

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

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

**2 954 832**

②1 N° d'enregistrement national : **09 59685**

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : **G 02 B 1/10** (2006.01), **G 02 C 7/02**, **C 03 C 17/30**

①2

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

**A1**

②2 Date de dépôt : 31.12.09.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 01.07.11 Bulletin 11/26.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : *ESSILOR INTERNATIONAL (COMPA-  
GNIE GENERALE D'OPTIQUE) — FR.*

⑦2 Inventeur(s) : CADET MAMONJY, FEUILLADE  
MATHIEU et HENKY FRANCIS.

⑦3 Titulaire(s) : ESSILOR INTERNATIONAL (COMPA-  
GNIE GENERALE D'OPTIQUE).

⑦4 Mandataire(s) : CABINET HARLE ET PHELIP.

⑤4 **ARTICLE D'OPTIQUE COMPORTANT UN REVETEMENT ANTIBUEE TEMPORAIRE AYANT UNE DURABILITE  
AMELIOREE.**

⑤7 La présente invention concerne un article d'optique  
comprenant un substrat revêtu d'un revêtement comportant  
à sa surface des groupes silanols et, en contact direct avec  
ce revêtement, un revêtement précurseur d'un revêtement  
antibuée, ledit revêtement précurseur possédant un angle  
de contact statique avec l'eau supérieur à 10° et inférieur à  
50°, une épaisseur inférieure ou égale à 5 nm, et étant ob-  
tenu par greffage d'au moins un composé organosilane pos-  
sédant un groupe polyoxyalkylène et au moins un atome de  
silicium porteur d'au moins un groupe hydrolysable. Le pré-  
curseur de revêtement antibuée est converti en revêtement  
antibuée proprement dit par application à sa surface d'un  
film d'une solution liquide contenant au moins un tensioactif.  
Le revêtement antibuée est immédiatement opérationnel et  
exerce ses effets durablement.

FR 2 954 832 - A1



**Article d'optique comportant un revêtement antibuée temporaire ayant une durabilité améliorée**

La présente invention concerne un article d'optique revêtu d'un revêtement comportant à sa surface des groupes silanols, en général un revêtement antireflet, dont la surface a été modifiée afin de permettre une application efficace et durable d'une solution antibuée temporaire, ainsi qu'un procédé de fabrication d'un tel article d'optique.

De nombreux supports, tels que des matières plastiques et le verre, présentent l'inconvénient de se recouvrir de buée lorsque la température de leur surface descend au-dessous du point de rosée de l'air ambiant. C'est le cas notamment du verre que l'on utilise pour former des vitrages pour véhicules de transport ou le bâtiment, des verres de lunettes, des lentilles, des miroirs, etc. La formation de buée sur ces surfaces entraîne une diminution de la transparence, due à la diffusion de la lumière par les gouttes d'eau, ce qui peut provoquer une gêne importante.

Pour éviter la formation de buée dans un environnement très humide, c'est-à-dire la condensation de minuscules gouttelettes d'eau sur un support, on a proposé de déposer sur la surface externe de ce support des revêtements hydrophiles, ayant un faible angle de contact statique avec l'eau, de préférence inférieur à 50°, mieux inférieur à 25°. Ces revêtements antibuée permanents agissent comme des éponges vis-à-vis de la buée et permettent aux gouttelettes d'eau d'adhérer à la surface du support en formant un film très fin donnant une sensation de transparence. Ces revêtements sont généralement constitués d'espèces très hydrophiles telles que des sulfonates ou des polyuréthanes.

Des produits commerciaux comportent des couches hydrophiles de plusieurs microns d'épaisseur.

D'une manière générale, lorsque l'épaisseur des revêtements est élevée (plusieurs microns), ces revêtements, par suite de l'absorption d'eau, gonflent, se ramollissent et deviennent moins résistants mécaniquement.

Par revêtement antibuée permanent, on entend un revêtement dont les propriétés hydrophiles découlent de composés hydrophiles liés de façon permanente à un autre revêtement ou support. La demande EP 1324078 décrit une lentille revêtue d'un revêtement anti-abrasion et d'un revêtement antireflet multicouche comprenant une alternance de couches de haut et de bas indice de réfraction dont la couche externe est une couche de bas indice de réfraction (1,42-1,48) de 5 à 100 nm d'épaisseur formant un revêtement antibuée consistant en une couche hybride possédant un angle de contact statique avec l'eau inférieur à 10°, obtenue par dépôt sous vide simultanément d'un composé organique et de silice ou de silice et d'alumine, c'est-à-dire par co-évaporation de ces différents constituants. Le revêtement antibuée contient de préférence de 0,02 à 70 % en masse de composé organique par rapport à la masse totale du revêtement, et typiquement de 6 à 15 % en masse, d'après les exemples.

Le composé organique comporte un groupe hydrophile et un groupe réactif, par exemple un groupe trialkoxysilyle ayant de 3 à 15 atomes de carbone, et possède de préférence une

masse molaire de 150 à 1500 g/mol. Certains composés préférés possèdent un squelette polyéther, notamment polyoxyéthylène et un groupe réactif à chaque extrémité de la molécule. Parmi les composés préférés figurent le polyéthylène glycol glycidyl éther, le polyéthylène glycol monoacrylate et le N-(3-triméthoxysilylpropyl)gluconamide.

5 Le revêtement antibuée se présente donc comme une couche de silice (ou de silice et d'alumine) incorporant un composé organique hydrophile. Son caractère antibuée évolue cependant dans le temps, et l'on observe progressivement une détérioration des propriétés antibuée. Lorsqu'elles deviennent trop faibles, elles peuvent être restaurées par un traitement de "lavage" du film antibuée, en particulier un traitement par plasma.

10 En pratique, le procédé de co-évaporation de la demande EP 1324078 est très difficile à mettre en œuvre. Un procédé permettant d'obtenir un revêtement antibuée sans mettre en œuvre de co-évaporation serait préférable.

Les brevets US 6,251,523 et US 6,379,776 décrivent un verre antibuée et antireflet pour automobiles ou lentilles, comprenant un substrat en verre comportant un revêtement antireflet à  
15 base de silice de 110-250 nm d'épaisseur présentant une rugosité de surface Ra de l'ordre de 5-10 nm, lui-même revêtu d'un revêtement antibuée permanent de 8 nm d'épaisseur obtenu par dépôt par voie liquide ou en phase vapeur du composé  $\text{CH}_3\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{6-9}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  ou d'un hydrolysate de ce composé. Au stade initial, le revêtement antibuée présente un angle de contact statique avec l'eau de 3°.

20 Une autre solution pour combiner propriétés antireflet et antibuée consiste à utiliser une couche mince poreuse de bas indice de réfraction, constituée en partie de tensioactifs, lesquels permettent à la couche d'acquies des propriétés antibuée. Cette couche est généralement déposée sur une surface hydrophile.

Ainsi, le brevet US 5997621 décrit un revêtement poreux antireflet et antibuée à base  
25 d'oxydes métalliques (billes de silice) et de tensioactifs anioniques modérément solubles dans l'eau, possédant généralement une tête hydrophile ionique de type acide carboxylique, sulfonate, phosphate et une chaîne fluorée. Afin d'être immobilisés sur un substrat, les tensioactifs sont de préférence capables de se lier de façon covalente aux oxydes métalliques. La demande WO 97/43668 décrit une construction analogue.

30 La demande EP 0871046 décrit un système antibuée et antireflet comprenant une couche poreuse à base d'oxyde inorganique déposée sur une couche absorbante d'eau de quelques microns d'épaisseur, obtenue par polycondensation d'un hydrolysate d'alcoxyde inorganique en présence d'un composé de l'acide polyacrylique. La couche poreuse, qui joue le rôle d'antireflet, permet l'accès de l'eau à la couche absorbante.

35 Des propriétés antibuée peuvent aussi être obtenues en appliquant des solutions temporaires commerciales, disponibles sous forme de spray ou de lingettes, sur des verres de lunettes comportant en tant que couche externe un revêtement antisalissure (hydrophobe et oléophobe), souvent considéré comme indispensable lorsque le verre ophtalmique dispose d'un revêtement antireflet. Elles permettent d'obtenir sur une courte période de temps la propriété

antibuée. L'aspect facilité de nettoyage imparté par le revêtement antisalissure est conservé, mais après quelques essuyages, la propriété antibuée est largement dégradée. En effet, les solutions temporaires contiennent des matériaux de nature hydrophile ayant de faibles interactions avec la surface hydrophobe du revêtement antisalissure, si bien qu'après quelques  
5 essuyages, ces matériaux hydrophiles sont évacués.

Une solution plus intéressante consiste à obtenir un revêtement antibuée par application d'une solution hydrophile temporaire à la surface d'un revêtement précurseur d'un revêtement antibuée, ce qui représente une alternative aux revêtements antibuée permanents.

La demande EP 1275624 décrit une lentille revêtue d'une couche hydrophile inorganique dure à base d'oxydes métalliques et d'oxyde de silicium. Sa nature hydrophile et la présence de portions concaves de taille nanométrique à sa surface permettent d'imprégner un surfactant et de le retenir adsorbé pendant une longue période, ce qui maintient un effet antibuée pendant plusieurs jours. Toutefois, un effet antibuée se manifeste aussi en l'absence de surfactant.

La demande JP 2004-317539 décrit une lentille revêtue d'un revêtement antireflet multicouche et d'un revêtement précurseur de revêtement antibuée, présentant un angle de contact statique avec l'eau de 50° à 90°. Le revêtement antibuée proprement dit, qui est un revêtement temporaire, est obtenu après application à la surface du revêtement précurseur d'un surfactant.

Le revêtement précurseur du revêtement antibuée est obtenu à partir d'une composition comprenant un composé organique comportant un groupe hydrophile de nature polyoxyéthylène, un groupe réactif capable de réagir avec la couche externe du revêtement antireflet, notamment une couche de silice, tel que les groupes alcoxysilane  $\text{Si}(\text{OR})_n$ , silanol  $\text{SiOH}$  ou isocyanate, et optionnellement un groupe hydrophobe fluoré, et la composition est choisie de façon à ce que l'angle de contact statique avec l'eau du revêtement précurseur du revêtement antibuée varie de  
50° à 90°. Les composés organiques utilisés dans le précurseur du revêtement antibuée ont préférentiellement une masse molaire de 700-5000 g/mol. Comme exemples de tels composés, on peut citer les composés  $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{22}\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  ou  $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ . Le revêtement précurseur est décrit comme ayant de 0,5 à 20 nm d'épaisseur. L'angle de contact relativement élevé du revêtement précurseur est  
recherché car il permet, selon la demande JP2004-317539, d'éliminer facilement les salissures provenant du séchage de gouttes d'eau.

