

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 81 16025

(54) Procédé de fabrication d'un corps en produit synthétique modifié dans ses propriétés optiques.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). C 08 K 5/03; B 32 B 27/08, 33/00; B 41 M 7/00;
C 08 K 5/21, 5/34, 5/36.

(22) Date de dépôt..... 20 août 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Suisse, 25 août 1980, n° 6382/80-9.*

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 8 du 26-2-1982.

(71) Déposant : LGZ LANDIS & GYR ZUG AG, résidant en Suisse.

(72) Invention de : Eva Blazso.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Regimbeau, Corre, Martin et Schrimpf,
26, av. Kléber, 75116 Paris.

-1-

La présente invention concerne un procédé de fabrication d'un corps en produit synthétique modifié dans ses propriétés optiques.

5 Dans ce qui suit, il faut comprendre sous le terme "corps" certaines pièces particulières, mais aussi des couches et des pellicules.

On sait que de nombreux produits synthétiques se laissent travailler plus facilement que les matériaux inorganiques. Cependant, pour de nombreuses applications, l'indice de réfraction du produit synthétique, limité de par la nature même du matériau, constitue un inconvénient. C'est pourquoi, on s'est efforcé d'améliorer ces propriétés des produits synthétiques par des additifs. La demande de brevet publiée en Allemagne sous le n° 22 18 782 décrit ainsi selon le concept exposé dans la revendication 1, un procédé selon lequel on modifie des pièces en polymère transparent afin de dévier le rayonnement optique au moyen de liquides organiques à faible poids moléculaire par diffusion à des températures inférieures au point de transition vitreuse de manière que se forme dans le matériau polymérique un gradient d'indice de réfraction continu, pratiquement perpendiculaire à l'axe optique du corps.

25 On sait que les liquides amollissants dissous dans les produits synthétiques ont tendance à diffuser vers l'extérieur et à migrer dans l'environnement, en particulier dans les polymères naturels et synthétiques de types semblables ou différents qui entrent en contact avec ces produits synthétiques.

30 L'invention répond donc au besoin de créer un procédé de fabrication de produits synthétiques optiquement modifiés, dans lequel l'indice de réfraction ne se modifie ni dans le temps ni selon les endroits

-2-

et qui présentent un indice de réfraction plus élevé s'étendant de façon homogène à travers tout le corps. En particulier, ce procédé doit créer des couches de produit synthétique qui soient susceptibles de recevoir une impression et qui s'appliquent en adhérant fortement sur un matériau support, comme le carton ou une feuille d'un produit synthétique de matière semblable ou différente. Enfin, il faut également pouvoir couler des pellicules et des feuilles sur un support provisoire puis pouvoir les en retirer à nouveau.

L'invention est caractérisée dans les revendications.

Les corps et couches de produit synthétique créés selon ce procédé possèdent un éclat amélioré, ils gardent sans autres additifs leur transparence ainsi que, lorsqu'ils sont mélangés à des colorants et des pigments, une brillance prononcée et d'autres effets optiques désirables. De ce fait, on peut obtenir des surfaces plus réfléchissantes dans différentes pièces, par exemple dans ce qu'on appelle des oeils-de-chat, des lentilles à plus faible rayon de courbure ou dont les autres dimensions sont faibles et des combinaisons de lentilles à faible achromatisme ainsi que des couches colorées de faible épaisseur et donc plus économiques et plus simples à travailler.

Les exemples suivants précisent l'invention. Les exemples 1 et 2 décrivent un procédé de fabrication de pièces ayant un éclat amélioré et de couches ayant une plus grande solidité, et les exemples 3 à 6 un procédé de fabrication de couches susceptibles de recevoir une impression pour certaines applications particulières.

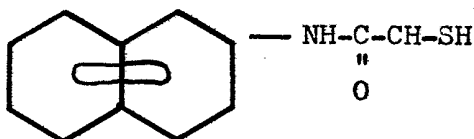
Sous le terme "parties", il faut comprendre à chaque fois, dans les exemples qui suivent, des fractions pondérales.

-3-

EXEMPLE 1

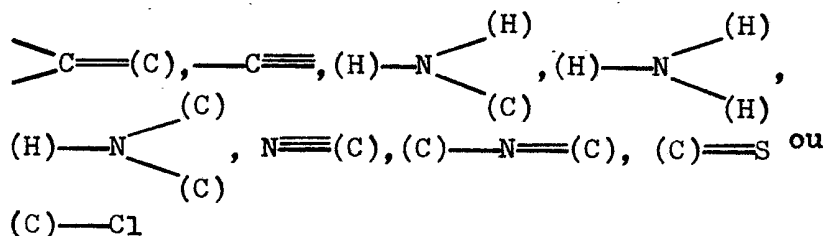
On mélange intimement 35 parties d'une résine à base d'époxyde avec un équivalent-époxy de 500 avec 30 parties d'un durcissant constitué d'une diamine aliphatique, aromatique ou cycloaliphatique.

