

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication : **2 899 342**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : **06 02701**

⑤① Int Cl⁸ : G 02 B 1/10 (2006.01), C 09 D 183/04

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 28.03.06.

③① Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 05.10.07 Bulletin 07/40.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : *CHEMOPTICS Société à responsabi-
lité limitée — FR.*

⑦② Inventeur(s) : BRETON FRANCOIS et MARCHAND
ALAIN.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : IXAS CONSEIL.

⑤④ COMPOSITION ET PROCEDE POUR TRAITEMENT DE VERRES ORGANIQUES.

⑤⑦ L'invention concerne une composition pour traitement
anti-rayures de verre optique notamment de type organique,
comprenant un vernis à base de polysiloxane, un solvant,
un promoteur d'adhérence, et optionnellement un cataly-
seur de durcissement et un agent de stabilisation UV, de
type HALS. L'invention a aussi pour objet un procédé de
traitement de verre optique notamment de type organique.
Enfin, l'invention concerne un procédé d'introduction d'un
agent de stabilisation UV, de type HALS.

FR 2 899 342 - A1



**COMPOSITION ET PROCEDE POUR TRAITEMENT
DE VERRES ORGANIQUES**

Domaine de l'invention

5 La présente invention concerne le traitement de verre organique, notamment de verre ophtalmique ou solaire. Le but de ce traitement est notamment de durcir la surface du verre, afin de la rendre résistante contre les rayures, et qu'elle puisse recevoir un traitement anti-reflet, miroir
10 ou de coloration.

Etat de la technique

Dans le domaine de l'optique, notamment des lunettes
15 ophtalmiques et solaires, est apparu il y a quelques années sur le marché un matériau auparavant uniquement utilisé pour les montures: le polyamide. Sous les dénominations commerciales et/ou marques déposées de Trogamid ® (Degussa) ou de Grilamid ® (EMS), des
20 polyamides 4,12 ou des copolymères de l'acide dodécane dioïque et de Cyclohexanamine,4,4'-méthylènebis(2-méthylcyclohexanamine) ont été introduits sur le marché du verre pour lunettes en tant que substituts au polycarbonate (autre type de verre thermoplastique). Leur
25 utilisation tend à se généraliser en Europe. Mais les solutions techniques pour les protéger contre les rayures et chocs sont encore assez imparfaites.

En effet, les verres en polymère thermoplastique, tel que
30 le polyamide, ont un réseau en deux dimensions, et se révèlent moins résistants que les verres

thermodurcissables qui présentent un réseau en trois dimensions.

Les verres en polymère thermoplastique nécessitent en particulier d'être recouverts d'une couche protectrice durcissante. Pour cela, on utilise habituellement un vernis.

Les vernis utilisés doivent répondre à un certain nombre d'exigences parmi lesquelles:

- 10 - une compatibilité de leurs solvants avec le verre destiné à être revêtu ;
 - une adhérence directe sur le substrat, à savoir le verre organique, dans des conditions de mise en œuvre classiques ;
 - 15 - une dureté au moins équivalente aux vernis déjà utilisés sur le polycarbonate solaire ;
 - une colorabilité permettant d'aller jusqu'à des absorptions lumineuses d'environ 90% avec des colorants déjà utilisés par la profession ;
 - 20 - une mise en œuvre desdits vernis dans des machines de vernissage déjà utilisées par les principaux fabricants de verres solaires ;
 - une durée de vie en machine (c'est-à-dire la possibilité d'utiliser une quantité de produit prêt à l'emploi pendant une durée prolongée) acceptable ;
 - 25 - une nocivité aussi faible que possible du vernis et de leurs solvants pour les utilisateurs (personnel de production).
- 30 On connaît déjà des compositions ayant un effet durcissant sur le verre optique de type organique.

A titre d'exemple, la demande de brevet FR 2 551 223 décrit une composition pour le durcissement de la surface de lentilles préparées à partir de résines de polyamide, comprenant un ester acrylique monomère polyfonctionnel, un
5 photo-inducteur et un diluant. Cette composition, appliquée par polymérisation photo-induite, améliore la résistance au choc et à l'usure des lentilles. L'effet durcissant est réalisé en utilisant une combinaison particulière de photo-inducteur, à savoir une combinaison
10 d'un photo-inducteur du type à soustraction d'hydrogène et d'un photo-inducteur du type à coupure en α de la double liaison.

Les verres ainsi obtenus ont cependant une faible dureté
15 et sont difficilement colorables et peu enclins à recevoir un traitement anti-reflet ou miroir, et notamment par métallisation sous vide. Les présents inventeurs ont donc cherché d'autres bases de vernis et d'autres additifs pour préparer des compositions permettant de répondre aux
20 critères énoncés ci-dessus, sachant que la première condition pour qu'un vernis puisse être utilisé dans le présent contexte est la compatibilité de ses solvants avec le substrat.

25 La demande de brevet FR 2 858 691 décrit:

- une composition polymérisable anti-rayures comprenant:
 - a) au moins un alkoxysilane et/ou au moins un hydrolysate de celui-ci,
 - 30 b) des particules anisotropes d'au moins un oxyde métallique et/ou au moins un oxyhydroxyde métallique,

- c) optionnellement un catalyseur de polymérisation,
- ainsi que son application en optique ophtalmique.

