement (on parlera de zone localisée du revêtement) est soumise au traitement d'élimination. Ce traitement localisé peut affecter une couche (film) du revêtement ou plusieurs couches du revêtement si celui-ci est multicouches. Les zones localisées de la surface du revêtement affectées par le traitement d'élimination peuvent avoir des dimensions aussi faibles que 0.1 à 200 µm.

Dans la présente demande, une élimination partielle de l'agent porogène signifie que celui-ci est éliminé jusqu'à une certaine profondeur du revêtement, et que le revêtement final comprendra une épaisseur de laquelle l'agent porogène n'aura pas été éliminé. Le traitement d'élimination peut affecter une partie ou la totalité de la surface externe du revêtement.

Les techniques d'élimination partielle mises en œuvre conduisent à un front d'élimination tel que l'épaisseur de revêtement dans laquelle a eu lieu l'élimination est essentiellement la même dans toute la partie de l'article soumise à l'élimination.

De façon pratique, l'élimination partielle de l'agent porogène peut être réalisée par dégradation contrôlée de celui-ci, par exemple par oxydation par exposition à un plasma par exemple d'oxygène ou d'argon ou à de l'ozone généré par exemple par une lampe UV, par décharge corona ou bien par photo-dégradation au moyen d'une exposition à un rayonnement lumineux.

Ces méthodes permettent une dégradation de l'agent porogène à des températures proches de l'ambiante, par diffusion d'espèces jusqu'à la profondeur souhaitée au sein du revêtement précurseur du revêtement mésoporeux, de sorte qu'un gradient de concentration en agent porogène soit créé.

Etant donné que l'élimination de l'agent porogène affecte en premier lieu la partie externe du film, celle-ci aura un indice de réfraction plus faible que la partie interne du film qui n'aura pas subi le processus d'élimination, quelle que soit la méthode d'élimination employée. On obtient ainsi au sein de ladite partie du revêtement un profil de concentration en agent

porogène monotone et continu, et donc un profil d'indice de réfraction monotone et continu, c'est-à-dire un gradient d'indice de réfraction, perpendiculaire à la surface du substrat sous-jacente à ladite partie du revêtement et dirigé vers le substrat. Un dosage SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) permet d'établir le profil de concentration en établissant un profil de répartition en profondeur de chaque élément (Si, O, C...), tout comme la technique RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry).

Selon la façon dont est conduite l'élimination de l'agent porogène, deux catégories de revêtements mésoporeux à profil d'indice de réfraction peuvent être obtenues : i) l'agent porogène a été éliminé jusqu'à une certaine profondeur d'au moins une zone localisée du revêtement : au moins une zone localisée du revêtement est donc mésoporeuse jusqu'à une certaine profondeur dudit revêtement ; ii) l'agent porogène a été éliminé jusqu'à une certaine profondeur de la totalité du revêtement : la totalité du revêtement est donc mésoporeuse jusqu'à une certaine profondeur dudit revêtement.

Le cas de figure ii) correspond au mode de réalisation préféré du premier procédé de l'invention.

A l'issue de l'étape e), on récupère donc un substrat ayant une surface principale revêtue d'un revêtement dont au moins une partie est mésoporeuse, et dont le profil d'indice de réfraction tire son origine du fait que l'agent porogène a seulement été partiellement éliminé du revêtement.

Le second procédé de l'invention nécessite la préparation d'un empilement d'au moins deux films précurseurs d'un film mésoporeux, éventuellement structurés (ce qui est généralement le cas lorsque l'agent porogène est de type amphiphile). En effet, le profil d'indice de réfraction présenté par l'article final tire son origine de la façon dont est créé cet empilement dans le cadre de ce second procédé. De préférence, le revêtement obtenu selon ce mode de réalisation de l'invention comprend un empilement de trois couches.

L'étape e) de ce second procédé est donc une étape de dépôt sur le film résultant de l'étape précédente d'un film d'un sol comprenant au moins un agent précurseur inorganique, au moins un agent porogène, au moins un solvant organique, de l'eau et éventuellement un catalyseur d'hydrolyse de l'agent précurseur inorganique, ces composants étant tels que définis précédemment, mais à la condition que l'agent porogène représente un pourcentage de la masse totale du sol précurseur plus élevé que celui que représentait l'agent porogène dans le sol précurseur utilisé pour former le film obtenu à l'étape précédente.

Ce deuxième film déposé peut optionnellement être consolidé au cours d'une étape f), et, au cours d'une étape optionnelle g), l'enchaînement des étapes de dépôt e) et de consolidation f) peut être répété au moins une fois si l'on souhaite obtenir un revêtement mésoporeux comprenant au moins trois couches, mais à la condition qu'au cours de chaque étape e), l'agent porogène représente un pourcentage de la masse totale du sol précurseur

plus élevé que celui que représentait l'agent porogène dans le sol précurseur utilisé pour former le film obtenu à l'étape précédente. Optionnellement, l'empilement déposé subit une étape de cuisson finale achevant la polymérisation, à une température  $\leq 150$  °C, de préférence  $\leq 130$  °C, mieux  $\leq 120$  °C et mieux encore  $\leq 110$  °C.

5 Au cours de l'étape h), l'agent porogène est éliminé au moins partiellement d'au moins une partie du revêtement comprenant les films déposés au cours des étapes c), e) et le cas échéant g), conduisant à un substrat ayant une surface principale revêtue d'un revêtement multicouche dont au moins une partie est mésoporeuse et présente un profil d'indice de réfraction décroissant dans le sens de l'éloignement du substrat suivant tout axe 10 perpendiculaire à la surface du substrat sous-jacente à ladite partie mésoporeuse dudit revêtement.

15 Comme dans le cas du premier procédé présenté, l'élimination de l'agent porogène affecte en premier lieu les couches externes du revêtement multicouches, c'est-à-dire les couches les plus éloignées du substrat, et en dernier lieu les couches internes du revêtement multicouches, c'est-à-dire les couches les plus proches du substrat, quelle que soit la 20 méthode d'élimination employée.

25 Selon la façon dont est conduite l'élimination de l'agent porogène, quatre catégories de revêtements mésoporeux à profil d'indice de réfraction peuvent être obtenues : i) l'agent porogène a été éliminé dans tout le volume occupé par le revêtement : tout le volume occupé par le revêtement est donc mésoporeux ; ii) l'agent porogène a été éliminé sur toute la profondeur d'au moins une zone localisée du revêtement : au moins une zone localisée du revêtement est donc mésoporeuse sur toute la profondeur dudit revêtement ; iii) l'agent porogène a été éliminé jusqu'à une certaine profondeur d'au moins une zone localisée du revêtement ; iv) l'agent porogène a été éliminé jusqu'à une certaine profondeur de la totalité 30 du revêtement.

Contrairement au premier procédé, le profil d'indice de réfraction obtenu dans le revêtement n'est pas un profil continu, mais un profil discontinu. En particulier, on obtient un profil d'indice variant par paliers dans la partie mésoporeuse du revêtement correspondant aux cas de figure i) et ii).

35 Dans les modes de réalisation iii) et iv), l'agent porogène est de préférence éliminé jusqu'à une profondeur telle que seul le film interne du revêtement, c'est-à-dire le film le plus proche du substrat, n'est pas affecté par l'élimination, ou bien il l'est seulement sur une certaine épaisseur.

Toutefois, il est également possible que plusieurs films déposés ne soient pas affectés 35 par le processus d'élimination.

Les cas de figure i) et iv) correspondent aux deux modes de réalisation préférés du second procédé de l'invention.

Il est à noter que dans les modes de réalisation i) et ii), le profil d'indice de réfraction tire son origine seulement du fait que le revêtement multicouche a été bâti en déposant des films de plus en plus chargés en agents porogènes, alors que dans les modes de réalisation iii) et iv), le profil d'indice de réfraction tire son origine d'une part du fait que le revêtement multicouche a été bâti en déposant des films de plus en plus chargés en agents porogènes, et d'autre part du fait que l'agent porogène est seulement partiellement éliminé du revêtement.

Les méthodes d'élimination partielle de l'agent porogène (correspondant aux cas de figure iii) et iv) ci-dessus) susceptibles d'être employées dans le second procédé de l'invention sont les mêmes que celles déjà décrites dans le cadre du premier procédé.

