



Office de la Propriété
Intellectuelle
du Canada

Un organisme
d'Industrie Canada

Canadian
Intellectual Property
Office

An agency of
Industry Canada

CA 2369737 C 2010/08/10

(11)(21) **2 369 737**

(12) **BREVET CANADIEN
CANADIAN PATENT**

(13) **C**

(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2000/03/30
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2000/10/19
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2010/08/10
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2001/10/09
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2000/000792
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2000/061857
(30) Priorité/Priority: 1999/04/08 (FR99/04409)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *D06P 5/20* (2006.01),
B29C 59/16 (2006.01), *B29C 67/00* (2006.01),
D06P 1/00 (2006.01), *D06P 3/52* (2006.01),
D06P 5/22 (2006.01), *G02C 7/02* (2006.01),
B29C 35/08 (2006.01)

(72) Inventeur/Inventor:
BAILLET, GILLES, FR

(73) Propriétaire/Owner:
ESSILOR INTERNATIONAL COMPAGNIE GENERALE
D'OPTIQUE, FR

(74) Agent: GOWLING LAFLEUR HENDERSON LLP

(54) Titre : PROCEDE DE COLORATION D'UN ARTICLE TRANSPARENT EN POLYCARBONATE ET ARTICLE
OBTENU

(54) Title: METHOD FOR COLOURING A TRANSPARENT ARTICLE MADE OF POLYCARBONATE AND RESULTING
ARTICLE

(57) **Abrégé/Abstract:**

Le procédé consiste à irradier au moins une face de l'article avec un rayonnement UV, provoquant une photodégradation de l'article sur une épaisseur d'au moins 1 µm, et à mettre en contact la face irradiée de l'article avec un agent de coloration pour faire diffuser l'agent de coloration dans la totalité de l'épaisseur de la couche superficielle photodégradée de l'article. Application: aux articles d'optique et ophtalmiques.





DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁷ : D06P 5/20, 5/22, 3/52, G02C 7/02		A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 00/61857 (43) Date de publication internationale: 19 octobre 2000 (19.10.00)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR00/00792 (22) Date de dépôt international: 30 mars 2000 (30.03.00) (30) Données relatives à la priorité: 99/04409 8 avril 1999 (08.04.99) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): ESSILOR INTERNATIONAL [FR/FR]; Compagnie Générale d'Optique, 147, rue de Paris, F-94227 Charenton Cedex (FR). (72) Inventeur; et (75) Inventeur/Déposant (US seulement): BAILLET, Gilles [FR/FR]; 17, rue de la Plaine, F-75020 Paris (FR). (74) Mandataire: CATHERINE, Alain; Cabinet Harlé & Phélip, 7, rue de Madrid, F-75008 Paris (FR).			(81) Etats désignés: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: METHOD FOR COLOURING A TRANSPARENT ARTICLE MADE OF POLYCARBONATE AND RESULTING ARTICLE (54) Titre: PROCEDE DE COLORATION D'UN ARTICLE TRANSPARENT EN POLYCARBONATE ET ARTICLE OBTENU (57) Abstract The invention concerns a method which consists in irradiating at least one face of the article with UV radiation, causing the article to be photodegraded over a thickness of at least 1 μm, and in contacting the irradiated face of the article with a colouring agent so as to diffuse the colouring agent in the entire thickness of the photodegraded surface layer of the article. The invention is useful for optical and ophthalmologic articles. (57) Abrégé Le procédé consiste à irradier au moins une face de l'article avec un rayonnement UV, provoquant une photodégradation de l'article sur une épaisseur d'au moins 1 μm, et à mettre en contact la face irradiée de l'article avec un agent de coloration pour faire diffuser l'agent de coloration dans la totalité de l'épaisseur de la couche superficielle photodégradée de l'article. Application: aux articles d'optique et ophtalmiques.			

Procédé de coloration d'un article transparent en polycarbonate et article obtenu.

La présente invention concerne d'une manière générale un procédé de coloration d'un article transparent en polycarbonate, par exemple un article d'optique ou ophtalmique, et en particulier une lentille.

5 Il est connu que le polycarbonate (PC) est un matériau difficile à colorer.

Les lentilles ophtalmiques en matériau organique classique tel que le matériau obtenu par polymérisation du diallylcarbonate de diéthylèneglycol, sont généralement colorées par trempage dans des bains aqueux de colorants dispersés, les bains étant maintenus à une
10 température de l'ordre de 95°C.

Un tel procédé n'est pas directement transposable à la coloration d'articles en polycarbonate, par exemple une lentille en polycarbonate.

Diverses techniques ont été proposées pour colorer un article en polycarbonate comme l'application, à la surface de l'article en PC, de solutions de pigments dans un solvant organique capable de partiellement
15 dissoudre ou de gonfler le polycarbonate en surface, de façon à permettre au pigment de pénétrer sous la surface de l'article.

Ces procédés, agressifs pour la surface de l'article traité, ne conviennent pas dans le cadre d'une application ophtalmique.

20 Par ailleurs, compte tenu des directives internationales visant à la réduction des solvants organiques, l'utilisation de tels procédés n'est pas souhaitable.

Le document US-5 443 597 décrit un procédé de coloration d'un article, tel qu'un élément d'optique, formé d'un copolymère polycarbonate-polyester, qui consiste à soumettre le copolymère à une
25

irradiation UV d'intensité prédéterminée, pendant une durée prédéterminée, puis à soumettre l'article à un traitement de coloration, par exemple par trempage dans une solution aqueuse d'un colorant.

5 Selon ce document, la présence de chaînons polyesters dans le squelette du copolymère est essentiel car c'est la liaison polyester qui est rompue par l'irradiation et qui permet la pénétration ultérieure du colorant.

10 En outre, les profondeurs de pénétration des pigments sont faibles, d'environ 10 à 15 nm. Pour obtenir une pénétration plus importante, le document enseigne que le copolymère doit alors comporter une proportion plus importante de polyester.

La plupart des matériaux polycarbonates utilisés pour l'optique ophtalmique sont des matériaux à base d'homopolycarbonate.

15 Il serait donc souhaitable de disposer d'un procédé de coloration simple d'articles en polycarbonate, en particulier en homopolycarbonate, par exemple des articles d'optique et ophtalmiques tels que des lentilles, permettant d'utiliser des colorants classiques en phase aqueuse.

20 En outre, ce procédé, particulièrement destiné à la coloration de lentilles ophtalmiques en PC, en particulier des lentilles pour lunettes, doit non seulement être simple mais permettre une coloration des lentilles à la demande du client.

Il doit permettre de doser l'intensité de coloration : teinte A (claire), teinte B (moyenne), teinte C (foncée).

25 Le procédé ne doit pas altérer de façon significative les propriétés essentielles de la lentille telles que la transparence, la résistance aux chocs et aux rayures.

La coloration obtenue doit être stable dans le temps.

30 On a maintenant trouvé qu'il était possible de provoquer, au moyen d'une irradiation appropriée, une photodégradation du polycarbonate sur une profondeur prédéterminée de l'article en polycarbonate ne comportant pas de motifs polyesters à partir d'une face de l'article, sans altérer notablement les autres propriétés optiques et mécaniques requises, en particulier pour une application en optique ophtalmique.

35 Un article en PC ainsi traité peut être coloré avec facilité, en

particulier au moyen de dispersions et solutions aqueuses de colorants et pigments.

Selon l'invention, le procédé de coloration d'un article transparent en matériau polycarbonate ne comportant pas de motifs polyesters, comprend :

a) la photodégradation du matériau polycarbonate de l'article transparent par irradiation au moyen d'un rayonnement UV prédéterminé, depuis au moins une première face de l'article, pour réaliser dans l'article au moins une première couche superficielle photodégradée du matériau polycarbonate ayant une épaisseur d'au moins 1 à 2 μm ; et

b) la mise en contact d'au moins ladite première face de l'article avec un agent de coloration pour faire diffuser l'agent de coloration dans une épaisseur d'au moins 1 à 2 μm de la première couche superficielle photodégradée.

Bien évidemment, le procédé de l'invention peut aussi comprendre l'irradiation de l'article pour provoquer une photodégradation du matériau polycarbonate depuis deux faces opposées de l'article, (chacune des faces étant alors soumise à la photodégradation) pour former dans l'article deux couches superficielles photodégradées du matériau polycarbonate ayant chacune une épaisseur d'au moins 1 à 2 μm .

Dans ce dernier cas, les deux faces de l'article sont alors mises en contact avec l'agent de coloration pour faire diffuser l'agent de coloration dans une épaisseur d'au moins 1 à 2 μm pour chacune des deux couches superficielles photodégradées.

De préférence, l'épaisseur de la couche superficielle photodégradée ou des couches superficielles photodégradées sera de 2 à 20 μm , et mieux de 2 à 10 μm .

L'agent de coloration peut être diffusé dans toute l'épaisseur de la (ou des) couche(s) superficielle(s) photodégradée(s).

Le rayonnement UV de l'étape de photodégradation par irradiation a de préférence un spectre de longueur d'onde tel que, lors de l'irradiation, au moins 50%, de préférence au moins 60 %, et mieux encore, au moins 65 % de l'énergie d'irradiation provienne d'une partie du rayonnement de longueur d'onde $\leq 320 \text{ nm}$. De préférence encore, l'énergie d'irradiation de l'article due à la partie du rayonnement UV de

longueur d'onde ≤ 320 nm est de 2,4 à 48 J/cm², mieux de 10 à 30 J/cm², cependant que l'énergie d'irradiation de l'article due à la partie du rayonnement UV de longueur d'onde > 320 nm est de 0,9 J/cm² à 15 J/cm², mieux de 2 J/cm² à 8 J/cm². (Comme cela est bien connu, les rayonnements
5 UV ont un spectre de longueur d'onde allant de 200 à 400 nm).

