

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

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

**2 549 968**

②1 N° d'enregistrement national :

**84 10873**

⑤1 Int Cl<sup>4</sup> : G 02 B 1/10 // G 02 C 7/04.

①2

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 9 juillet 1984.

③0 Priorité : JP, 29 juillet 1983, n° 138 769/83.

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 5 du 1<sup>er</sup> février 1985.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : Société dite : **KABUSHIKI KAISHA SUWA SEIKOSHA**. — JP.

⑦2 Inventeur(s) : Hiroshi Kawashima, Mikito Nakashima et Takao Mogami.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Flechner.

⑤4 Lentille en matière plastique avec revêtement en matières minérales.

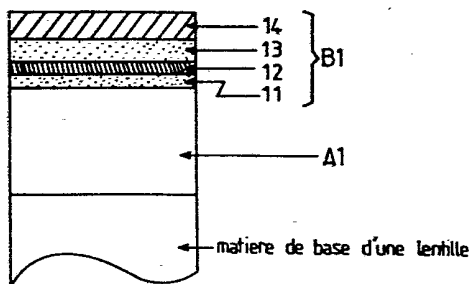
⑤7 L'invention concerne la fabrication des lentilles ophtalmiques.

Une lentille en matière plastique porte un revêtement antiréflexion B1 en matières minérales qui est formé à la surface d'une couche de revêtement durcie A1 ayant pour principaux composants les matières A et B suivantes :

A : silice colloïdale;

B : composés hydrolysés et/ou composés de silane répondant à la formule générale  $R^1 - Si(OR^2)_3$  dans laquelle  $R^1$  est un groupe organique contenant un groupe époxyde et  $R^2$  est un groupe hydrocarbure contenant de 1 à 4 atomes de carbone, un groupe alcoxyalkyle ou un groupe acyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone.

Application à la lunetterie.



FR 2 549 968 - A1

D

La présente invention concerne des lentilles en matière plastique, et elle porte plus particulièrement sur des lentilles ayant une dureté de surface élevée et une résistance à l'abrasion élevée et, en outre, une réflexion réduite sur la surface.

Des résines synthétiques ont été largement utilisées en tant que matière de sécurité pour des lentilles de lunettes, à la place du verre minéral, depuis l'adoption de normes par l'organisme Food and Drug Administration des Etats-Unis, en 10 1972. A la suite de ceci, l'utilisation de résines synthétiques pour des lentilles de lunettes a également augmenté au Japon, et on considère qu'elle a déjà dépassé 30% du marché. Ceci vient du fait que les résines synthétiques ont des avantages tels que la sécurité, la légèreté, un bon aspect, une bonne 15 aptitude à la coloration par des colorants en dispersion, et se prêtent bien aux opérations de fabrication. A l'heure actuelle, le bisallylcarbonate de - diéthylèneglycol (désigné ci-après par "CR-39") est la résine synthétique la plus utilisée parmi les matières pour les lentilles ophtalmiques, à cause de ses propriétés caractéristiques de résistance à l'abrasion et de facilité de fabrication. En outre, un inconvénient d'une lentille en matière plastique, qui consiste dans le fait qu'une telle lentille se raye plus aisément, a fait l'objet d'améliorations et plusieurs produits améliorés ont été mis 25 sur le marché. D'autre part, les exigences des consommateurs portant sur des lentilles ayant une réflexion de surface réduite se sont accrues, et un certain nombre de lentilles portant des revêtements antiréflexions multiples ont été mises sur le marché. Le traitement antiréflexion présente cependant les 30 inconvénients suivants. Du fait de la différence de flexibilité et de coefficient de dilatation thermique entre une lentille et une couche inorganique mince, un revêtement antiréflexion est fortement endommagé par un cycle thermique avec des températures hautes et basses. En outre, l'apparition d'une craquelure entraîne un décollement d'un revêtement antiréflexion. 35

Il est de plus difficile d'améliorer l'adhérence entre la matière plastique et les matières déposées en utilisant le dépôt sous vide. Il existe donc un problème qui consiste en ce que les produits n'ont pas une bonne durabilité en utilisation  
5 pratique.

Pour éliminer les inconvénients mentionnés ci-dessus et pour satisfaire les exigences des consommateurs, le traitement suivant a été largement utilisé. Ce traitement consiste à employer essentiellement  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en tant que matière  
10 inorganique déposée, et à former une couche de matières inorganiques de 0,5 à 3  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, la résistance à l'abrasion de la couche de revêtement étant ainsi renforcée. On trouve d'autre part sur le marché certaines lentilles qui comportent un revêtement antiréflexion sur une lentille ayant un revête-  
15 ment résistant à l'abrasion et se prêtant à l'utilisation commerciale. Il y a cependant une adhérence insuffisante entre la couche de revêtement antiréflexion et les matières constitutives d'une lentille, ou des matières pour une lentille ayant une couche de revêtement dure, ce qui entraîne des inconvé-  
20 nients en ce qui concerne la durabilité et l'uniformité de la qualité. On est ainsi en présence d'inconvénients qui consistent en ce que des cloques se forment dans des conditions d'humidité élevées, comme sous l'effet de la transpiration ou de l'atmosphère d'une salle de bain, et le décollement se  
25 poursuit ensuite par une craquelure profonde. L'adhérence entre la matière organique et la matière inorganique et la durabilité ne sont donc pas améliorées et, qui plus est, une couche mince inorganique manifeste une dégradation de la résistance au choc lorsqu'on augmente l'épaisseur de la couche pour  
30 améliorer l'adhérence et la résistance à l'abrasion. D'autre part, l'adhérence diminue à cause de la diminution de la tension superficielle de la lentille sous l'effet du revêtement résistant à l'abrasion. On a essayé de supprimer les inconvénients mentionnés ci-dessus, mais les produits obtenus ont des  
35 applications limitées et leur commercialisation s'est heurtée