On mélange de façon homogène 95 parties de ce mélange, selon la viscosité désirée, avec 30 parties d'un solvant, de préférence d'un glycol et/ou d'un polyalcool, de préférence l'éthylèneglycol, ou d'un mélange de ce glycol avec le butylèneglycol, 15 parties de thionalide finement divisé, préalablement converti en une pâte et dissous dans une quantité pesée des composants précédents à 70 à 80°C. Le thionalide est l'alpha-mercapto-N-2-naphtylacétamide dont le poids moléculaire est 217,29 et le point de fusion 109-111°C.



La résine époxy non modifiée constituée des composants précédents possède un indice de réfraction n_D^{20} d'environ 1,57.

A la place du thionalide, on peut utiliser comme agent modifiant d'autres composés organiques solides, compatibles avec le polymère à haute concentration. Ceux-ci peuvent avoir des composés avec les transitions photochimiques $n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$ en particulier celles de formule générale



où les symboles mis entre parenthèses peuvent être un ou plusieurs éléments constitutants, présents dans une chaîne ou au moins un noyau, désignés par le symbole considéré.

5 Le mélange peut être traité par des procédés connus. La solidification et la formation du corps synthétique à partir des composants s'effectuent à la température ambiante ou plus rapidement à une température augmentée, le solvant pouvant également être un
10 composant. On peut également couler des pellicules sur un support temporaire et plus tard les en séparer.

 L'agent modifiant est dissous dans le corps synthétique sous forme solide, le corps restant entièrement transparent. Naturellement, sa concentration
15 ne doit pas atteindre le point de saturation dans le polymère.

 Les pièces fabriquées à partir de la résine époxy modifiée possèdent, lorsqu'on utilise des diamines aromatiques comme durcissant, un indice de
20 réfraction n_D^{20} de 1,61 à 1,64 ; lorsqu'on utilise un durcissant aliphatique, un indice de réfraction n_D^{20} de 1,59 à 1,61. Ces pièces peuvent être utilisées pour des pièces décoratives très réfringentes avec surface réfléchissante fractionnée pour réflecteurs, etc.

25 L'efficacité optique de l'agent modifiant dépend d'une part de sa concentration dans le corps en produit synthétique et d'autre part de son propre indice de réfraction. Celui-ci dépend à son tour de la composition chimique de l'agent modifiant. Il faut
30 choisir le pourcentage de celui-ci de manière que la réfraction molaire de l'agent modifiant avec la réfraction molaire du polymère donne de façon additive l'indice de réfraction désiré du corps en produit synthétique.

-5-

Lorsqu'on ajoute au mélange de 95 parties des composants en résine époxy + 20 à 40 parties de méthylèneglycol + 15 parties de thionalide finement divisé, encore 30 parties de dioxyde de titane, en particulier de la modification rutil, et des pigments colorés ou des colorants transparents et 2 parties d'acide silicique en dispersion submicroscopique et qu'on homogénéise l'ensemble dans un moulin à trois cylindres, on peut préparer des couleurs d'imprimerie pour l'impression en taille-douce ou en sérigraphie avec un excellent pouvoir couvrant et en même temps une excellente brillance, ces colorants possédant une vie en pot d'environ 10 heures. Ces couleurs d'imprimerie conviennent particulièrement pour l'impression de documents à cause de leur adhésivité et de leur résistance à l'abrasion.

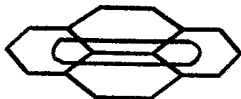
EXEMPLE 2

On procède comme dans l'exemple 1, mais les composants formateurs de polymères, l'agent modifiant et les pourcentages employés sont différents.

Les composants du produit synthétique sont constitués de 50 parties d'une résine acrylique à fonction hydroxy et de 10 parties d'un polyisocyanate basse viscosité, le mélange étant ajusté à l'équivalence des groupes OH de la résine acrylique et des groupes isocyanates du polyisocyanate. On y ajoute 10 parties d'éthylèneglycol et, selon la viscosité désirée, de polyalcools et de 10 à 15 parties d'un mélange 4:2 de pyrène et de thionalide.