Lors de l'étape de photodégradation, la durée pendant laquelle chaque point de l'une des faces de la lentille est soumis à l'irradiation est inférieure à 10 minutes, de préférence inférieure à 2 minutes et mieux encore inférieure à 30 secondes.

10 La durée optimale de l'étape de photodégradation au cours de laquelle les énergies mentionnées plus haut sont reçues par la lentille varie de 0,1 à 10 secondes, généralement et préférentiellement de 0,4 à 4 secondes.

On peut montrer la modification de la structure chimique de surface du PC par spectroscopie infrarouge en mode ATR (Attenuated Total Reflectance) à angle de 45°C. Cette technique de surface permet de caractériser la structure de PC dans une profondeur de 1 à 2 µm.
15

On peut voir, par rapport à la surface du PC non dégradé, une augmentation de l'intensité des bandes de stretching (élongation) des groupements OH (alcools, acides, hydroperoxydes) mettant en évidence le processus de photooxydation.
20

Les rayonnements UV convenant pour le procédé de l'invention peuvent être obtenus, par exemple en utilisant une lampe UV "H" de la Société FUSION UV SYSTEM à 50% de sa puissance nominale ou une
25 lampe UV "D" de cette même société à 40% de sa puissance nominale.

L'article "Photovieillissement : évaluation des sources lumineuses", Agnès RIVATON, Jean-Luc GARDETTE et Jacques LEMAIRE, Caoutchoucs et Plastiques n° 651 - Mai 1985, pages 81 à 85, montre que le photovieillissement du polycarbonate de bisphénol-A possède une double photochimie, à savoir une photochimie "intrinsèque" (attaque de surface) et une photochimie "induite" associée à l'excitation des défauts ou impuretés (attaque en profondeur).
30

Sans vouloir être lié par une théorie, on pense que pour former les couches superficielles photodégradées selon l'invention, l'irradiation UV de l'article en polycarbonate doit être telle que le photovieillissement
35

procède essentiellement selon une photochimie "intrinsèque", c'est-à-dire une attaque de surface. Ainsi, on peut obtenir un article en matériau polycarbonate ayant une couche superficielle photodégradée améliorant l'aptitude à la coloration de l'article sans nuire aux autres propriétés optiques et mécaniques du matériau polycarbonate.

Les polycarbonates convenant pour la présente invention sont tous les polycarbonates ne comportant pas de motifs polyesters.

On entend par polycarbonate dans la présente invention, aussi bien les homopolycarbonates que les copolycarbonates et copolycarbonates séquencés, étant entendu que les copolycarbonates comportant des motifs polyesters sont exclus.

Ces polycarbonates sont disponibles dans le commerce, par exemple auprès des Sociétés GENERAL ELECTRIC COMPANY sous la marque LEXAN[®], TEIJIN sous la marque PANLITE[®], BAYER sous la marque BAYBLEND[®], MOBAY CHEMICAL Corp. sous la marque MAKROLON[®] et DOW CHEMICAL Co. sous la marque CALIBRE[®].

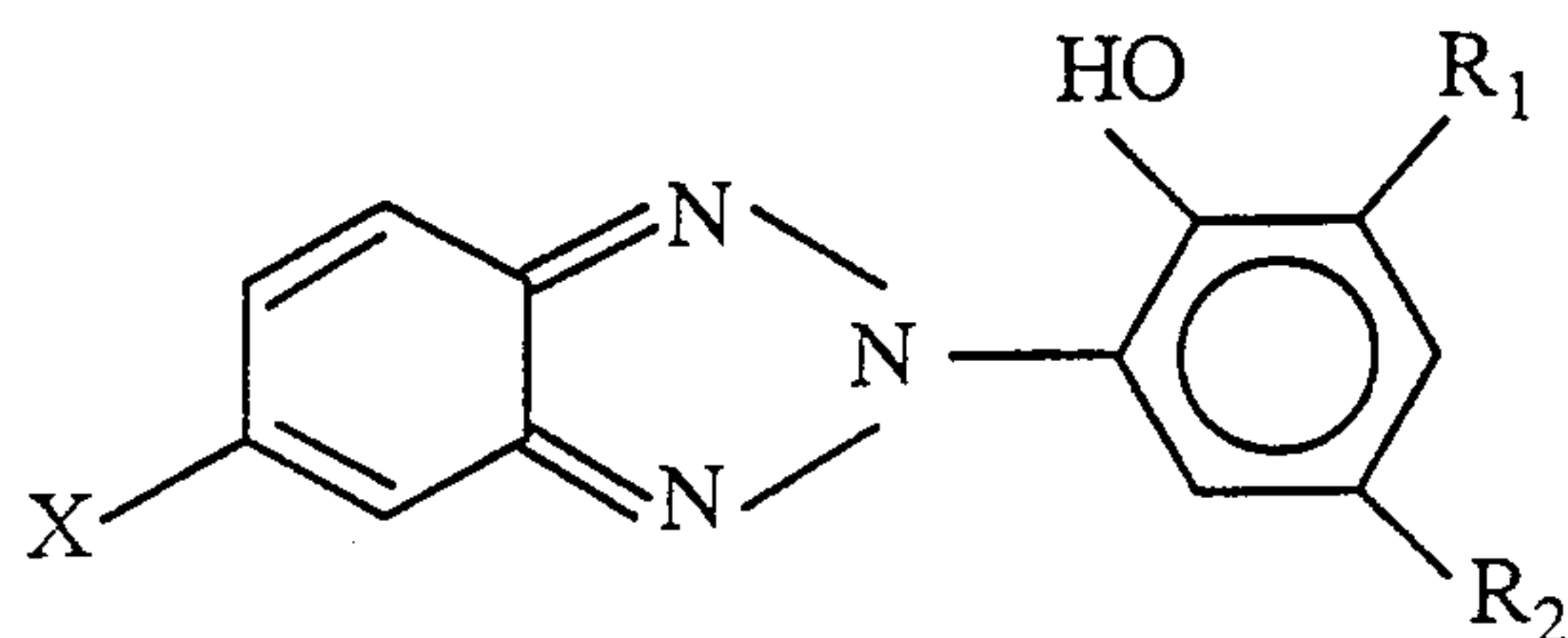
Les polycarbonates préférés sont les homopolycarbonates, en particulier les homopolycarbonates de bisphénol-A et de tétraméthyl-3,5 bisphénol-A (TMBPA).

De préférence, le matériau polycarbonate contient une quantité effective d'un absorbeur UV.

Les absorbeurs UV sont des adjuvants bien connus dans le domaine des polymères et sont disponibles dans le commerce.

Parmi ces absorbeurs UV on peut citer les benzotriazoles, les benzophénones, les dihydroxybenzophénones, les benzimidazoles et les phényl benzoates.

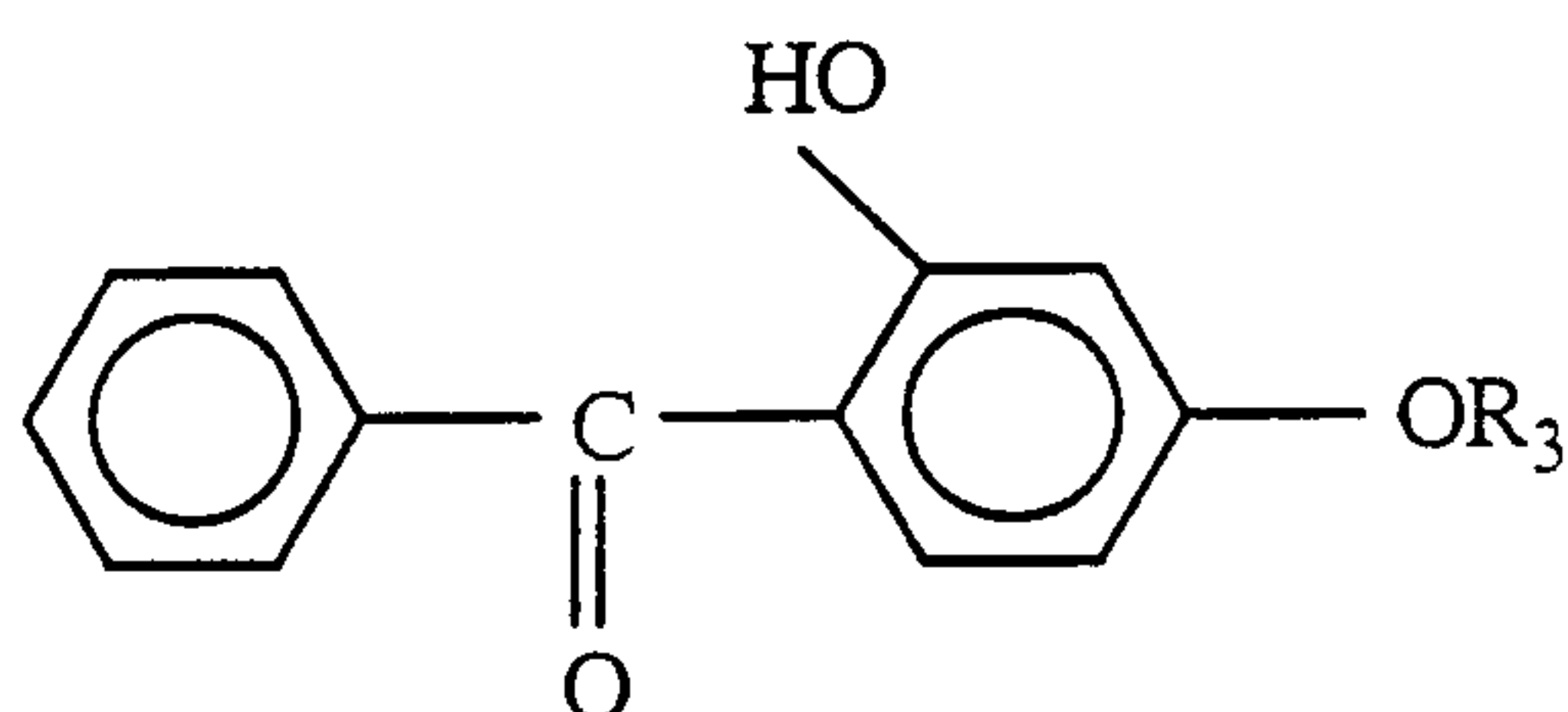
Parmi les benzotriazoles, on peut citer les benzotriazoles de formule :