Par opposition, les méthodes d'élimination de l'agent porogène susceptibles d'être employées dans les cas de figure i) et ii) du second procédé de l'invention sont dites "totales." Dans la présente invention, on considère que l'agent porogène a été totalement éliminé dans une fraction du volume du revêtement lorsque la masse totale d'agent porogène initialement présente dans ce volume a été réduite de préférence d'au moins 90 %, mieux d'au moins 95 % et encore mieux d'au moins 99 %.

Parmi les méthodes d'élimination totales, on peut citer la calcination, si le substrat s'y prête, ou les méthodes bien connues d'extraction par solvant ou fluide à l'état supercritique. Il est également possible de mettre en jeu des méthodes de dégradation par exemple par oxydation par exposition à un plasma par exemple d'oxygène ou d'argon ou à de l'ozone généré par exemple par une lampe UV, par décharge corona ou bien par photo-dégradation au moyen d'une exposition à un rayonnement lumineux. Cette dernière technique est notamment décrite dans la demande US 2004/0151651. Une extraction par un fluide supercritique (typiquement le CO<sub>2</sub> supercritique) d'un tensioactif au sein d'un matériau mésostructuré est pratiquée par exemple dans le brevet JP 2000-226572.

De préférence, l'élimination de l'agent porogène se fait par extraction dans le cas de figure i) du second procédé de l'invention. Plusieurs extractions successives peuvent être réalisées, de façon à parvenir au niveau d'extraction souhaité.

De préférence, l'extraction se fait au moyen d'un solvant organique ou mélange de solvants organiques en trempant l'article revêtu du revêtement formé et éventuellement consolidé dans un solvant ou un mélange de solvants de préférence organiques portés à une température ≤ 150 °C. On utilise de préférence un solvant au reflux. Tout solvant ayant un point d'ébullition ≤ 150 °C, de préférence ≤ 130 °C, mieux ≤ 120 °C et mieux encore ≤ 110 °C peut convenir. Les solvants préférés sont les alcanols, en particulier l'éthanol (Teb = 78 °C) ou l'isopropanol (Teb = 80-83 °C), les alkylcétones, en particulier l'acétone (Teb = 56 °C) et les chloroalcanes tels que le dichlorométhane ou le chloroforme. On utilise de préférence un solvant non toxique tel que l'acétone ou l'éthanol. L'acétone est particulièrement bien adaptée à une élimination de tensioactifs du type CTAB ou CTAC par solubilisation. L'extraction par un

solvant peut également être efficacement réalisée à température ambiante avec l'aide des ultrasons, éventuellement sous agitation.

Il est à noter que l'extraction de l'agent porogène au moyen d'un solvant organique permet un meilleur contrôle de l'épaisseur finale du film mésoporeux que dans le cas de la 5 calcination.

Les films obtenus dans les cas de figure i) et ii) sont extrêmement poreux (fraction de vide d'environ 55 %). Ils comportent à la fois des mésopores bien calibrés, de 4 nm de diamètre (empreinte des micelles), et des micropores, de quelques angströems de diamètre, situés à l'intérieur des parois de la matrice, et a priori non monodisperses. En ce qui concerne 10 la morphologie poreuse des différents films, les mésopores représentent généralement 2/3 du volume de vide et les micropores représentent généralement 1/3 du volume de vide, ce qui a pu être déterminé en soumettant le film à des expériences d'adsorption.

La figure 1 représente schématiquement la morphologie d'un film mésoporeux à matrice de silice obtenu après élimination au moins locale de l'agent porogène. Sur cette 15 figure apparaissent deux mésopores séparés par des parois de silice microporeuse.

Selon les procédés de l'invention, la partie mésoporeuse du revêtement final peut être ordonnée ou non. Comme il a été dit précédemment, on utilise de préférence un agent porogène amphiphile qui joue le rôle d'agent structurant, si bien que la partie mésoporeuse du revêtement final possède généralement une structure ordonnée. D'une manière générale, un 20 film structuré possède de meilleures propriétés mécaniques, et les moyens de contrôle de la reproductibilité de son procédé d'obtention sont plus aisés.

Par structure ordonnée ou organisée, on entend une structure présentant une organisation périodique dans une épaisseur d'au moins 20 nm, et dans une zone de dimension d'au moins 20 nm, préférentiellement 300 nm dans le plan de la couche déposée.

La structure ordonnée peut être notamment de type hexagonale 3d, cubique ou hexagonale 2d, au moins localement. La structure hexagonale 3d est constituée de micelles sphériques agencées suivant un réseau analogue à un empilement hexagonal compact. Son groupe d'espace est  $P6_3/mmc$ . La structure cubique (groupe d'espace  $Pm3n$ ) est formée de micelles ellipsoïdales et sphériques. La structure hexagonale 2d (groupe d'espace  $c2m$ ) est 30 constituée de micelles cylindriques.

La figure 2 annexée à la présente demande représente une partie du diagramme ternaire des phases obtenues dans les films TEOS / MTEOS / CTAB. Elle montre quelles structures ordonnées (phases) sont obtenues dans le gel final à partir d'un sol comprenant ces trois constituants suivant les valeurs de leurs ratios molaires.

35 Lorsque le rapport molaire MTEOS/TEOS atteint une valeur limite supérieure à 1, les films peuvent ne plus être structurés. Lorsque le rapport molaire MTEOS/TEOS est inférieur à cette valeur limite, le film mésoporeux selon l'invention peut présenter une structure organisée

de type hexagonale 3d, cubique ou hexagonale 2d, selon la proportion de CTAB employée. Les rapports molaires CTAB/TEOS délimitant les phases se déplacent vers des valeurs d'autant plus élevées que le rapport molaire MTEOS/TEOS croît.

Par exemple, lorsque l'agent porogène est le CTAB, l'agent précurseur inorganique le

5 TEOS et l'agent précurseur hydrophobe le MTEOS (introduit dans le sol précurseur avant l'étape de dépôt), pour un rapport molaire MTEOS/TEOS = 1, on obtient :

- une structure ordonnée de type hexagonale 3d pour  $0,210 \leq (\text{CTAB/TEOS}) \leq 0,280$  ;
- une structure ordonnée de type cubique pour  $0,297 \leq (\text{CTAB/TEOS}) \leq 0,332$  ;
- une structure ordonnée de type hexagonale 2d pour  $0,350 \leq (\text{CTAB/TEOS}) \leq 0,385$ .

10 Préférentiellement, les quantités des deux agents précurseurs et de l'agent porogène sont choisies dans les étapes de préparation du sol de telle sorte que les films obtenus selon les procédés de l'invention présentent une structure ordonnée de type hexagonale 3d.

15 Dans leur état final, les revêtements déposés selon les deux procédés de l'invention ont généralement une épaisseur maximale de l'ordre de 1  $\mu\text{m}$ , et plus généralement une épaisseur allant de 50 à 500 nm.

20 La présente invention peut être appliquée à un grand nombre d'articles : fibres optiques, lentilles optiques, en particulier lentilles ophthalmiques, notamment verres de lunettes, optique guidée (guides d'ondes optiques), réseaux de diffraction, miroirs de Bragg, isolants pour la micro électronique, membranes de filtration et phases stationnaires de chromatographie. Cette liste n'est bien entendu pas limitative.

Si l'article présente une symétrie particulière, il est possible d'obtenir, par exemple, un profil d'indice de réfraction axial, radial ou sphérique.

25 Dans le cas d'un profil axial, l'indice varie selon une direction donnée, dans le cas d'un profil radial, l'indice varie selon la distance à un axe donné, dans le cas d'un profil sphérique, l'indice varie suivant la distance à un point donné.

30 Dans le cas particulier où le profil d'indice est celui d'un gradient (GRIN), un gradient axial implique que l'indice est homogène dans tout plan perpendiculaire à la direction de l'axe ; un gradient radial implique que l'indice est homogène sur toute surface cylindrique de rayon donné et de même axe que le gradient ; un gradient d'indice de réfraction sphérique implique que les surfaces iso-indice sont sphériques. Un profil axial ou radial peut notamment être obtenu dans le cas de fibres optiques.