aux problèmes suivants. On connaît par exemple un traitement de surface par utilisation d'un gaz actif. Cependant, avec ce procédé, la lentille obtenue a une transmission qui est pratiquement de 94 à 97%. On ne peut donc pas espérer un effet  
5 suffisant et, qui plus est, le niveau de réflexion est multiplié par 2 ou 3 sous l'effet d'une faible variation des conditions de traitement, et on ne peut pas réaliser un revêtement multicouche. Il n'est donc pas possible de commercialiser et d'utiliser la lentille considérée ci-dessus. En outre, en  
10 ce qui concerne le procédé ou la technique pour améliorer la résistance à l'abrasion de la surface, on connaît l'utilisation d'une composition de revêtement qui comprend des composés époxydes, du polyalkylène glycol et un acide carboxylique ajoutés à des composés de silane. La composition précitée permet d'améliorer l'aptitude à la coloration du revêtement durci,  
15 ce qui facilite la fabrication. Cependant, lorsqu'on forme sur la lentille obtenue un revêtement antiréflexion au moyen de matières inorganiques, l'adhérence entre le revêtement durci et le revêtement antiréflexion n'est pas suffisante, ce qui  
20 fait que la résistance à l'abrasion est considérablement dégradée. En outre, en ce qui concerne la durabilité, l'uniformité de surface de la lentille est dégradée ou il apparaît des décollements ou des craquelures à cause de la formation de cloques. On n'obtient donc pas des lentilles satisfaisantes.

25 On utilise d'autre part une composition comprenant de la silice colloïdale et du méthyltriméthoxysilane. Cette composition a cependant une homogénéité inférieure à ce qui est exigé pour des matières optiques. En outre, lorsque le revêtement durci est formé sur des matières plastiques et lorsqu'on dépose sur lui des matières inorganiques, un décollement  
30 se produit entre le revêtement durci et la matière plastique, et des craquelures apparaissent ensuite sur la couche mince déposée. Ceci résulte de la mauvaise compatibilité entre une grande quantité de méthyltriméthoxysilane dans la composition  
35 de revêtement et la matière plastique, ce qui fait que l'adhé-

rence entre la matière plastique et le revêtement durci est faible, et les contraintes de la couche inorganique déposée se concentrent en partie à ce niveau. Par conséquent, compte tenu de ce qui est indiqué ci-dessus, il est difficile d'appliquer cette composition à une lentille en matière plastique conforme à l'invention.

Comme indiqué ci-dessus, on n'est pas parvenu à réaliser des lentilles en matière plastique avec un revêtement antiréflexion qui aient d'excellentes propriétés de durabilité et d'adhérence entre un revêtement antiréflexion composé de matières inorganiques, et les matières organiques. Les consommateurs doivent donc en fait accepter les produits au niveau de qualité présent .

Compte tenu de ce qui précède, un but de l'invention est de procurer une lentille en matière plastique comportant une couche déposée ayant une meilleure résistance à l'abrasion, par la réalisation d'un revêtement résistant à l'abrasion ayant une bonne adhérence aussi bien sur un revêtement inorganique antiréflexion que sur des matières plastiques. Un but supplémentaire est de procurer une lentille en matière plastique ayant une bonne durabilité.

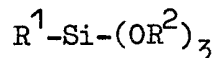
L'invention vise à supprimer les inconvénients de l'art antérieur. Pour atteindre les buts de l'invention, on utilise une composition procurant des matières de base ayant une dureté appropriée et offrant de bonnes propriétés d'adhérence entre des matières déposées et des matières de base.

L'invention porte donc sur une lentille en matière plastique sur laquelle est formé un revêtement durci en une composition de revêtement comprenant en tant que composants principaux les matières (A) et (B) suivantes, la surface du revêtement portant un revêtement antiréflexion en matières inorganiques.

(A) : silice colloïdale ayant un diamètre de particules de 1 à 100 micromètres;

(B) : composés hydrolysés et/ou condensation partielle

d'un seul composé de silane ou d'un mélange de composés de silane, représentés par la formule générale :



dans laquelle  $R^1$  est un groupe organique contenant un groupe 5 époxyde, et  $R^2$  est un groupe hydrocarbure comprenant de 1 à 4 atomes de carbone, un groupe alcoxyalkyle ou un groupe acyle comprenant de 1 à 4 atomes de carbone.

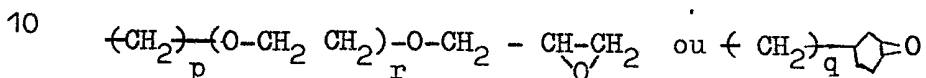
On va maintenant décrire un composant d'une composition de revêtement et un revêtement antiréflexion conformes à 10 l'invention.

Premièrement, on obtient le composant (A), consistant en silice colloïdale dont le diamètre de particules est de 1 à 100  $\mu\text{m}$ , en dispersant de l'anhydride silicique macromoléculaire dans un milieu de dispersion tel que de l'eau, un alcool ou une 15 Cellosolve, qui est produite par un procédé bien connu et qu'on trouve dans le commerce. Pour mettre en oeuvre l'invention, on dispose en particulier de silice colloïdale dont le diamètre de particules est de 5 à 40  $\mu\text{m}$ . Ce composant est indispensable pour augmenter la rigidité et la résistance à l'humidité d'un 20 revêtement durci, ainsi que l'affinité pour le revêtement antiréflexion qui lui est appliqué, et il devient ainsi possible d'augmenter la résistance structurale du revêtement antiréflexion et d'améliorer sa durabilité. Le méthanol, l'éthanol et l'isopropanol sont spécialement utilisables en tant que milieux 25 de dispersion. En plus de ce qui précède, on peut également utiliser une dispersion aqueuse colloïdale, mais un séchage suffisant est nécessaire. On peut également utiliser un autre milieu de dispersion, si son point d'ébullition est bas et si sa vitesse d'évaporation est dans une limite permise. En ce 30 qui concerne la quantité utilisée pour le composant A, on peut obtenir un bon effet, au stade de durcissement par la chaleur, en utilisant 75 à 35 % en poids, et de préférence 75 à 50 % en poids du revêtement durci. Lorsque la quantité est supérieure à 75 % en poids, des craquelures apparaissent à la surface du 35 revêtement durci. Lorsque la quantité est inférieure à 35 % en

poinds, les propriétés d'adhérence entre le revêtement durci et le revêtement antiréflexion sont dégradées. On ne peut donc pas s'attendre à obtenir l'effet de l'invention.