où

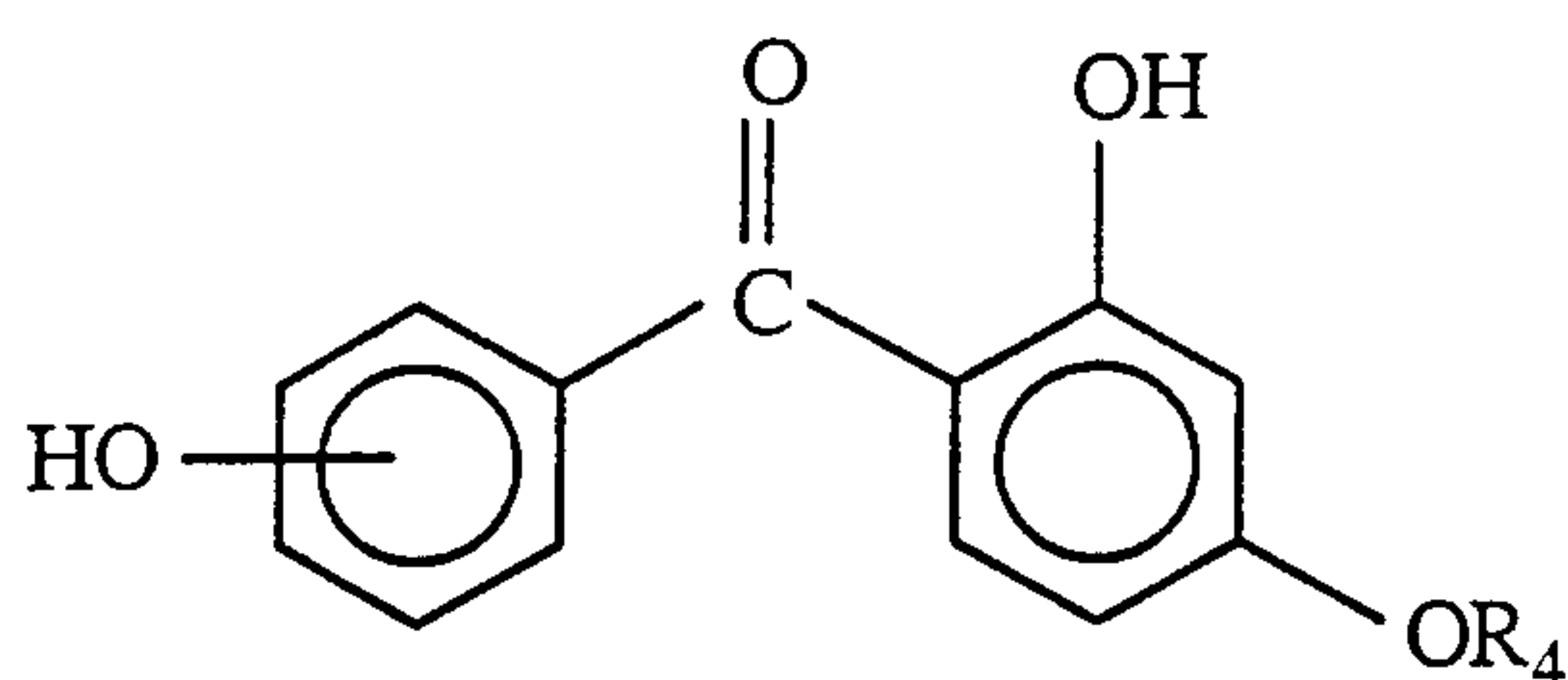
R_1 représente H ou un radical alkyle, de préférence en C_1-C_6 ,
 R_2 représente H ou un radical alkyle, de préférence en C_1-C_8 , et
X représente H ou Cl.

Parmi les benzophénones, on peut citer les composés de
formule :



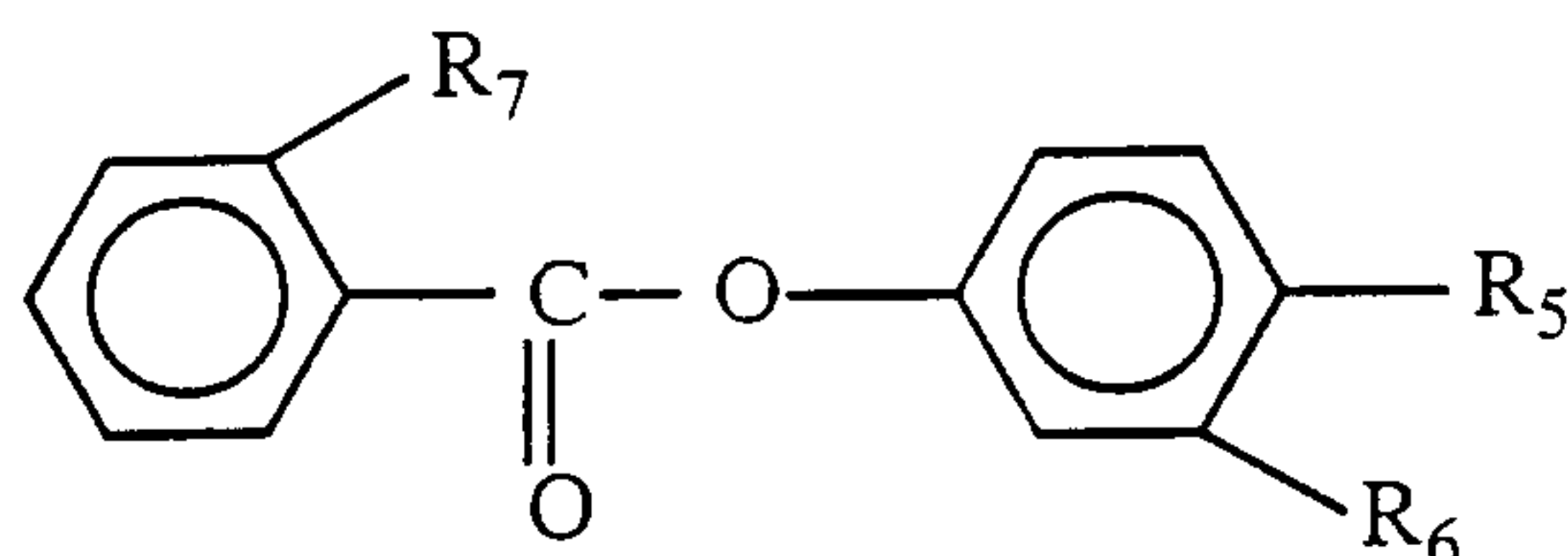
où R_3 est un radical alkyle, de préférence en C_1-C_{13} .

Parmi les dihydroxybenzophénones, on peut citer les composés
de formule :



où R_4 est un radical alkyle, de préférence en C_1-C_8 .

Parmi les phényl benzoates, on peut citer les composés de
formule :



où

R_5 représente H ou un radical alkyle, de préférence en C_1-C_4 , et R_6 et R_7 représentent H ou OH.

La proportion d'absorbeur UV dans le matériau polycarbonate varie en général de 0 à 10% en poids par rapport au poids total du matériau, de préférence de 0 à 5%, et mieux représente 2,5% en poids environ.

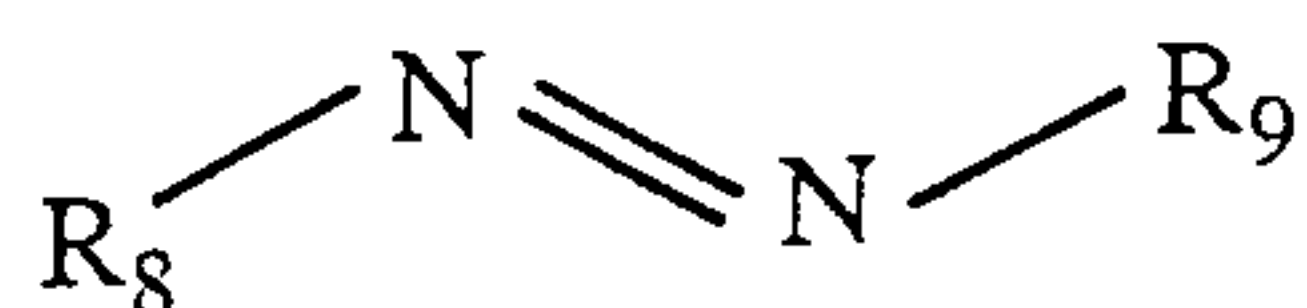
Le matériau polycarbonate peut comporter tout autre adjuvant classiquement utilisé et ne nuisant pas aux propriétés optiques du matériau, tel que des antioxydants, des lubrifiants internes ou externes, des agents ignifugeants et des agents anti-statiques dans les proportions usuelles.

On peut utiliser dans l'étape de coloration de l'article, selon le procédé de l'invention, tout colorant ou pigment classiquement utilisé pour la coloration des articles transparents en matériau polymère y compris des colorants et pigments photochromiques.

On peut aussi, à ce stade, faire également diffuser un absorbeur UV.