35 Le revêtement mésoporeux à profil d'indice selon l'invention peut avantageusement être utilisé en optique, car il constitue un revêtement anti-reflets achromatique. Il permet de disposer d'articles notamment transparents à propriétés anti-reflets plus performants que ceux équipés d'un revêtement anti-reflets traditionnel de type interférentiel, car le facteur moyen de

réflexion du revêtement de l'invention varie moins avec la longueur d'onde, ce qui rend ce type d'anti-reflets plus robuste envers de faibles variations d'épaisseur ou d'indice.

Dans la présente demande, le "facteur moyen de réflexion" est tel que défini dans la norme ISO 8980-4, c'est-à-dire qu'il s'agit du facteur moyen de réflexion dans le visible entre 5 400 et 700 nm, noté  $R_m$ .

De préférence, le facteur moyen de réflexion dans le domaine visible (400-700 nm) d'un article revêtu selon l'invention est inférieur à 2 %, mieux inférieur à 1 % et encore mieux inférieur à 0,75 %.

Par ailleurs, les structures mésoporeuses de silice, contenant ou non un agent 10 porogène de type tensioactif, possèdent une bonne tenue mécanique.

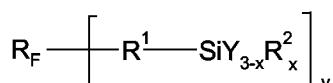
L'article de l'invention est de préférence une lentille optique, mieux une lentille ophtalmique, ou une ébauche de lentille optique ou ophtalmique. Comme cela a été expliqué précédemment, le substrat de l'article peut comprendre un ou plusieurs revêtements fonctionnels, le revêtement à profil d'indice de réfraction de l'invention pouvant être déposé 15 sur n'importe lequel d'entre eux, et notamment sur un revêtement anti-abrasion et/ou anti-rayures.

Le revêtement mésoporeux à profil d'indice de réfraction selon l'invention peut éventuellement être revêtu de revêtements permettant de modifier ses propriétés de surface, tels qu'une couche hydrophobe et/ou oléophobe (top coat anti-salissures) dont l'épaisseur est 20 en général inférieure à 10 nm, de préférence de 1 à 10 nm, mieux de 1 à 5 nm.

Ces revêtements hydrophobes et/ou oléophobes sont bien connus dans la technique et sont généralement obtenus par des techniques classiques d'évaporation thermique. Ils sont généralement fabriqués à partir de fluorosilicones ou fluorosilazanes, c'est-à-dire des silicones ou des silazanes contenant des atomes de fluor.

25 Des fluorosilanes particulièrement adaptés pour former des revêtements hydrophobes et/ou oléophobes sont ceux contenant des groupements fluoropolyéthers décrits dans le brevet US 6,277,485.

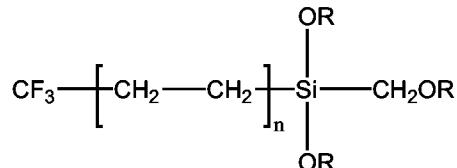
Ces fluorosilanes répondent à la formule générale :



30 dans laquelle  $R_F$  est un groupe polyfluoropolyéther monovalent ou divalent,  $R^1$  est un groupe divalent alkylène, arylène ou une combinaison de ceux-ci, contenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes ou groupes fonctionnels et éventuellement substitués par des halogènes, et contenant de préférence 2 à 16 atomes de carbone ;  $R^2$  est un groupe alkyle inférieur (c'est-à-dire un groupe alkyle en  $C_1-C_4$ ) ;  $Y$  est un atome d'halogène, un groupe alcoxy inférieur (c'est-à-dire une groupe alcoxy en  $C_1-C_4$ , de préférence méthoxy ou éthoxy), 35

ou un groupe acyloxy inférieur (c'est-à-dire  $-\text{OC(O)R}^3$  où  $\text{R}^3$  est un groupe alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$ ) ;  $x$  est 0 ou 1 ; et  $y$  est 1 ( $\text{R}_F$  est monovalent) ou 2 ( $\text{R}_F$  est divalent). Les composés appropriés ont en général une masse molaire moyenne en nombre d'au moins 1000. De préférence,  $\text{Y}$  est un groupe alcoxy inférieur et  $\text{R}_F$  est un groupe perfluoropolyéther.

5 D'autres fluorosilanes recommandés sont ceux de formule :



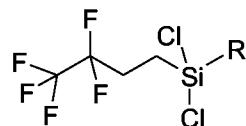
où  $n = 5, 7, 9$  ou  $11$  et  $\text{R}$  est un groupe alkyle, de préférence en  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$  tel que  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5$  et  $-\text{C}_3\text{H}_7$  ;

$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  ((tridécafluoro-1,1,2,2-tétrahydro)octyl-triéthoxysilane) ;

10

$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$  ;

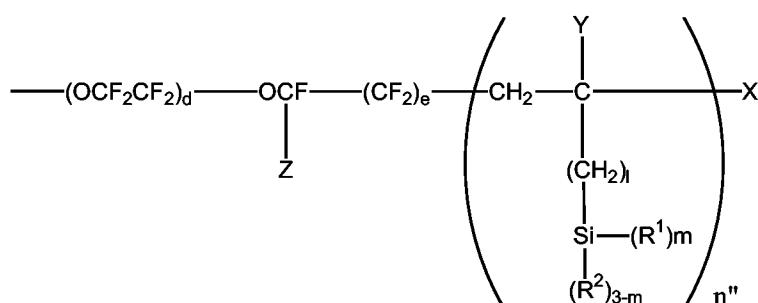
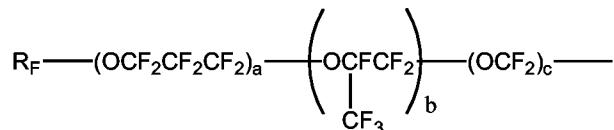
$\text{CF}_3\text{CF}_2-\left[\text{CH}_2\text{CH}_2\right]_n\text{SiCl}_3$  ; et



où  $n = 7$  ou  $9$  et  $\text{R}$  est tel que défini ci-dessus.

15 Des compositions contenant des fluorosilanes également recommandés pour la préparation de revêtements hydrophobes et/ou oléophobes sont décrites dans brevet US 6,183,872. Elles contiennent des fluoropolymères à groupements organiques porteurs de groupes à base de silicium représentés par la formule générale suivante et ayant une masse moléculaire de  $5.10^2$  à  $1.10^5$  :

20



dans laquelle  $R_F$  représente un groupement perfluoroalkyle ; Z représente un groupe fluoro ou trifluorométhyle ; a, b, c, d et e représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, 0 ou un entier supérieur ou égal à 1, à la condition que la somme  $a+b+c+d+e$  ne soit pas inférieure à 5 1 et que l'ordre des unités répétitives figurant entre les parenthèses indexées sous a, b, c, d et e ne soit pas limité à celui représenté ; Y représente H ou un groupe alkyle comprenant de 1 à 4 atomes de carbone ; X représente un atome d'hydrogène, de brome ou d'iode ;  $R^1$  représente un groupe hydroxyle ou un groupe hydrolysable ;  $R^2$  représente un atome 10 d'hydrogène ou un groupement hydrocarboné monovalent ; I représente 0, 1 ou 2 ; m représente 1, 2 ou 3 ; et  $n'$  représente un entier au moins égal à 1, préférentiellement au moins égal à 2.

Une composition de revêtement hydrophobe et/ou oléophobe préférée est commercialisée par Shin-Etsu Chemical sous la dénomination KP 801M®. Une autre composition de revêtement hydrophobe et/ou oléophobe préférée est commercialisée par 15 Daikin Industries sous la dénomination OPTOOL DSX®. Il s'agit d'une résine fluorée comprenant des groupes perfluoropropylène.

Lorsque cela est possible, le substrat sur lequel est formé le revêtement mésoporeux à profil d'indice de réfraction selon l'invention peut également être un support temporaire, sur lequel ledit revêtement est stocké, en attente d'un transfert sur un substrat définitif tel qu'un 20 substrat de lentille ophtalmique.

Ledit support temporaire peut être rigide ou flexible, de préférence flexible. Il s'agit d'un support amovible, c'est-à-dire qu'il est destiné à être retiré une fois effectué le transfert du revêtement mésoporeux sur le support définitif.

Le support temporaire peut être employé en ayant au préalable été revêtu d'une 25 couche d'agent de démoulage destinée à faciliter le transfert. Cette couche peut éventuellement être éliminée à la fin de l'étape de transfert.