Les particules anisotropes confèrent en effet une résistance à la rayure améliorée pour des revêtements de polysiloxane les contenant.

De plus, il est précisé que les substrats convenant pour les articles d'optique selon l'invention sont les substrats en polycarbonates, ceux obtenus par polymérisation des méthacrylates d'alkyle, ainsi que ceux obtenus par polymérisation des allyl carbonates de polyols, tel que le bis allyl carbonate du diéthylèneglycol vendu sous la dénomination commerciale CR 39.

Les présents inventeurs ont aussi développé un vernis à base d'alkoxysiloxane. Mais à la différence de cette demande de brevet FR 2 858 691, la composition selon l'invention ne contient pas de particules anisotropes présentant un facteur de forme et des dimensions très particulières, et permet plus particulièrement de revêtir des substrats en polyamide.

Objet de l'invention

Un premier objet de l'invention est une composition pour traitement de verre optique notamment de type organique, comprenant un vernis de type polysiloxane, au moins un solvant, au moins un promoteur d'adhérence, et optionnellement un catalyseur de durcissement et un agent de stabilisation contre les rayons UV.

L'invention a aussi pour objet un procédé de traitement de verre optique notamment de type organique.

Encore un autre objet de l'invention est l'utilisation
5 d'un agent de stabilisation contre les rayons UV, à savoir un composé comprenant une fonction amine secondaire ou tertiaire, ledit composé étant de préférence un dérivé de la pipéridine, et encore plus préférentiellement un dérivé de la 2,2,6,6-tétraméthyl-pipéridine, permettant de
10 stabiliser le système constitué par le vernis de type polysiloxane et le verre organique.

Enfin, l'invention a aussi pour objet un procédé d'introduction d'un agent de stabilisation contre les
15 rayons UV, à savoir un composé comportant une fonction d'amine secondaire ou tertiaire, ledit composé étant de préférence un dérivé de la pipéridine, et encore plus préférentiellement un dérivé de la 2,2,6,6-tétraméthyl-pipéridine, dans la composition pour le traitement de
20 verre optique selon l'invention.

Description de l'invention

La présente invention s'applique aux verres organiques,
25 plus particulièrement aux verres thermoplastiques, et encore plus particulièrement aux verres en polyamide, tel que le polyamide 12 (aussi connu sous le nom de Nylon).

L'invention concerne une composition pour le traitement de
30 verre optique notamment de type organique, caractérisée en ce qu'elle comprend:

- un vernis de type polysiloxane;

- optionnellement un catalyseur de durcissement ;
- au moins un solvant ;
- un promoteur d'adhérence ;
- et optionnellement un agent de stabilisation UV.

5

Le vernis:

Le vernis employé dans la composition selon l'invention est un vernis où le polysiloxane représente en poids au moins 80% de la matière sèche dudit vernis, et de
10 préférence au moins 90%.

Les polysiloxanes utilisés dans la composition selon l'invention sont les époxyalkoxysilanes. Certains de ces produits sont connus en tant que tels.

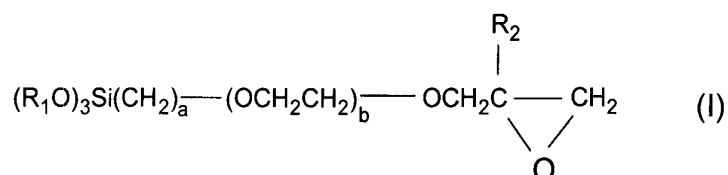
Des mélanges de plusieurs polysiloxanes peuvent être
15 utilisés.

Les époxyalkoxysilanes préférés selon l'invention comportent un groupement époxy.

Les époxyalkoxysilanes préférés selon l'invention comportent au moins deux groupements alkoxy, ces derniers
20 étant directement liés à l'atome de silicium.

Un époxyalkoxysilane préféré est un alcoxysilane porteur d'un groupement β -(3,4-époxycyclohexyle), tel que le β -(3,4-époxycyclohexyl)éthyltriméthoxysilane.

Les époxyalkoxysilanes particulièrement préférés répondent
25 à la formule (I):



Dans laquelle:

R₁ est un groupement alkyle de 1 à 6 atomes de carbone, préférentiellement un groupement méthyle ou éthyle,

R₂ est un groupement méthyle ou un atome d'hydrogène,

a est un nombre entier de 1 à 6,

5 b représente les nombres entiers 0,1 ou 2.

Des exemples préférés de tels époxysilanes sont le γ -glycidoxypropyltriéthoxysilane et le γ -glycidoxypropyl-triméthoxysilane, ce dernier étant particulièrement
10 préféré.

Comme époxysilanes, on peut également utiliser des époxydialkoxysilanes tels que le γ -glycidoxypropylméthyl-diméthoxysilane, γ -glycidoxypropylméthyldiéthoxysilane, γ -
15 glycidoxyéthoxypropylméthyldiméthoxysilane.

Les époxydialkoxysilanes sont préférentiellement utilisés à des teneurs plus faibles que les époxyttrialkoxysilanes cités précédemment.