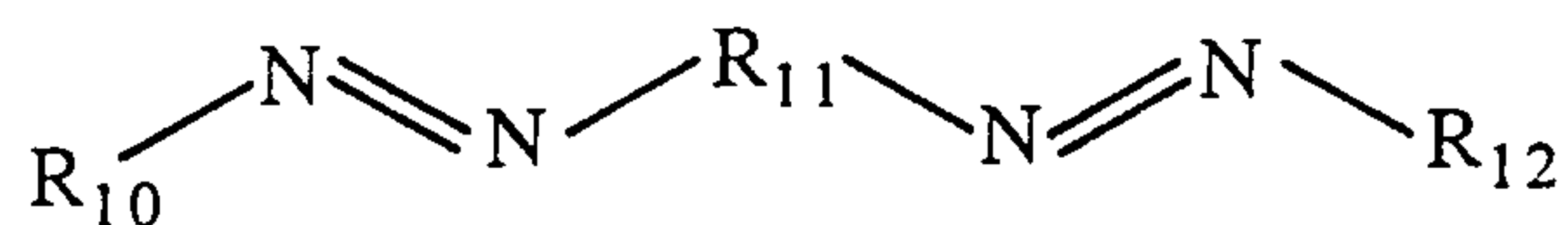
Parmi les colorants classiquement utilisés, on peut citer les colorants azoïques et les colorants anthraquinoniques.

Les colorants azoïques peuvent être des colorants monoazoïques, par exemple de formule :



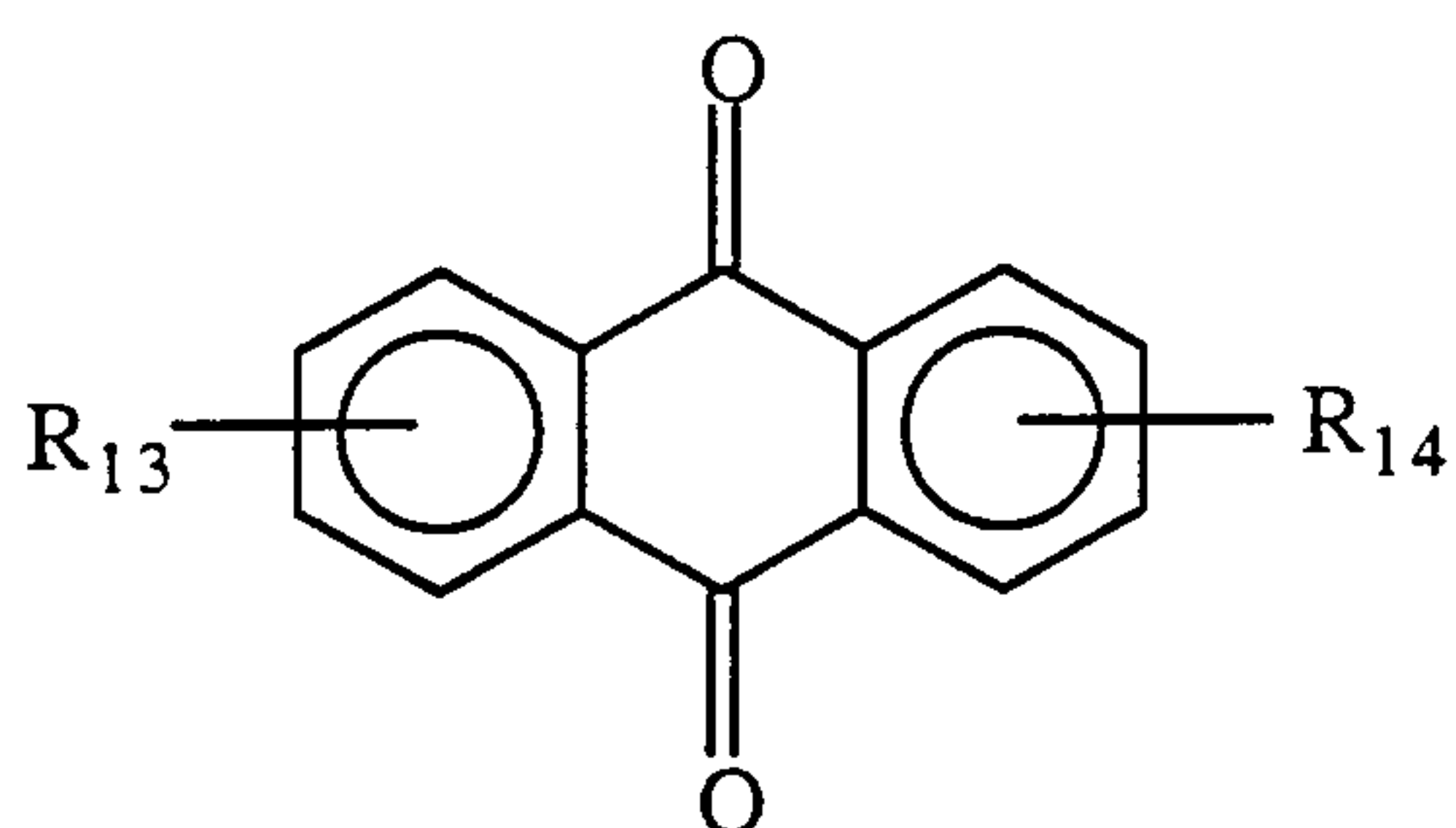
où R_8 et R_9 sont des radicaux aryles ou des hétérocycles, de

préférence des hétérocycles, ou des colorants diazoïques, par exemple de formule :



où R_{10} , R_{11} et R_{12} sont des radicaux aryles ou des hétérocycles, de préférence des hétérocycles.

10 Les colorants anthraquinoniques peuvent être représentés par la formule :



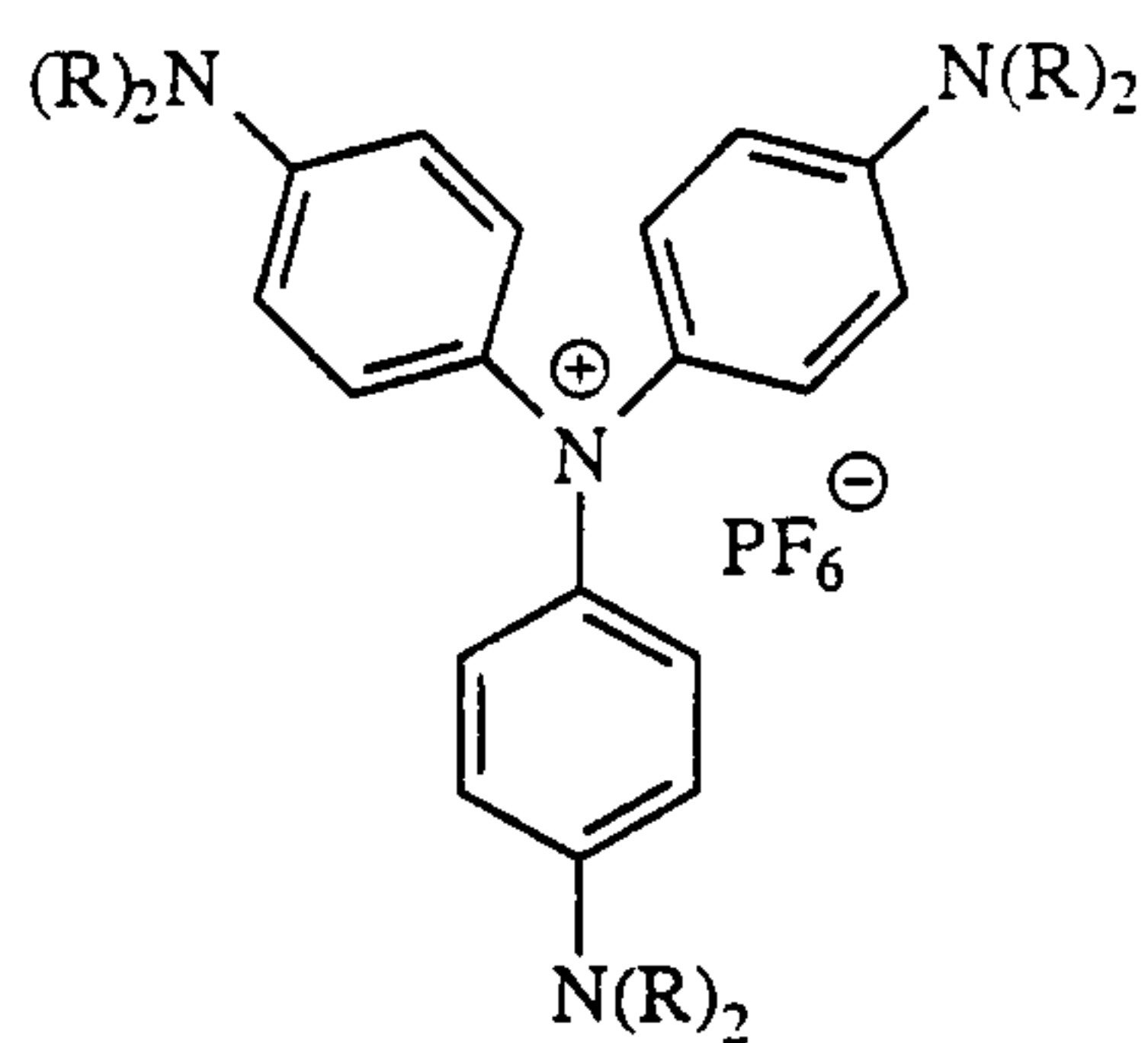
20 où R_{13} et R_{14} représentent H, OH, un groupe amine, un groupe alcoxy, un groupe fluorocarboné ou un groupe acylamino.

D'autres colorants peuvent être des absorbeurs infrarouges ou des colorants lasers.