Les supports temporaires flexibles sont généralement des éléments fins de quelques millimètres d'épaisseur, de préférence de 0.2 to 5 mm, mieux de 0.5 à 2 mm, faits d'une matière plastique, de préférence un matériau thermoplastique.

30 Des exemples de (co)polymères thermoplastiques pouvant être employés pour la fabrication du support temporaire sont les polysulfones, les poly(méth)acrylates aliphatiques, tels que le poly(méth)acrylate de méthyle, le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène, les copolymères à blocs SBM (styrène-butadiène-méthacrylate de méthyle), le sulfure de polyphénylène (PPS), les polyoxydes d'arylène, les polyimides, les polyesters, les 35 polycarbonates tels que le polycarbonate de bisphénol A, le polychlorure de vinyle, les polyamides tels que les nylons, leurs copolymères et leurs mélanges. Le matériau thermoplastique préféré est le polycarbonate.

La surface principale du support temporaire peut comprendre un empilement d'un ou plusieurs revêtements fonctionnels (déjà décrits) qui seront transférés en même temps que le revêtement mésoporeux de l'invention sur le support définitif. Bien évidemment, les revêtements devant être transférés ont été déposés sur le support temporaire dans l'ordre 5 inverse par rapport à l'ordre d'empilement souhaité sur le support définitif.

Dans le cas où le substrat sur lequel est déposé le film du sol précurseur, au cours de l'étape c) des procédés de la présente invention, est un support temporaire, l'invention concerne également un procédé de transfert du revêtement mésoporeux à profil d'indice de réfraction (ou d'un empilement de revêtements comprenant ledit revêtement mésoporeux) du 10 support temporaire vers un substrat définitif. Les procédés de l'invention comprennent alors l'étape additionnelle suivante :

- z) le transfert dudit revêtement mésoporeux du support temporaire vers un substrat définitif.

Le transfert du ou des revêtements portés par le support temporaire peut être réalisé 15 selon toute technique appropriée connue de l'homme du métier.

Il est également possible, au lieu de le transférer, de coller sur le substrat définitif le revêtement mésoporeux à profil d'indice de réfraction ayant été formé sur un support temporaire.

Les exemples ci-dessous illustrent la présente invention sans la limiter. Tous les 20 indices de réfraction sont exprimés à  $\lambda = 633$  nm et  $T = 20-25^\circ\text{C}$ .

## **EXEMPLES**

Réactifs et matériaux utilisés pour synthétiser les films mésoporeux à profil d'indice de 25 réfraction

Le TEOS de formule  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  a été employé en tant qu'agent précurseur inorganique, le MTEOS de formule  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  a été employé en tant qu'agent précurseur hydrophobe et le CTAB de formule  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{Br}^-$  a été employé en tant qu'agent 30 porogène.

Les sols ont été préparés en utilisant l'éthanol absolu en tant que solvant organique et l'acide chlorhydrique dilué (de façon à obtenir un  $\text{pH} = 1,25$ ) en tant que catalyseur d'hydrolyse.

L'article d'optique employé dans les exemples 1, 2, 5 et 6-9 comprend un substrat de 35 lentille ORMA® ESSILOR (d'indice de réfraction égal à 1,50) revêtu du revêtement anti-abrasion et/ou anti-rayures divulgué dans le brevet FR 2702486 (d'indice de réfraction égal à 1,48 et de 3,5  $\mu\text{m}$  d'épaisseur), à base de GLYMO, DMDES, silice colloïdale et

acétylacétonate d'aluminium. Dans les exemples 6-9, le substrat revêtu du vernis anti-abrasion a été soumis à une préparation de surface (attaque alcaline) avant le dépôt du revêtement mésoporeux de l'invention.

L'article d'optique employé dans les exemples 3 et 4 comprend un substrat de type 5 "Nikon 1,67" ( $n = 1,656$  à  $635\text{ nm}$ ) revêtu d'un revêtement de  $3,5\text{ }\mu\text{m}$  d'épaisseur et d'indice de réfraction égal à 1,593.

L'indice de réfraction des couches mésoporeuses est mesuré à  $632,8\text{ nm}$  par ellipsométrie. Leur épaisseur est obtenue au profilomètre.

10 A) Premier procédé de l'invention

La préparation du sol précurseur d'un film mésoporeux selon le premier procédé de l'invention est un procédé en deux étapes d'incorporation des agents précurseurs. Au cours de la première étape, un sol de silice comprenant l'agent précurseur inorganique est préparé. 15 L'agent précurseur hydrophobe est incorporé dans ce sol au cours d'une deuxième étape.

1. Mode opératoire général de préparation du sol de silice

Le sol de silice est préparé par hydrolyse du TEOS puis condensation partielle de 20 celui-ci par chauffage pendant 1h à  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  en milieu éthanol/acide chlorhydrique dilué, dans un ballon muni d'un réfrigérant. Les rapports molaires des constituants du sol de silice sont les suivants : TEOS / éthanol (absolu) / HCl-H<sub>2</sub>O = 1 : 3,8 : 5.

Le sol de silice élaboré est constitué de petits amas polymériques de silice 25 partiellement condensée, comportant une grande quantité de fonctions silanols. Celles-ci disparaissent en partie si un agent précurseur hydrophobe tel que le MTEOS est introduit dans le sol. On a donc conçu cette synthèse de telle sorte que l'ensemble {amas polymérique de silice + MTEOS} reste suffisamment hydrophile pour ne pas perturber l'équilibre hydrophile-hydrophobe du système. En effet, le MTEOS polymérisé est hydrophobe, contrairement au MTEOS hydrolysé et non condensé. La synthèse a également été conçue 30 de manière à préserver la réactivité des amas de silice (plus précisément, leur vitesse de gélification), qui est généralement altérée par la présence de MTEOS.

2. Mode opératoire général de dépôt d'un film mésostructuré selon l'invention à matrice MTEOS-TEOS (rapport molaire MTEOS/TEOS = 40/60) et de sa consolidation

35

On prépare une solution stock à  $48,7\text{ g/L}$  de CTAB dans l'éthanol. Sa dissolution peut être facilitée par l'utilisation d'ultrasons pendant quelques secondes. On en prélève  $6,7\text{ mL}$ ,

puis on y ajoute 0,75 mL de MTEOS pur. 3 mL du sol de silice préparé ci-dessus sont transférés dans un flacon plongé dans un bain de glace à 0 °C et additionnés de 67 µL d'eau acidifiée (HCl pH=1,25). On additionne alors le tout au mélange CTAB/éthanol/MTEOS sous agitation. 90 secondes plus tard, on dépose quelques gouttes du mélange ainsi préparé sur le substrat ORMA® ESSILOR revêtu du revêtement anti-abrasion et/ou anti-rayures (exemple 1) ou sur le substrat Nikon 1,67 (exemple 3), décrits ci-dessus, qui est alors mis en rotation à 3000 rpm pendant 2 minutes (accélération d'environ 2000 rpm/s). Le dépôt a lieu dans une enceinte balayée par un fort flux d'azote et dont l'atmosphère a un taux d'humidité relative HR égal à 51 % à T = 20-25 °C. On obtient un film de structure ordonnée de type hexagonale 3d, dont l'épaisseur mesurée par ellipsométrie UV-visible est d'environ 260 nm (exemple 1) ou d'environ 407 nm (exemple 3).

Le substrat revêtu du film mésostructuré obtenu est alors consolidé thermiquement à 110 °C pendant 12h.

15 **4. Modes opératoires généraux envisagés pour l'élimination partielle du tensioactif CTAB**

Plasma d'oxygène ou d'argon : le substrat revêtu du film mésostructuré est placé dans une enceinte munie de deux électrodes capables de générer un plasma. Après établissement du vide dans l'enceinte, le gaz est introduit et le plasma est déclenché (le flux de gaz est maintenu ou non, la pression dans l'enceinte est contrôlée). Après exposition au plasma, le contenu de l'enceinte est pompé avant récupération du substrat.

Dégénération UV-ozone : le substrat revêtu du film mésostructuré est placé dans une enceinte munie d'une lampe capable de générer les longueurs d'onde adéquates pour transformer l'oxygène en ozone (185 et 214 nm). L'enceinte est placée sous atmosphère d'oxygène ou d'air (pression contrôlée), puis la lampe est mise en fonctionnement. Après exposition à l'ozone, le contenu de l'enceinte est pompé avant récupération du substrat.