On continue cependant à chercher des compositions pour revêtement antibuée temporaire à partir desquelles on peut former, par des procédés facilement mis en œuvre, des couches dont les propriétés antibuée sont plus efficaces, plus durables dans le temps et/ou sous l'action de sollicitations mécaniques, tout en conservant une facilité de nettoyage acceptable.

Des revêtements antibuée présentant également de bonnes propriétés mécaniques, (résistance à l'abrasion et à la rayure) sont recherchés.

L'objectif de la présente invention est la préparation de tels revêtements antibuée temporaires, qui améliorent sensiblement la durabilité de la propriété antibuée, tout en conservant de bonnes propriétés mécaniques.

Un autre objectif de l'invention est l'obtention d'un revêtement antibuée immédiatement opérationnel, c'est-à-dire un revêtement qui, lorsqu'un substrat en verre transparent revêtu de ce revêtement est placé dans des conditions générant de la buée sur ledit substrat non équipé dudit revêtement, permet d'atteindre immédiatement (c'est à dire en moins de 1 seconde) une accuité visuelle  $> 6/10^{\text{ème}}$ , et préférentiellement  $10/10^{\text{ème}}$ , sans apparition de buée pour un observateur observant à travers le verre revêtu une échelle d'accuité visuelle E de Snellen (ECHELLE ARMAIGNAC (Tridents)(E de Snellen) LECTURE À 5M, réf. T6 disponible chez FAX INTERNATIONAL) située à 5 mètres de distance.

Un autre objectif de l'invention est l'obtention d'un article d'optique possédant à la fois des propriétés antibuée et antireflet,

Ces objectifs peuvent être atteints, selon l'invention, grâce à une modification des groupes silanols à la surface d'un article d'optique, par greffage d'un composé organosilane particulier.

Ainsi, la présente invention concerne un article d'optique, de préférence un verre de lunettes, comprenant un substrat revêtu d'un revêtement comportant à sa surface des groupes silanols et, en contact direct avec ce revêtement, un revêtement précurseur d'un revêtement antibuée, caractérisé en ce que le revêtement précurseur du revêtement antibuée :

- est obtenu par greffage d'au moins un composé organosilane possédant :
  - o un groupe polyoxyalkylène, et
  - o au moins un atome de silicium porteur d'au moins un groupe hydrolysable,
- a une épaisseur inférieure ou égale à 5 nm,
- possède un angle de contact statique avec l'eau supérieur à  $10^\circ$  et inférieur à  $50^\circ$ .

L'invention concerne également un article d'optique, de préférence un verre de lunettes, tel que ci-dessus, dont le revêtement précurseur du revêtement antibuée est en outre revêtu d'un film d'une solution liquide contenant au moins un tensioactif. En d'autres termes, cet article d'optique est revêtu d'un revêtement antibuée temporaire selon l'invention.

L'invention sera décrite plus en détail en référence au dessin annexé, dans lequel la figure 1 représente l'évolution, en fonction du temps, des propriétés antibuée d'articles d'optique selon l'invention et comparatifs initialement exposés à de la vapeur chaude.

Par "revêtement antibuée", on entend dans la présente demande un revêtement qui, lorsqu'un substrat en verre transparent revêtu de ce revêtement est placé dans des conditions générant de la buée sur ledit substrat non équipé dudit revêtement, permet immédiatement une accuité visuelle  $> 6/10^{\text{ème}}$  pour un observateur observant à travers le verre revêtu une échelle d'accuité visuelle située à 5 mètres de distance. Plusieurs tests permettant d'évaluer les propriétés antibuée d'un revêtement sont décrits dans la partie expérimentale. Dans des conditions génératrices de buée, les revêtements antibuée peuvent soit ne pas présenter de

buée à leur surface (pas de distorsion visuelle dans le cas idéal, ou bien distorsion visuelle mais accuité visuelle  $> 6/10^{\text{ème}}$  dans les conditions de mesure indiquées ci-dessus), soit présenter de la buée à leur surface mais tout de même permettre, malgré la perturbation de la vision causée par la buée, une accuité visuelle  $> 6/10^{\text{ème}}$  dans les conditions de mesure indiquées ci-dessus.

- 5 Un revêtement non antibuée ne permet pas une accuité visuelle  $> 6/10^{\text{ème}}$  tant qu'il est exposé à des conditions générant de la buée et présente généralement un voile de condensation dans les conditions de mesure indiquées ci-dessus.

Par "verre antibuée", on entend dans la présente demande un verre équipé d'un "revêtement antibuée" tel que défini ci-dessus.

- 10 Ainsi, le précurseur du revêtement antibuée selon l'invention, qui est un revêtement hydrophile, n'est pas considéré comme étant un revêtement antibuée au sens de l'invention, même s'il manifeste certaines propriétés antibuée, qui peuvent être constatées par exemple au moyen d'un test d'haleine décrit dans la partie expérimentale. Effectivement, ce précurseur de revêtement antibuée ne permet pas une accuité visuelle  $> 6/10^{\text{ème}}$  dans les conditions de mesure  
15 indiquées ci-dessus, comme cela apparaît sur la figure 1, qui sera commentée plus tard.

- Par revêtement antibuée temporaire, on entend un revêtement antibuée obtenu après l'application d'une solution liquide contenant au moins un tensioactif à la surface d'un revêtement précurseur dudit revêtement antibuée. La durabilité d'un revêtement antibuée temporaire est généralement limitée par des essuyages de sa surface, les molécules de tensioactifs n'étant pas  
20 accrochées de façon permanente à la surface du revêtement mais simplement adsorbées plus ou moins durablement.

- L'article d'optique préparé selon l'invention comprend un substrat, de préférence transparent, ayant des faces principales avant et arrière, l'une au moins desdites faces principales comprenant un revêtement comportant à sa surface des groupes silanols, de  
25 préférence les deux faces principales. Par face arrière (généralement concave) du substrat, on entend la face qui, lors de l'utilisation de l'article, est la plus proche de l'œil du porteur. Inversement, par face avant (généralement convexe) du substrat, on entend la face qui, lors de l'utilisation de l'article, est la plus éloignée de l'œil du porteur.

- Bien que l'article selon l'invention puisse être un article d'optique quelconque susceptible  
30 d'être confronté à une formation de buée, tel qu'un écran, un vitrage pour l'industrie automobile ou du bâtiment, ou un miroir, il est de préférence une lentille optique, mieux une lentille ophtalmique, pour lunettes, ou une ébauche de lentille optique ou ophtalmique.

- Ceci exclut des articles tels que des lentilles introculaires en contact avec des tissus vivants ou des lentilles de contact, qui ne sont intrinsèquement pas confrontées au problème de  
35 formation de buée, contrairement aux verres de lunettes.

Le revêtement comportant à sa surface des groupes silanols de l'invention peut être formé sur au moins l'une des faces principales d'un substrat nu, c'est-à-dire non revêtu, ou sur au moins l'une des faces principales d'un substrat déjà revêtu d'un ou plusieurs revêtements fonctionnels.

Le substrat de l'article d'optique selon l'invention peut être un verre minéral ou organique, par exemple un verre organique en matière plastique thermoplastique ou thermodurcissable.

Des classes de substrats particulièrement préférées sont les poly(thiouréthanes), les polyépisulfures et les résines résultant de la polymérisation ou (co)polymérisation de bis allyl carbonates d'alkylène glycols. Ces derniers sont vendus, par exemple, sous la dénomination commerciale CR-39® par la société PPG Industries (lentilles ORMA® ESSILOR).

Dans certaines applications, il est préférable que la surface principale du substrat soit revêtue d'un ou plusieurs revêtements fonctionnels préalablement au dépôt du revêtement comportant à sa surface des groupes silanols. Ces revêtements fonctionnels classiquement utilisés en optique peuvent être, sans limitation, une couche de primaire antichoc, un revêtement anti-abrasion et/ou anti-rayures, un revêtement polarisé, un revêtement photochrome ou un revêtement coloré, en particulier une couche de primaire antichoc revêtue d'une couche anti-abrasion et/ou anti-rayures.

Le revêtement comportant à sa surface des groupes silanols est de préférence déposé sur un revêtement anti-abrasion et/ou anti-rayures. Le revêtement anti-abrasion et/ou anti-rayures peut être toute couche classiquement utilisée comme revêtement anti-abrasion et/ou anti-rayures dans le domaine des lentilles ophtalmiques.

Les revêtements résistant à l'abrasion et/ou aux rayures sont de préférence des revêtement durs à base de poly(méth)acrylates ou de silanes comprenant généralement une ou plusieurs charges minérales destinées à augmenter la dureté et/ou l'indice de réfraction du revêtement une fois durci. Par (méth)acrylate, on entend un acrylate ou un méthacrylate.

Les revêtements durs anti-abrasion et/ou anti-rayures sont de préférence élaborés à partir de compositions comprenant au moins un alcoxysilane et/ou un hydrolysate de celui-ci, obtenu par exemple par hydrolyse avec une solution d'acide chlorhydrique, et optionnellement des catalyseurs de condensation et/ou de durcissement et/ou des tensioactifs.

Parmi les revêtements recommandés dans la présente invention, on peut citer les revêtements à base d'hydrolysats d'époxy-silanes tels que ceux décrits dans les brevets EP 0614957, US 4,211,823 et US 5,015,523.

L'épaisseur du revêtement anti-abrasion et/ou anti-rayures varie généralement de 2 à 10 µm, préférentiellement de 3 à 5 µm.

Préalablement au dépôt du revêtement anti-abrasion et/ou anti-rayures, il est possible de déposer sur le substrat un revêtement de primaire améliorant la résistance au choc et/ou l'adhésion des couches ultérieures dans le produit final.

Ce revêtement peut être toute couche de primaire antichoc classiquement utilisée pour les articles en matériau polymère transparent, tels que des lentilles ophtalmiques.

Parmi les compositions de primaire préférées, on peut citer les compositions à base de polyuréthanes thermoplastiques, telles que celles décrites dans les brevets JP 63-141001 et JP 63-87223, les compositions de primaire poly(méth)acryliques, telles que celles décrites dans le

brevet US 5,015,523, les compositions à base de polyuréthanes thermodurcissables, telles que celles décrites dans le brevet EP 0404111 et les compositions à base de latex poly(méth)acryliques ou de latex de type polyuréthane, telles que celles décrites dans les brevets US 5,316,791 et EP 0680492.