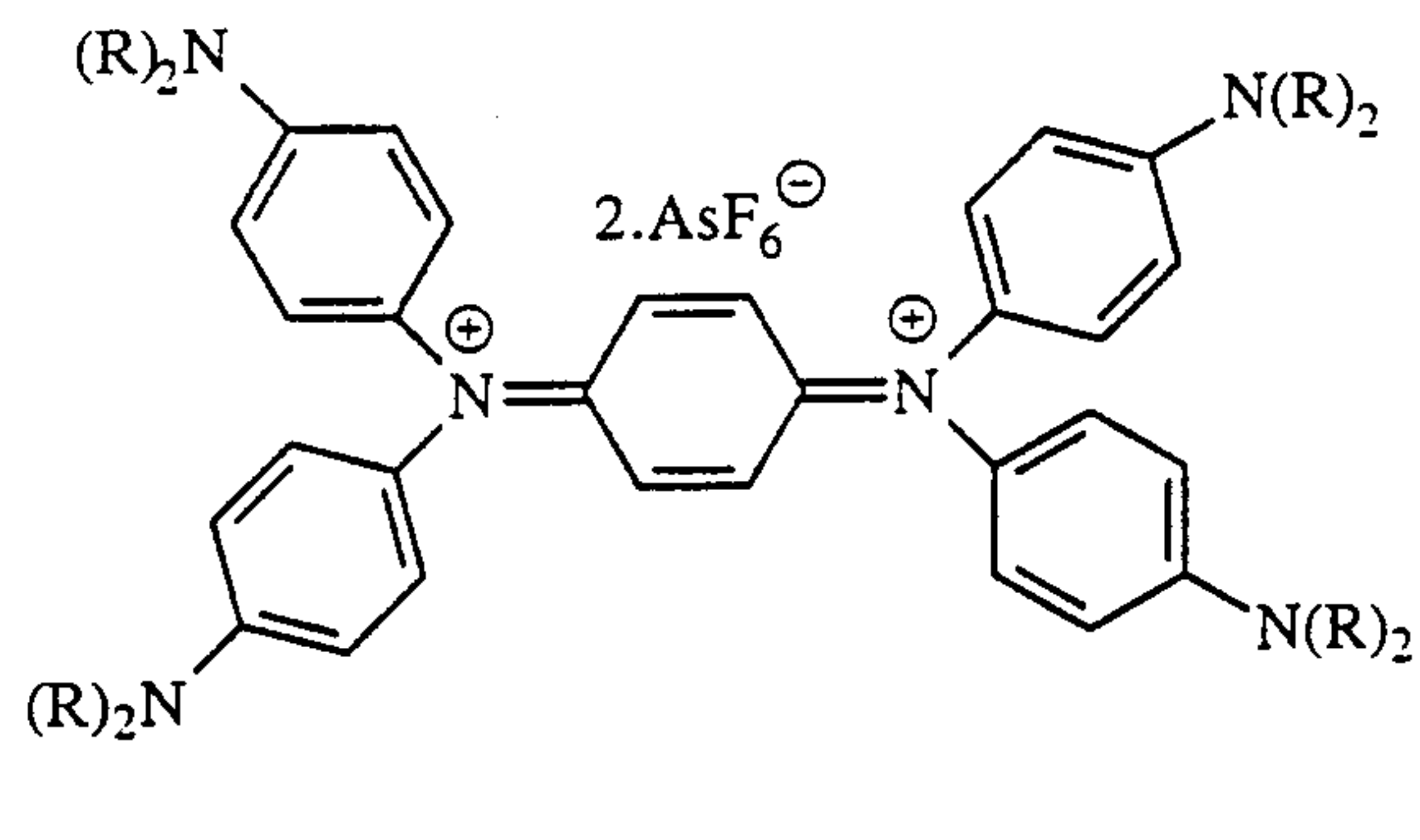
25 Parmi les absorbeurs infrarouges, on peut citer les composés suivants :

30

35



Trisarylaminium

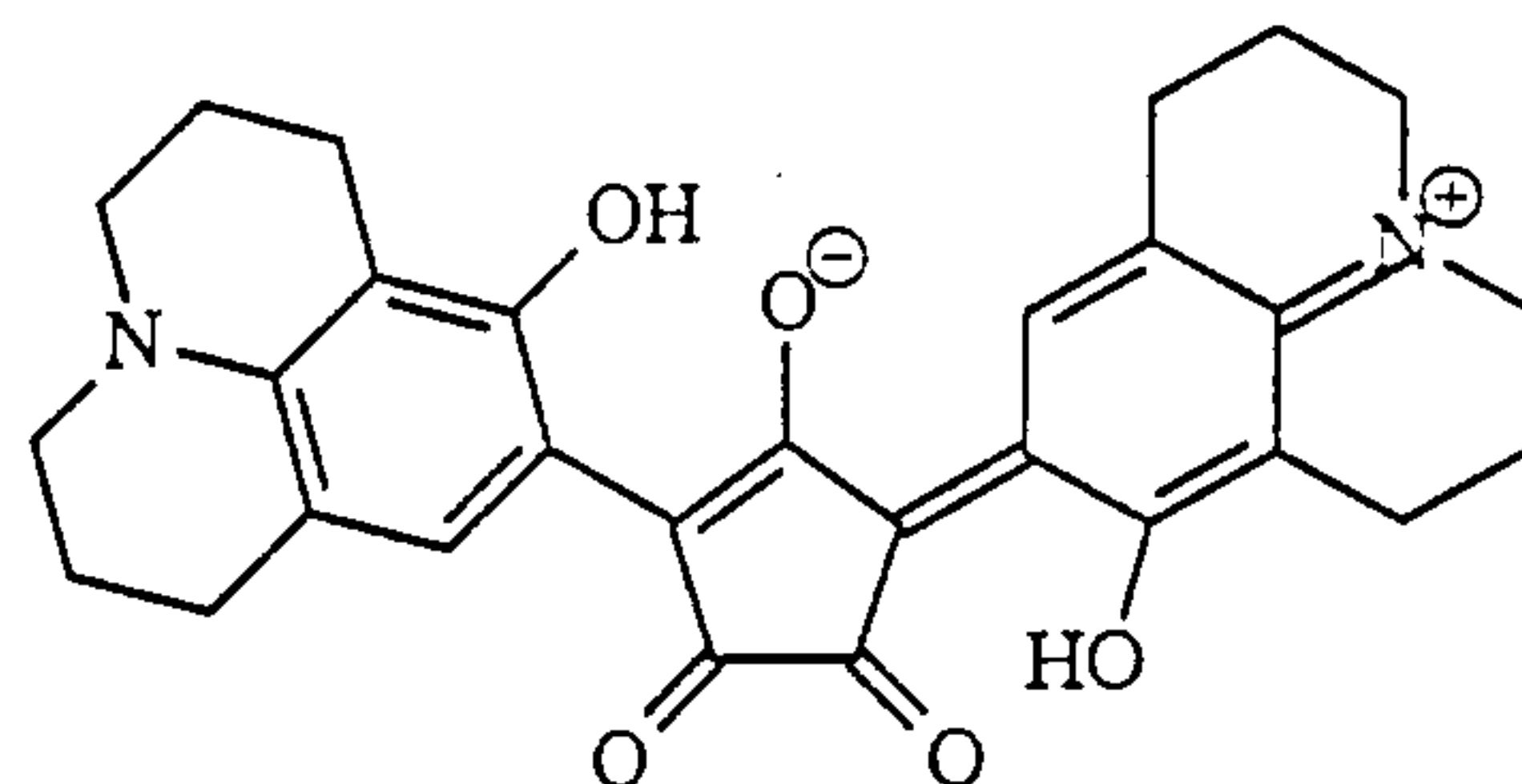


Tétrakisaryldiimonium

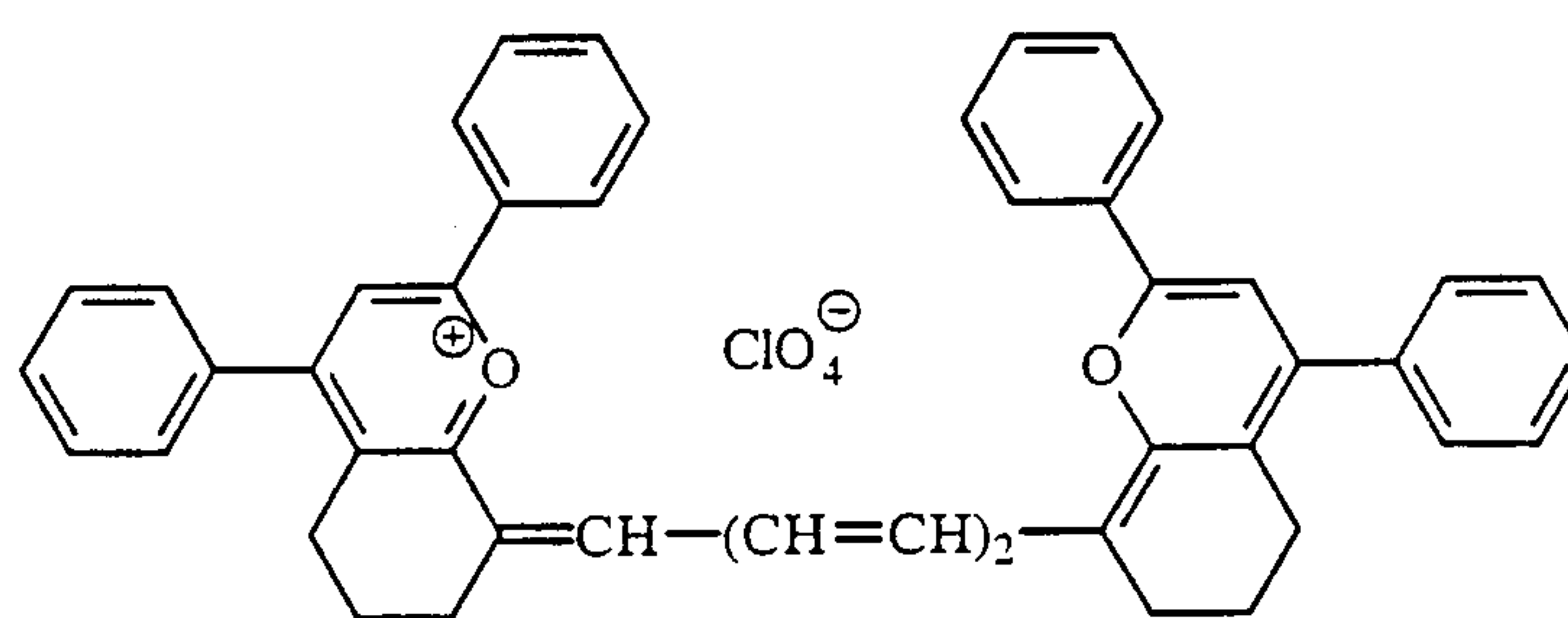
dans lesquels R représente H ou un alkyle, de préférence en C_1 -

C_4 .