30 **5. Evaluation des performances du revêtement de l'invention**

a) **Exemples 1 et 2**

La courbe de réflexion d'un article dont la couche mésoporeuse présente un profil d'indice obéissant à une fonction quadratique décroissante bornée par les valeurs 1,47 et 35 1,25 (exemple 1) est relativement achromatique. Son facteur moyen de réflexion dans le domaine visible  $R_m$  est égal à 1,19 %.

Un revêtement plus performant (exemple 2) peut être obtenu en déposant sur le substrat revêtu du revêtement anti-abrasion et/ou anti-rayures décrit ci-dessus une couche de silice de 20 nm d'épaisseur et d'indice de réfraction égal à 1,45, puis un revêtement mésoporeux de 100 nm d'épaisseur dont l'indice de réfraction décroît de 1,32 à 1,26 suivant 5 un profil quasi linéaire dans le sens de l'éloignement du substrat (en utilisant une teneur en CTAB différente de celle du § 2). La courbe de réflexion d'un tel article est achromatique. Son facteur moyen de réflexion dans le domaine visible (400-700 nm) est égal à 0,55 %, ce qui est très performant.

10 **b) Exemples 3 et 4**

La courbe de réflexion d'un article dont la couche mésoporeuse présente un profil d'indice de réfraction obéissant à une fonction quadratique décroissante bornée par les valeurs 1,479 et 1,248 (exemple 3) n'est pas achromatique. Son facteur moyen de réflexion 15 dans le domaine visible  $R_m$  est égal à 1,24 %. La courbe étant maximale entre 500 et 550 nm (2,8 %), le facteur moyen de réflexion pondéré par la sensibilité de l'œil ( $R_v$ , de 380 à 780 nm), qui est maximale à 550 nm, est élevé.

Ces conclusions sont également valables dans le cas où la couche mésoporeuse présente un profil d'indice obéissant à une fonction linéaire, exponentielle ou logarithmique, 20 avec des valeurs de facteur moyen de réflexion moins intéressantes.

Un revêtement plus performant (exemple 4) peut être obtenu en déposant sur le substrat Nikon 1,67 revêtu d'un revêtement de 3,5  $\mu\text{m}$  d'épaisseur et d'indice de réfraction égal à 1,50 une couche de silice de 20 nm d'épaisseur et d'indice de réfraction égal à 1,45, puis un revêtement mésoporeux de 100 nm d'épaisseur dont l'indice de réfraction décroît de 25 façon quasi linéaire de 1,32 à 1,26 dans le sens de l'éloignement du substrat (en utilisant une teneur en CTAB différente de celle du § 2). Le spectre de réflexion d'un tel article est quasi achromatique. Son facteur moyen de réflexion dans le domaine visible (400-700 nm) est égal à 0,42 %, ce qui est très performant. Le facteur moyen de réflexion pondéré par la sensibilité oculaire ( $R_v$ , de 380 à 780 nm) est également très faible.

30 Les exemples 3 et 4 prouvent que le revêtement mésoporeux à profil d'indice de réfraction de l'invention convient également pour des substrats d'indice de réfraction élevé tels que le "Nikon 1,67."

**B) Second procédé de l'invention**

35

**Exemple 5**

a) Préparation d'un revêtement multicouches précurseur d'un revêtement mésoporeux

Les mêmes matériaux et réactifs sont utilisés en faisant varier la teneur du sol précurseur en CTAB de façon à préparer un revêtement mésostucturé tricouche comprenant,

5 après élimination au moins partielle du CTAB (les films étant décrits depuis le substrat vers l'air) :

- un film de 244 nm d'épaisseur et d'indice de réfraction 1,429.
- un film de 52 nm d'épaisseur et d'indice de réfraction 1,288.
- 10 - un film de 68 nm d'épaisseur et d'indice de réfraction 1,250.

b) Mode opératoire général d'élimination totale du tensioactif CTAB

Le CTAB est éliminé par extraction en plaçant le substrat revêtu du revêtement préparé au § 1 dans l'acétone au reflux (56 °C) pendant 2h. Il est également possible de solubiliser le CTAB par immersion dans l'éthanol au reflux (78 °C) pendant 5h. L'élimination du CTAB peut être suivie par spectroscopie IRTF après avoir retiré du mélange et rincé quelques minutes dans l'acétone le substrat revêtu.

20 c) Evaluation des performances du revêtement de l'invention

La courbe de réflexion d'un tel article (exemple 5) est achromatique. Ses facteurs moyens de réflexion  $R_m$  et  $R_v$  dans le domaine visible sont égaux respectivement à 0,47 et 0,42 %. Ce revêtement mésoporeux à profil d'indice de réfraction variant par paliers est donc 25 au moins aussi performant que les empilements interférentiels commerciaux.

Exemples 6-9a) Préparation des revêtements mésoporeux

30

Dans les exemples 6-9, les revêtements mésoporeux préparés sont des revêtements tricouches dont le profil d'indice de réfraction varie par paliers. Ils sont obtenus par dépôts successifs sur le substrat de trois couches comportant une proportion croissante d'agent porogène, si bien qu'après l'élimination de ce dernier, le revêtement obtenu présente un profil d'indice de réfraction décroissant depuis le substrat vers l'air. Chaque couche du revêtement possède une matrice de TEOS ayant subi un traitement d'hydrophobation par le HMDS après 35

que l'agent porogène ait été éliminé dans tout le volume occupé par le revêtement tricouche (tout le volume occupé par ledit revêtement est donc mésoporeux).

Compte tenu des réactifs employés, les couches du revêtement mésoporeux présentent des indices de réfraction pouvant varier entre une valeur maximale de l'ordre de

5 1,46 (par exemple avec un rapport molaire CTAB / Si égal à 0,025) et une valeur minimale de l'ordre de 1,3135 lorsque le rapport molaire CTAB / Si = 0,10.

#### Exemple 6

10 Une solution de CTAB dans l'éthanol absolu à 0,0343 g/mL est préparée. La dissolution du CTAB est facilitée par passage aux ultrasons. 10 mL du sol de silice tel que préparé dans le § A)1 (une fois revenu à température ambiante) sont ajoutés à 5 mL de ladite solution de CTAB. La première couche est déposée par centrifugation à une vitesse de 1000 15 tours/min, sous une humidité relative de 45-50 %, à une température de 18-20°C, et subit une étape de consolidation (traitement thermique : précuisson de 15 min à 65 °C) avant le dépôt de la couche ultérieure. La deuxième couche (20 mL du sol de silice sont ajoutés à 60 mL 20 d'une solution de CTAB dans l'éthanol absolu à 0,0137 g/mL, suivi d'un ajout de 80 mL d'éthanol absolu) puis la troisième couche (10 mL du sol de silice sont ajoutés à 42 mL d'une solution de CTAB dans l'éthanol absolu à 0,0137 g/mL, suivi d'un ajout de 8 mL d'éthanol absolu) sont déposées en suivant un mode opératoire analogue à celui employé pour la première couche, mais avec une vitesse de centrifugation de 3000 tours/min. L'empilement subit une étape finale de polymérisation à 100°C pendant 3 h.

25 A ce stade, un revêtement mésostructuré tricouche est obtenu. Le CTAB, localisé à l'intérieur des mésopores, est alors éliminé par lavage en plaçant le substrat revêtu du revêtement mésostructuré tricouche pendant 15 minutes dans la cuve d'un bac à ultrasons (sonicateur) de marque Elmasonic, contenant de l'isopropanol, à température ambiante. L'homogénéité des ultrasons est assurée par la mise en route de la fonction « sweep » de l'appareil. A l'issue de cette étape, un revêtement mésoporeux est obtenu, dont les trois 30 couches sont ensuite rendues hydrophobes, afin de stabiliser leur indice de réfraction vis-à-vis de la vapeur d'eau, en plaçant le substrat revêtu du revêtement mésoporeux pendant 15 minutes dans la cuve d'un bac à ultrasons de marque Elmasonic, contenant du HMDS, à température ambiante. L'homogénéité des ultrasons est assurée par la mise en route de la fonction « sweep » de l'appareil. Les verres sont ensuite rincés à l'alcool isopropylique pour 35 éliminer l'excès de HMDS. Les propriétés et les paramètres de synthèse du revêtement sont présentés dans le tableau 1 :

**Tableau 1**

Exemple 6	Epaisseur	Indice de réfraction (à 632,8 nm)	Rapport molaire CTAB / Si	Vitesse de centrifugation
1 <sup>ère</sup> couche*	400 nm	1,462	0,025	1000 tours/min
2 <sup>ème</sup> couche	65 nm	1,446	0,060	3000 tours/min
3 <sup>ème</sup> couche	90 nm	1,336	0,085	3000 tours/min

\* Première couche déposée sur le substrat.