20

D'autres alkoxysilanes préférés répondent à la formule suivante:



25

Formule dans laquelle R³ et R⁴ sont choisis parmi les groupes alkyle, méthacryloxyalkyle, alcényle et aryle substitués ou non (des exemples de groupements alkyle substitués utilisables sont les alkyles halogénés, notamment chlorés ou fluorés); Z est un groupe alkoxy, alkoxyalkoxy ou acyloxy; c et d prennent les valeurs 0, 1
30 ou 2; et c+d représente 0,1 ou 2.

Cette formule (II) inclut les composés suivants qui sont donnés ici à titre d'exemple :

(1) les tétraalkoxysilanes, tels que le méthylsilicate, éthylsilicate, n-propylsilicate, isopropylsilicate, n-butylsilicate, sec-butylsilicate, et t-butylsilicate, et/ou (2) les trialkoxysilanes, trialkoxyalkoxysilanes ou des triacyloxysilanes, tels que méthyltriméthoxysilane, méthyltriéthoxysilane, vinyltriméthoxysilane, vinyltriéthoxysilane, vinyltriméthoxyéthoxysilane, vinyltriacétoxysilane, phényltriméthoxysilane, phényltriéthoxysilane, γ -chloropropyltriméthoxysilane, γ -trifluoropropyltriméthoxysilane, méthacryloxypropyl-triméthoxysilane, et/ou (3) dialkoxysilanes, tels que: diméthyldiméthoxysilane, γ -chloropropylméthyldiméthoxysilane et méthylphényldiméthoxysilane.

L'utilisation d'un hydrolysat d'alkoxysilane(s) est possible, et peut être réalisée selon une technique connue de l'art antérieur. Ainsi les techniques exposées dans les brevets EP 614 957 et US 4 211 823 peuvent être employées. L'hydrolysat de silane est préparé en ajoutant de l'eau ou une solution d'acide minéral tel que l'acide chlorhydrique ou d'acide sulfurique au(x) silane(s). Il est possible, également, de pratiquer l'hydrolyse sans ajouter de solvants et en utilisant simplement l'alcool ou l'acide carboxylique formé lors de la réaction entre l'eau et le(s) alkoxysilane(s). On peut aussi substituer ces solvants par d'autres solvants, tels que des alcools, des cétones, des chlorures d'alkyles, et des solvants aromatiques.

L'hydrolyse avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique est préférée.

Les conditions de polymérisation du vernis (température et /ou temps) influent considérablement sur la dureté, la colorabilité, et l'adhérence du vernis. Dans une
5 réalisation avantageuse avec des polyamides couramment utilisés, la polymérisation est effectuée à une température comprise entre 90°C et 120°C, par exemple pendant une durée de l'ordre de deux heures.

Ce qui limite la zone de température utilisable est, d'une
10 part, la température de déformation du substrat. D'autre part, au-dessous de 90°C, l'adhérence sur le substrat n'est dans certains cas plus satisfaisante.

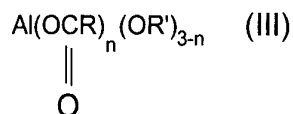
Typiquement, la polymérisation en l'absence de catalyseur sur le polyamide 4,12 s'effectue à une température
15 comprise entre 90 et 110°C (avantageusement à environ 100°C) et celle sur le polyamide 12 à une température comprise entre 110 et 120 °C (avantageusement proche de 120°C, si le substrat le permet).

A l'issue de la polymérisation, le vernis selon
20 l'invention a un indice de réfraction d'environ 1,5.

Le catalyseur de durcissement:

Un catalyseur de durcissement peut intervenir dans la composition selon l'invention. Certains de ces catalyseurs
25 connus pour durcir les vernis à base de polysiloxane peuvent convenir. On peut notamment citer comme exemples de catalyseurs de durcissement les composés de l'aluminium, et en particulier les composés de l'aluminium choisis parmi:

- 30 - les chélates d'aluminium, et
- les composés de formules (III) ou (IV) détaillées ci-dessous:

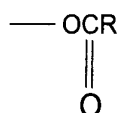


5

dans lesquelles:

R et R' sont des groupements alkyles à chaîne linéaire ou ramifiée de 1 à 10 atomes de carbone,

- 10 R'' est un groupement alkyle à chaîne linéaire ou ramifiée de 1 à 10 atomes de carbone, un groupement phényle, un groupe

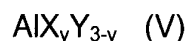


- 15 où R a la signification indiquée ci-dessus, et n est un nombre entier de 1 à 3.

Un chélate d'aluminium est un composé formé par la réaction d'un alcoolate d'aluminium avec des agents séquestrants exempts d'azote et de soufre, contenant de
20 l'oxygène comme atome de coordination.

Le chélate d'aluminium est de préférence choisi parmi les composés de formule (V):

25



dans laquelle:

X est un groupement OL où L est un groupement alkyle de 1 à 10 atomes de carbone,

Y est au moins un ligand produit à partir d'un composé de formule (1) ou (2):



5

dans lesquelles:

M^1 , M^2 , M^3 et M^4 sont des groupements alkyles de 1 à 10 atomes de carbone, et v est un nombre entier qui prend les valeurs 0,1 ou 2.