30

Pyrène :

Formule brute : $C_{16}H_{10}$

Poids moléculaire : 202,26

Point de fusion : 145 à 148°C

Le mélange a une vie en pot d'également environ 10 heures et est si fluide qu'on peut l'utiliser pour vernisser. Tandis que la laque non modifiée solide possède un indice de réfraction n_D^{20} de 1,538, la
5 couche de laque modifiée présente un indice de réfraction n_D^{20} de 1,56 à 1,59 et a donc un éclat significativement plus grand. Elle est quelque peu thermoplastiquement déformable, si bien qu'on peut aussi
10 l'utiliser comme les couches des exemples suivants pour des couches imprimables entièrement transparentes ou pour des couleurs d'imprimerie pouvant servir à l'impression, lorsqu'on y ajoute des colorants ou des pigments. Elle convient également pour les enductions très brillantes et résistant à l'abrasion sur le papier
15 ou pour les couches protectrices sur les feuilles ou pièces de produit synthétique imprimées et pour les enductions métalliques.

Les conditions citées dans l'exemple 1 pour l'agent modifiant et sa concentration valent également
20 pour cet exemple et tous ceux qui suivent.

EXEMPLE 3

Dans 10 parties d'une solution à 8 % d'une poudre de chlorure de polyvinyle pur avec un K d'au moins 70 dans le tétrahydrufuranne, seule ou mélangée
25 avec de la méthyléthylcétone 1:1, on dissout 0, 0,5 ou 1,0 partie de thionalide finement divisé.

La concentration de l'agent modifiant est également dans ce cas en-dessous du point de saturation dans le polymère solidifié. La laque constituée
30 à partir de cette solution est coulée en une pellicule, qui après dissipation du solvant présente l'indice de réfraction n_D^{20} suivant : sans agent modifiant : 1,540 ; avec 0,5 partie d'agent modifiant : 1,605 ; avec 1,0 partie d'agent modifiant : 1,630.

-7-

La pellicule est, sans autre additif, transparente et imprimable et convient donc bien pour l'application décrite dans le brevet suisse n° 594 936 comme couche intermédiaire pour un support d'information utilisable de façon automatique en deux dimensions, lisible par une machine, avec des marquages optiques sous forme d'hologrammes ou de réseaux de diffraction, support d'information qui d'un côté est appliqué sur un support fait de carton ou d'une feuille de produit synthétique et qui sur l'autre côté est muni d'une couche protectrice transparente présentant un indice de réfraction différent. On peut ainsi imprimer le support et/ou colorer avec un colorant transparent la couche optique intermédiaire présentant l'information imprimée. On peut ainsi marquer ou camoufler selon les désirs l'emplacement imprimé pour une lecture automatique de l'information.

Pour l'application mentionnée ci-dessus, il est important d'utiliser un polymère dur et élastique à la température ambiante qui possède un point de ramollissement entre 60 et 120°C et un point de fusion d'au moins 150°C, qui est en outre approprié à la fabrication de corps en produit synthétique et imprimables. Ces polymères entièrement thermoplastiques se trouvent dans un intervalle d'indice de réfraction de 1,49 à 1,57 lorsqu'ils ne sont pas modifiés. Une autre condition est qu'ils soient essentiellement transparents et incolores. Outre le chlorure de polyvinyle, remplissent également ces conditions le polymère thermoplastique mentionné dans un autre exemple ainsi qu'un polymère constitué de deux composants et cité dans l'exemple précédent.

En augmentant la différence de réfraction entre la couche de recouvrement et la couche support

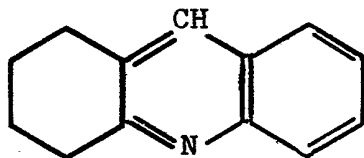
-8-

au moyen de l'agent modifiant dans la couche support on facilite et on améliore nettement la lisibilité des marquages optiques imprimés à structure en relief modifiant la lumière. Ceci permet d'autre part un
 5 affinement des marquages optiques et l'application de techniques d'impression connues et nouvelles. Les marquages de ce genre avec une laque protectrice présentant un indice de réfraction n_D^{20} de moins de 1,5 ne sont donc plus visibles à l'oeil et augmentent la
 10 sécurité contre la falsification et la destruction. Ils permettent une lecture automatique améliorée des structures en relief, agissant par réflexion ou réfraction optique, grâce à quoi par exemple on peut économiser la métallisation par une couche de réflexion
 15 métallique mince.

EXEMPLE 4

On prépare des couches utilisables dans le même but que dans l'exemple précédent à partir d'un mélange de 10 parties d'une solution à 8 % dans le
 20 tétrahydrofuranne d'une poudre de chlorure de polyvinyle pure avec un indice de réfraction n_D^{20} de 1,53 et 2 parties d'une solution à 33 % d'acridine dans le tétrahydrofuranne.