5 **Exemple 7**

Le revêtement mésoporeux tricouche de l'exemple 7 est préparé d'une manière analogue à celui de l'exemple 6. Les premières et deuxième couche du revêtement de l'exemple 7 sont identiques à celles du revêtement de l'exemple 6. La troisième couche est différente (10 mL du sol de silice sont ajoutés à 50 mL d'une solution de CTAB dans l'éthanol absolu à 0,0137 g/mL; épaisseur : 100 nm). Les propriétés et les paramètres de synthèse du revêtement sont présentés dans le tableau 2 :

**Tableau 2**

15

Exemple 7	Epaisseur	Indice de réfraction (à 632,8 nm)	Rapport molaire CTAB / Si	Vitesse de centrifugation
1 <sup>ère</sup> couche	400 nm	1,462	0,025	1000 tours/min
2 <sup>ème</sup> couche	65 nm	1,446	0,060	3000 tours/min
3 <sup>ème</sup> couche	100 nm	1,323	0,100	3000 tours/min

**Exemple 8**

Le revêtement mésoporeux tricouche de l'exemple 8 est préparé d'une manière analogue à celui de l'exemple 6. Il comprend une première couche (10 mL du sol de silice sont ajoutés à 12 mL d'une solution de CTAB dans l'éthanol absolu à 0,0343 g/mL), une deuxième couche (15 mL du sol de silice sont ajoutés à 48,5 mL d'une solution de CTAB dans l'éthanol absolu à 0,0137 g/mL, suivi d'un ajout de 56 mL d'éthanol absolu) et une troisième couche (10 mL du sol de silice sont ajoutés à 42 mL d'une solution de CTAB dans l'éthanol absolu à 0,0137 g/mL, suivi d'un ajout de 8 mL d'éthanol absolu). Les propriétés et les paramètres de synthèse du revêtement sont présentés dans le tableau 3 :

**Tableau 3**

Exemple 8	Epaisseur	Indice de réfraction (à 632,8 nm)	Rapport molaire CTAB / Si	Vitesse de centrifugation
1 <sup>ère</sup> couche	490 nm	1,446	0,06	1000 tours/min
2 <sup>ème</sup> couche	59 nm	1,389	0,065	3000 tours/min
3 <sup>ème</sup> couche	90 nm	1,336	0,085	3000 tours/min

Exemple 9

Le revêtement mésoporeux tricouche de l'exemple 9 est préparé d'une manière analogue à celui de l'exemple 8. Les premières et deuxième couche du revêtement de l'exemple 9 sont identiques à celles du revêtement de l'exemple 8. La troisième couche est différente (10 mL du sol de silice sont ajoutés à 50 mL d'une solution de CTAB dans l'éthanol absolu à 0,0137 g/mL; épaisseur : 100 nm). Les propriétés et les paramètres de synthèse du revêtement sont présentés dans le tableau 4 :

10

**Tableau 4**

Exemple 9	Epaisseur	Indice de réfraction (à 632,8 nm)	Rapport molaire CTAB / Si	Vitesse de centrifugation
1 <sup>ère</sup> couche	490 nm	1,446	0,06	1000 tours/min
2 <sup>ème</sup> couche	59 nm	1,389	0,065	3000 tours/min
3 <sup>ème</sup> couche	100 nm	1,323	0,10	3000 tours/min

b) Mesure des propriétés optiques des revêtements mésoporeux préparés

15

Les revêtements mésoporeux tricouches des exemples 6 à 9 constituent des revêtements antireflet. Pour chacun de ces exemples, sont représentées respectivement sur les figures 3 à 6 les variations du coefficient de réflexion en fonction de la longueur d'onde de l'article d'optique final sur sa face revêtue du revêtement mésoporeux (Pour chaque figure : courbe du haut : avant élimination de l'agent porogène; courbe du bas : après élimination de l'agent porogène et greffage par le HMDS). Le tableau 5 indique les paramètres optiques suivants de ces articles d'optique : le facteur moyen de réflexion dans le domaine visible  $R_m$ , le facteur moyen de réflexion pondéré par la sensibilité oculaire  $R_v$ , l'angle de teinte  $h$ , et le chroma  $C^*$ .

25

**Tableau 5**

	$R_m$ (%)	$R_v$ (%)	$h$ (°)	$C^*$
Exemple 6	1,65	1,64	291	1,1
Exemple 7	1,61	1,53	269	4,6
Exemple 8	1,69	1,61	298	3,9
Exemple 9	2,00	1,80	267	6,9

On constate que pour chacun des exemples 6 à 9, la courbe de réflexion est très « plate », ce qui indique un comportement achromatique du coefficient de réflexion (peu de dépendance envers la longueur d'onde).

## REVENDICATIONS

1. Article comprenant un substrat ayant une surface principale revêtue d'un revêtement dont au moins une partie est mésoporeuse, caractérisé en ce que la partie mésoporeuse dudit revêtement présente un profil d'indice de réfraction à fonction optique, dont la variation est imposée par la teneur en mésopores et/ou le taux de remplissage des mésopores.
2. Article selon la revendication 1, caractérisé en ce que la variation d'indice de réfraction est monotone décroissante suivant tout axe perpendiculaire à la surface du substrat sous-jacente à la partie mésoporeuse dudit revêtement et orienté dans le sens de l'éloignement du substrat.
3. Article selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le substrat est un verre minéral ou un verre organique transparent.
4. Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le revêtement mésoporeux à profil d'indice de réfraction est déposé sur une surface principale d'un substrat nu, ou sur une surface principale d'un substrat déjà revêtu d'un ou plusieurs revêtements fonctionnels, choisis parmi un revêtement de primaire anti-chocs, un revêtement résistant à l'abrasion et/ou aux rayures ou un revêtement anti-reflets monocouche ou multicouches.
5. Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le revêtement mésoporeux à profil d'indice de réfraction a une épaisseur allant de 50 à 500 nm.
6. Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est une lentille optique ou une fibre optique, de préférence une lentille ophtalmique.
7. Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que son facteur moyen de réflexion dans le domaine visible  $R_m$  est inférieur à 2 %, mieux inférieur à 1 % et encore mieux inférieur à 0,75 %.
8. Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le revêtement à profil d'indice de réfraction possède une matrice à base de silice, comprenant des groupes silanols.
9. Article selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'au moins une partie des groupes silanols ont été dérivatisés en groupes hydrophobes par réaction avec un composé réactif hydrophobe.
10. Article selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le revêtement possède une matrice présentant un caractère hydrophobe.
11. Article selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que le profil d'indice de réfraction varie par paliers.

12. Article selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que tout le volume occupé par le revêtement à profil d'indice de réfraction est mésoporeux.

13. Article selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'au moins une zone localisée du revêtement à profil d'indice de réfraction est mésoporeuse jusqu'à une certaine profondeur dudit revêtement.

5 14. Article selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que la totalité du revêtement à profil d'indice de réfraction est mésoporeuse jusqu'à une certaine profondeur dudit revêtement.

10 15. Article selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'au moins une zone localisée du revêtement à profil d'indice de réfraction est mésoporeuse sur toute la profondeur dudit revêtement.