10

Comme exemples de composés de formule (V) utilisables dans le cadre de la présente invention, on peut citer l'acétylacétonate d'aluminium, l'éthylacétoacétate bisacétylacétonate d'aluminium, le biséthylacétoacétate
15 acétylacétonate d'aluminium, le di-n-butoxyde monoéthylacétoacétate d'aluminium et le diisopropoxyde monométhylacétoacétate d'aluminium.

Comme composés de formule (III) ou (IV), on choisit
20 préférentiellement ceux pour lesquels R' est un groupement isopropyle ou éthyle, et R et R'' sont des groupements méthyle.

De façon particulièrement avantageuse, on utilisera comme catalyseur de durcissement de la composition l'acétyl-
25 acétonate d'aluminium, dans une proportion de 0,1 à 5% en poids du poids total de la composition.

L'emploi d'un catalyseur de durcissement diminue le temps de polymérisation, mais aussi la durée d'utilisation du
30 bain de trempage. Pour cette raison, il peut être avantageux, notamment pour des petites séries, de ne pas

utiliser de catalyseur, bien que cela rallonge le temps de polymérisation.

Le solvant:

- 5 Les compositions de l'invention comportent en outre un solvant organique. Pour des raisons pratiques, on préfère un solvant dont le point d'ébullition, à pression atmosphérique, est compris entre 70°C et 140°C.
- Comme solvant organique utilisable selon l'invention, on
- 10 peut citer les alcools, les esters, les cétones, le tétrahydropyrane, le tétrahydrofurane et leurs mélanges.
- Les esters sont de préférence choisis parmi les acétates, et on peut citer en particulier l'acétate d'éthyle.
- Des éthers peuvent intervenir dans la composition selon
- 15 l'invention comme solvants à condition que le point d'ébullition ne soit pas trop élevé.

Le butanol et l'isobutanol sont des solvants connus pour les matières thermoplastiques. Mais dans le cas de verres

20 en polyamide, ils donnent lieu à des problèmes que l'on rencontre aussi avec d'autres types de solvants, à savoir :

- le problème de blanchiment, c'est-à-dire la formation d'un voile ou d'une surface blanche sur le substrat
- 25 sous l'effet du solvant;
- et le problème d'endommagement du substrat du point de vue de sa résistance au choc, c'est-à-dire la diminution de la résistance aux chocs de la surface sous l'effet du solvant.

30 Ces deux problèmes, qui peuvent apparaître séparément ou conjointement, rendent le verre organique inapte à être utilisé comme verre optique.

Par ailleurs, certains solvants ne permettent pas d'obtenir une bonne adhérence sur les verres organiques thermoplastiques des vernis usuels.

Et enfin, comme cela sera expliqué ci-dessous, d'autres
5 solvants qui pourraient convenir sont écartés de la composition du fait que leur emploi est peu pratique dans une production industrielle.

Pour des raisons pratiques liées aux contraintes d'une
10 production industrielle, le solvant utilisé dans la composition selon l'invention doit répondre aux exigences suivantes:

- être liquide à température ambiante (c'est-à-dire avoir un point de fusion inférieur à 15°C, et de
15 préférence inférieur à 10°C ;
- avoir un point d'ébullition inférieur à 200°C, et de préférence inférieur à 160°C, pour pouvoir être évaporé à pression atmosphérique ;
- si le solvant est un alcool, avoir une chaîne
20 linéaire ne comprenant pas plus de 6 carbones, et pas plus de 2 fonctions alcools.

Les inventeurs ont trouvé que le méthoxy-2-propan-1-ol permet de satisfaire à tous ces critères.

25

D'autres alcools secondaires ou tertiaires comme le diacétone-alcool pourraient également convenir, mais il peut alors se poser le problème de séchage : on préfère des solvants assez volatils, afin que le séchage puisse
30 avoir lieu à pression atmosphérique sous irradiation IR, sans recours à des équipement sous vide.

De même, l'alcool tertiobutylique pourrait être employé, mais il pourrait alors avoir un problème de point de fusion : cet alcool présente un point de fusion trop élevé, à savoir 25 °C.

5

L'éther de glycol peut aussi convenir comme solvant. On peut également utiliser des cétones à l'exception de l'acétone qui est trop volatile. Par exemple, la méthylisobutyle-cétone peut tout à fait convenir.

10

Enfin, un mélange de solvants pour la composition selon l'invention est aussi envisageable, comme par exemple un mélange méthanol/méthoxy-2-propan-1-ol.

15 Le promoteur d'adhérence:

Les polyamides (constituants le substrat du verre optique) étant thermoplastiques, il est nécessaire d'avoir recours à un promoteur d'adhérence qui va permettre au vernis d'adhérer directement sur le substrat et aussi rendre possible un traitement anti-reflet.

20

Le promoteur d'adhérence doit réaliser une adhérence telle que le verre optique puisse être coloré après le vernissage lors de l'opération de coloration dans un bain d'eau bouillante à 95°C sans être détérioré ou fragilisé.