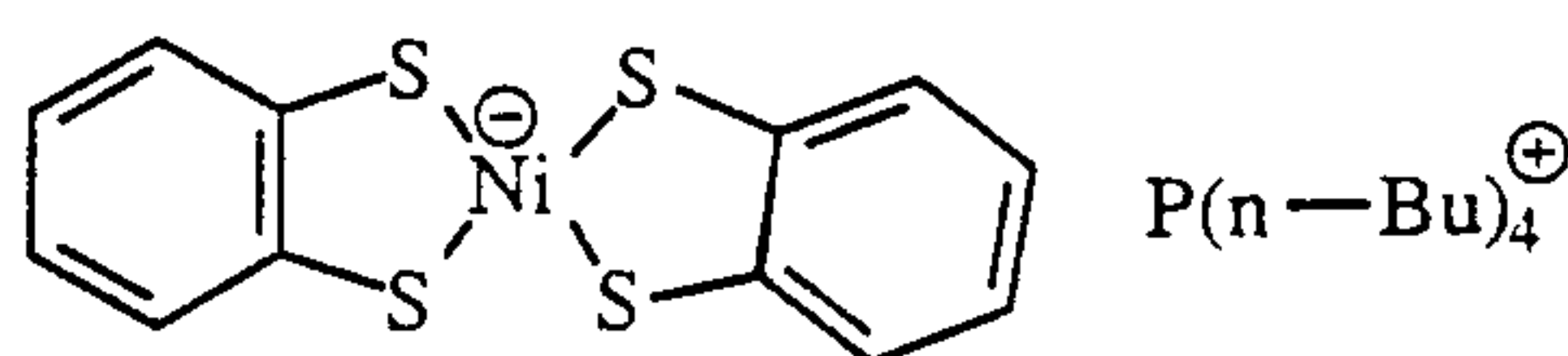
10



Croconium



Pyrilium



Nickel Dithiolate

Parmi les colorants laser, on peut citer les colorants comportant un ou plusieurs chromophores choisis parmi un ou plusieurs complexes de porphyrine qui ont été modifiés par des métaux pour former des complexes de métal porphyrine.

Des exemples de chromophores convenables sont la vanadyl phtalocyanine t-butylée et le chlorure d'étain de la phtalocyanine t-butylée qui absorbent à une longueur d'onde de 694 nm et qui conviennent pour la protection vis-à-vis d'un laser à rubis.

Parmi les colorants et pigments photochromiques, on peut citer

les spirooxazines et les chromènes.

Des colorants et pigments photochromiques du type spirooxazine sont décrits, entre autres, dans les brevets et demandes de brevets US-5 139 707, US-5 114 621, EP-0 245 020, EP-03 88 660 et WO 96/04590.

Des colorants et pigments photochromiques du type chromène sont décrits, entre autres, dans les brevets et demandes de brevets WO 90/07507, WO 92/09593, WO 93/17071, FR 2 688 782, EP-401958, EP-562915, US-3 567 605 et US-5 066 818.

Les colorants et pigments préférés sont les colorants et pigments azoïques et anthraquinoniques.

L'étape de coloration de l'article consiste à mettre la face correspondant à la couche superficielle photodégradée de l'article en matériau polycarbonate en contact avec un agent de coloration, par exemple sous forme d'une solution ou dispersion d'un ou plusieurs colorants ou pigments, de toute manière classique, telle que par trempage (dip) dans un bain de coloration ou par dépôt et centrifugation d'une solution de coloration sur la face photodégradée de l'article.

De préférence, la mise en contact de la face photodégradée de l'article avec l'agent de coloration s'effectue par trempage dans un bain de coloration.

Les bains et solutions de coloration sont classiquement des solutions et dispersions aqueuses d'un colorant ou d'un pigment ou de mélanges de colorants et pigments.

De préférence, ces bains et solutions contiennent également une quantité effective d'un agent tensio-actif, en particulier un alkyl benzène sulfonate. La proportion d'agent tensio-actif dans les bains ou les solutions varie généralement de 0 à 3%, préférentiellement 0,2% en poids.

La température des bains et solutions de coloration, lors de l'étape de coloration, est généralement comprise entre 85 et 100°C, en général de 94 à 95°C environ.

De préférence, après le traitement de coloration, les articles sont soumis à un traitement thermique de stabilisation de la coloration, à une température de préférence supérieure à 100°C et pouvant atteindre jusqu'à 140°C, de préférence de 130°C environ, pendant une durée suffisante pour

fixer la coloration, généralement de 1 heure ou plus, de préférence de 2 heures environ.

Après le traitement de coloration et l'éventuel traitement thermique de stabilisation, on peut dans le procédé de l'invention procéder aux dépôts classiques sur les faces de l'article de couches de primaire, revêtement dur anti-abrasion et revêtement anti-reflets.

Etant donné la résistance aux chocs élevée des matériaux polycarbonates, les couches de primaire ont pour fonction essentielle de servir de couche d'accrochage favorisant l'adhésion des revêtements durs anti-abrasion sur l'article.

On a également trouvé que le dépôt de telles couches de primaire sur les faces photodégradées des articles supprimait les défauts de surface et perte d'adhérence éventuels dus à la photodégradation ou autres.

On peut utiliser dans le procédé de l'invention toute composition de primaire classiquement utilisée pour les articles en matériau polymère transparent, tels que des lentilles ophtalmiques, en particulier les couches de primaire anti-chocs classiques.

Parmi les compositions de primaires préférés, on peut citer les compositions à base de polyuréthane thermoplastiques, telles celles décrites dans les brevets japonais 63-141001 et 63-87223, les compositions de primaires poly(méth)acryliques, telles celles décrites dans le brevet US-5 015 523, les compositions à base de polyuréthanes thermodurcissables, telles celles décrites dans le brevet EP-0404111 et les compositions à base de latex poly(méth)acryliques et latex de polyuréthane, telles celles décrites dans les brevets US-5 316 791 et EP-0680492, WO 98/02376.

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

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 ou de butyle, ou de méthoxy ou éthoxyéthyle, avec une proportion généralement mineure d'au moins un autre comonomère, 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 NÉOCRYL[®].

5 Les latex de polyuréthannes sont également connus et disponibles dans le commerce.

A titre d'exemple, on peut citer les latex de polyuréthannes contenant des motifs polyesters. De tels latex sont également commercialisés par la Société ZENECA RESINS sous la dénomination NÉOREZ[®] et par la Société BAXENDEN CHEMICAL sous la dénomination WITCOBOND[®].

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

15 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
20 primaire ayant des épaisseurs, après cuisson, de 0,2 à 2,5 µm, de préférence 0,5 à 1,5 µm.

Le procédé de l'invention comprend également la formation sur les faces de l'article, en particulier la face photodégradée de l'article, de préférence revêtue d'une couche de primaire, d'une couche d'un
25 revêtement dur anti-abrasion.

On peut utiliser pour former cette couche de revêtement dur anti-abrasion, toute composition classiquement utilisée à cette fin, en particulier dans le domaine de l'optique ophtalmique.

30 Parmi les compositions pour revêtement dur anti-abrasion préférées, on peut citer les compositions à base de poly(méth)acrylate et les compositions à base d'hydrolysat d'alcoxysilane, en particulier d'hydrolysat d'époxyasilane, telles celles décrites dans le brevet français 93 02649 et le brevet US-4 211 823.

35 Une composition pour revêtement dur anti-abrasion préférée comprend un hydrolysat d'époxyasilane et de dialkyldialcoxysilane, une

charge colloïdale, telle que de la silice colloïdale, TiO_2 ou Sb_2O_5 et un catalyseur, de préférence un chélate 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'hydrolysate utilisé est un hydrolysate de γ -glycidoxypropyl triméthoxysilane (GLYMO) et de diméthyl diéthoxysilane (DMDES).

A titre d'exemple, on peut citer une composition obtenue par hydrolyse d'un mélange en poids de 224 parties de GLYMO et 120 parties de DMDES, à laquelle on a ajouté 718 parties en poids de silice colloïdale à 30% dans le méthanol, 15 parties d'acétylacétonate d'aluminium et 44 parties d'éthylcellosolve.

Dans le cas d'une composition dure anti-abrasion à base de poly(méth)acrylate, la couche de primaire n'est pas nécessaire pour l'accrochage du revêtement anti-abrasion.

L'épaisseur du revêtement anti-abrasion est généralement comprise entre 1 et 10 μm et plus particulièrement entre 2 et 6 μm .

Par contre, une telle couche de primaire s'avère pratiquement nécessaire dans le cas d'un revêtement anti-abrasion à base d'hydrolysate d'époxysilane.

Le procédé de l'invention peut également comporter la formation d'une couche anti-reflets sur la couche de revêtement dur anti-abrasion.

A titre d'exemple, le revêtement anti-reflets peut être constitué d'un film mono- ou multicouche, de matériaux diélectriques tels que SiO , SiO_2 , Si_3N_4 , TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , MgF_2 ou Ta_2O_5 , ou leurs mélanges. Il devient ainsi possible d'empêcher l'apparition d'une réflexion à l'interface lentille-air.

