

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

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

2 561 397

②1 N° d'enregistrement national : **84 15517**

⑤1 Int Cl^{*} : G 02 B 1/04; C 08 F 218/18 // C 08 F 218/18,
220:18).

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 10 octobre 1984.

③0 Priorité : JP, 19 mars 1984, n° 59-053253.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 38 du 20 septembre 1985.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : ITO OPTICAL INDUSTRIAL CO., LTD.,
société de droit japonais. — JP.

⑦2 Inventeur(s) : Kazuo Makino, Akira Matsumoto et Hideo
Kabeya.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Cabinet Malémont.

⑤4 Verre organique pour la réalisation d'éléments optiques.

⑤7 a. Verre organique doté d'un indice de réfraction élevé et
d'autres propriétés physiques excellentes.

b. Il est constitué d'un copolymère obtenu par addition d'un
amorceur de polymérisation dans un mélange de trois compo-
sants monomères comprenant le diallyl isophthalate, un ester
benzoate avec un alcool non saturé et un ester méthacrylate et
ensuite par polymérisation du mélange.

c. Application : fabrication de lentilles pour lunettes.

FR 2 561 397 - A1

La présente invention concerne les verres organiques dotés d'un indice de réfraction élevé et d'autres propriétés physiques excellentes, et a trait notamment à un tel verre convenant à la réalisation d'éléments optiques
5 tels que lentilles et prismes.

Dans la description qui suit, comme exemple d'élément optique on cite une lentille mais les éléments optiques dont il s'agit ne sont pas limités à celle-ci.

Le verre organique a été choisi comme matériau
10 constitutif de lentilles pour lunettes en raison de son faible poids par rapport aux verres inorganiques, et on a utilisé un verre organique constitué du polymère de di-éthylène glycol bis (allyl carbonate)(appelé "CR-39" ci-après), le méthacrylate de méthyle ou analogue comme
15 matériau constitutif de lentille. Toutefois, ces verres organiques présentent un indice de réfraction de 1,49-1,50 inférieur à l'indice de réfraction des verres inorganiques, par exemple, celui du crown-glass blanc est de 1,523. Lorsqu'on utilise un tel verre organique comme
20 matériau constitutif de lentilles destinées à corriger la vue, le verre doit être épais par rapport à un matériau en verre inorganique, de sorte que le matériau perd sa valeur de faible poids et présente un aspect déplaisant. Cette tendance d'un matériau en verre organique s'aggrave avec
25 une augmentation de la dioptrie de la lentille. Par conséquent, il apparaît que le verre organique n'est pas toujours approprié comme matériau constitutif d'une lentille, notamment comme matériau constitutif de lentilles haute puissance destinées à corriger la vue.

30 Pour résoudre les problèmes posés par les verres organiques, on a suggéré un verre organique d'indice de réfraction élevé utilisant une résine de phthalate diallyl. Toutefois, le verre organique s'avère cassant et sa transmissivité est mise en cause, de sorte que ses performances
35 en tant que matériau constitutif de lentilles sont insuffisantes.

Un but de la présente invention est de réaliser un verre

organique destiné à la réalisation d'éléments optiques qui présente un indice de réfraction élevé et des propriétés physiques excellentes telles qu'une transmissivité et résistance excellentes (résistance aux chocs) 5 nécessaire pour la réalisation de lentilles.

Pour ce faire, le verre organique conforme à la présente invention, destiné à la réalisation d'éléments optiques, est constitué d'un copolymère de trois composants monomères comprenant le diallyl isophthalate, un ester 10 benzoate avec un alcool non saturé et un ester méthacrylate dont le polymère possède un indice de réfraction élevé .

Une forme d'exécution de la présente invention est décrite ci-après à titre d'exemple, en référence au dessin annexé dans lequel :

15 - la figure unique est un schéma d'un moule utilisé dans les exemples de la présente invention.

On va décrire ci-après le verre organique destiné à la réalisation d'éléments optiques conforme à la présente invention.

20 Ledit verre organique destiné à la réalisation d'éléments optique s'obtient par l'addition d'un amorceur de polymérisation dans un mélange des trois composants monomères suivants (a), (b) et (c) de la composition suivante et ensuite par copolymérisation du mélange pour obtenir le 25 verre.

(a) diallyl isophthalate 30-85%

(b) ester benzoate avec un alcool non saturé 10-65%

Exemples : benzoate d'allyle, benzoate de vinyle et analogues.

30 c() ester méthacrylate dont le polymère possède un indice de réfraction de 1,55 et plus 5-35%

Exemples : méthacrylate de benzyle, méthacrylate de phényle et analogues.

Les pourcentages indiqués sont en poids.

35 Dans cette composition, si le composant (a) est dans une proportion inférieure à 30% en poids, le verre organique manque de dureté de surface et si le composant (a) dépasse

85% en poids, c'est-à-dire lorsque la proportion du composant (b) est inférieure à 10% en poids et la proportion du composant (c) est inférieure à 5% en poids, on n'obtient pas l'effet de mélange des composants (b) et (c). Si le
5 composant (c) dépasse 35% en poids, les portions non homogènes augmentent et la transmissivité baisse ou la dureté de surface devient faible.