25

Le promoteur d'adhérence préféré dans le cadre de la présente invention est le GPTMS (3-Glycidoxypropyl)triméthoxysilane qui réagit très facilement, grâce à ses fonctions époxy, avec les groupements aminés (préalablement activés par un traitement de surface alcalin). Le rendement obtenu et la nature de la liaison covalente créée par la réaction entre

30

l'époxy et l'amine, permettent d'obtenir des niveaux d'adhérence suffisants sur le polyamide rendant ainsi possible les étapes de coloration à chaud.

- 5 De manière préférée, on utilisera le promoteur d'adhérence dans une proportion de 1 à 50% en poids par rapport à la matière sèche de la composition du vernis selon l'invention, et de manière particulièrement préférée dans une proportion de 1 à 30%.

10

L'agent de stabilisation contre les rayons UV:

- L'agent de stabilisation contre les rayons UV permet de répondre au problème d'oxydation des polymères, qui provoque un jaunissement du substrat, une perte de
15 transparence éventuelle, l'apparition de craquelures en surface, et qui joue sur les propriétés mécaniques en diminuant la flexibilité et la résistance à la traction. Cette oxydation est accélérée par la température et les rayons UV.

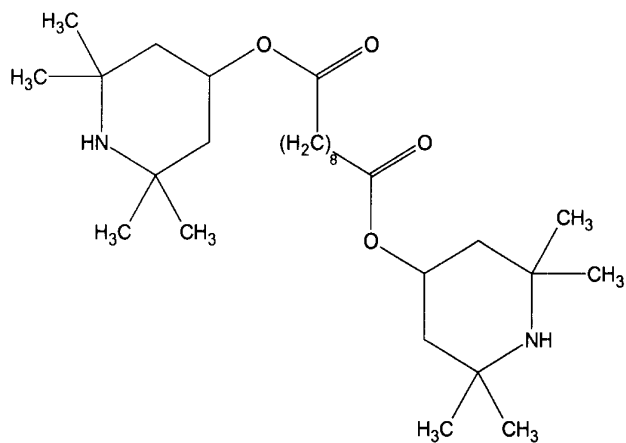
20

- Dans le cadre de l'invention, on emploie comme agent de stabilisation UV un composé à base d'une amine secondaire ou tertiaire, de préférence une amine secondaire ou tertiaire dans lequel l'atome d'azote fait partie d'un
25 cycle hydrocarbure saturé à 4,5, ou 6 atomes de carbone, tel qu'un dérivé du pyrrolidine ou de la pipéridine, et de préférence à base d'un dérivé de la 2,2,6,6-tétraméthyl-pipéridine, et préférentiellement une amine appartenant à la famille des HALS (Hindered Amines Light Stabilizers).

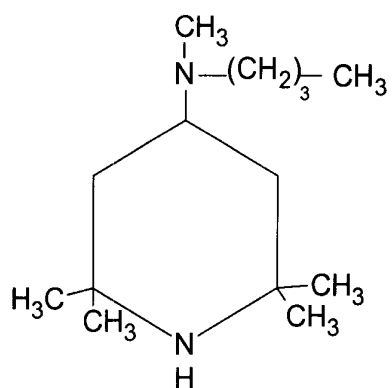
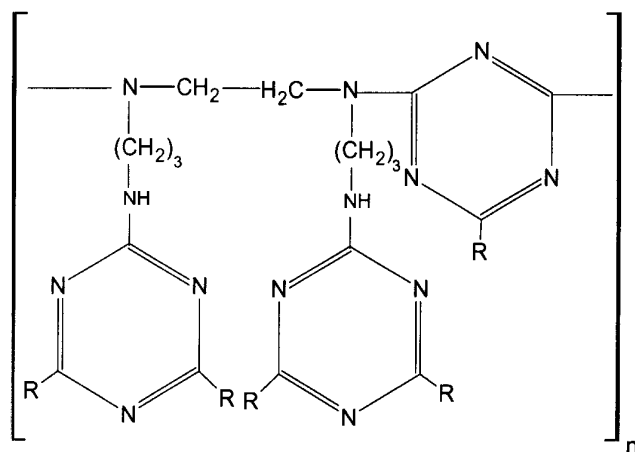
30

Des exemples de HALS utilisés dans la composition selon l'invention ont les formules suivantes:

- 1) Monomère: Tinuvin[®] 770 (CIBA), à savoir le [bis-(2,2,6,6-tetraméthyl-4-pipéridyl)sébaçate]



- 5 2) Polymère:



avec R:

Selon l'invention, l'introduction d'agent de stabilisation contre les rayons UV dans la composition selon l'invention est réalisée en milieu acide pour empêcher cet agent de stabilisation contre les rayons UV de réagir avec les
5 époxydes du promoteur d'adhérence; ce dernier peut être un composé de type GPTMS. Ledit agent comprend une fonction d'amine secondaire ou tertiaire ; on préfère une amine secondaire ou tertiaire, et encore plus une amine dans laquelle l'atome d'azote fait partie d'un cycle
10 hydrocarbure saturé à 4,5, ou 6 atomes de carbone, tel qu'un dérivé du pyrrolidine ou de la pipéridine. Les amines les plus préférées sont des dérivés de la 2,2,6,6-tétraméthyl-pipéridine ; dans cette famille, on préfère les amines appartenant à la famille des HALS (Hindered
15 Amines Light Stabilizers).