En outre, lorsque la concentration de silice du milieu de dispersion du composant A est de 20 à 35 % en poids, le composant est stable et convient à l'utilisation.

On va maintenant expliquer le composant B. Il consiste en composés de silane ayant un groupe époxyde, qui comprend la chaîne organique suivante :



dans laquelle p et q sont égaux à 1 ou 6 et r est égal à 0 ou 2.

On peut citer comme exemples caractéristiques de ces composés :

- 15 le  $\gamma$ -glycidoxypropyltriméthoxysilane,
- le  $\gamma$ -glycidoxypropyltriéthoxysilane,
- le  $\beta$ -(3,4-époxy cyclohexyl)éthyltriméthoxysilane, etc.

Du fait que des groupes alcoyles comme ceux indiqués ci-dessus sont hydrolysés à l'utilisation, ils peuvent être pratiquement hydrolysés, et un groupe fonctionnel remplaçable par un groupe hydroxyle, par exemple l'hydrogène, le chlore, ou un groupe acétoyle ou analogue est également hydrolysé. Ces composés sont hydrolysés dans un milieu de dispersion consistant en silice colloïdale, ou dans un solvant miscible avec l'eau, 20 comme un alcool, un cétone, un ester, l'Oxitol ou le Carbitol, par l'addition d'un catalyseur acide tel que l'eau, l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, l'acide phosphorique, 25 l'acide nitrique et l'acide acétique.

Dans un cas dans lequel on utilise des composés comportant des groupes qui s'hydrolysent aisément, il n'y a aucun inconvénient à former une liaison Si-O-Si en effectuant l'hydrolyse par l'humidité de l'air, ou en faisant en sorte que des groupes réactifs s'hydrolysent et se condensent spontanément en présence d'un peu d'eau en tant que catalyseur. Les 30 composés B obtenus par le processus ci-dessus, comprenant un

polymère partiellement déshydraté et condensé peuvent exister en une solution homogène.

Les composés B sont nécessaires pour obtenir la durabilité du revêtement durci lui-même. On sait en effet que les 5 composés B ont une fonction de couplage avec la silice finement divisée. En outre, les caractéristiques conformes à l'invention se manifestent dans les deux effets suivants. Premièrement, la rétraction due à la réaction de condensation de la composition de revêtement est relâchée par une réaction d'ouverture de chaî- 10 nes cycliques de résidu d'époxyde, et on n'obtient pas cette caractéristique en utilisant un agent de couplage général. On considère que l'utilisation des composés employés dans l'invention réduit d'environ 50 % les contraintes résiduelles. Un autre effet consiste en ce qu'on peut obtenir une excellente 15 adhérence entre le revêtement durci et la matière plastique de base, en particulier la matière CR-39, et il résulte de ceci qu'on peut obtenir une excellente propriété de résistance à l'abrasion de la matière composite comportant le revêtement durci et le revêtement antiréflexion. Ceci vient du fait qu'on 20 peut considérer que le groupe époxyde orienté sur la surface de la matière plastique de base réagit avec un groupe hydroxyle partiel sur la surface de la matière de base, pour produire une liaison covalente. En réalité, on s'aperçoit de ceci par le fait qu'on ne peut pas obtenir la dureté et l'adhérence par un 25 agent de couplage à base de silane qui ne comporte pas de groupe époxyde.

En outre, à titre de traitement destiné à prolonger la durée de vie de stockage de la solution de revêtement, on peut ajouter en quantités correspondant à un catalyseur des 30 composés de coordination pour la protection du groupe époxyde et, en outre, dans le but d'obtenir un durcissement à basse température et de réduire la durée de durcissement, on peut employer les matières suivantes : un acide de Brønsted tel que l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique ou l'acide nitrique, 35 un acide de Lewis tel que le chlorure d'aluminium, le chlorure

d'étain, le borofluorure de zinc, le fluorure de bore, des composés d'halogénures d'acide ou des composés chélatés par l'acétylacétone ou l'acétoacétate ou des composés de type carboxyle de magnésium, de titane, de zirconium ou d'étain, du perchlorate de sodium, de magnésium, de cuivre, de zinc, d'hydrogène, de lithium, etc. Il est préférable que la quantité des matières indiquées ci-dessus soit minimale de façon à ne pas dégrader les caractéristiques des deux composants essentiels, ou à ne pas empêcher la condensation et la polymérisation des deux composants et, en outre, à ne pas affaiblir l'adhérence à la jonction entre les matières de base et le revêtement durci ou entre le revêtement durci et le revêtement antiréflexion.

En liaison avec divers processus de revêtement, il est possible d'ajouter un solvant tel qu'un alcool, un ester, une cétone, de l'Oxitol, du white-spirit, du toluène et du Freon, en plus du milieu de dispersion constituant le composant A. Il est en outre possible de sélectionner et d'employer un agent tensio-actif ou des composés thixotropes afin d'obtenir l'uniformité de surface du revêtement durci. En ce qui concerne le processus de revêtement, on peut le choisir parmi le revêtement par écoulement, le revêtement par pulvérisation, le revêtement par immersion, le revêtement par centrifugation, etc, en fonction de la forme, de la taille et de quantité à produire pour les matières de base de la lentille.

En outre, à titre de fonctions supplémentaires, il est possible d'atténuer l'ultraviolet et de produire une lentille teintée en chargeant une quantité appropriée de substance absorbant la lumière ultraviolette et de colorant, et il est également possible de fabriquer une lentille ayant des fonctions élaborées, par des moyens tels que l'ajout de matière ayant des propriétés photochromiques.

On peut obtenir d'excellentes propriétés d'adhérence entre les matières de base et le revêtement durci en effectuant une attaque chimique ou une attaque par voie sèche

des matières de base. Ainsi, au lieu de la matière CR-39, on peut employer diverses matières plastiques en tant que matières de base de la lentille.