- 5 Les compositions de primaire préférées sont les compositions à base de polyuréthanes et les compositions à base de latex, en particulier les latex de polyuréthane et poly(méth)acryliques, et leurs mélanges. Les couches de primaire ont généralement des épaisseurs, après durcissement, de 0,2 à 2,5  $\mu\text{m}$ , de préférence de 0,5 à 1,5  $\mu\text{m}$ .

Le revêtement comprenant à sa surface des groupes silanols va maintenant être décrit.

- 10 Par revêtement comprenant à sa surface des groupes silanols, on entend un revêtement qui possède naturellement à sa surface des groupes silanols, ou bien un revêtement dont les groupes silanols ont été créés après qu'il a été soumis à un traitement d'activation de surface. Ce revêtement est donc un revêtement à base de siloxanes ou de silice, par exemple, sans limitation, un revêtement sol-gel, à base notamment d'organosilanes tels que des alcoxysilanes, 15 ou un revêtement à base de colloïdes de silice. Il peut s'agir notamment d'un revêtement anti-abrasion et/ou anti-rayure, ou, selon le mode de réalisation préféré, d'un revêtement antireflet monocouche ou d'un revêtement antireflet multicouche dont la couche externe possède à sa surface des groupes silanols. Par couche externe d'un revêtement, on entend la couche la plus éloignée du substrat.

- 20 Le traitement d'activation de surface créant des groupes silanols ou du moins augmentant leur proportion à la surface d'un revêtement est généralement conduit sous vide. Il peut s'agir d'un bombardement avec des espèces énergétiques et/ou réactives, par exemple un faisceau d'ions ("Ion Pre-Cleaning" ou "IPC") ou un faisceau d'électrons, d'un traitement par décharge corona, par effluvage, d'un traitement UV, ou d'un traitement par plasma sous vide, 25 généralement un plasma d'oxygène ou d'argon. Il peut également s'agir d'un traitement de surface acide ou basique et/ou par solvants (eau, eau oxygénée ou solvant organique). Plusieurs de ces traitements peuvent être combinés.

- Par espèces énergétiques (et/ou réactives), on entend notamment des espèces ioniques ayant une énergie allant de 1 à 300 eV, préférentiellement de 1 à 150 eV, mieux de 10 à 150 eV, 30 et mieux encore de 40 à 150 eV. Les espèces énergétiques peuvent être des espèces chimiques telles que des ions, des radicaux, ou des espèces telles que des photons ou des électrons.

Le traitement d'activation peut également être un traitement de surface chimique acide, basique, de préférence réalisé par voie liquide, ou bien un traitement au moyen d'un solvant ou mélange de solvants.

- 35 Le revêtement comportant à sa surface des groupes silanols est de préférence une couche de bas indice de réfraction à base de silice (comprenant de la silice), idéalement consiste en une couche de silice ( $\text{SiO}_2$ ), généralement obtenue par dépôt en phase vapeur.



Ladite couche à base de  $\text{SiO}_2$  peut comprendre, en plus de la silice, un ou plusieurs autres matériaux conventionnellement utilisés pour la fabrication de couches minces, par exemple un ou plusieurs matériaux choisis parmi les matériaux diélectriques décrits ci-dessous dans la présente description. Cette couche à base de  $\text{SiO}_2$  est de préférence exempte d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

5 Les inventeurs ont constaté qu'il n'était pas indispensable d'effectuer un traitement de surface lorsque la couche est une couche à base de silice, en particulier lorsqu'elle était obtenue par évaporation.

Le revêtement comportant à sa surface des groupes silanols comprend de préférence au moins 70 % en masse de  $\text{SiO}_2$ , mieux au moins 80 % en masse et mieux encore au moins 90 %  
10 en masse de  $\text{SiO}_2$ . Comme il a été dit, dans une réalisation optimale, il comprend 100 % en masse de silice.

Le revêtement comportant à sa surface des groupes silanols peut également être un revêtement sol-gel à base de silanes tels que des alcoxysilanes, par exemple le tétraéthoxysilane ou des organosilanes tels que le  $\gamma$ -glycidoxypropyltriméthoxysilane. Un tel  
15 revêtement est obtenu par dépôt par voie liquide, en utilisant une composition liquide contenant un hydrolysat de silanes et éventuellement des matériaux colloïdaux de haut ( $> 1,55$ , préférentiellement  $> 1,60$ , mieux  $> 1,70$ ) ou de bas ( $\leq 1,55$ ) indice de réfraction. Un tel revêtement dont les couches comprennent une matrice hybride organique/inorganique à base de silanes dans laquelle sont dispersés des matériaux colloïdaux permettant d'ajuster l'indice de  
20 réfraction de chaque couche sont décrits par exemple dans le brevet FR 2858420.

L'article d'optique selon l'invention comporte préférentiellement un revêtement antireflet. Lorsqu'un tel revêtement est présent, il constitue généralement le revêtement comportant à sa surface des groupes silanols au sens de l'invention. Ce revêtement antireflet peut être tout revêtement antireflet classiquement utilisé dans le domaine de l'optique, en particulier de  
25 l'optique ophtalmique, à condition qu'il comporte à sa surface des groupes silanols.

Un revêtement antireflet se définit comme un revêtement, déposé à la surface d'un article d'optique, qui améliore les propriétés anti-réfléchissantes de l'article d'optique final. Il permet de réduire la réflexion de la lumière à l'interface article-air sur une portion relativement large du spectre visible.

30 Comme cela est bien connu également, les revêtements antireflet comprennent classiquement un empilement monocouche ou multicouche de matériaux diélectriques. Ce sont de préférence des revêtements multicouches, comprenant des couches de haut indice de réfraction (HI) et des couches de bas indice de réfraction (BI).

Dans la présente demande, une couche du revêtement antireflet est dite couche de haut  
35 indice de réfraction lorsque son indice de réfraction est supérieur à 1,55, de préférence supérieur ou égal à 1,6, mieux supérieur ou égal à 1,8 et encore mieux supérieur ou égal à 2,0. Une couche d'un revêtement antireflet est dite couche de bas indice de réfraction lorsque son indice de réfraction est inférieur ou égal à 1,55, de préférence inférieur ou égal à 1,50, mieux inférieur

ou égal à 1,45. Sauf indication contraire, les indices de réfraction auxquels il est fait référence dans la présente invention sont exprimés à 25 °C pour une longueur d'onde de 550 nm.

Les couches HI sont des couches de haut indice de réfraction classiques, bien connues dans la technique. Elles comprennent généralement un ou plusieurs oxydes minéraux tels que, sans limitation, la zircone ( $\text{ZrO}_2$ ), l'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ), le pentoxyde de tantale ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ), l'oxyde de néodyme ( $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ), l'oxyde de praséodyme ( $\text{Pr}_2\text{O}_3$ ), le titanate de praséodyme ( $\text{PrTiO}_3$ ),  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

Les couches BI sont également bien connues et peuvent comprendre, sans limitation,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{ZrF}_4$ , de l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ),  $\text{AlF}_3$ , de la chiolite ( $\text{Na}_3\text{Al}_3\text{F}_{14}$ ), de la cryolite ( $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ ), et leurs mélanges, de préférence  $\text{SiO}_2$  ou  $\text{SiO}_2$  dopé avec de l'alumine. On peut également utiliser des couches  $\text{SiOF}$  ( $\text{SiO}_2$  dopé au fluor).

Lorsqu'une couche BI comprenant un mélange de  $\text{SiO}_2$  et d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  est utilisée, elle comprend préférentiellement de 1 à 10 %, mieux de 1 à 8 % et encore mieux de 1 à 5 % en masse d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  par rapport à la masse totale de  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$  dans cette couche.

Généralement, les couches HI ont une épaisseur physique variant de 10 à 120 nm, et les couches BI ont une épaisseur physique variant de 10 à 100 nm.

Préférentiellement, l'épaisseur totale du revêtement antireflet est inférieure à 1 micromètre, mieux inférieure ou égale à 800 nm et mieux encore inférieure ou égale à 500 nm. L'épaisseur totale du revêtement antireflet est généralement supérieure à 100 nm, de préférence supérieure à 150 nm.

De préférence encore, le revêtement antireflet comprend au moins deux couches de bas indice de réfraction (BI) et au moins deux couches de haut indice de réfraction (HI). Préférentiellement, le nombre total de couches du revêtement antireflet est inférieur ou égal à 8, mieux inférieur ou égal à 6.

Il n'est pas nécessaire que les couches HI et BI soient alternées dans le revêtement antireflet, bien qu'elles puissent l'être selon un mode de réalisation de l'invention. Deux couches HI (ou plus) peuvent être déposées l'une sur l'autre, tout comme deux couches BI (ou plus) peuvent être déposées l'une sur l'autre.

Les différentes couches du revêtement antireflet sont préférentiellement déposées par dépôt en phase vapeur, sous vide, selon l'une des techniques suivantes : i) par évaporation, éventuellement assistée par faisceau ionique ; ii) par pulvérisation par faisceau d'ion ; iii) par pulvérisation cathodique ; iv) par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma. Ces différentes techniques sont décrites dans les ouvrages "Thin Film Processes" and "Thin Film Processes II," Vossen & Kern, Ed., Academic Press, 1978 et 1991 respectivement. Une technique particulièrement recommandée est la technique d'évaporation sous vide.

Lorsque le revêtement comportant à sa surface des groupes silanols est un revêtement antireflet, le facteur de réflexion lumineux d'un article revêtu d'un tel revêtement antireflet, noté  $R_v$ , est inférieur à 2,5 % par face, mieux inférieur à 2 % par face et encore mieux inférieur à 1 % par face de l'article. Dans un mode de réalisation optimal, l'article comprend un substrat dont les

deux surfaces principales sont revêtues d'un revêtement antireflet selon l'invention et présente une valeur de  $R_v$  totale (cumul de réflexion due aux deux faces) inférieure à 1,5%. Les moyens pour parvenir à de telles valeurs de  $R_v$  sont bien connus de l'homme du métier.

Dans la présente demande, le "facteur de réflexion lumineux" est tel que défini dans la norme ISO 13666:1998, et mesuré conformément à la norme ISO 8980-4, c'est-à-dire qu'il s'agit de la moyenne pondérée de la réflexion spectrale sur l'ensemble du spectre visible entre 380 et 780 nm.

Avant la formation du précurseur du revêtement antibuée sur le revêtement comportant à sa surface des groupes silanols, par exemple un revêtement antireflet, il est courant de soumettre la surface de ce revêtement à un traitement d'activation physique ou chimique, destiné à augmenter l'adhésion du précurseur du revêtement antibuée. Ces traitements peuvent être choisis parmi ceux décrits précédemment pour l'activation du revêtement comprenant à sa surface des groupes silanols.