L'introduction est réalisée par un procédé qui comporte les étapes suivantes:

- a) ajout d'une solution minérale diluée, notamment
20 d'acide nitrique (par exemple à 2,69%) dans un solvant approprié, tel que le méthoxy-2-propan-1-ol, à du vernis approprié pour être déposé sur du polyamide,
- b) agitation (typiquement à température ambiante et
25 pendant plusieurs heures, par exemple 16 heures),
- c) ajout de l'agent de stabilisation UV, de préférence de type HALS (par exemple le produit vendu sous la marque Tinuvin ® 765 (CIBA), à savoir le bis-(1,2,2,6,6-pentaméthyl-4-pipéridyl)sébaçate, à
30 raison d'environ 0,15% par rapport au taux de solides du vernis).

L'invention concerne aussi un procédé de traitement de verre optique notamment de type organique, ledit procédé étant caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes:

- 5 a) prétraitement du substrat dans une solution alcaline contenant un agent de préparation de surface, de préférence à une température comprise entre 45°C et 60°C,
- b) au moins une étape de rinçage du substrat prétraité,
- 10 c) séchage du substrat, de préférence par rayons infra-rouge, par exemple à une température de 80°C,
- d) refroidissement du substrat, de préférence à une température comprise entre 10 et 30°C,
- e) trempage du substrat dans une composition pour le
- 15 traitement de verre optique selon l'invention, ladite composition comprenant un vernis,
- f) prépolymérisation du vernis,
- g) polymérisation du vernis, de préférence à une température comprise entre 90°C et 120°C.

20

Comme agent de préparation de surface, les inventeurs ont utilisé avec succès pour le prétraitement le produit Chemopclean 201P (qui consiste en un mélange de 45% de soude avec 35% de gluconate de sodium et 20% de phosphate

25 trisodique, et dont le pH est de 14) à raison d'une concentration de 3% en poids à 55°C pendant 4 minutes dans une cuve à ultrasons ; les premier et deuxième rinçages ont été effectués pendant 4 minutes chacun.

30 L'étape de prépolymérisation s'effectue de manière avantageuse par chauffage infra-rouge. Le chauffage doit être réalisé de manière à éviter que les solvants ne

s'évaporent trop vite et ne restent piégés sous forme de bulles dans le vernis. C'est pourquoi on préfère un chauffage progressif. De plus cela permet que la réaction de polymérisation s'effectue de manière homogène à l'interface vernis-substrat. Les verres obtenus sont alors "hors-poussière".

L'invention concerne aussi l'utilisation d'agent de stabilisation UV, à base d'amine secondaire ou tertiaire, de préférence à base d'un dérivé de la 2,2,6,6-tétraméthyl-pipéridine, et préférentiellement une amine appartenant à la famille des HALS (Hindered Amines Light Stabilizers) HALS pour stabiliser un système vernis polysiloxane/verre organique.

15

Les exemples qui suivent illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

Exemples:

Dans les exemples 1 et 2, un test d'adhérence a été réalisé afin de vérifier cette propriété sur la composition selon l'invention. Il consiste en les étapes suivantes:

- a) sur la surface du vernis est pratiqué un quadrillage de 11 lignes longitudinales et 11 lignes latérales distantes de 1 mm,
- b) un ruban adhésif de marque 3M ® est appliqué pendant 30 secondes, puis arraché d'un coup sec.
- c) le nombre des carrés non arrachés est comptabilisé
- d) l'essai est répété à 5 reprises.

De plus, un test d'abrasion à la laine d'acier a été réalisé en frottant la surface du verre vernie avec de la laine d'acier n°000 sous une charge de 200 g à 30 reprises puis en notant l'étendue des dommages.

5

L'exemple 3 décrit le procédé selon l'invention de traitement de verre optique, notamment de verre organique.

Enfin, l'exemple 4 décrit le procédé d'introduction d'un agent de stabilisation UV, en l'occurrence "Tinuvin ® 765" (CIBA), dans la composition selon l'invention.

Exemple 1 selon l'invention: A un kilogramme de vernis commercialisé par la société Isochem sous le nom de TE 1-8, dont le solvant principal est le butanol primaire et qui contient, en pourcentages par rapport à sa matière sèche, 17% d'AMEO (3-aminopropyltriméthoxysilane), 5 % de GPTMS, 75% d'alkoxysilane (méthoxy- et éthoxysilane) et 3% d'acide acétique, on ajoute 200 g de diacétone alcool. Le taux de solides initial du vernis est de 30% en poids, et le taux final du mélange obtenu de 25% en poids. La concentration en alcool tertiaire est alors de 16,7% en poids. Un verre injecté en Nylon 12 (Grilamid® TR 90) est alors verni par trempage avec le vernis résultant de cette opération. Le verre reste parfaitement transparent après la polymérisation du vernis effectuée en 2 heures à 120°C, alors que le vernis TE 1-8 conduit à une opacification quasi-immédiate du verre, due à l'attaque du Nylon 12 par le butanol primaire.