On forme ensuite un revêtement antiréflexion sur la  
5 lentille en matière plastique portant le revêtement durci obtenu par le processus indiqué ci-dessus, et on atteint ainsi le but de l'invention. On forme ainsi une pellicule mince, comprenant une seule couche ou plusieurs couches, de matières diélectriques telles que  $\text{SiO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou  
10  $\text{MgF}_2$ , par dépôt sous vide ou par pulvérisation ionique, et il devient ainsi possible d'empêcher l'apparition d'une réflexion à la frontière entre la lentille et l'air. Dans le cas où la pellicule comprend une seule couche, son épaisseur doit être égale à  $\lambda/4$  ( $\lambda = 450$  à  $650$  nm). Dans le cas d'une pellicule  
15 multicouche comprenant trois couches, on peut utiliser une combinaison correspondant à des épaisseurs respectives  $\lambda/4 - \lambda/2 - \lambda/4$ , ou  $\lambda/4 - \lambda/4 - \lambda/4$ . On peut en outre utiliser une pellicule équivalente formée par plus de deux couches, à la place de l'une quelconque des couches faisant partie des  
20 trois couches précitées. Avant d'effectuer le traitement antiréflexion, il est possible d'activer la surface d'une lentille en utilisant un acide, une base ou un gaz à l'état de plasma.

La lentille en matière plastique qui est obtenue conformément à l'invention présente d'excellentes propriétés  
25 de résistance à l'abrasion, d'adhérence, de résistance à la chaleur et de résistance à l'eau et aux hydrocarbures. En outre, du fait que la réflexion sur la surface est réduite, il n'apparaît pas d'images multiples, et on peut ainsi obtenir une lentille utilisable en tant que lentilles pour des lunettes  
30 ayant d'excellentes caractéristiques de transmission et qui convienne pour l'utilisation pratique. De plus, en utilisant les caractéristiques indiquées ci-dessus, on obtient une lentille qui peut être appliquée à un appareil photographique, un télescope ou une lunette, un sous-verre, une vitre  
35 transparente, etc.

Les effets obtenus conformément à l'invention sont résumés ci-après.

Un effet principal consiste en ce qu'on peut obtenir une bonne adhérence par l'utilisation d'une couche de silicones 5 ayant de bonnes propriétés d'adhérence aussi bien pour les matières organiques que les matières inorganiques, entre des matières plastiques et un revêtement antiréflexion constitué par des matières inorganiques. Il en résulte une amélioration notable de diverses propriétés d'une lentille, comme la résistance à l'eau, la résistance aux conditions climatiques et la 10 résistance chimique, et la fiabilité des produits est augmentée.

Un autre effet de l'invention consiste en ce qu'on peut réaliser une lentille ayant une excellente résistance à 15 l'abrasion et une excellente résistance à la chaleur, en employant une combinaison de silicones qui est relativement supérieure en ce qui concerne la flexibilité, et des matières inorganiques ayant une dureté élevée.

Les effets mentionnés ci-dessus améliorent la qualité de matières plastiques utilisées en tant qu'éléments optiques, ce qui fait qu'il devient possible d'étendre l'utilisation des lentilles conformes à l'invention à des domaines auxquels il était difficile d'appliquer des lentilles classiques.

25 L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description détaillée qui va suivre de modes de réalisation. La description qui suit est présentée uniquement à titre d'exemple et non dans un sens limitatif. Lorsque rien n'est spécifié, les proportions indiquées dans les modes de réalisation 30 suivants sont exprimées en poids et en grammes. La suite de la description se réfère aux dessins annexés sur lesquels :

La figure 1 montre la structure d'une lentille obtenue conformément aux modes de réalisation 1, 2, 7, 8 et 9 et aux modes de réalisation comparatifs 1, 2a, 2b et 3.

35 La figure 2 montre les propriétés de réflectance

spectrales de la lentille obtenue conformément au mode de réalisation 1. La longueur d'onde de la lumière est portée en abscisse et la réflectance de la lumière d'un côté de la lentille est portée en ordonnée.

5 La figure 3 montre la structure d'une lentille obtenue conformément aux modes de réalisation 3, 4, 5 et 6 et au mode de réalisation comparatif 4.

La figure 4 montre les propriétés de réflectance spectrale de la lentille obtenue conformément au mode de réalisation 3. La longueur d'onde de la lumière est portée en abscisse et la réflectance de la lumière d'un côté de la lentille est portée en ordonnée.

#### Mode de réalisation 1

(1) Préparation, application et durcissement de la composition  
15 de revêtement

On a placé dans un récipient équipé d'un agitateur 108 parties de  $\gamma$ -glycidoxypropyltriméthoxysilane, 230 parties de silice colloïdale en dispersion dans de l'isopropanol (portant la dénomination OSCAL-1432, dont la teneur en solides est 20 de 30 %, fabriquée par Catalysts & Chemicals Ind. Co., Ltd.) et 220 parties d'isopropanol, à la température ambiante, dans une atmosphère d'azote. On a ensuite ajouté à cette composition 52 parties d'acide chlorhydrique à 0,05 N, pendant une demi-heure, avec agitation au-dessous de 25°C. On a ensuite ajouté 25 0,1 partie d'agent tensio-actif à base de silicium (portant la dénomination L-7604, fabriqué par Nippon Unicar Co., Ltd), et on a obtenu un liquide transparent. Après vieillissement pendant 24 heures à une température de 20°C, la solution obtenue est utilisée comme composition de revêtement.

30 On a appliqué la solution obtenue sur une lentille CR-39 (portant la dénomination SEIKO PLAX, fabriquée par SUWA SEIKOSHA Co., Ltd), qu'on a dégraissée avec un détergent (une solution aqueuse à 5 % de "Clean Ace", fabriqué par Hikari Kogyo Co., Ltd), et qu'on a séchée après rinçage avec une quantité 35 suffisante d'eau, par un traitement d'immersion. La len-

tille a été extraite de la solution à une vitesse de 20 cm/mn. On a ensuite durci la lentille par chauffage à 80°C pendant une heure et en outre à 130°C pendant une heure dans un four. La pellicule de revêtement durcie résultante, A1, mesurait 2,1 5 µm d'épaisseur.