Selon l'invention, le revêtement comportant à sa surface des groupes silanols est directement en contact avec le revêtement précurseur d'un revêtement antibuée, qui va maintenant être décrit.

Par "précurseur d'un revêtement antibuée", on entend dans la présente demande un revêtement qui, s'il est appliqué à sa surface une solution liquide contenant un surfactant de façon à former un film, constitue un revêtement antibuée au sens de l'invention. L'ensemble constitué par le revêtement précurseur et le film de solution à base de surfactant constitue le revêtement antibuée proprement dit.

Le revêtement précurseur du revêtement antibuée est un revêtement ayant une épaisseur inférieure ou égale à 5 nm, de préférence de 4 nm ou moins, mieux de 3 nm ou moins et encore mieux de 2 nm ou moins, possédant un angle de contact statique avec l'eau supérieur à 10° et inférieur à 50°, qui est obtenu par greffage permanent d'au moins un composé organosilane possédant un groupe polyoxyalkylène et au moins un atome de silicium porteur d'au moins un groupe hydrolysable.

Selon un des modes de réalisation de l'invention, le revêtement est déposé par application d'une composition comprenant un hydrolysate du composé organosilane possédant un groupe polyoxyalkylène et au moins un atome de silicium porteur d'au moins un groupe hydrolysable.

Il est recommandé d'éviter une condensation des composés organosilane hydrolysés afin que ceux-ci puissent conserver un maximum de fonctions silanols libres de réagir afin de faciliter le greffage de ces composés à la surface de l'article d'optique et limiter la formation de prépolymères siloxanes avant greffage. Sans vouloir être liés par une théorie, les inventeurs pensent que . C'est ce qui explique que l'épaisseur de composé organosilane déposée soit aussi faible.

Ainsi il est recommandé d'appliquer la composition assez rapidement après hydrolyse, typiquement moins de 2 heures, préférentiellement moins de 1 heure, mieux moins de 30

minutes après avoir procédé à l'hydrolyse (par ajout d'une solution aqueuse acide, typiquement de HCl).

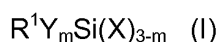
De façon optimale, on applique la composition moins de 10 minutes, mieux encore moins de 5 minutes et préférentiellement moins de 1 minute après avoir procédé à l'hydrolyse

5 Il est préférable d'effectuer l'hydrolyse sans chauffage, à savoir typiquement à une température de 20 à 25 °C.

D'une manière générale, le dépôt de couches de quelques nm d'épaisseur nécessite d'utiliser des compositions très diluées, à très faible teneur d'extrait sec, ce qui ralentit les cinétiques de condensation.

10 Le composé organosilane utilisé est capable, grâce à son groupe réactif contenant du silicium, d'établir une liaison covalente avec les groupes silanols présents à la surface du revêtement sur lequel il est déposé.

Le composé organosilane de l'invention comprend une chaîne polyoxyalkylène fonctionnalisée à une seule extrémité ou à ses deux extrémités, de préférence à une seule  
15 extrémité, par un groupe comportant au moins un atome de silicium porteur d'au moins un groupe hydrolysable. Ce composé organosilane comprend de préférence un atome de silicium porteur d'au moins deux groupes hydrolysables, de préférence trois groupes hydrolysables. Il s'agit préférentiellement d'un composé de formule :



20 dans laquelle les groupes Y, identiques ou différents, sont des groupes organiques monovalents liés au silicium par un atome de carbone, les groupes X, identiques ou différents, sont des groupes hydrolysables,  $R^1$  est un groupe comprenant une fonction polyoxyalkylène, m est un entier égal à 0, 1 ou 2. De préférence m = 0.

Les groupes X sont préférentiellement choisis parmi les groupes alcoxy  $-O-R^3$ , en  
25 particulier alcoxy en  $C_1-C_4$ , acyloxy  $-O-C(O)R^4$  où  $R^4$  est un radical alkyle, préférentiellement en  $C_1-C_6$ , de préférence méthyle ou éthyle, halogènes tels que Cl, Br et I ou triméthylsiloxy  $(CH_3)_3SiO-$ , et les combinaisons de ces groupes. De préférence, les groupes X sont des groupes alcoxy, et en particulier méthoxy ou éthoxy, et mieux éthoxy.

Le groupe Y, présent lorsque m n'est pas nul, est de préférence un groupe hydrocarboné,  
30 saturé ou non, de préférence en  $C_1-C_{10}$  et mieux en  $C_1-C_4$ , par exemple un groupe alkyle, tel que méthyle ou éthyle, un groupe vinyle, un groupe aryle, par exemple phényle, éventuellement substitué, notamment par un ou plusieurs groupes alkyle en  $C_1-C_4$ . De préférence Y représente le groupe méthyle.

Selon un mode de réalisation préféré, le composé de formule I comprend un groupe  
35 trialcoxysilyle tel qu'un groupe triéthoxysilyle ou triméthoxysilyle.

Le groupe polyoxyalkylène du composé organosilane (groupe  $R^1$ ) comprend de préférence moins de 80 atomes de carbone, mieux moins de 60 atomes de carbone, et encore mieux moins de 50 atomes de carbone. Le groupe  $R^1$  vérifie de préférence ces mêmes conditions.

Le groupe  $R^1$  a généralement pour formule  $-L-R^2$ , où L est un groupe divalent lié à l'atome de silicium des composés de formule I ou II par un atome de carbone, et  $R^2$  est un groupe comprenant un groupe polyoxyalkylène lié au groupe L par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène, cet atome d'oxygène étant compris dans le groupe  $R^2$ . Des exemples non limitatifs de groupes L sont les groupes alkylène linéaires ou ramifiés, éventuellement substitués, cycloalkylène, arylène, carbonyle, amido, où des combinaisons de ces groupes comme les groupes cycloalkylènealkylène, biscycloalkylène, biscycloalkylènealkylène, arylènealkylène, biphénylène, biphénylènealkylène, amido alkylène, dont un exemple est le groupe  $CONH(CH_2)_3$ , ou bien les groupes  $-OCH_2CH(OH)CH_2-$  et  $-NHC(O)-$ . les groupes L préférés sont les groupes alkylène, de préférence linéaire, ayant de préférence 10 atomes de carbone ou moins, mieux 5 atomes de carbone ou moins, par exemple les groupe éthylène et propylène.

Les groupes  $R^2$  préférés comprennent un groupe polyoxyéthylène  $-(CH_2CH_2O)_n-$ , polyoxypropylène, ou des combinaisons de ces groupes.

Les organosilanes de formule I préférés sont des composés de formule II suivante :



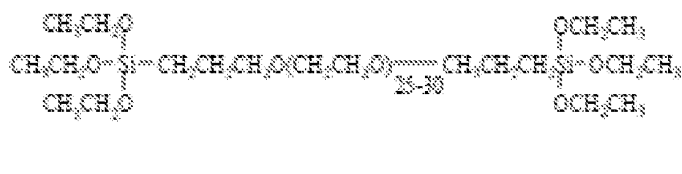
où  $R'$  est un atome d'hydrogène, un groupe acyle ou un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes fonctionnels, et pouvant comporter en outre une ou plusieurs doubles liaisons,  $R$  est un groupe alkylène linéaire ou ramifié, de préférence linéaire, par exemple un groupe éthylène ou propylène,  $L'$  et  $L''$  sont des groupes divalents,  $X$ ,  $Y$  et  $m$  sont tels que définis ci-dessus,  $n'$  est un entier allant de 1 à 10, de préférence de 1 à 5,  $n$  est un entier allant de 2 à 50, de préférence de 5 à 30, mieux de 5 à 15,  $m'$  est égal à 0 ou 1, de préférence 0,  $m''$  est égal à 0 ou 1, de préférence 0.

Les groupes  $L'$  et  $L''$ , lorsqu'ils sont présents, peuvent être choisis parmi les groupes divalents  $L$  précédemment décrits et représentent de préférence le groupe  $-OCH_2CH(OH)CH_2-$  ou le groupe  $-NHC(O)-$ . Dans ce cas, les groupes  $-OCH_2CH(OH)CH_2-$  ou  $-NHC(O)-$  sont connectés aux groupes adjacents  $(CH_2)_n$  (dans le cas d'un groupe  $L'$ ) et  $R'$  (dans le cas d'un groupe  $L''$ ) par l'intermédiaire de leur atome d'oxygène (pour le groupe  $-OCH_2CH(OH)CH_2-$ ) ou par l'intermédiaire de leur atome d'azote (pour le groupe  $-NHC(O)-$ ).

Selon un mode de réalisation,  $m = 0$  et les groupes hydrolysables  $X$  désignent des groupes méthoxy ou éthoxy.  $n'$  est de préférence égal à 3. Selon un autre mode de réalisation,  $R'$  désigne un groupe alkyle possédant moins de 5 atomes de carbone, de préférence le groupe méthyle.  $R'$  peut aussi désigner un groupe acyle aliphatique ou aromatique, notamment le groupe acétyle.

Enfin,  $R'$  peut désigner un groupe trialkoxysilylalkylène ou trihalogénosilylalkylène tel que le groupe  $-(CH_2)_n-Si(R^5)_3$  où  $R^5$  est un groupe hydrolysable tel que les groupes  $X$  définis précédemment et  $n''$  est un entier tel que le groupe  $n'$  défini précédemment. Un exemple d'un tel groupe  $R'$  est le groupe  $-(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$ . Dans ce mode de réalisation, le composé organosilane comporte deux atomes de silicium porteurs d'au moins un groupe hydrolysable.

Comme exemples de composés de formule II, on peut citer les 2-[méthoxy(polyéthylèneoxy)propyl]triméthoxysilane de formules  $\text{CH}_3\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{6-9}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  (III) et  $\text{CH}_3\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{9-12}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  (IV), commercialisés par Gelest, Inc. ou ABCR, les 2-[méthoxy(polyéthylèneoxy)propyl] trichlorosilanes, le 2-[acétoxy(polyéthylèneoxy)propyl]triméthoxysilane de formule  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{6-9}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ , le 2-[hydroxy(polyéthylèneoxy)propyl]triéthoxysilane de formule  $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{6-9}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{8-12}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ , l'oxyde de polypropylène-bis[(3-méthyldiméthoxysilyl)propyl], le 2-[méthoxy(polyéthylèneoxy)propyl] heptaméthyltrisiloxane de formule  $(\text{CH}_3\text{SiO})_2(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_2)_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{6-9}\text{OCH}_3$ , et les composés à deux têtes siloxanes tels que l'oxyde de polyéthylène-bis[(3-triéthoxysilylpropoxy)-2-hydroxypropoxy] de formule (V), l'oxyde de polyéthylène-bis[(N,N'-triéthoxysilylpropyl)-aminocarbonyl] de formule (VI) avec  $n = 10-15$  et l'oxyde de polyéthylène-bis(triéthoxysilylpropyl) de formule (VII) :



De préférence, la masse molaire du composé organosilane selon l'invention va de 400 à 4000 g/mol, de préférence de 400 à 1500 g/mol, mieux de 400 à 1200 g/mol, et encore mieux de 400 à 1000 g/mol.