Après 24h, on teste l'adhérence, la résistance à l'abrasion par la laine d'acier, et les résultats sont en accord avec les standards de l'industrie. Un bain de

30

coloration est ensuite appliqué à l'aide du colorant brun BPI pendant 30 minutes à 92°C. Une absorption de 70% est alors obtenue. La poursuite de la coloration n'améliore pas l'absorption, mais conduit à une attaque du vernis
5 et/ou à un décollement de celui-ci.

Exemple 2 selon l'invention: On part d'un kilogramme de vernis commercialisé par la société LGChem sous le nom de LGCOM-TN11-MP (PM), qui contient en pourcentages par
10 rapport à sa matière sèche, 67% d'alkoxysilane, 3 % d'acide acétique, 29 % de GPTMS (en tant que promoteur d'adhérence), 1 % d'acétylacétonate d'aluminium (en tant que catalyseur de durcissement), et dont le taux de solides est d'environ 35% en poids. Ce vernis comporte
15 comme solvant principal le methoxy-2-propan-1-ol, avec une teneur en méthanol de 15% en poids. A ce vernis, on ajoute 400 g de methoxy-2-propan-1-ol. Le taux de solides final est ainsi ramené à 25% en poids, et la concentration en méthanol à 10,7%. Un verre injecté en Nylon 12 (Grilamid ®
20 TR 90) est alors verni par trempage avec le vernis résultant de cette opération. Le verre reste parfaitement transparent après la polymérisation du vernis effectuée en 2 heures à 110°C, alors que le vernis initial conduit à une opacification quasi-immédiate du verre, due à
25 l'attaque du Nylon 12 par le méthanol.

Après 24h, on teste l'adhérence, la résistance à l'abrasion par la laine d'acier, et les résultats sont en accord avec les standards de l'industrie. Le verre plongé pendant 5h dans l'eau bouillante reste intact.
30 Un bain de coloration est ensuite appliqué à l'aide d'un colorant brun BPI (Brain Power Incorporated) pendant 10 minutes à 92°C. Une absorption de 70% est alors obtenue.

La poursuite de la coloration rendue possible par l'adhérence remarquable du vernis et sa colorabilité, permet d'atteindre une absorption supérieure à 90% au bout de 30 minutes d'immersion dans le bain de coloration.

5

Exemple 3 selon l'invention:

Les verres en polyamide sont traités dans une machine de vernissage par trempé munie de cuves à ultrasons. Dans la première cuve, une solution alcaline contenant un agent de
10 préparation de surface (Chemopclean 201P) à une concentration de 3% en poids est portée à 55°C et est soumise à des ultrasons. Le rinçage est effectué d'abord avec de l'eau courante, puis avec de l'eau déminéralisée à 40°C. Chaque étape est réalisée pendant 4 minutes, puis
15 les verres sont séchés 4 minutes par chaleur infra-rouge puis refroidis avant d'être trempés pendant 8 minutes dans la composition pour le traitement de verre optique décrite dans les exemples 1 et 2. Les verres sont ensuite introduits dans le four de polymérisation.

20

Exemple 4 selon l'invention:

Procédé d'introduction d'agent de stabilisation contre les rayons UV:

A un kilogramme de composition pour le traitement de verre
25 optique selon l'invention, on ajoute 75 g d'une solution d'acide nitrique à 2,69% dans le méthoxy-2-propan-1-ol. On agite à température ambiante pendant 16 heures. A ce mélange, on ajoute 0,15% en poids d'agent de stabilisation contre les rayons UV de type HALS (Tinuvin[®] 765, à savoir
30 le bis-(1,2,2,6,6-pentaméthyl-4-pipéridyl)sébaçate) par rapport aux taux de solides du vernis, soit 0,38 g environ.

REVENDICATIONS

- 5 1. Composition pour le traitement de verre optique
notamment de type organique, caractérisée en ce qu'elle
comprend:
- un vernis de type polysiloxane, où le polysiloxane
représente en poids au moins 80% de la matière sèche,
10 et de préférence au moins 90% du poids de la matière
sèche, dudit vernis,
 - au moins un solvant,
 - optionnellement un catalyseur de durcissement
 - au moins un promoteur d'adhérence.
- 15 2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en
ce qu'elle comprend en plus un agent de stabilisation
contre les rayons UV.
- 20 3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée
en ce que le polysiloxane est un époxyalkoxysilane
comportant un groupement époxy et au moins deux
groupements alkoxy.
- 25 4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1
à 3, caractérisée en ce que le solvant est caractérisé par
un point d'ébullition, à pression atmosphérique, compris
entre 70°C et 140°C.
- 30 5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1
à 4, caractérisée en ce que le solvant est le méthoxy-2-
propan-1-ol.

6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que le promoteur d'adhérence est le (3-Glycidoxypropyl)triméthoxysilane (GPTMS).
- 5 7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que l'agent de stabilisation contre les rayons UV est un composé comprenant une fonction d'amine secondaire ou tertiaire, de préférence un dérivé de la pipéridine, et encore plus
- 10 préférentiellement un dérivé de la 2,2,6,6-tetraméthylpipéridine.
8. Procédé de traitement de verre optique notamment de type organique, ledit procédé comportant les étapes
- 15 suivantes:
- a) prétraitement du substrat dans une solution alcaline contenant un agent de préparation de surface, de préférence à une température comprise entre 45°C et 60°C ;
 - 20 b) au moins une étape de rinçage du substrat prétraité,
 - c) séchage du substrat, de préférence par rayons infra-rouges,
 - d) refroidissement du substrat,
 - e) trempage du substrat dans une composition pour le
 - 25 traitement de verre optique selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, ladite composition comprenant un vernis,
 - f) prépolymérisation du vernis,
 - g) polymérisation du vernis, de préférence à une
 - 30 température comprise entre 90°C et 120°C.