(2) Dépôt d'un revêtement antiréflexion

En utilisant un processus de dépôt sous vide, on a déposé un revêtement antiréflexion multicouche B1 sur la lentille portant le revêtement durci A1, comme le montre la figure 1. Le revêtement antiréflexion B1 est formé par quatre couches, comprenant une première couche 11 de  $ZrO_2$ , une seconde couche 12 de  $Al_2O_3$ , une troisième couche 13 de  $ZrO_3$ , une quatrième couche 14 de  $SiO_2$ . L'épaisseur optique totale de la première couche de  $ZrO_2$ , 11, et de la seconde couche de  $Al_2O_3$ , 12, est d'environ  $\lambda_0/4$ , et l'épaisseur optique de la troisième couche de  $ZrO_3$ , 13, et de la quatrième couche de  $SiO_2$ , 14, est respectivement de  $\lambda_0/4$ . La valeur de  $\lambda_0$  est de 510 nm.

Les propriétés de réflectance de la lentille sont représentées sur la figure 2.

20 (3) Expériences et résultats

On a examiné la lentille obtenue, en ce qui concerne diverses propriétés, de la manière décrite ci-après, et les résultats sont présentés dans le Tableau 1.

(a) Résistance à l'abrasion :

25 On a découpé les échantillons de test de la lentille sous la forme de rectangles de 1 cm x 3 cm, et on les a frottés dix fois, en avant et en arrière, avec de la paille de fer n° 0000, sous une charge de 9,8 N. On a examiné la lentille testée pour la classer dans les catégories A à E suivantes, en fonction 30 des rayures et des marques formées sur la surface par la paille d'acier.

A : La lentille frottée ne présente aucune rayure ou marque dans la plage de 1 à 3 cm ;

B : La lentille frottée présente de 1 à 10 rayures ou marques 35 dans la plage de 1 à 3 cm ;

C : La lentille frottée présente de 10 à 100 rayures ou marques dans la plage de 1 à 3 cm;

D : La lentille frottée présente des rayures ou des marques innombrables, mais certaines parties de la surface demeurent  
5 lisses ; et

E : La lentille frottée présente des rayures ou des marques innombrables et importantes, et aucune partie de la surface ne reste lisse.

(b) Résistance à l'eau et résistance chimique

10 On a plongé la lentille revêtue dans de l'eau, de l'alcool et du kérosène pendant 48 heures et on a examiné la surface.

(c) Résistance aux acides et résistance aux détergents

15 On a plongé la lentille revêtue dans une solution d'acide chlorhydrique à 0,1 N et de 1 % de Mama Lemon (fabriqué par Lion Co., Ltd.), pendant 12 heures, et on a examiné la surface.

(d) Comportement vis-à-vis des conditions climatiques

20 On a exposé la lentille revêtue à la lumière d'une lampe au xénon d'un appareil de mesure simulant la lumière solaire, pendant 400 heures, après quoi on l'a examinée.

(e) Propriétés d'adhérence

25 On a examiné les propriétés d'adhérence entre la lentille et le revêtement durci ou le revêtement antiréflexion, par le test de la bande avec découpage en carrés, selon la norme JICD-0202. En utilisant un couteau, on a coupé la surface de la lentille en 100 carrés, ayant chacun une aire de 1 mm x 1 mm. On a appliqué une bande adhésive de cellophane (appelée Cello-Tape et fabriquée par Nitto Chemical Co., Ltd.), et on l'a en-  
30 suite enlevée dans la direction perpendiculaire à la surface de la lentille. On a évalué l'adhérence sur la base du rapport entre le nombre de carrés restant sur la surface, et le nombre initial de 100.

(f) Durabilité

35 Dans le cadre de l'invention, on considère la durabi-

lité comme étant le maintien de l'adhérence mentionnée ci-dessus. Sur chaque lentille examinée au moyen des tests (a) à (d) mentionnés ci-dessus, on a effectué le test de la bande avec découpage en carrés, et on a ensuite évalué sa durabilité.

(g) Résistance à la chaleur (test de choc thermique)

5 On a placé la lentille revêtue dans de l'air chaud, à une température de 70°C, pendant une heure, et on a ensuite examiné l'aspect extérieur de la lentille, et on a en outre placé la lentille revêtue dans de l'air chaud, avec un cycle de 5°C pendant 15 minutes et de 60°C pendant 15 minutes, et on  
10 a répété cinq fois ce cycle. On a ensuite examiné l'aspect extérieur et on a accompli le test de la bande avec découpage en carrés. On a alors considéré comme excellentes les lentilles n'ayant aucun carré décollé à la surface de la pellicule de revêtement.

15 (h) Résistance aux chocs

On a accompli sur la lentille obtenue le test de la chute de la bille d'acier, défini par l'organisme Food and Drug Administration des E.U.A. On a fait tomber une bille d'acier de 15,9 mm de diamètre sur la partie centrale de la  
20 lentille, d'une hauteur de 127 cm, et on a ensuite examiné la lentille pour voir si elle était cassée ou non. On a répété ce test trois fois, et on a considéré comme excellentes les lentilles ne présentant aucun défaut d'aspect extérieur. L'épaisseur centrale de la lentille employée dans ce test  
25 était de 2 mm.

#### Mode de réalisation 2

On a placé dans un récipient équipé d'un agitateur  
70 parties de  $\gamma$ -glycidoxypropyltriméthoxysilane, 225, parties de silice colloïdale dispersée dans de l'isopropanol (ayant  
30 une teneur en solides de 30%) et 100 parties d'éthanol. On a mélangé les composants et on a obtenu une solution bien dispersée. Après vieillissement de la solution à 20°C pendant 24 heures, on lui a ajouté le produit L-7604 mentionné ci-dessus, et on a alors obtenu une composition de revêtement. On a plon-  
35 gé dans la composition de revêtement une lentille CR-39 acti-

vée préalablement pendant 30 secondes dans un plasma de Ar, et on l'a revêtue avec une vitesse d'extraction de 8 cm/mn, et on a ensuite effectué le durcissement/séchage de la même manière que dans le mode de réalisation 1. En particulier, dans la phase initiale du processus de revêtement et du processus de séchage, l'humidité était de 60% (à une température de 25°C). On a formé un revêtement antiréflexion sur la lentille obtenue et on a examiné les diverses propriétés de la lentille revêtue, au moyen des tests identifiés dans le mode de réalisation 1, et les résultats sont présentés dans le Tableau 1.