Ce revêtement anti-reflets est appliqué généralement par dépôt sous vide selon l'une des techniques suivantes :

1/ Par évaporation, éventuellement assistée par faisceau ionique.

2/ Par pulvérisation par faisceau d'ions.

3/ Par pulvérisation cathodique.

4/ Par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma.

Outre le dépôt sous vide, on peut aussi envisager un dépôt d'une couche minérale par voie sol/gel, (par exemple à partir d'hydrolysats de tétraéthoxysilane).

5 Dans le cas où la pellicule comprend une seule couche, son épaisseur optique doit être égale à $\lambda/4$ où λ est une longueur d'onde comprise entre 450 et 650 nm.

10 Dans le cas d'un film multicouche comportant trois couches, on peut utiliser une combinaison correspondant à des épaisseurs optiques respectives $\lambda/4$ - $\lambda/2$ - $\lambda/4$ ou $\lambda/4$ - $\lambda/4$ - $\lambda/4$.

On peut en outre utiliser un film équivalent formé par plus de couches, à la place de l'une quelconque des couches faisant partie des trois couches précitées.

15 L'invention concerne également des articles transparents en matériau polycarbonate, tels que des verres optiques et des lentilles, ayant deux faces principales opposées et comprenant au moins une couche superficielle photodégradée depuis une des faces principales sur une épaisseur d'au moins 1 μm , généralement de 2 à 20 μm , et de préférence de 2 à 10 μm dans la totalité de l'épaisseur de laquelle est dispersé un agent de
20 coloration.

De préférence, l'article comporte deux couches superficielles photodégradées depuis les deux faces principales opposées de l'article, ayant chacune une épaisseur d'au moins 1 μm , généralement 2 à 20 μm et de préférence 2 à 10 μm , dans lesquelles est dispersé l'agent de coloration.

25 L'article peut être revêtu sur une ou sur ses deux faces d'une couche de primaire, d'un revêtement dur anti-abrasion et éventuellement d'un revêtement anti-reflets, comme décrit précédemment en liaison avec le procédé de l'invention.

30 La suite de la description se réfère aux figures annexées, qui représentent respectivement :

Figure 1 - une vue de face schématique d'un dispositif de mise en oeuvre de l'étape d'irradiation d'un article transparent, tel qu'une lentille, en matériau polycarbonate, selon le procédé de l'invention; et

Figure 2 - un graphe du spectre de rayonnement de la source de lumière UV du dispositif de la figure 1.

En se référant à la figure 1, un article transparent en matériau polycarbonate tel qu'une lentille 1, est amené au moyen d'un tapis 2 sous une source de rayonnement UV. La source de rayonnement UV, par exemple une lampe UV "D" de la Société FUSION UV SYSTEM fonctionnant à 40% de sa puissance nominale, comprend un bulbe 3 et un réflecteur 4 focalisant le faisceau lumineux à travers un quartz dépoli 5 sur la lentille 1 amenée par le tapis 2.

Le spectre du rayonnement UV émis par la lampe UV "D" fonctionnant à 40% de sa puissance nominale est représenté à la figure 2.

Avec une vitesse de défilement du tapis de 15 cm/minute, le bulbe 3 de la lampe située à 10 cm au-dessus du tapis et la lampe UV "D" fonctionnant à 40% de sa puissance nominale, la largeur du faisceau lumineux arrivant sur la lentille est de 1 cm environ. L'énergie de photodégradation reçue en 4 secondes par la lentille est donc de 16 J/cm² pour la partie du rayonnement UV de longueur d'onde ≤ 320 nm et de 5,73 J/cm² pour la partie du rayonnement UV > 320 nm.

En procédant comme indiqué ci-dessus, le matériau polycarbonate de la lentille 1 est photodégradé, depuis la face supérieure de l'article, sur une profondeur d'au moins 1 μ m.

Bien évidemment, la vitesse de défilement du tapis et donc l'énergie reçue par la lentille 1 peuvent varier en fonction de la lampe utilisée et de la profondeur voulue de la couche photodégradée, les conditions devant toujours être telles que la profondeur de la couche superficielle photodégradée de l'article en matériau polycarbonate soit d'au moins 1 μ m et mieux d'au moins 2 μ m.

En général, la vitesse de défilement du tapis est de 5 cm/minute à 60 cm/minute, de préférence de 10 cm/minute à 30 cm/minute, pour obtenir les énergies d'irradiation voulues.

Dans tous les cas, l'irradiation doit être telle que la température atteinte par l'article irradié soit inférieure à la température de transition vitreuse (Tg) du matériau polycarbonate de l'article.

De préférence encore, la lentille est soumise au traitement d'irradiation sur ses deux faces principales pour former deux couches superficielles photodégradées d'au moins 1 μ m d'épaisseur chacune à partir des faces de la lentille 1.

Après le traitement d'irradiation, la lentille 1 est colorée, par exemple par trempage dans un bain de coloration. Le bain de coloration est généralement à une température de 85-100°C, et le temps de séjour dans le bain peut varier de 10 minutes à 1 heure ou plus, et est en général de 30 minutes à 1 heure.

A titre d'exemple, on indique ci-après des compositions de bains de coloration, ainsi que la couleur obtenue.

	Bain 1	Bain 2	Bain 3
	Couleur vert	Couleur gris	Couleur marron
Eau	1 l	1 l	1 l
AKBS	2 ml	2 ml	2 ml
Bleu TERATOP® GLF	1,25 g	3,95 g	0,95 g
Jaune TERATOP® GNL	9,5 g	8 g	12 g
Rouge TERATOP® 3G	0,1 g	0,75 g	0,33 g

AKBS : Alkyl benzène sulfonate.

(Ces bains sont obtenus en mélangeant les différents ingrédients dans l'eau à 60°C).

Les bains de coloration ci-dessus sont utilisés à une température de 94°C.

Après retrait de l'article du bain de coloration, l'article est généralement soumis à un traitement de relargage de l'excès d'agent de coloration par immersion dans une solution aqueuse de polyéthylène glycol à 55°C, puis rincée avec de l'eau désionisée à 55°C.

A ce stade, l'article est de préférence soumis à un traitement thermique de stabilisation de la coloration dans lequel l'article est chauffé pendant 2 heures à 130°C.

On va maintenant décrire un exemple de réalisation sur l'article coloré obtenu, d'un revêtement dur anti-abrasion.

L'article coloré est prétraité avec une solution de soude à 50°C pendant 4 minutes, puis on immerge l'article pendant 4 minutes dans une composition de primaire, par exemple un latex de polyuréthane

(Polyester/polyol de la Société BAXENDEN) à 5°C. Après retrait, la couche de primaire est séchée à 80°C pendant 20 minutes et on laisse refroidir pendant 15 minutes.

5 On immerge alors pendant 4 minutes la lentille dans une composition pour revêtement dur anti-abrasion à 5°C.

Enfin, on cuit la composition de revêtement dur anti-abrasion déposée pendant 3 heures à 100°C.

10 On obtient ainsi un article en matériau PC coloré ayant une couche de primaire et une couche de revêtement dur anti-abrasion sur ses deux faces.

La composition pour revêtement anti-abrasion a été préparée de la façon suivante :

On fait tomber goutte à goutte 80,5 parties de HCl 0,1 N dans une solution contenant 224 parties de GLYMO et 120 parties de DMDES.

15 La solution est agitée 24 heures à température ambiante, puis on ajoute 718 parties de silice colloïdale à 30% dans le méthanol, 15 parties d'acétylacétonate d'aluminium et 44 parties d'éthylcellosolve. On ajoute enfin une petite quantité d'agent tensio-actif.

20 L'extrait sec théorique de la composition renferme environ 13% de matière solide provenant du DMDES hydrolysé.

EXEMPLES

25 On a soumis des verres finis, surfacés, en homopolycarbonate de bisphénol A, fabriqués par la Société GENTEX, de puissance optique -4, -2, 0, +4 dioptries, au traitement de coloration décrit ci-dessus.

Après le traitement UV de photodégradation, les verres étaient ébarbés et dépoussiérés par soufflage d'air comprimé.

30 Les verres étaient soumis au traitement UV de photodégradation ci-dessus sur les deux faces, puis au traitement de coloration par trempage de 20 minutes dans les bains ci-dessus à 94°C.

Après relargage de l'excès d'agent de coloration, rinçage à l'eau désionisée et traitement thermique de stabilisation comme décrit ci-dessus, on a déterminé le taux de transmission τ_v (en référence aux normes
35 ISO/CIE 10526 : 1991 et ISO/CIE 10527 : 1991 et le projet de norme

ISO/DIS 8980-3 de 1997). Pour tous les verres, le taux de transmission τ_v était de 17-30% correspondant à la classification 2 telle que déterminée dans le projet de norme ISO/DIS 8980-3.

5

10

15

20

25

30

35

REVENDICATIONS

1. Procédé de coloration d'un article transparent en matériau polycarbonate ne comportant pas de motifs polyesters et comportant deux faces principales opposées, caractérisé en ce qu'il comprend:

5 a) la photodégradation du matériau polycarbonate de l'article transparent par irradiation au moyen d'un rayonnement UV dont au moins 50% de l'énergie d'irradiation provient d'une partie de rayonnement de longueur d'onde ≤ 320 nm, depuis au moins une des faces principales de l'article, pour réaliser dans l'article au moins une couche superficielle
10 photodégradée du matériau polycarbonate ayant une épaisseur d'au moins 1 μm ; et

 b) la mise en contact d'au moins ladite face principale de l'article avec un agent de coloration pour faire diffuser l'agent de coloration dans une épaisseur d'au moins 1 μm de la couche superficielle photodégradée.