Acridine : formule brute $C_{13}H_9N$, Poids moléculaire 179,22, Point de fusion 107 à 109°C
 25



30

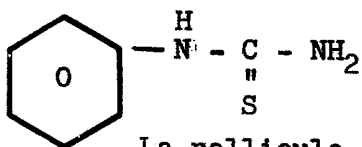
La pellicule sèche possède un indice de réfraction n_D^{20} de 1,611, est imprimable et peut être appliquée sur du carton imprimé ou non imprimé et être recouverte par des couches protectrices en produits synthétiques transparents.
 35

EXEMPLE 5

On prépare une pellicule constituée de 10 parties d'une solution à 8 % du chlorure de polyvinyle de l'exemple précédent dans la cyclohexanone et de 2 parties d'une solution à 30 % de pyrène dans le même solvant et on la traite de la même manière dans le même objectif que dans l'exemple précédent. L'indice de réfraction n_D^{20} s'élève à 1,638.

EXEMPLE 6

Pour préparer une pellicule, on mélange dans cet exemple 10 parties d'une solution à 18 % d'un polyméthylméthacrylate avec un indice de réfraction n_D^{20} de 1,4925 dans le diméthylformamide avec 1,8 partie d'une solution à 50 % de N-phénylthiourée dans le même solvant.



N-phénylthiourée:

Poids moléculaire : 152,15

Point de fusion : 145 à 150°C

La pellicule séchée du produit synthétique modifié possède un indice de réfraction n_D^{20} de 1,549. Elle peut trouver la même utilisation que celle selon l'exemple 3.

RE V E N D I C A T I O N S

1°) Procédé de préparation d'un corps en produit synthétique modifié dans ses propriétés optiques, dans lequel on obtient un corps en produit synthétique ayant un indice de réfraction supérieur par rapport à l'état non modifié en ajoutant des agents modifiants incolores et transparents comme du verre, ne provoquant pas de cristallisation, caractérisé en ce qu'on incorpore à une solution du polymère ou au moins à l'une des solutions des composants de polyaddition au moins un agent modifiant solide dissous dans un solvant commun, à une concentration insuffisante pour atteindre la saturation dans le polymère, et en ce qu'on retire à nouveau ce solvant après séchage physique ou après la synthèse du polymère.

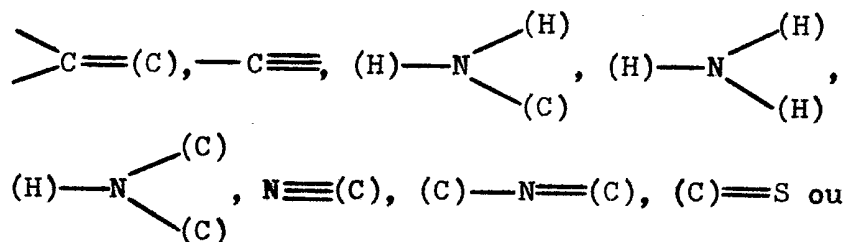
2°) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise comme polymère un polymère entièrement thermoplastique.

3°) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on choisit la fraction d'agent modifiant de manière que sa réfraction molaire donne de façon additive avec la réfraction molaire du polymère l'indice de réfraction désiré du corps en produit synthétique.

4°) Procédé selon les revendications 1 et 3, caractérisé en ce que l'agent modifiant est un composé organique solide compatible avec le polymère à hautes concentrations, qui reste, après formation de la couche avec le polymère, dissous avec celui-ci sous forme solide, et qui forme un corps entièrement transparent.

5°) Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'on utilise comme agent modifiant des composés avec les transitions photochimiques $n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$.

5 6°) Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'on utilise comme agent modifiant un composé solide de formule générale :



10 (C) — Cl, les symboles mis entre parenthèses pouvant être un ou plusieurs éléments constituants chimiques présents dans une chaîne ou au moins dans un noyau, désignés par les symboles considérés.

15 7°) Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'on utilise du thionalide, de l'acridine, du pyrène ou de la N-phénylthiourée comme agent modifiant.

20 8°) Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'on utilise pour préparer un corps stratifié imprimable un produit de synthèse fait d'un produit de polymérisation et ayant un indice de réfraction de 1,49 à 1,57, un point de ramollissement de 60 à 120°C et un point de fusion d'au moins 150°C.

25 9°) Procédé selon les revendications 2 et 8, caractérisé en ce qu'on utilise comme solvant le tétrahydrofuranne, la méthyléthylcétone, la cyclohexanone ou le diméthylformamide.

30 10°) Procédé selon les revendications 1, 2 et 8, caractérisé en ce qu'on applique une solution du produit synthétique et de l'agent modifiant sur un

support solide fait de carton ou d'une feuille de produit synthétique, et en ce qu'on fait se volatiliser le solvant.

- 5 11°) Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que, pour préparer des couleurs d'imprimerie, on ajoute encore à la solution des composants avant traitement des colorants transparents et/ou des pigments recouvrants.

- 10 12°) Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce qu'on applique une couche protectrice transparente sur la couche ou feuille de produit de synthèse solidifiée, modifiée et imprimée.