### Mode de réalisation 3

On a revêtu d'un revêtement antiréflexion multicouche B3 une lentille revêtue conformément au mode de réalisation 1, comme il est représenté sur la figure 3. Le revêtement antiréflexion multicouche B3 est un revêtement à cinq couches qui comprend une première couche 31 de SiO<sub>2</sub>, une seconde couche 32 de ZrO<sub>2</sub>, une troisième couche 33 de SiO<sub>2</sub>, une quatrième couche 34 de ZrO<sub>2</sub> et une cinquième couche 35 de SiO<sub>2</sub>. La somme des épaisseurs optiques de la première couche de SiO<sub>2</sub>, 31, de la seconde couche de ZrO<sub>2</sub>, 32, et de la troisième couche de SiO<sub>2</sub>, 33, est d'environ  $\lambda_0/4$ , et l'épaisseur optique de la quatrième couche de ZrO<sub>2</sub>, 34, ainsi que celle de la cinquième couche de SiO<sub>2</sub>, 35, est de  $\lambda_0/4$ . Les propriétés de réflectance de la lentille sont représentées sur la figure 4, et on a testé la lentille de la même manière que dans le mode de réalisation 1 et ses résultats sont présentés dans le Tableau 1.

### Modes de réalisation 4, 5 et 6

On a accompli la procédure du mode de réalisation 1, à l'exception du fait qu'au lieu d'utiliser de la silice colloïdale dispersée dans de l'isopropanol et du  $\gamma$ -glycidoxypropyltriméthoxysilane, on a utilisé respectivement diverses silices colloïdales et divers composés à base de silane, et on a obtenu une lentille portant un revêtement durci. On a formé sur la lentille obtenue un revêtement antiréflexion ayant la même structure que dans le mode de réalisation 3. Le

Tableau 2 indique la composition des matières employées et le Tableau 1 présente les résultats des tests effectués sur cette lentille.

Mode de réalisation comparatif 1

- 5 A la place d'un revêtement durci obtenu par un processus de revêtement conforme au mode de réalisation 1, on a formé sur la lentille une couche de revêtement inorganique dure consistant en  $\text{SiO}_2$ , de 1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, et on a formé un revêtement antiréflexion sur cette couche. On a examiné diverses propriétés de la lentille obtenue, et le Tableau 1 présente les résultats correspondants.

Exemple comparatif 2a

- Dans la préparation d'une composition de revêtement, au lieu d'employer 108 parties de  $\gamma$ -glycidoxypropyltriméthoxyxilane et 20 parties d'acide chlorhydrique à 0,05 N conformément au mode de réalisation 1, on a utilisé 40 parties de  $\gamma$ -glycidoxypropyltriméthoxysilane et 20 parties d'acide chlorhydrique à 0,05 N. Le reste de la procédure était le même que dans le mode de réalisation 1, ce qui fait qu'on a obtenu une lentille CR-39 portant un revêtement durci. Lorsqu'on a accompli un traitement antiréflexion par dépôt sous vide sur la lentille obtenue, une craquelure est apparue à la surface de la lentille revêtue. Il a donc été impossible d'examiner les propriétés de la lentille obtenue.

25 Mode de réalisation comparatif 2b

- Dans la préparation d'une composition de revêtement, au lieu d'utiliser 230 parties de silice colloïdale dispersée dans de l'isopropanol et 220 parties d'isopropanol, conformément au mode de réalisation 1, on a utilisé 90 parties de silice colloïdale dispersée dans de l'isopropanol et 90 parties d'isopropanol. On a effectué l'immersion, le durcissement et le traitement antiréflexion de la même manière que dans le mode de réalisation 1, pour obtenir une lentille portant un revêtement multicouche. On a examiné diverses propriétés de la lentille et le Tableau 1 présente les résultats correspon-

dants.

Mode de réalisation comparatif 3

On a placé dans un récipient 263 parties d'un sol  
de silice colloïdale à l'état aqueux ayant un diamètre de par-  
5 ticules de 10 à 30  $\mu\text{m}$  (portant la dénomination Snowtex et fa-  
briqué par Nissan Chemical Industries Ltd.), et on lui a ajou-  
té 0,01 % en poids de NaO, afin d'ajuster le pH de la solution  
à 3,1. On a ensuite ajouté à la solution 5,3 parties d'acide  
acétique concentré et on a en outre ajouté lentement au produit  
10 obtenu 96 parties de méthyltriméthoxysilane. On a ensuite ajou-  
té 132 parties d'isopropanol et on a fait vieillir la solution  
résultante pendant 24 heures, après quoi on a obtenu une com-  
position de revêtement. Après dépôt de cette composition de  
revêtement sur la lentille et durcissement, de la même manière  
15 que dans le mode de réalisation 1, on a accompli un traitement  
antiréflexion sur la lentille obtenue. On a collé une bande  
adhésive de cellophane sur la surface de la lentille revêtue,  
et on l'a ensuite enlevée dans la direction perpendiculaire à  
la surface. Un revêtement antiréflexion n'est pas resté sur  
20 la surface durcie, mais a été enlevé par la bande.

Mode de réalisation comparatif 4

On a accompli la même procédure que dans le mode de  
réalisation 1, à l'exception du fait qu'on a utilisé 156 par-  
ties de méthacryloxypropyltriméthoxysilane, au lieu de 108  
25 parties de  $\gamma$ -glycidoxypropyltriméthoxysilane, et on a ensuite  
fabriqué une lentille ayant un revêtement antiréflexion.

Mode de réalisation 7

On a revêtu avec la composition de revêtement obte-  
nue conformément au mode de réalisation 1 une lentille pour  
30 lunettes de soleil consistant en polyméthacrylate de méthyle  
(portant la dénomination Acrypet et fabriquée par Mitsubishi  
Leyon Co., Ltd.), par le procédé d'immersion, la surface de  
cette lentille ayant été activée au préalable dans un plasma  
d'oxygène de 200 W, après quoi on a effectué un durcissement/  
35 séchage à 80°C pendant 4 heures. On a ensuite accompli sur la

lentille un traitement antiréflexion de la même manière que dans le mode de réalisation 1, et on a examiné diverses propriétés de la lentille obtenue. Le Tableau 1 présente les résultats correspondants.