Il est naturellement possible de greffer un mélange de composés de formule I ou II, par exemple un mélange de composés qui diffèrent par la longueur de leur chaîne polyoxyalkylène RO.

Selon un mode de réalisation de l'invention, le précurseur du revêtement antibuée  
5 comprend plus de 80 % en masse de composé organosilane selon l'invention, par rapport à la masse totale du précurseur du revêtement antibuée, de préférence plus de 90 %, mieux plus de 95 % et idéalement plus de 98 %. Selon un mode de réalisation, le précurseur de revêtement antibuée consiste en une couche dudit composé organosilane.

De préférence, le précurseur de revêtement antibuée de l'invention contient moins de 5 %  
10 en masse d'oxyde métallique ou de métalloïde (par exemple de silice ou d'alumine) par rapport à la masse totale du revêtement, mieux n'en comprend pas. Lorsque le composé organosilane utilisé pour la formation du revêtement antibuée est déposé sous vide, de préférence aucun oxyde métallique n'est co-évaporé avec lui, selon la technique de la co-évaporation d'au moins un composé organique et d'au moins un composé inorganique décrite dans la demande EP  
15 1324078.

De préférence, le revêtement précurseur du revêtement antibuée ne contient pas d'agent de réticulation, ce qui signifie qu'il n'est de préférence pas formé à partir d'une composition contenant un agent de réticulation, par exemple le tétraéthoxysilane.

Le précurseur de revêtement antibuée de l'invention possède un angle de contact  
20 statique avec l'eau strictement supérieur à 10° et strictement inférieur à 50°, de préférence inférieur ou égal à 45°, mieux  $\leq 40^\circ$ , encore mieux  $\leq 30^\circ$  et idéalement  $\leq 25^\circ$ . Cet angle de contact va de préférence de 15° à 40°, mieux de 20° à 30°.

Le dépôt du composé organosilane à la surface du revêtement comportant des groupes silanols peut être réalisé selon des techniques habituelles, de préférence par dépôt en phase  
25 gazeuse ou en phase liquide, idéalement en phase gazeuse.

Lorsque le greffage est réalisé en phase gazeuse, par exemple par évaporation sous vide, il peut être suivi, si besoin est, d'une étape d'élimination du surplus du composé organosilane déposé de façon à ne conserver que le composé organosilane effectivement greffé à la surface du revêtement comportant des groupes silanols. Les molécules non greffées sont  
30 ainsi évacuées. Une telle étape d'élimination doit être effectuée notamment lorsque l'épaisseur de précurseur de revêtement antibuée initialement déposée est supérieure à 5 nm.

Cette étape d'élimination de l'excès de composé organosilane est toutefois dans certains cas inexistante, dans la mesure où il est possible de déposer le composé organosilane de façon à former une couche greffée, c'est-à-dire lorsqu'il est veillé à ce que l'épaisseur déposée ne  
35 dépasse pas quelques nanomètres. Le réglage des paramètres de dépôt pour parvenir à de telles épaisseurs est à la portée de l'homme du métier.

L'élimination de l'excès de composé organosilane déposé peut être réalisée par rinçage (voie liquide) en utilisant par exemple une solution d'eau savonneuse et/ou par essuyage (à sec). De préférence, l'étape d'élimination comprend un rinçage suivi d'un essuyage.

Ceci conduit à une couche de composé organosilane ayant une épaisseur de 5 nm ou moins. Le composé organosilane déposé à la surface de l'article d'optique forme donc une couche monomoléculaire ou quasi-monomoléculaire.

Le composé organosilane peut être au préalable dissous dans un solvant avant d'être évaporé, pour mieux contrôler la vitesse d'évaporation et de dépôt. L'épaisseur du film peut être contrôlée de cette façon grâce à cette dissolution et en ajustant la quantité de solution à évaporer.

Lorsque le greffage est réalisé par voie liquide, par exemple par trempage ou centrifugation, il n'est généralement pas nécessaire de procéder à une étape d'élimination de l'excès de composé organosilane déposé.

Le revêtement précurseur du revêtement antibuée selon l'invention possède une faible rugosité. Typiquement, dans le cas d'un composé organosilane déposé par phase vapeur, la rugosité Ra est inférieure à 2 nm, typiquement de l'ordre de 1 nm.

Ra (nm) est la valeur de la rugosité moyenne de la surface mesurée.

$$Ra = \frac{1}{LxLy} \cdot \int_0^{Ly} \int_0^{Lx} |f(x, y)| \cdot dx \cdot dy$$

Lx et Ly sont les dimensions de la surface mesurée.

F(x,y) est la surface au plan centré

Un revêtement antibuée temporaire selon l'invention est obtenu en déposant un film d'une solution liquide contenant au moins un tensioactif à la surface du revêtement précurseur du revêtement antibuée.

Cette solution fournit aux verres une protection temporaire contre la buée en créant une couche uniforme à leur surface qui aide à disperser les gouttelettes d'eau sur la surface du verre de sorte qu'elles ne forment pas de buée visible.

L'application de la solution de tensioactif peut être réalisée par toute technique connue, notamment par trempage ou centrifugation.

La solution de tensioactif est préférentiellement appliquée par dépôt d'une goutte de cette solution à la surface du précurseur du revêtement antibuée puis en l'étalant de façon à couvrir de préférence la totalité dudit revêtement précurseur.

La solution de tensioactif appliquée est généralement une solution aqueuse, contenant de préférence de 0,5 à 10%, mieux de 2 à 8% en masse de tensioactif. On utilise avantageusement une solution d'entretien commerciale contenant un tensioactif, disponible sous forme de spray ou de lingettes.

Une grande variété de tensioactifs peut être employée. Ceux-ci peuvent être ioniques (cationiques, anioniques ou amphotères) ou non ioniques, de préférence non ioniques ou anioniques. Cependant, un mélange de tensioactifs appartenant à ces différentes catégories est envisageable. Ces agents tensioactifs sont pour la plupart disponibles dans le commerce.



De préférence, on utilise un agent tensioactif comportant des groupes poly(oxyalkylène).

Comme exemples de surfactants non ioniques utilisables dans la présente invention, on peut citer les poly(alkylénoxy)alkyl-éthers, notamment les poly(éthylénoxy)alkyl-éthers, commercialisés par exemple par ICI sous la dénomination BRIJ<sup>®</sup>, les poly(alkylénoxy)alkyl-  
 5 amines, les poly(alkylénoxy)alkyl-amides, les alcools gras polyéthoxylés, polypropoxylés ou polyglycérolés, les alpha-diols gras polyéthoxylés, polypropoxylés ou polyglycérolés, les alkylphénols gras polyéthoxylés, polypropoxylés ou polyglycérolés et les acides gras polyéthoxylés, polypropoxylés ou polyglycérolés, tous ayant une chaîne grasse comportant par exemple 8 à 18 atomes de carbone, le nombre de groupements oxyde d'éthylène ou oxyde de  
 10 propylène pouvant aller notamment de 2 à 50 et le nombre de groupements glycérol pouvant aller notamment de 2 à 30, les diols acétyléniques éthoxylés, les composés du type copolymère à blocs comportant à la fois des blocs hydrophiles et des blocs hydrophobes (par exemple des blocs polyoxyéthylène et polyoxypropylène, respectivement), les copolymères poly(oxyéthylène)-poly(diméthylsiloxane) et les surfactants incorporant un groupe sorbitane.

15 Les surfactants anioniques préférés sont ceux comprenant un groupe acide sulfonique, on peut citer s alkylsulfosuccinates, les alkyléthersulfosuccinates, les alkylamidesulfosuccinates, les alkylsulfosuccinamates, les sels dibasiques d'acide polyoxyéthylène alkyl sulfosuccinique, les sels dibasiques d'acide alkyl sulfosuccinique, les alkylsulfo-acétates, les sels d'hémi-esters d'acide sulfosuccinique, les alkylsulfates et aryl sulfates tels que le dodécylbenzène sulfonate de  
 20 sodium et le dodécylsulfate de sodium, les sulfates d'alcool gras éthoxylés, les alkyléthersulfates, alkylamidoéthersulfates, alkylarylpolyéthersulfates, les alkylsulfonates, alkylphosphates, les alkylétherphosphates, alkylamidesulfonates, alkylarylsulfonates,  $\alpha$ -oléfine-sulfonates, les éthoxysulfates d'alcools secondaires, les acides éthers carboxyliques polyoxyalkylénés, les sulfates de monoglycéride, les sels de polyoxyéthylène alkyl éther de l'acide sulfurique, les sels  
 25 d'esters de l'acide sulfurique, les N-acyltaurates tels que les sels de N-acylméthyltaurine, les sels d'acides monosulfonate hydroxyalcanes ou les monosulfonates d'alcènes, le radical alkyle ou acyle de tous ces composés comportant de préférence de 12 à 20 atomes de carbone et l'éventuel groupe oxyalkylène de ces composés comportant de préférence de 2 à 50 unités monomères. Ces tensioactifs anioniques, et bien d'autres, utilisables dans la présente demande,  
 30 sont décrits dans la demande EP 1418211 et le brevet US 5,997,621.

Comme agents tensioactifs cationiques utilisables dans la présente invention, on peut citer les sels d'amines grasses primaires, secondaires ou tertiaires, éventuellement polyoxyalkylénées, les sels d'ammonium quaternaire tels que les chlorures ou les bromures de tétraalkylammonium, d'alkylamidoalkyltrialkylammonium, de trialkylbenzylammonium, de  
 35 trialkylhydroxyalkyl-ammonium ou d'alkylpyridinium, les dérivés d'imidazoline ou les oxydes d'amines à caractère cationique.

Selon un mode de réalisation, le tensioactif utilisé comprend un tensioactif fluoré. Dans ce cas, on utilise de préférence ceux comportant au moins un groupe fluoroalkyle ou polyfluoroalkyle et mieux ceux comportant au moins un groupe perfluoroalkyle.

5 A la place d'une solution de tensioactif, il est possible d'utiliser des composés hydrophiles, plus particulièrement des composés sans propriétés tensioactives comportant au moins un groupe hydrophile, de préférence un groupe poly(oxyalkylène).