16. Procédé de fabrication d'un article selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, comprenant au moins les étapes suivantes :

15 a) fournir un substrat ;

b) préparer un sol précurseur d'un film mésoporeux comprenant au moins un agent précurseur inorganique, au moins un agent porogène, au moins un solvant organique, de l'eau et éventuellement un catalyseur d'hydrolyse de l'agent précurseur inorganique ;

20 c) déposer un film du sol précurseur préparé au cours de l'étape précédente sur une surface principale du substrat ;

d) optionnellement, consolider le film déposé au cours de l'étape précédente ;

e) éliminer l'agent porogène d'au moins une partie du revêtement comprenant le film déposé au cours de l'étape c) ;

f) récupérer un substrat ayant une surface principale revêtue d'un revêtement dont au moins une partie est mésoporeuse,

25 le procédé étant caractérisé en ce qu'au cours de l'étape e), l'agent porogène est éliminé partiellement d'au moins une partie du revêtement comprenant le film déposé au cours de l'étape c) de façon à créer dans ladite partie du revêtement un gradient d'indice de réfraction perpendiculaire à la surface du substrat sous-jacente à ladite partie du revêtement et dirigé vers la surface dudit revêtement la plus proche du substrat.

30 17. Procédé de fabrication d'un article selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, comprenant au moins les étapes suivantes :

a) fournir un substrat ;

35 b) préparer un sol précurseur d'un film mésoporeux comprenant au moins un agent précurseur inorganique, au moins un agent porogène, au moins un solvant

organique, de l'eau et éventuellement un catalyseur d'hydrolyse de l'agent précurseur inorganique ;

c) déposer un film du sol précurseur préparé au cours de l'étape précédente sur une surface principale du substrat ;

5 d) optionnellement, consolider le film déposé au cours de l'étape précédente ;

e) déposer sur le film résultant de l'étape précédente un film d'un sol précurseur d'un film mésoporeux comprenant au moins un agent précurseur inorganique, au moins un agent porogène, au moins un solvant organique, de l'eau et éventuellement un catalyseur d'hydrolyse de l'agent précurseur inorganique ;

10 f) optionnellement, consolider le film déposé au cours de l'étape précédente ;

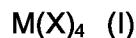
g) optionnellement, répéter les étapes e) et f) au moins une fois ;

h) éliminer l'agent porogène au moins partiellement d'au moins une partie du revêtement comprenant les films déposés au cours des étapes c), e) et le cas échéant g) ;

15 i) récupérer un substrat ayant une surface principale revêtue d'un revêtement multicouche dont au moins une partie est mésoporeuse et présente un profil d'indice de réfraction décroissant dans le sens de l'éloignement du substrat suivant tout axe perpendiculaire à la surface du substrat sous-jacente à ladite partie mésoporeuse dudit revêtement,

20 le procédé étant caractérisé en ce qu'au cours de chaque étape e), l'agent porogène représente un pourcentage de la masse totale du sol précurseur plus élevé que celui que représentait l'agent porogène dans le sol précurseur utilisé pour former le film obtenu à l'étape précédente.

25 18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 ou 17, caractérisé en ce que l'agent précurseur inorganique est choisi parmi les composés de formule :



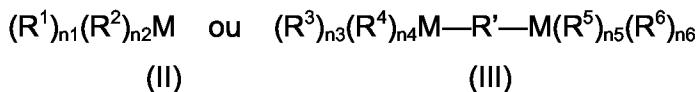
30 dans laquelle M représente un métal ou métalloïde tétravalent choisi préférentiellement parmi Ti, Zr, Hf, Sn et Si, et les groupes X, identiques ou différents, sont des groupes hydrolysables préférentiellement choisis parmi les groupes alcoxy, acyloxy et halogènes, de préférence alcoxy.

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 18, caractérisé en ce que l'agent porogène est choisi parmi le bromure de cétyltriméthylammonium, le chlorure de cétyltriméthylammonium, les copolymères triblocs d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène, les copolymères diblocs d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène et les poly(éthylènoxy)alkyl-éthers, de préférence le bromure de cétyltriméthylammonium.

35 20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 19, caractérisé en ce qu'il comprend une étape d'introduction d'au moins un agent précurseur hydrophobe

porteur d'au moins un groupe hydrophobe dans le sol précurseur avant l'étape de dépôt du film du sol précurseur.

21. Procédé selon la revendication 20, caractérisé en ce que l'agent précurseur hydrophobe est choisi parmi les composés et les mélanges de composés de formules (II) ou (III) :



**dans lesquelles :**

- M représente un métal ou métalloïde tétravalent, de préférence Si, Sn, Zr, Hf ou Ti, mieux le silicium.

-  $R^1$ ,  $R^3$  et  $R^5$ , identiques ou différents, représentent des groupes hydrophobes hydrocarbonés saturés ou non, de préférence en  $C_1$ - $C_8$  et mieux en  $C_1$ - $C_4$ , par exemple un groupe alkyle, tel que méthyle ou éthyle, un groupe vinyle, un groupe aryle, par exemple phényle, éventuellement substitués, notamment par un ou plusieurs groupes alkyles en  $C_1$ - $C_4$ , ou représentent les groupes analogues fluorés ou perfluorés des groupes hydrocarbonés précités, par exemple des groupes fluoroalkyles, perfluoroalkyles, ou un groupe (poly)fluoro ou perfluoro alcooxy[(poly)alkylèneoxy]alkyle,

-  $R^2$ ,  $R^4$  et  $R^6$ , identiques ou différents, représentent des groupes hydrolysables, choisis préférentiellement parmi les groupes alcoxy, en particulier alcoxy en  $C_1-C_4$ , acyloxy  $-O-C(O)R$  où  $R$  est un radical alkyle en  $C_1-C_6$ , de préférence méthyle ou éthyle, et les halogènes tels que Cl, Br et I,

- R' représente un groupe divalent, par exemple un groupe alkylène ou arylène,

-  $n_1$  est un entier de 1 à 3,  $n_2$  est un entier de 1 à 3,  $n_1 + n_2 = 4$ ,

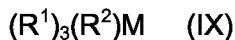
- $n_3, n_4, n_5$ , et  $n_6$  sont des entiers de 0 à 3 à la condition que  $n_6$  soit différente de zéro, et  $n_3 + n_4 = n_5 + n_6 = 3$ .

22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 20 ou 21, caractérisé en ce que le rapport molaire de l'agent précurseur hydrophobe à l'agent précurseur inorganique varie de 10/90 à 50/50, mieux de 20/80 à 45/55, et est de préférence égal à 40/60.

23. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 22, caractérisé en ce qu'il comprend en outre une étape de traitement du film après l'étape de dépôt ou si elle existe, après l'étape de consolidation, par au moins un composé réactif hydrophobe porteur d'au moins un groupe hydrophobe, à la condition que si un agent précurseur hydrophobe porteur d'au moins un groupe hydrophobe a été introduit dans le sol précurseur, ledit composé réactif hydrophobe est différent dudit agent précurseur hydrophobe.

24. Procédé selon la revendication 23, caractérisé en ce que l'étape d'introduction dudit composé réactif hydrophobe est réalisée avant, après ou au cours de l'étape d'élimination de l'agent porogène.

5 25. Procédé selon l'une quelconque des revendications 23 ou 24, caractérisé en ce que le composé réactif hydrophobe est choisi parmi les composés et les mélanges de composés de formule (IX) :



dans laquelle :

- M représente un métal ou métalloïde tétravalent, de préférence Si, Sn, Zr, Hf ou Ti, mieux le silicium,

10 - les groupes R<sup>1</sup>, identiques ou différents, représentent des groupes hydrophobes hydrocarbonés saturés ou non, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> et mieux en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tel que méthyle ou éthyle, un groupe vinyle, un groupe aryle, ou représentent les groupes analogues fluorés ou perfluorés des groupes hydrocarbonés précités, ou un groupe (poly)fluoro ou perfluoro alcoxy[(poly)alkylèneoxy]alkyle

15 - le groupe R<sup>2</sup> représente un groupe hydrolysable, choisi préférentiellement parmi les groupes alcoxy, en particulier alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, acyloxy -O-C(O)R où R est un radical alkyle, préférentiellement en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, de préférence méthyle ou éthyle, amino éventuellement substitué par un ou deux groupes fonctionnels, par exemple un groupe alkyle ou silane, et les halogènes tels que Cl, Br et I.

20 26. Procédé selon la revendication 25, caractérisé en ce que le composé réactif hydrophobe est un trialkylchlorosilane, de préférence le triméthylchlorosilane, un trialkylalcoxysilane, de préférence le triméthylméthoxysilane, un fluoroalkyl alcoxysilane, un fluoroalkyl chlorosilane, de préférence le 3,3,3-trifluoropropyltriméthyl chlorosilane, un trialkylsilazane ou un hexaalkyldisilazane, de préférence l'hexaméthyldisilazane (HMDS).