#### 5 Mode de réalisation 8

On a ajouté à la composition de revêtement obtenue conformément au mode de réalisation 5, 15 parties de 1, 3, 3-triméthylindolino-8-bromo-6'-bromobenzopyrylospiranne, 5 parties de 1, 3, 3-triméthylindolino-7'-nitrobenzopyrylospiranne et 10 parties de 1, 3, 3-triméthylindolino-5'-nitro-8'-méthoxybenzopyrylospiranne, et on a agité pendant 2 heures de façon à obtenir une composition de revêtement ayant de bonnes propriétés photochromiques. On a immergé dans la composition de revêtement obtenue une lentille CR-39 nettoyée avec un détergent neutre, et on a revêtu cette lentille avec une vitesse d'extraction de 40 cm/mn. On a ensuite séché la lentille et on a effectué le durcissement et le traitement antiréflexion de la même manière que dans le mode de réalisation 1. La lentille obtenue a pris immédiatement une coloration brune à la lumière solaire et est devenue transparente à un endroit sombre ou à une température de 70°C. La coloration et la décoloration indiquées ci-dessus se sont manifestées dans des tests répétés dix fois, et la lentille a présenté de bonnes propriétés photochromiques.

#### 25 Mode de réalisation 9

On a accompli la procédure du mode de réalisation 1, à l'exception du fait qu'au lieu d'utiliser une lentille transparente CR-39, on a utilisé une lentille en matière plastique colorée (portant la dénomination SEIKO PLAX BROWN HALF et fabriquée par SUWA SEIKOSHA Co., Ltd.), et on a obtenu une lentille portant un revêtement antiréflexion sur un revêtement durci. Du fait que la lentille a été obtenue après l'accomplissement des opérations de revêtement, chauffage, dépôt et nettoyage, la concentration de colorant a diminué de 1%. Ses propriétés étaient néanmoins excellentes. Le Tableau 1 présen-

te les résultats correspondants.

La transmission des lentilles obtenues conformément aux modes de réalisation 1 à 9 et aux modes de réalisation comparatifs 1 à 4 était de 98 à 98,5 %, et ces lentilles présentent une perméabilité confortable.

Les lentilles décrites en relation avec les modes de réalisation ci-dessus présentent d'excellentes propriétés de durabilité et de perméabilité et elles peuvent donc être largement utilisées non seulement pour des lentilles de lunettes, mais également pour divers composants optiques.

Il va de soi que de nombreuses modifications peuvent être apportées au dispositif décrit et représenté, sans sortir du cadre de l'invention.

## ANNEXE : Tableau 1

	a) Résistance à l'abra- sion	b) Résistance à l'eau et résistance chimique	c) Résistance aux acides et aux dé- tergents	d) Résistance aux condi- tions cli- matiques	e) Propriétés d'adhérence	f) Durabilité	g) Résistance à la chaleur	h) Résistance aux chocs
Mode de réali- sation 1	B	0	0	0	100/100	100/100	0	0
2	A	0	0	0	100/100	100/100	0	0
3	B	0	0	0	100/100	100/100	0	0
4	B	0	0	0	100/100	100/100	0	0
5	B	0	0	0	100/100	100/100	0	0
6	A	0	0	0	100/100	100/100	0	0
7	B	0	0	0	100/100	100/100	0	0
8	B	0	0	0	100/100	100/100	0	0
9	B	0	0	0	100/100	100/100	0	0

21

	a) Résistance à l'abrasion	b) Résistance à l'eau et résistance chimique	c) Résistance aux acides et aux détergents	d) Résistance aux conditions climatiques	e) Propriétés d'adhérence	f) Durabilité	g) Résistance à la chaleur	h) Résistance aux chocs
Mode de réalisation comparatif 1	D	0	0	0	90/100	10/100	X	XX
2b	D	0	0	0	100/100	0/100	Δ	0
3	E	0	0	0	0/100	0/100	X	0
4	E	0	0	X	100/100	0/100	0	0

Dans le Tableau 1 :

- (1) (a) à (h) correspondent à chaque rubrique indiquée dans le mode de réalisation 1.
- (2) Chaque symbole représente les conditions suivantes :
  - O signifie une condition excellente ou normale.
  - X signifie une condition dans laquelle un revêtement antiréflexion est endommagé.
  - Δ signifie une condition dans laquelle un petit défaut est visible à l'oeil nu.
  - XX signifie une condition dans laquelle un revêtement durci ou également une matière de base de la lentille est endommagé.
- (3) 100/100 représente de bonnes propriétés d'adhérence et 0/100 représente de mauvaises propriétés d'adhérence.

Tableau 2

	Silice colloïdale (teneur en solides:30%)		Composés de silane	
	Milieu de dispersion	quantité utilisée	Nom	Quantité utilisée
Mode de réalisation 4	Ethanol	220 parties	$\gamma$ -glycidoxypropyltriméthoxysilane	145 parties
Mode de réalisation 5	Méthanol	220 parties	$\beta$ -(3,4-époxycyclohexyl)-éthyltriméthoxysilane	150 parties
Mode de réalisation 6	Eau	220 parties	$\gamma$ -glycidoxypropyltriméthoxysilane	108 parties

REVENDICATIONS

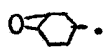
1. Lentille en matière plastique, caractérisée en ce qu'un revêtement antiréflexion consistant en matières inorganiques est formé sur la surface d'un revêtement durci dont les  
5 principaux composants sont constitués par les compositions de revêtement (A) et (B) suivantes :

(A) : silice colloïdale ayant un diamètre de particules de 1 à 100 micromètres,

(B) : des composés hydrolysés et/ou une condensation partielle  
10 d'un composé de silane unique ou d'un mélange de composés de silane représentés par la formule générale  $R^1-Si-(OR^2)_3$ , dans laquelle  $R^1$  est un groupe organique contenant un groupe époxyde,  $R^2$  est un groupe hydrocarbure comportant de 1 à 4 atomes de carbone, un groupe alcoxyalkyle ou un groupe acyle compor-  
15 tant de 1 à 4 atomes de carbone.