Le revêtement antibuée de l'invention présente de préférence un angle de contact statique avec l'eau inférieur ou égal à  $10^\circ$ , mieux inférieur ou égal à  $5^\circ$ .

10 Un revêtement antibuée immédiatement opérationnel est obtenu dès l'application de la solution de tensioactif, ce qui constitue l'un des principaux avantages de l'invention. Ainsi, il n'est pas nécessaire d'appliquer plusieurs fois une solution de tensioactif pour voir l'effet antibuée se manifester, comme c'est le cas de certains produits de l'art antérieur.

De plus, l'effet antibuée exercé par le revêtement antibuée est durable dans le temps, puisqu'il s'exerce pendant une durée pouvant aller de plusieurs jours à plusieurs semaines, ce  
15 qui est une nette amélioration par rapport aux revêtements antibuée connus. Cette durabilité est testée lors de sollicitations mécaniques correspondant à des essuyages répétés, dans une procédure décrite en partie expérimentale.

Le revêtement antibuée est temporaire mais facilement renouvelable, dans la mesure où il suffit de procéder à une nouvelle application de tensioactif lorsqu'il ne reste plus suffisamment  
20 de molécules d'agent tensioactif adsorbées à la surface du précurseur du revêtement antibuée. Ce dernier reste donc "activable" en toutes circonstances.

L'article d'optique selon l'invention ne possède pas de revêtement antisalissure, en particulier pas de revêtement antisalissure à base de silanes fluorés, mais il s'avère qu'il possède néanmoins une nettoyabilité satisfaisante. Sa facilité de nettoyage de traces de sébum  
25 est moins bonne que celle d'un revêtement antisalissure fluoré, mais meilleure que celle d'un revêtement antireflet nu, c'est-à-dire dépourvu de revêtement antisalissure.

Cependant, la facilité d'application de produits antibuée temporaires sur le précurseur de revêtement antibuée selon l'invention est plus grande que sur les revêtements antisalissure fluorés généralement utilisés. En outre, la durabilité de l'effet antibuée obtenu grâce à un produit  
30 antibuée temporaire est meilleure dans le cadre de l'invention que lorsque ce produit antibuée est appliqué sur un revêtement antisalissure.

L'invention concerne également un procédé de préparation d'un article d'optique, de préférence d'un verre de lunettes, tel que défini ci-dessus, comprenant :

- a) fournir un substrat revêtu d'un revêtement comportant à sa surface des groupes silanols,
- 35 b) déposer sur ledit revêtement au moins un composé organosilane possédant un groupe polyoxyalkylène et au moins un atome de silicium porteur d'au moins un groupe hydrolysable, de façon à obtenir une couche de composé organosilane greffé ayant une épaisseur inférieure ou égale à 5 nm, en éliminant éventuellement l'excès de composé organosilane déposé mais non greffé à la surface du revêtement comportant des groupes

silanols, de façon à obtenir un angle de contact statique avec l'eau supérieur à 10° et inférieur à 50°.

Ce procédé peut en outre comprendre une étape supplémentaire de dépôt d'un film d'une solution liquide contenant au moins un tensioactif à la surface de la couche formée à l'étape b),  
5 donnant ainsi accès à un revêtement antibuée.

Les exemples suivants illustrent l'invention de façon plus détaillée mais non limitative.

## EXEMPLES

### 1. Matériaux et articles d'optique utilisés

La silice est utilisée sous forme de granulés fournis par la société Optron Inc. Le composé organosilane utilisé dans les exemples pour former le précurseur du revêtement antibuée est le 2-[méthoxy(polyéthylèneoxy)propyl]triméthoxysilane possédant 6 à 9 unités oxyde d'éthylène, de formule III et de masse molaire 450-600 g/mol (CAS No. : 65994-07-2, Ref : SIM6492.7), fourni  
15 par la société Gelest, Inc.

Les verres utilisés dans les exemples selon l'invention comprennent un substrat de lentille en polythiouréthane plan (PTU thermodurcissable commercialisé par Mitsui Toatsu Chemicals), d'indice de réfraction égal à 1,60, de 65 mm de diamètre, de puissance -2,00 dioptries et d'épaisseur 1,2 mm.

Ces verres sont traités sur les deux faces selon le procédé décrit ci-après.

Ce substrat est revêtu d'un revêtement anti-abrasion et anti-rayures d'indice de réfraction égal à 1,60, ainsi que d'un revêtement antireflet monocouche d'environ 100 nm d'épaisseur et d'indice de réfraction égal à 1,40, obtenu par un procédé sol-gel (noté revêtement antireflet X) (obtenu par dépôt d'une composition à base d'alkoxysilane comprenant des particules colloïdales creuses, chauffée après dépôt pendant 3 heures à 100°C), ou bien d'un revêtement antireflet commercial tétracouche  $ZrO_2/SiO_2/ZrO_2/SiO_2$  (noté revêtement antireflet Z) déposé sur le  
25 revêtement anti-abrasion par évaporation sous vide des matériaux dans l'ordre où ils ont été cités (épaisseurs respectives des couches : 27, 21, 80 et 81 nm).

Avant le dépôt du précurseur du revêtement antibuée, les verres comportant le revêtement antireflet X sont soumis à un traitement d'activation de surface par plasma (0,2 mBar, 200 mL  $O_2$  / min, 2 min à 500 W puis 5 min à 0 W).  
30

Les verres comportant le revêtement antireflet Z ne subissent aucun traitement d'activation.

Le revêtement a été déposé selon deux méthodes différentes :

### 2. Préparation de précurseurs de revêtements antibuée

#### a) Dépôt du précurseur du revêtement antibuée par voie liquide (Exemple 1)

1 g de composé siloxane de formule III est dilué dans 9 g d'isopropanol. 4 g de la solution résultante sont ensuite dilués dans 145 g d'isopropanol. La solution est agitée 2 minutes à température ambiante puis légèrement acidifiée par 0,2 g d'HCl 0,1 N et enfin déposée par dépôt centrifuge (3000 rpm / 30 sec / accélération : 2000 rpm/s; 50 % d'humidité) sur le revêtement antireflet X d'une lentille dont la surface a été activée comme indiqué ci-dessus. Le précurseur du revêtement antibuée est ensuite chauffé pendant 15 min à 75°C puis 3h à 100°C. A l'issue de cette étape, son épaisseur, évaluée par mesure ellipsométrique, est de 3 à 5 nm. Le composé siloxane de formule III n'ayant pas été déposé en excès, aucune étape d'élimination par essuyage ou lavage n'a été réalisée.

#### b) Dépôt du précurseur du revêtement antibuée en phase vapeur (Exemple 2)

Le dépôt est réalisé sur le revêtement antireflet Z d'une lentille par évaporation sous vide en utilisant une source thermique à effet Joule. 150 µL de composé siloxane de formule III sont imbibés dans une mousse de nickel au sein d'une capsule de cuivre (épaisseur déposée : 10 nm, vitesse de dépôt : 0,25 nm/s, pression au démarrage du dépôt :  $2 \cdot 10^{-5}$  mBar).

A la fin de l'évaporation, la surface de chaque lentille est essuyée avec un tissu Cémoi sec jusqu'à ce le surplus de composé siloxane de formule III déposé soit évacué. On observe alors une surface homogène. Le revêtement antibuée de l'exemple 2 a une épaisseur de 1-3 nm. Le tissu Cémoi désigne un tissu fourni par le fournisseur Facol sous la référence Microfibre M8405 30x40.

#### c) Exemples comparatifs

Les verres de l'exemple comparatif C1 diffèrent de ceux de l'exemple 1 en ce qu'ils ne comprennent pas de précurseur de revêtement antibuée.

Les verres de l'exemple comparatif C2 diffèrent de ceux de l'exemple 2 en ce qu'ils ne comprennent pas de précurseur de revêtement antibuée.

Les verres de l'exemple comparatif C3 diffèrent de ceux de l'exemple comparatif C2 en ce qu'un revêtement antissalissure de 2-3 nm d'épaisseur est formé sur le revêtement antireflet par évaporation sous vide à partir de la composition OPTOOL DSX®, commercialisée par Daikin Industries (résine fluorée comprenant des groupes perfluoropropylène répondant à la formule du brevet US 6,183,872).

#### d) Application d'une solution liquide contenant un surfactant (solution antibuée temporaire)

Les articles des exemples 1A, 2A, C1A-C3A ont été obtenues en appliquant respectivement à la surface des articles des exemples 1, 2, C1-C3 une seule fois la solution Clarity® Defog It, contenant des tensioactifs (polyéthylène glycols, en solution dans l'isopropanol), commercialisée par la société Nanofilm, nommée simplement "Defog It" ci-dessous. Elle peut

être appliquée sur les lentilles au moyen d'une lingette de marque "Defog It" contenant cette solution, ou en étalant directement le liquide antibuée de marque "Defog It".

D'autres solutions antibuée temporaires utilisables sont les solutions Hiclean (commercialisée par la société New Clean Co. Ltd.), Fog Free (commercialisée par la société Optisource) et

5 Icemint (commercialisée par la société CentrOstyle).

#### e) Test et résultats

Les performances des articles d'optiques préparés et le rappel de leur constitution sont indiqués dans les tableaux 1, 2 et dans les paragraphes ci-dessous.

10

Tableau 1

Exemple	1 / 1A	2 / 2A	C1 / C1A	C2 / C2A	C3 / C3A
Revêtement antireflet	X	Z	X	Z	Z
Revêtement précurseur antibuée	Oui	Oui	Non	Non	Non
Technique de dépôt du revêtement précurseur antibuée	Voie liquide	évaporation	--	--	--
Revêtement antialissure	Non	Non	Non	Non	Oui
Angle de contact statique avec l'eau (°) avant application de Defog it	25 (ex. 1)	25 (ex. 2)	102 (C1)	42 (C2)	118 (C3)
Nettoyabilité (note / 10) Avant application de Defog it	5 (ex. 1)	3 (ex. 2)	0 (C1)	2 (C2)	9 (C3)
Test de l'haleine	N (ex. 1, 1A)	N (ex. 2, 2A)	Oui(C1) N(C1A)	Oui(C2) N(C2A)	Oui(C3) N(C3A)
Durabilité dans le temps de l'effet antibuée après application de la solution Defog It	> 15 jours	> 15 jours	< 3 jours	< 24h	< 24h
Efficacité d'application de la lingette Defog It (nombre d'applications*)	1	1	3	> 5	5
Efficacité d'application de la solution Defog It (nombre d'applications*)	1	1	> 3	> 3	> 3
Test Réfrigérateur	1A(0)	2A(0)		C2(2)	
Test Vapeur chaude	2A(0)	2A(0)	C1(2) C1A(2)	C2(2) C2A(2)	

15 \*A partir du verre comportant le revêtement précurseur antibuée (sans que celui-ci n'ait reçu aucune application antérieure de Defog it.