25 27. Procédé selon l'une quelconque des revendications 23 à 26, caractérisé en ce qu'un traitement du film par ultrasons est réalisé pendant l'étape de traitement dudit film par au moins un composé réactif hydrophobe porteur d'au moins un groupe hydrophobe.

30 28. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 27, caractérisé en ce que toutes ses étapes s'effectuent à une température ≤ 150 °C, de préférence ≤ 130 °C, mieux ≤ 120 °C et mieux encore ≤ 110 °C.

35 29. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 28, caractérisé en ce que l'élimination partielle de l'agent porogène est réalisée par dégradation contrôlée de celui-ci, par oxydation par exposition à un plasma par exemple d'oxygène ou d'argon ou à de l'ozone généré par exemple par une lampe UV, par décharge corona ou bien par photo-dégradation au moyen d'une exposition à un rayonnement lumineux.

30. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 29, caractérisé en ce que l'agent porogène a été éliminé jusqu'à une certaine profondeur d'au moins une zone localisée du revêtement mésoporeux à profil d'indice de réfraction.

5 31. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 29, caractérisé en ce que l'agent porogène a été éliminé jusqu'à une certaine profondeur de la totalité du revêtement.

32. Procédé selon l'une quelconque des revendications 17 à 29 en tant que non dépendantes de la revendication 16, caractérisé en ce que l'agent porogène a été éliminé dans tout le volume occupé par le revêtement.

10 33. Procédé selon l'une quelconque des revendications 17 à 29 en tant que non dépendantes de la revendication 16, caractérisé en ce que l'agent porogène a été éliminé sur toute la profondeur d'au moins une zone localisée du revêtement.

15 34. Procédé selon l'une quelconque des revendications 32 ou 33, caractérisé en ce que l'élimination de l'agent porogène est réalisée par dégradation par oxydation par exposition à un plasma par exemple d'oxygène ou d'argon ou à de l'ozone généré par exemple par une lampe UV, par décharge corona, par photo-dégradation au moyen d'une exposition à un rayonnement lumineux, par calcination, par extraction par solvant ou fluide à l'état supercritique.

1/2

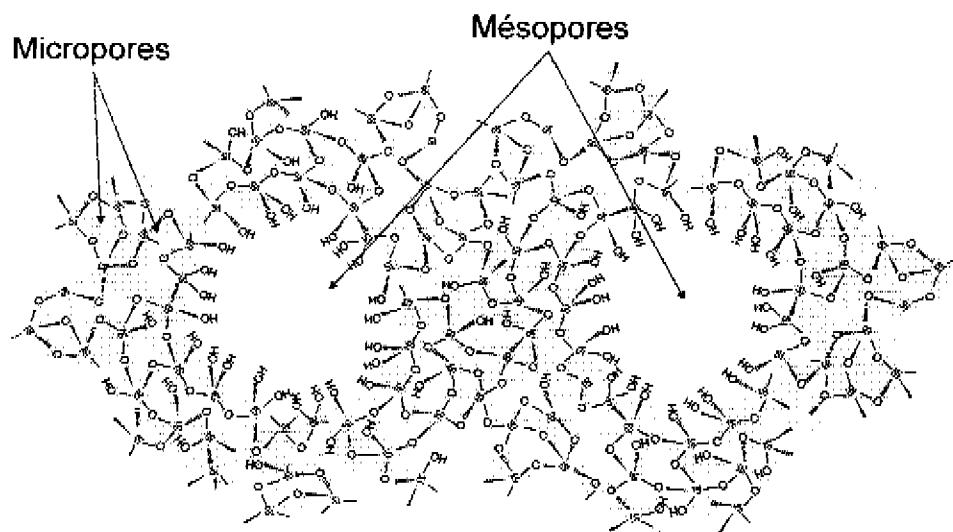


FIGURE 1

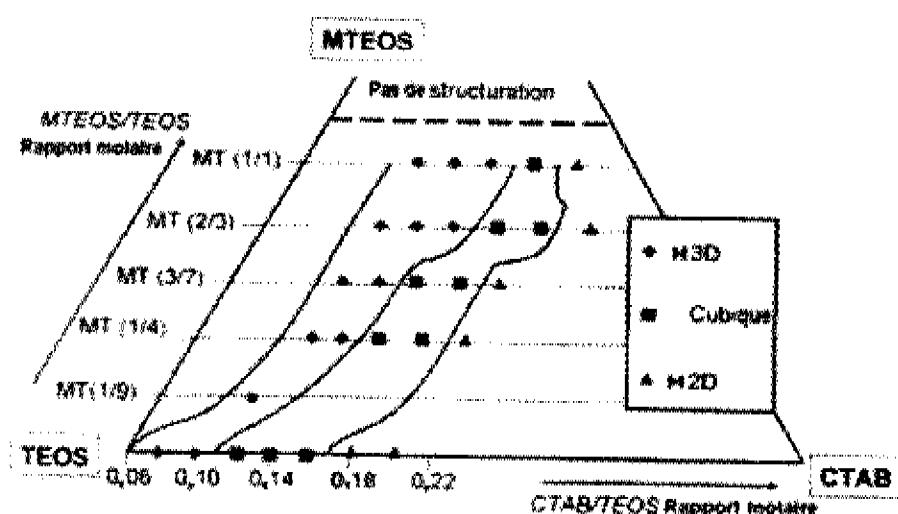
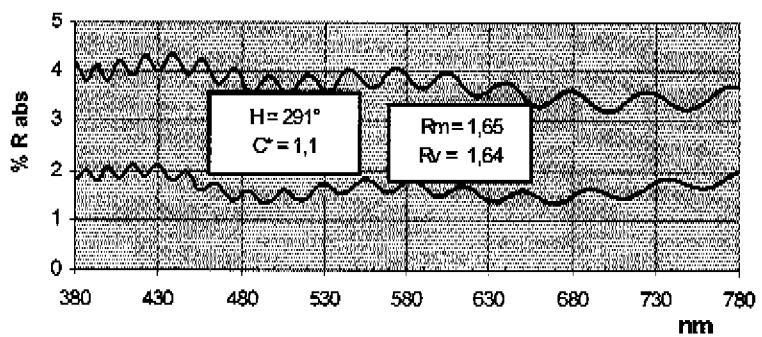
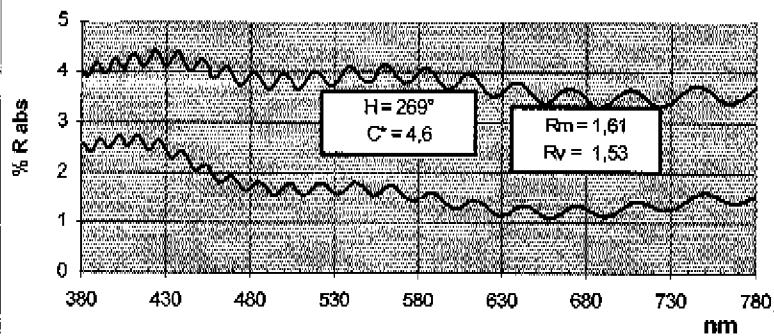
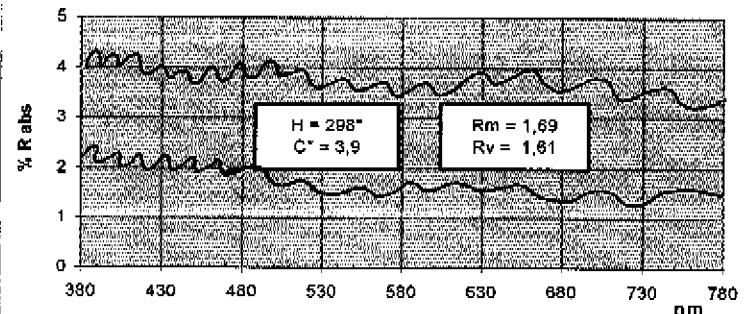


FIGURE 2

2/2

**FIGURE 3****Exemple 6****FIGURE 4****Exemple 7****FIGURE 5****Exemple 8****FIGURE 6****Exemple 9**