9. Utilisation d'un agent de stabilisation contre les rayons UV, ledit agent comprenant une fonction d'amine secondaire ou tertiaire, ledit agent étant de préférence d'un dérivé de la pipéridine, et encore plus
5 préférentiellement un dérivé de la 2,2,6,6-tétraméthyl-pipéridine, pour stabiliser une composition pour le traitement de verre optique selon l'une quelconque des revendications 1 à 7.

10 10. Procédé d'introduction d'un agent de stabilisation contre les rayons UV, ledit agent comprenant une fonction d'amine secondaire ou tertiaire, ledit agent étant de préférence un dérivé de la pipéridine, et encore plus préférentiellement un dérivé de la 2,2,6,6-tétraméthyl-
15 pipéridine, dans la composition pour le traitement de verre optique selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, ledit procédé comportant les étapes suivantes:

- a) ajout d'une solution d'acide nitrique diluée dans le méthoxy-2-propan-1-ol à une composition pour le
20 traitement de verre optique selon l'une quelconque des revendications 2 à 7,
- b) agitation,
- c) ajout de l'agent de stabilisation contre les rayons UV.

25

30



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 679250
FR 0602701

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 6 106 605 A (BASIL JOHN DARWIN [US] ET AL) 22 août 2000 (2000-08-22) * colonne 1, ligne 11 - ligne 16 * * exemples 2,3,5 *	1-4,6	G02B1/1/0 C09D183//04
X	WO 96/29154 A (PPG INDUSTRIES INC [US]) 26 septembre 1996 (1996-09-26) * exemple 16; tableau 5 * * exemples 12,(A) *	1,3,4,6,8	
X	US 6 001 163 A (HAVEY JANET L [US] ET AL) 14 décembre 1999 (1999-12-14) * exemple 23 *	1,3,4,6	
X	EP 1 038 907 A2 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO [JP]) 27 septembre 2000 (2000-09-27) * alinéa [0044]; exemple 1 *	1,3,4,6	
X	WO 2005/023946 A (ASAHI LITE OPTICAL CO LTD [JP]; SONEZAKI HIZASHI [JP]; WASHIDA MASANOR) 17 mars 2005 (2005-03-17) * alinéa [0025]; exemples 1,2 * * revendication 5 *	5	
X	& EP 1 666 552 A (ASAHI LITE OPTICAL CO LTD [JP]; SONEZAKI HIZASHI [JP]; WASHIDA MASANOR) 7 juin 2006 (2006-06-07)	5	
X	EP 0 730 168 A2 (SEIKO EPSON CORP [JP]; CATALYSTS & CHEM IND CO [JP] SEIKO EPSON CORP;) 4 septembre 1996 (1996-09-04) * exemples 5-7 *	7,9,10	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C09D C08J C09J C08G G02B
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
29 novembre 2006		Bergmeier, Martin	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE**RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0602701 FA 679250**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **29-11-2006**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 6106605	A	22-08-2000	AUCUN	
WO 9629154	A	26-09-1996	AU 5094496 A	08-10-1996
			US 5580819 A	03-12-1996
			US 5744243 A	28-04-1998
US 6001163	A	14-12-1999	AU 750374 B2	18-07-2002
			AU 7142898 A	11-11-1998
			BR 9808930 A	04-12-2001
			CA 2287446 A1	22-10-1998
			CN 1257531 A	21-06-2000
			DE 69833192 T2	10-08-2006
			EP 0975704 A1	02-02-2000
			ES 2256936 T3	16-07-2006
			ID 24258 A	13-07-2000
			JP 2001520699 T	30-10-2001
			TW 412582 B	21-11-2000
			US 2001049023 A1	06-12-2001
			US 5958514 A	28-09-1999
			WO 9846692 A1	22-10-1998
EP 1038907	A2	27-09-2000	JP 2000272071 A	03-10-2000
WO 2005023946	A	17-03-2005	CN 1705724 A	07-12-2005
			EP 1666552 A1	07-06-2006
			KR 20060086256 A	31-07-2006
			US 2006127676 A1	15-06-2006
EP 1666552	A	07-06-2006	CN 1705724 A	07-12-2005
			WO 2005023946 A1	17-03-2005
			KR 20060086256 A	31-07-2006
			US 2006127676 A1	15-06-2006
EP 0730168	A2	04-09-1996	AT 249053 T	15-09-2003
			AU 696070 B2	03-09-1998
			AU 3436495 A	12-09-1996
			CA 2161066 A1	04-09-1996
			DE 69531661 D1	09-10-2003
			DE 69531661 T2	05-08-2004
			ES 2201088 T3	16-03-2004
			SG 74535 A1	22-08-2000
			US 5789476 A	04-08-1998

EPO FORM P0465