On suppose que la copolymérisation du composant (b), ester benzoate avec un alcool non saturé ayant un groupe-
10 ment fonctionnel, avec le composant (a), diallyl isophthalate, ayant deux groupements fonctionnels, augmente le nombre de molécules entre les liaisons transversales formées par le diallyl isophthalate et entraîne une baisse de la densité des liaisons transversales d'une structure
15 à réseau à haut degré formée par le diallyl isophthalate en entraînant une fragilité du copolymère et il en résulte que le composant (b) réalise un certain degré de liberté dans les chaînes moléculaires contribuant de ce fait à une augmentation de la résistance aux chocs du copolymère.
20 Par contre, le composant (c), ester méthacrylate, ne présente pas une bonne aptitude à la copolymérisation avec le diallyl isophthalate. La polymérisation de l'ester méthacrylate a pour résultat la formation de portions hétérogènes du copolymère et des coupures locales de la
25 structure en réseau formée par le diallyl isophthalate, si bien que l'on suppose que le composant (c) contribue à l'accroissement de la résistance aux chocs du copolymère en coopération avec le composant (b). Cela est vérifié par les résultats des essais de résistance aux chocs (tableau
30 2) que l'on va décrire ci-après.

En outre, on utilise un ester méthacrylate dont le polymère possède un indice de réfraction élevé pour ne pas diminuer l'indice de réfraction du copolymère résultant.

On va donner ci-après des exemples ainsi que des
35 exemples comparatifs et on va décrire la présente invention avec plus de détails.

Exemples 1 - 8 et exemples comparatifs 1 - 4

Dans un moule composé de moules de verre 1 et 1 et d'un joint circulaire de résine 2, voir la figure 1, on charge une composition constitué d'un mélange des
5 composants monomères (a), (b) et (c) dans les proportions figurant sur le tableau 1 et 6 % de Di-isopropyl peroxydicarbonate comme amorceur de polymérisation que l'on ajoute et mélange avec ledit mélange. On porte le moule de 40°C à 100°C en 16 heures et on le maintient à 100°C pendant
10 4 heures pour parfaire la polymérisation, après quoi on obtient un objet moulé ayant la composition citée ci-dessus, à savoir un article moulé en verre organique (lentille). Les propriétés physiques de chaque exemple figurent sur le tableau 2 et tous les exemples présentent un indice de
15 réfraction élevé, une résistance aux chocs excellente et d'autres propriétés physiques excellentes telles que la transmissivité.

En outre, pour l'exemple comparatif 1, on a polymérisé du CR-39 dans les mêmes conditions de polymérisation que
20 celles données ci-dessus.

Exemple 9

On applique sur une lentille, obtenue selon l'exemple 1, un liquide de revêtement dur organo-silicique par immersion, après quoi on la soumet à un traitement
25 thermique à 100°C pendant 4 heures pour réaliser son durcissement. Le film de revêtement a une épaisseur d'environ 3 microns. La lentille revêtue présente une adhérence de 100/100, une dureté de surface de 4H et une résistance aux rayures de A et ces caractéristiques de la
30 lentille revêtue ne sont pas modifiées après avoir fait subir à la lentille une coloration avec une matière colorante brune à 90°C pendant 30 minutes. La lentille revêtue est supérieure à la lentille revêtue en CR-39 de l'exemple comparatif 1 en ce qui concerne l'adhérence
35 au film de revêtement.

Exemple 10

Après avoir suffisamment lavé une lentille obtenue

selon l'exemple 1 on procède au dépôt par vaporisation sous vide d'une couche de SiO_2 d'une épaisseur d'environ 5 microns, de Al_2O_3 de $\lambda/2$ et de SiO_2 de $\lambda/4$ dans l'ordre correct. La lentille résultante présente une adhérence de 5 100/100, une dureté de surface de 7H et une résistance aux rayures de S. Après immersion dans de l'eau chaude à 70°C pendant 30 minutes ou dans de l'air chaud à 100°C pendant 30 minutes, le film déposé sur chaque lentille ne présente aucune modification. Le verre organique réalisé selon la 10 présente invention révèle une adhérence excellente vis-à-vis du revêtement inorganique.