2. Lentille en matière plastique selon la revendication 1, caractérisée en ce que le revêtement antiréflexion consiste en un revêtement à une seule couche ou multicouche comprenant au moins un groupe sélectionné parmi  $SiO$ ,  $SiO_2$ ,  
20  $SiO_3N_4$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$  ou  $MgF_2$ .

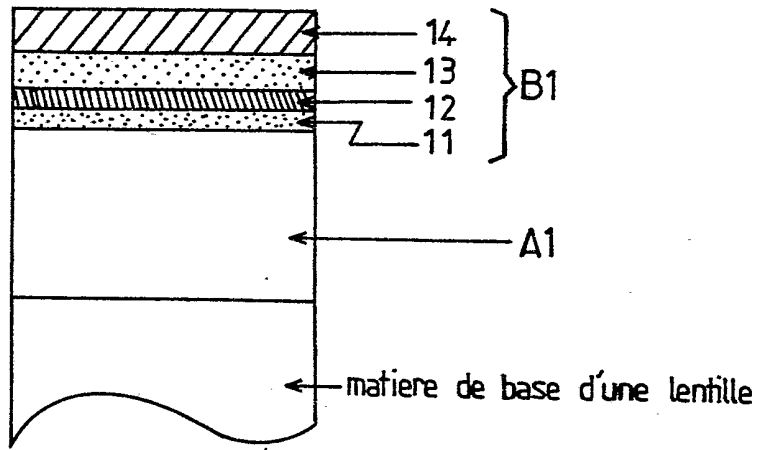
3. Lentille en matière plastique selon la revendication 1, caractérisée en ce que le composé (A) pour le revêtement durci représenté par la formule  $SiO_2$  correspond à 75 à 35 % en poids, et le composé (B) représenté par la formule  
25  $R^1-Si-(OR^2)_3$  correspond à 25 à 65 % en poids.

4. Lentille en matière plastique selon la revendication 1, caractérisée en ce que le groupe époxyde qui fait partie du composé (B) est un groupe  $CH_2-CH_2-CH_2-$  ou un groupe  
30 .

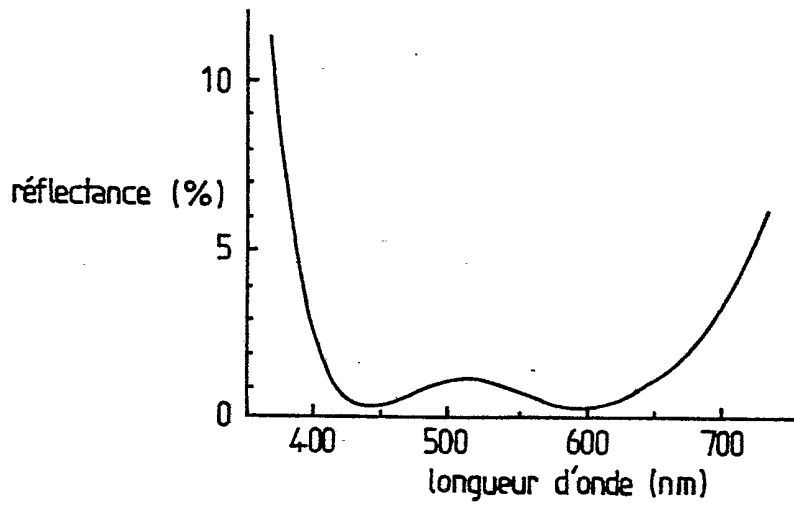
5. Lentille en matière plastique selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle est formée en diallyl carbonate de diéthylèneglycol.

6. Lentille en matière plastique selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle est formée en une résine  
35 acrylique ou de polycarbonate, et sa surface est activée par

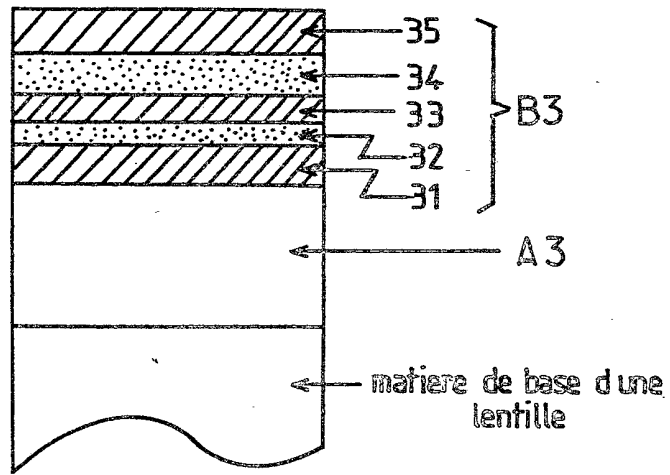
un gaz à l'état de plasma.



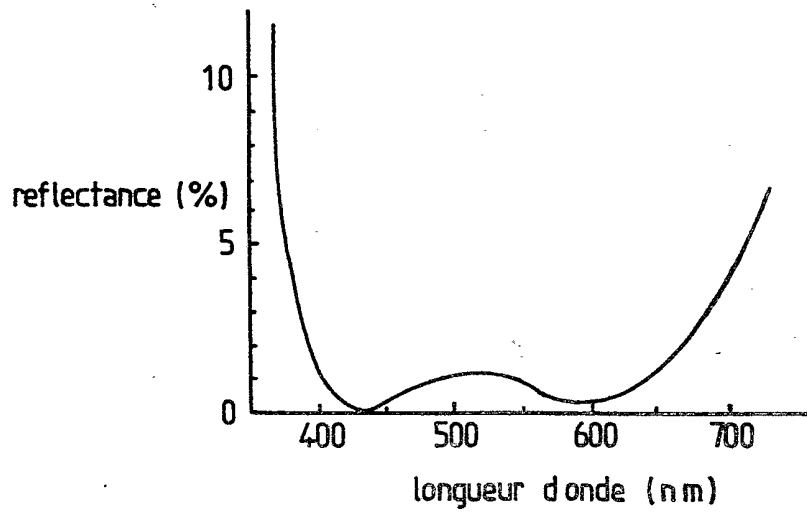
FIG\_1



FIG\_2



FIG\_3



FIG\_4