15 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend la photodégradation par irradiation au moyen d'un rayonnement UV prédéterminé depuis les deux faces principales opposées de l'article pour réaliser dans l'article deux couches superficielles photodégradées du matériau polycarbonate ayant chacune une épaisseur d'au moins 1 μm et en
20 ce que les deux faces principales opposées de l'article sont mises en contact avec l'agent de coloration pour faire diffuser l'agent de coloration dans une épaisseur d'au moins 1 μm pour ces deux couches superficielles photodégradées.

 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la
25 ou les couches superficielles photodégradées ont une épaisseur de 2 à 20 μm .

 4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que la ou les couches superficielles photodégradées ont une épaisseur de 2 à 10 μm .

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'agent de coloration est diffusé dans la totalité de l'épaisseur de la (ou des) couche(s) superficielle(s) photodégradée(s).

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'au moins 60% de l'énergie d'irradiation provient d'une partie du rayonnement de longueur d'onde ≤ 320 nm.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'au moins 65% de l'énergie d'irradiation provient d'une partie du rayonnement de longueur d'onde ≤ 320 nm.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'énergie d'irradiation due à la partie du rayonnement de longueur d'onde ≤ 320 nm est de $2,4 \text{ J/cm}^2$ à 48 J/cm^2 .

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'énergie d'irradiation due à la partie du rayonnement de longueur d'onde ≤ 320 nm est de 10 J/cm^2 à 30 J/cm^2 .

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le rayonnement UV comporte une partie de rayonnement de longueur d'onde > 320 nm et est tel que l'énergie d'irradiation due à la partie de rayonnement de longueur d'onde > 320 nm est de $0,9 \text{ J/cm}^2$ à 15 J/cm^2 .

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que l'énergie d'irradiation due à la partie de rayonnement de longueur d'onde > 320 nm est de 2 J/cm^2 à 8 J/cm^2 .

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que le matériau polycarbonate est choisi parmi les homopolycarbonates de bisphénol A.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que le matériau polycarbonate comprend un absorbeur UV.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que la mise en contact de la ou des face principales opposées de l'article avec l'agent de coloration se fait par trempage dans un bain de coloration contenant l'agent de coloration.

5 15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que le bain de coloration contient un tensio-actif alkyl benzène sulfonate.

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisé en ce qu'il comprend après l'étape b), c) un traitement thermique de stabilisation pour fixer l'agent de coloration.

10 17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que le traitement thermique de stabilisation consiste à chauffer l'article à une température de 100 à 140°C pendant 1 heure ou plus.

15 18. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que le traitement thermique de stabilisation consiste à chauffer l'article à 130°C pendant 2 heures.

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, caractérisé en ce que l'agent de coloration est choisi parmi les colorants azoïques, les colorants anthraquinoniques et leurs mélanges.

20 20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, caractérisé en ce que l'agent de coloration est choisi parmi les composés photochromiques et leurs mélanges.

25 21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, caractérisé en ce qu'il comprend l'application d'une couche d'un matériau dur anti-abrasion sur au moins une des faces principales opposées de l'article depuis laquelle le matériau polycarbonate a été photodégradé.

22. Procédé selon la revendication 21, caractérisé en ce que le matériau dur anti-abrasion est une résine (méth)acrylique.

23. Procédé selon la revendication 21, caractérisé en ce qu'il comprend, préalablement au dépôt de la couche de matériau dur anti-abrasion, un dépôt sur ladite face de l'article d'une couche primaire favorisant l'adhésion de la couche de matériau dur anti-abrasion.

5 24. Procédé selon la revendication 23, caractérisé en ce que la couche primaire est choisie parmi les polyuréthanes thermoplastiques, les polyuréthanes thermodurcissables, les latex poly(méth)acryliques, et les latex de polyuréthane.

10 25. Procédé selon l'une des revendications 23 ou 24, caractérisé en ce que le matériau dur anti-abrasion résulte du durcissement d'un hydrolysat d'époxy silane.

26. Procédé selon la revendication 25, caractérisé en ce que l'hydrolysat contient une charge colloïdale choisie parmi SiO_2 , TiO_2 et Sb_2O_5 .

15 27. Procédé selon l'une quelconque des revendications 21 à 26, caractérisé en ce qu'il comprend le dépôt sur la couche de matériau dur anti-abrasion d'une couche d'un matériau anti-reflets.

28. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 27, caractérisé en ce que l'article est un article d'optique ou ophtalmique.

20 29. Procédé selon la revendication 28, caractérisé en ce que l'article est un verre de lunette.

30. Article transparent en matériau polycarbonate ne contenant pas de motifs polyesters, caractérisé en ce qu'il comprend au moins une couche superficielle photodégradée depuis une des faces principales de l'article et ayant une épaisseur d'au moins $1\text{ }\mu\text{m}$ dans laquelle est réparti un agent de coloration, dans une épaisseur d'au moins $1\text{ }\mu\text{m}$.
25

31. Article transparent selon la revendication 30, caractérisé en ce qu'il comprend deux couches superficielles photodégradées depuis deux faces principales opposées de l'article et d'épaisseur d'au moins $1\text{ }\mu\text{m}$ dans

laquelle est réparti un agent de coloration, dans une épaisseur d'au moins 1 μm .

32. Article selon la revendication 30 ou 31, caractérisé en ce que l'épaisseur de la ou des couche(s) superficielle(s) photodégradée(s) est de 2 à 20 μm .

33. Article selon la revendication 32, caractérisé en ce que l'épaisseur de la ou des couche(s) superficielle(s) photodégradée(s) est de 2 à 10 μm .

34. Article selon l'une quelconque des revendications 30 à 32, caractérisé en ce que l'agent de coloration est réparti dans toute l'épaisseur de la (ou des) couche(s) superficielle(s) photodégradée(s).

35. Article selon l'une quelconque des revendications 30 à 34, caractérisé en ce que le matériau polycarbonate est un homopolycarbonate de bisphénol A.

36. Article selon l'une quelconque des revendications 30 à 35, caractérisé en ce que le matériau polycarbonate contient un absorbeur UV.

37. Article selon l'une quelconque des revendications 30 à 36, caractérisé en ce qu'il comprend au moins sur la face correspondant à la couche superficielle photodégradée une couche d'un matériau dur anti-abrasion.

38. Article selon la revendication 37, caractérisé en ce qu'il comprend une couche primaire favorisant l'adhérence entre ladite face de l'article et la couche de matériau dur anti-abrasion.

39. Article selon la revendication 38, caractérisé en ce que le matériau dur anti-abrasion résulte du durcissement d'un hydrolysate d'époxy-silane.

40. Article selon la revendication 38 ou 39, caractérisé en ce que la couche primaire est obtenue à partir de polyuréthane thermoplastique, de polyuréthane thermodurcissable, de latex poly(méth)acrylique, de latex de polyuréthane ou d'un mélange de ces latex.

41. Article selon l'une quelconque des revendications 30 à 36, caractérisé en ce qu'il comprend sur chacune de ses faces principales, une couche primaire et une couche de revêtement anti-abrasion.

42. Article selon la revendication 37, caractérisé en ce qu'il comprend sur chacune de ses faces principales, une couche primaire et la couche de revêtement anti-abrasion.

43. Article selon l'une quelconque des revendications 38 à 40, caractérisé en ce qu'il comprend sur chacune de ses faces principales, la couche primaire et la couche de revêtement anti-abrasion.

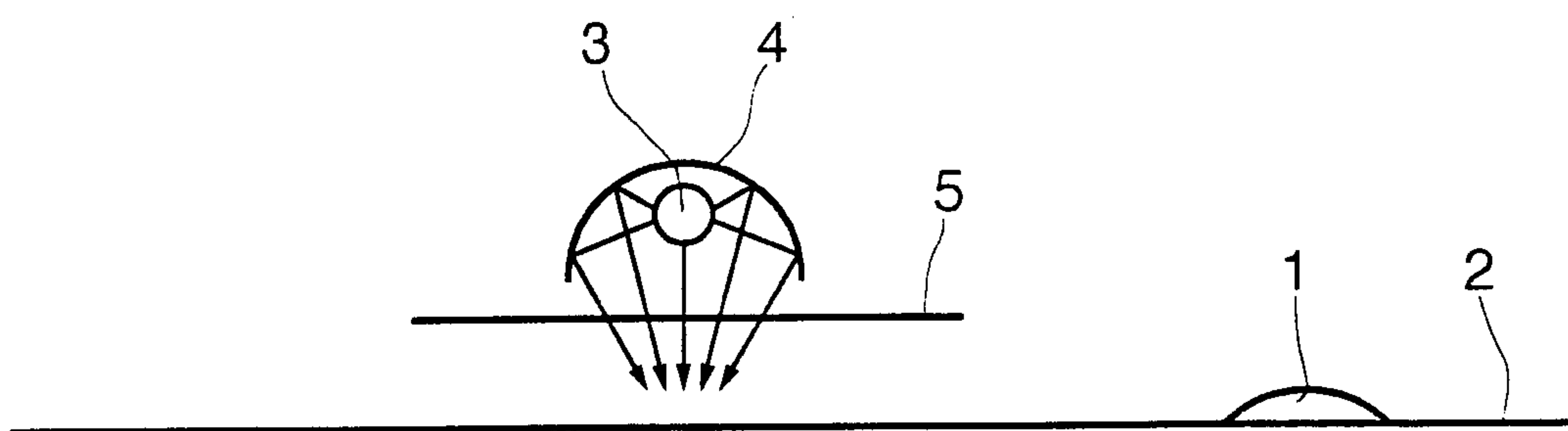
44. Article selon l'une quelconque des revendications 37 à 43, caractérisé en ce qu'il comprend une couche anti-reflets sur la ou les couche(s) de matériau dur anti-abrasion.

45. Article selon l'une quelconque des revendications 37 à 44, caractérisé en ce que l'article est un article d'optique ou ophtalmique.

46. Article selon la revendication 45, caractérisé en ce que l'article est un verre de lunette.

1/2

FIG.1



2/2