Le protocoles des essais des propriétés physiques sont comme suit :

- 15 (a) transmissivité - mesurée à l'aide d'un photomètre de transmissivité visuelle (commercialisé par Asahi Bunko Co. Ltd. ASC modèle 304).
- (b) indice de réfraction et sa dispersion - on mesure l'indice de réfraction et sa dispersion d'un bloc, doté de deux surfaces graticulées optiquement polies, à l'aide d'un 20 réfractomètre d'Abbe (commercialisé par Atago Co. Ltd.).
- (c) gravité spécifique - calculée à partir de la flottabilité mesurée dans de l'eau pure à 20°C.
- (d) dureté de surface (dureté vis-à-vis des rayures de crayon) - on effectue l'essai selon la norme JIS K-5400 25 sous une charge de 9,81N et la dureté est déterminée par la dureté de crayon la plus élevée avant détérioration de la surface.
- (e) résistance aux rayures - on frotte la surface de la lentille avec de la laine d'acier de #0000, le degré de 30 détérioration est indiquée comme suit :

Aucune détérioration (S), à peine détériorée (A)

Détériorée un peu (B) et détérioration importante (C).

- (f) résistance aux chocs - selon la norme de la FDA (Food and Drug Administration), on a testé 10 spécimens d'un 35 échantillon et on a fait tomber une bille d'acier d'une masse de $16,2 \cdot 10^{-3}$ kg ou $25 \cdot 10^{-3}$ kg sur chaque spécimen depuis une hauteur de 127 cm. Le rapport entre les spécimens pénétrés

ou cassés et les dix spécimens est indiqué par une fraction.

(g) adhérence - selon la JIS D-0202, on prépare 100 témoins à l'aide d'un couteau et on effectue un essai d'arrachement des témoins à l'aide d'un ruban adhésif de cellulose régénérée de la viscosité. Le nombre moyen de témoins résiduels après avoir répété l'essai trois fois est indiqué par un pourcentage.

(h) aptitude à la coloration - on plonge un échantillon de lentille dans un bain de matière colorante brune à 90°C pendant 30 minutes, après quoi on détermine sa transmissivité visuelle par le procédé d'essai (a).

TABLEAU 1

		Composant (a)	Composant (b)	Composant (c)
		Diallyl isophthalate	Benzoate d'allyle	Méthacrylate de benzyle
Exemple	1	60	35	5
	2	55	35	10
	3	50	30	20
	4	50	45	5
	5	40	55	5
	6	60	30	10
	7	60	20	20
	8	60	10	30
Exemple comparatif	2	20	80	-
	3	90	-	10
	4	50	10	40

TABLEAU 2

	Trans- missivité (%)	Indice de réfraction (n_D)	Dispersion (ν)	Gravité spécifique (20°C)	Dureté de surface	Résistance aux rayures	Résistance aux chocs		Aptitude à la colora- tion (%)
							$16,2 \cdot 10^{-3}$ kg	$25 \cdot 10^{-3}$ kg	
Exemple 1	92	1,566	32,8	1,236	2H	A	0/10	7/10	27
" 2	92	1,567	31,7	1,231	2H	B	0/10	0/10	5
" 3	92	1,568	31,1	1,230	2H	B	0/10	0/10	5
" 4	92	1,569	31,5	1,234	2H	B	0/10	6/10	7
" 5	92	1,568	31,5	1,225	2H	B	0/10	4/10	3
" 6	92	1,566	32,0	1,231	2H	B	0/10	0/10	22
" 7	92	1,566	30,6	1,233	2H	B	0/10	0/10	24
" 8	92	1,568	31,7	1,232	2H	B	0/10	0/10	24
Exemple comparatif 1	92	1,498	53,6	1,336	2H	A	0/10	0/10	25
" 2	92	-	-	1,222	B ou moins	C	10/10	0/10	-
" 3	90	1,566	33,8	1,252	2H	B	10/10	0/10	65
" 4	92	1,566	31,2	1,228	H	C	0/10	0/10	23

REVENDEICATIONS

1. Verre organique pour la réalisation d'éléments optiques, caractérisé en ce qu'il comprend un copolymère obtenu par addition d'un amorceur de polymérisation dans un mélange des trois composants monomères suivants
- 5 (a), (b) et (c) de la composition suivante et par polymérisation ensuite du mélange :
- | | |
|---|-----------------|
| (a) diallyl isophthalate | 30-85% en poids |
| (b) un ester benzoate avec un alcool non saturé | 10-65% en poids |
| 10 (c) un ester méthacrylate dont le polymère possède un indice de réfraction de 1,55 et plus | 5 -35% en poids |
2. Verre organique pour la réalisation d'éléments optiques selon la revendication 1, caractérisé en ce que
- 15 l'ester benzoate avec un alcool non saturé est le benzoate d'allyle et ledit ester méthacrylate est un méthacrylate de benzyle.
3. Verre organique pour la réalisation d'éléments optiques selon la revendication 2, caractérisé en ce
- 20 que l'amorceur de polymérisation est le di-isopropyl peroxydicarbonate.
4. Verre organique pour la réalisation d'éléments optiques selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'ester benzoate avec un alcool non saturé est le
- 25 benzoate de vinyle et ledit ester méthacrylate est le méthacrylate de benzyle.
5. Verre organique pour la réalisation d'éléments optiques selon la revendication 4, caractérisé en ce que ledit amorceur de polymérisation est le di-isopropyl
- 30 peroxydicarbonate.

Fig.1