#### e1) Evaluation des propriétés antibuée

Les propriétés antibuée peuvent être évaluées de trois manières : par le test "de l'haleine" (test qualitatif qui ne fait pas appel à une mesure d'acuité visuelle), par le test "de la vapeur chaude" et par le test "du réfrigérateur". Les tests de l'haleine et du réfrigérateur sont considérés comme générant une faible sollicitation à la buée. Le test de la vapeur chaude est

5 considéré comme générant une forte sollicitation à la buée.

#### Test de l'haleine

Pour ce test, le testeur place le verre évalué à environ 2 cm de la bouche. Le testeur souffle pendant 3 secondes de l'air chaud sur la surface exposée du verre. Le testeur constate

10 visuellement la présence d'un voile de condensation/distorsion ou non.

Oui. Présence de buée

N. Pas de buée : un tel verre est considéré comme présentant des propriétés antibuées à l'issue du test de l'haleine, c'est-à-dire qu'il supprime l'effet de voile dû à la buée (mais il ne constitue pas nécessairement un verre antibuée au sens de l'invention, car il peut présenter

15 une distorsion visuelle ne permettant qu'une acuité visuelle  $< 6/10^{\text{ème}}$ ).

#### Test de la vapeur chaude

Avant le test, les verres sont placés 24 heures dans un environnement régulé en température (20-25°C) et à humidité de 50%.

20 Pour le test, les verres sont placés 15 secondes au dessus d'un récipient chauffé contenant de l'eau à 55°C. Immédiatement après, une échelle d'acuité visuelle située à 5 m est observée à travers le verre testé. L'observateur évalue l'acuité visuelle en fonction du temps et suivant les critères suivants :

0. Pas de buée, pas de distorsion visuelle (acuité visuelle = 10/10<sup>ème</sup>)

25 1. Buée et/ou distorsion visuelle permettant une acuité visuelle  $> 6/10^{\text{ème}}$

2. Buée et/ou distorsion visuelle permettant une acuité visuelle  $< 6/10^{\text{ème}}$

Concrètement, pour obtenir la note 0 ou 1, un porteur ayant une vision de 10/10 et ayant le verre placé devant son œil doit être capable de distinguer l'orientation des lettres "E" sur la ligne 6/10 du tableau Optotype de Snellen placé à 5 mètres.

30 Ce test permet de simuler les conditions de vie courante où un porteur place son visage au dessus de son thé, café ou d'une casserole d'eau bouillante.

#### Test du réfrigérateur

Pour ce test, les verres sont placés dans une boîte fermée hermétiquement et contenant

35 un desséchant (gel de silice). Les boîtes sont elles-même placées au moins 24h dans un réfrigérateur à 4°C. Après ce laps de temps, les boîtes sont retirées du réfrigérateur et les verres sont immédiatement testés. Ces derniers sont placés dans une atmosphère à 45-50 % d'humidité et à 20-25°C. Une échelle d'acuité visuelle située à 4 m est observée à travers le

verre. L'observateur évalue l'acuité visuelle en fonction du temps et suivant les mêmes critères que le test de la vapeur chaude (notes 0, 1 ou 2).

Ce test permet de simuler les conditions de vie courante où un porteur part d'un endroit froid et sec et rentre dans un endroit chaud et humide.

5

#### Résultats des tests d'évaluation des propriétés antibuée

Les résultats du test de la vapeur chaude sont présentés sur la figure 1. On constate que seuls les verres des exemples 1A et 2A constituent des verres antibuée au sens de l'invention. Ils sont de plus immédiatement opérationnels. Les verres dépourvus de revêtement de surface hydrophile (exemples C2 et C3) et les verres équipés d'un revêtement précurseur de revêtement antibuée ne constituent pas des verres antibuée au sens de l'invention, car ils présentent une distorsion visuelle ne permettant pas une acuité visuelle  $> 6/10^{\text{ème}}$  après exposition à la vapeur chaude. Néanmoins, les verres des exemples 1 et 2 présentent des propriétés antibuée dans le cadre du test de l'haleine.

10

15

Tous les verres non antibuée finissent par conduire, au bout d'un certain temps, à une acuité visuelle de 10/10, du fait de l'évaporation de la vapeur d'eau.

#### e2) Evaluation des propriétés de facilité de nettoyage (Nettoyabilité)

La facilité de nettoyage (nettoyabilité) de la surface d'un verre, sans dépôt de solution liquide contenant le surfactant a été évaluée en déposant à la surface du verre une trace de doigt à l'aide d'un pochoir et en essuyant cette trace avec un tissu TWILLX 1622. Les verres sont observés sur un fond noir et classés par le testeur du plus facile à nettoyer au moins facile à nettoyer. On ajoute à ce classement une note donnée par le testeur allant de 0, difficile à nettoyer à 10, très facile à nettoyer. Ce test permet de simuler les conditions de vie courante où un porteur nettoie les traces de doigt présentes sur ses verres avec un chiffon.

20

25

Les verres testés et les résultats sont présentés dans le tableau 1 et font apparaître que le verre le plus facile à nettoyer est naturellement celui possédant un revêtement antiallure fluoré (exemple C3). Les verres comportant un précurseur de revêtement antibuée selon l'invention (exemples 1 et 2) sont plus faciles à nettoyer que ceux qui n'en comportent pas, ou équivalents à ceux (exemples C1 et C2), possédant un revêtement antireflet non revêtu.

30

#### e3) Evaluation de l'efficacité de l'application des produits antibuée temporaires

Des dépôts successifs de produit antibuée temporaire (solution ou lingette) sont réalisés sur les verres testés (Ex1, 2, C1, C2, C3) jusqu'à ce qu'aucune buée ni distorsion n'apparaisse avec le test de la vapeur chaude décrit ci-dessus (effet antibuée parfait). L'effet recherché est un niveau de performance conduisant à un verre ne présentant ni buée ni distorsion. Le nombre d'applications nécessaires pour parvenir à ce niveau de performance est indiqué dans le tableau 1.

35

1.

Utilisation de la lingette Defog It : Les verres sont essuyés avec la lingette en effectuant un mouvement en spirale du centre vers le bord avec la lingette Defog It sur chaque face. Ceci correspond à une application. Le nombre d'applications a été limité à 5.

Utilisation de la solution Defog It : Deux gouttes de solution Defog It sont déposées sur chaque face du verre et sont essuyées en effectuant un mouvement en spirale du centre vers le bord avec un chiffon Cémoi. Ceci correspond à une application. Le nombre d'applications a été limité à 3.

Les résultats sont présentés dans le tableau 1 et permettent de constater qu'une seule application de produit antibuée temporaire est nécessaire sur un revêtement précurseur de revêtement antibuée selon l'invention pour obtenir un revêtement antibuée, ce qui simplifie l'utilisation des solutions antibuées temporaires. Les autres surfaces nécessitent plusieurs applications de solution antibuée pour éventuellement espérer parvenir au même niveau de performance antibuée. Grâce à l'invention, la surface du revêtement comportant des groupes silanols a en quelque sorte été rendue compatible avec un tensioactif grâce au greffage d'un composé organosilane selon l'invention.

Les inventeurs pensent que cette facilité d'application ne s'explique pas uniquement par les propriétés hydrophiles des surfaces des précurseurs des revêtements antibuée, mais également grâce à la nature chimique du composé organosilane de formule III.

#### e4) Durabilité de l'effet antibuée après sollicitation mécanique (après application de la solution Defog It)

La durabilité sous sollicitation mécanique de l'effet antibuée apporté par une solution antibuée temporaire appliquée au moyen d'une lingette Defog It a été évaluée de la façon suivante.

Le dépôt de la solution antibuée temporaire est réalisé autant de fois que nécessaire pour qu'à l'instant initial, tous les verres soient considérés comme antibuée à l'issue du test de la vapeur chaude décrit ci-dessus. Les verres sont ensuite essuyés avec un chiffon Cémoi et de nouveau soumis au test de la vapeur chaude. (Les verres sont essuyés lorsque le film d'eau dû à la buée a disparu. Si on essuie les verres alors que le film d'eau est toujours présent, on retire partiellement la solution antibuée).

Un essuyage correspond à deux rotations très appuyées d'un chiffon Cémoi sur la surface du verre. Les notes (0, 1 ou 2) correspondent au niveau de buée à la sortie du deuxième test à la vapeur chaude, après le nombre correspondant d'essuyages.

Les résultats des tests de durabilité sont présentés dans le tableau 2 :

Nombre d'essuyages	Exemple 1 Note antibuée	Exemple C1 Note antibuée	Exemple C3 Note antibuée
1	0	0	2
2	0	0	



3	0	0	
4	0	0	
5	0	1	
6	0	2	
10	1		

Sur surface hydrophobe (exemple C3), un essuyage suffit à détériorer complètement les propriétés antibuée apportées par la solution temporaire Defog It.

Sur surface plus hydrophile (surface du revêtement antireflet de l'exemple C1), 5 essuyages sont nécessaires pour commencer à observer une détérioration des propriétés antibuée apportées par la solution temporaire Defog It.

Sur la surface d'un revêtement antibuée conforme à l'invention, 10 essuyages sont nécessaires pour commencer à observer une détérioration des propriétés antibuée apportées par la solution temporaire Defog It.

Un revêtement antibuée selon l'invention permet donc d'améliorer significativement la durabilité de la propriété antibuée apportée par une solution antibuée temporaire vis-à-vis d'un essuyage mécanique.

#### e5) Durabilité dans le temps de l'effet antibuée (après application de la solution Defog It)

La durabilité dans le temps de l'effet antibuée après dépôt de la solution temporaire Defog It a été évaluée, cette fois-ci sans sollicitation mécanique sur le verre après dépôt. Le verre est conservé à température et humidité ambiante (~20-25°C, humidité relative ~30%). Le dépôt de la solution antibuée est réalisé autant de fois que nécessaire pour qu'à l'instant initial, tous les verres soient considérés comme antibuée à l'issue du test de l'haleine. L'évolution de l'effet antibuée est alors testée régulièrement par le test de l'haleine. Le tableau 1 indique la durée après application de la solution antibuée à partir de laquelle le verre n'est plus considéré comme présentant des propriétés antibuée à l'issue du test de l'haleine. Les tests ont été arrêtés au bout de 15 jours.

On constate que les surfaces des précurseurs de revêtements antibuée selon l'invention conduisent à une durabilité de l'effet antibuée apporté par la solution temporaire supérieure à 15 jours, ce qui est bien meilleur que les autres surfaces testées. Les inventeurs pensent que cette durabilité ne s'explique pas uniquement par les propriétés hydrophiles des surfaces des précurseurs des revêtements antibuée, mais également grâce à la nature chimique du composé organosilane de formule III.

#### e6) Angle de contact

Les mesures sont effectuées sur un goniomètre Digidrop de la société GBX. 4 µL d'eau sont déposés automatiquement sur la surface de l'échantillon à étudier, puis l'angle de contact est mesuré. Les résultats sont présentés dans le tableau 1.

#### e7) Propriétés antireflet

Les spectres de réflexion de verres ont été réalisés avant et après dépôt de la solution temporaire Defog It. Chacun des verres présente des propriétés antibuée à l'issue du test de l'haleine après application de cette solution.

Le tableau 3 présente les variations observées sur les spectres de réflexion après dépôt  
5 de la solution temporaire Defog It.

Exemple	Rv%	Rv%	$\Delta Rv\%$
	Avant dépôt de la solution Defog it	après dépôt de la solution Defog it	
1 / 1A	1,45	<b>1.92</b>	0,47
2 / 2A	0,72	<b>0.44</b>	-0,28
C2 / C2A	0,77	<b>0.48</b>	-0,29
C3 / C3A	0,50	<b>0.46</b>	-0,04

Les articles résultant d'une modification de leur surface par greffage de l'organosilane de formule III (avant dépôt de la solution tensioactive) conservent des propriétés antireflet  
10 correspondant aux critères de l'industrie ophtalmique.

De plus, tous les verres testés conservent leurs propriétés antireflet après dépôt de la solution antibuée temporaire.

#### 4. Exemple 3

15 Dans cet exemple, un substrat en silicium (wafer) a été utilisé plutôt qu'une lentille afin de pouvoir mesurer avec une plus grande précision les épaisseurs des couches déposées.

L'article d'optique utilisé dans cet exemple comprend un substrat en silicium recouvert d'une couche de silice de 50 nm d'épaisseur déposée en phase vapeur (épaisseur programmée : 140 nm, vitesse de dépôt programmée : 3 nm/s). Cette couche de silice possède après 3 jours  
20 de son dépôt un angle de contact statique avec l'eau de 33°, évoluant jusqu'à 43 ° en 2-3 mois.

Le précurseur du revêtement antibuée est déposé sur cette couche de silice par dépôt en phase vapeur du composé siloxane de formule III dans les mêmes conditions que l'exemple 2, ce qui conduit, avant élimination du surplus de composé organosilane, à une couche de 10 nm d'épaisseur présentant à t = 3 jours un angle de contact statique avec l'eau de 10°.

25 A la fin de l'évaporation, la surface de l'article est lavée à l'eau savonneuse et essuyée avec un tissu Cémoi sec. On obtient alors un revêtement ayant une épaisseur de 1-3 nm et une surface homogène, et présentant un angle de contact statique avec l'eau de 39°.

Après application d'une solution temporaire "Defog It" contenant un surfactant, on obtient un revêtement antibuée présentant un angle de contact statique avec l'eau inférieur à 5°.

30 La durabilité du revêtement antibuée a été évaluée en réalisant 50 essuyages à sec de la surface de l'article d'optique au moyen d'un chiffon Cémoi (50 aller-retour). Après cette opération, l'article présente un angle de contact statique avec l'eau inférieur à 3°, ce qui montre que la solution temporaire "Defog It" est encore présente à sa surface.

Dans cet exemple, les épaisseurs ont été déterminées par ellipsométrie monolongueur d'onde en considérant que l'indice de réfraction global de la bicouche silice / précurseur du revêtement antibuée est égal à 1,45.

### Revendications

1. Verre de lunettes comprenant un substrat revêtu d'un revêtement comportant à sa surface des groupes silanols et, en contact direct avec ce revêtement, un revêtement précurseur d'un revêtement antibuée, caractérisé en ce que le revêtement précurseur du revêtement antibuée :
  - est obtenu par greffage d'au moins un composé organosilane possédant :
    - un groupe polyoxyalkylène, et
    - au moins un atome de silicium porteur d'au moins un groupe hydrolysable,
    - a une épaisseur inférieure ou égale à 5 nm,
  - possède un angle de contact statique avec l'eau supérieur à 10° et inférieur à 50°.
2. Verre de lunettes selon la revendication 1, caractérisé en ce que le revêtement précurseur du revêtement antibuée est revêtu d'un film d'une solution liquide contenant au moins un tensioactif et/ou un composé hydrophile sans propriétés tensioactives.
3. Verre de lunettes selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'il présente un angle de contact statique avec l'eau inférieur ou égal à 10°, mieux inférieur ou égal à 5°.
4. Verre de lunettes selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le revêtement comportant à sa surface des groupes silanols est un revêtement antireflet.
5. Verre de lunettes selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le composé organosilane est un composé de formule :
 
$$R^1Y_mSi(X)_{3-m} \quad (I)$$
 dans laquelle les groupes Y, identiques ou différents, sont des groupes organiques monovalents liés au silicium par un atome de carbone, les groupes X, identiques ou différents, sont des groupes hydrolysables, R<sup>1</sup> est un groupe comprenant une fonction polyoxyalkylène, m est un entier égal à 0, 1 ou 2.
6. Verre de lunettes selon la revendication 5, caractérisé en ce que le composé organosilane est un composé de formule :
 
$$Y_m(X)_{3-m}Si(CH_2)_n-(L')_m-(OR)_n-O-(L'')_{m'}-R' \quad (II)$$
 où R' est un atome d'hydrogène, un groupe acyle ou un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, optionnellement substitué par un ou plusieurs groupes fonctionnels, et comportant optionnellement une ou plusieurs doubles liaisons, (OR)<sub>n</sub> est un groupe polyoxyalkylène tel que R est un groupe alkylène linéaire ou ramifié, de préférence linéaire, L' et L'' sont des groupes divalents, X, Y et m sont tels que définis dans la revendication 5, n' est un entier allant de 1 à 10, n est un entier allant de 2 à 50, m' est égal à 0 ou 1, de préférence 0, m'' est égal à 0 ou 1, de préférence 0.
7. Verre de lunettes selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le composé organosilane est un [alcoxy(polyalkylénoxy)alkyl]trialcoxysilane.
8. Verre de lunettes selon la revendication 7, caractérisé en ce que le composé organosilane est un 2-[méthoxy(polyéthylèneoxy)propyl]triméthoxysilane, de préférence un composé de formule CH<sub>3</sub>O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>6-9</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ou CH<sub>3</sub>O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>9-12</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

9. Verre de lunettes selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le composé organosilane ne possède pas d'atome de fluor.

10. Verre de lunettes selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le groupe polyoxyalkylène du composé organosilane comprend moins de 80 atomes de carbone, de préférence moins de 60 atomes de carbone, mieux moins de 50 atomes de carbone.

11. Procédé de préparation d'un verre de lunettes selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant :

- fournir un substrat revêtu d'un revêtement comportant à sa surface des groupes silanols,

- déposer sur ledit revêtement au moins un composé organosilane possédant un groupe polyoxyalkylène et au moins un atome de silicium porteur d'au moins un groupe hydrolysable, de façon à obtenir une couche de composé organosilane greffé ayant une épaisseur inférieure ou égale à 5 nm., dont la surface possède un angle de contact statique avec l'eau supérieur à 10° et inférieur à 50°.

12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce qu'une couche de composé organosilane greffé ayant une épaisseur inférieure ou égale à 5 nm est obtenue en éliminant l'excès de composé organosilane déposé mais non greffé à la surface du revêtement comportant des groupes silanols.

1/1

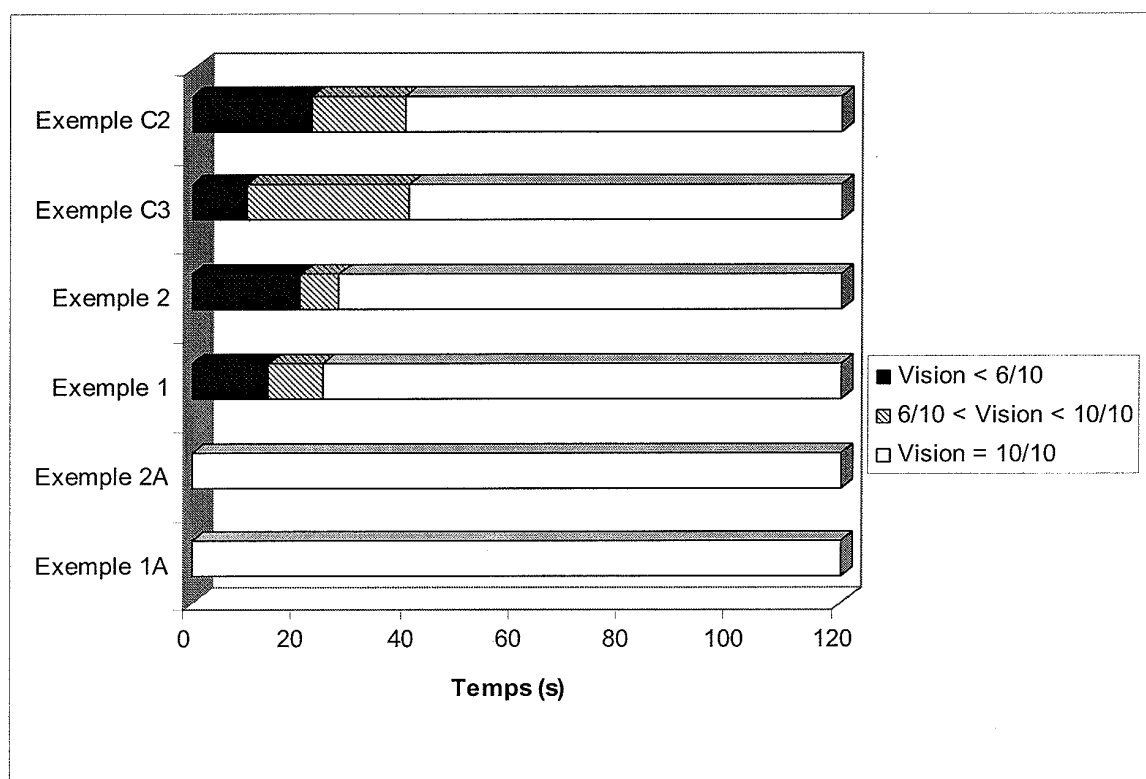


Figure 1