



(22) Date de dépôt/Filing Date: 1994/03/08

(41) Mise à la disp. pub./Open to Public Insp.: 1994/09/09

(45) Date de délivrance/Issue Date: 2008/06/10

(30) Priorité/Priority: 1993/03/08 (FR93 02649)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C09D 183/06* (2006.01),
C09D 7/12 (2006.01), *G02B 1/10* (2006.01)

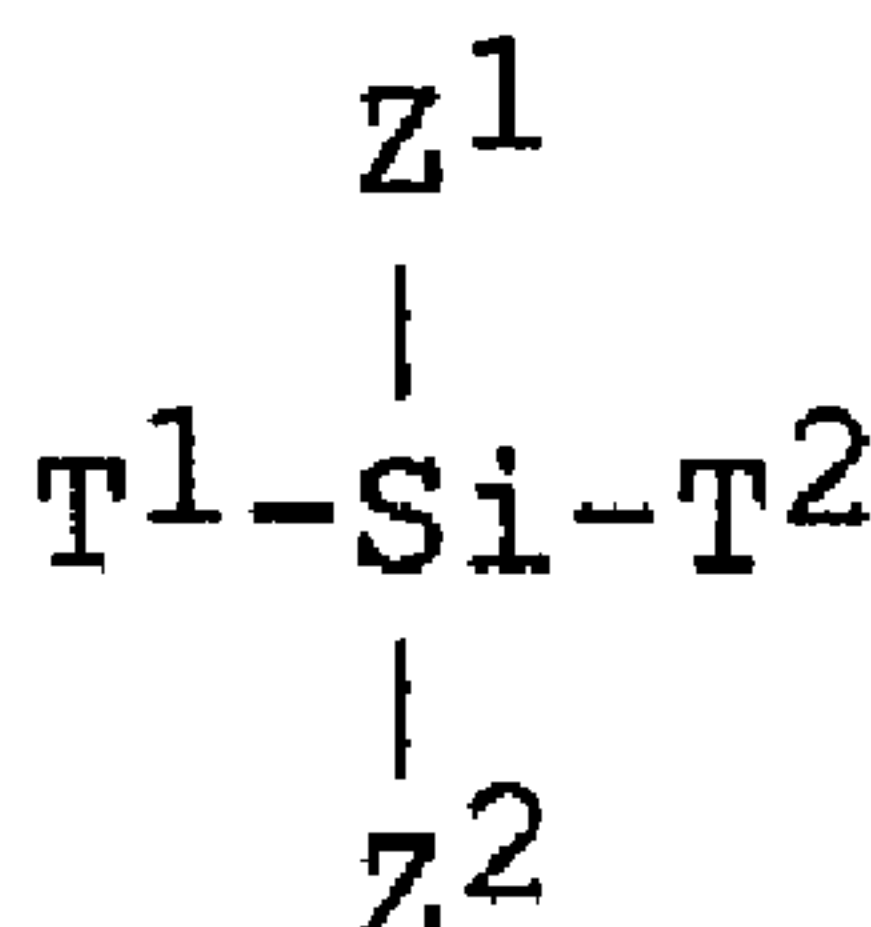
(72) Inventeurs/Inventors:
VANEECKHOUTTE, PHILIPPE, FR;
LECLAIRE, YVES, FR;
ROBERT, ANNE, FR

(73) Propriétaire/Owner:
ESSILOR INTERNATIONAL COMPAGNIE GENERALE
D'OPTIQUE, FR

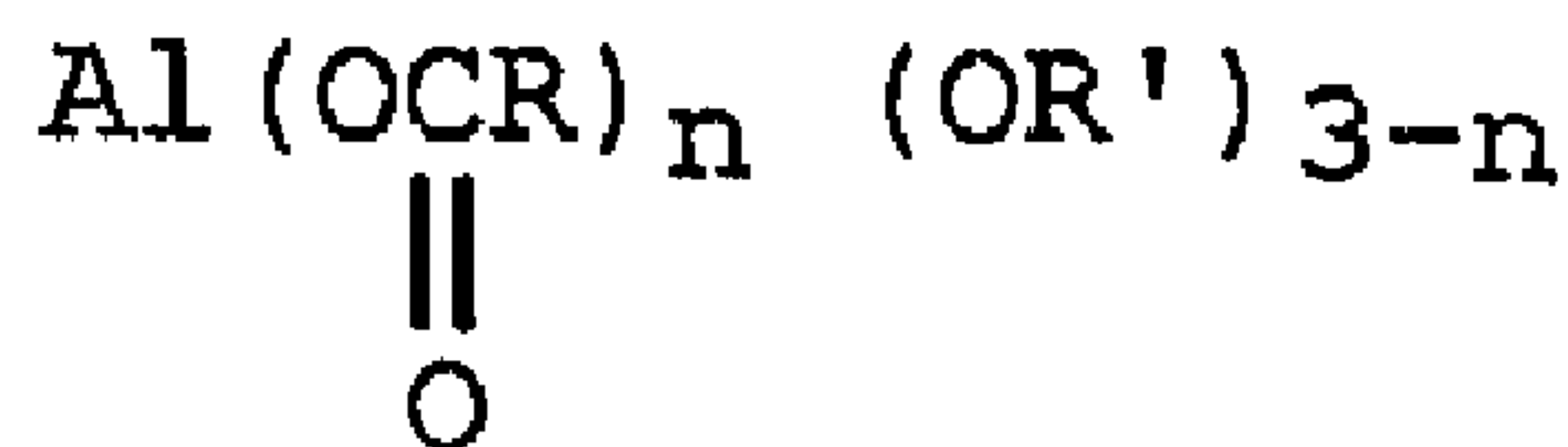
(74) Agent: OGILVY RENAULT LLP/S.E.N.C.R.L.,S.R.L.

(54) Titre : COMPOSITIONS DE REVETEMENT ANTI-ABRASION A BASE D'HYDROLYSATS DE SILANES ET DE
COMPOSES DE L'ALUMINIUM, ET ARTICLES REVETUS CORRESPONDANTS RESISTANTS A L'ABRASION ET
AUX CHOCS

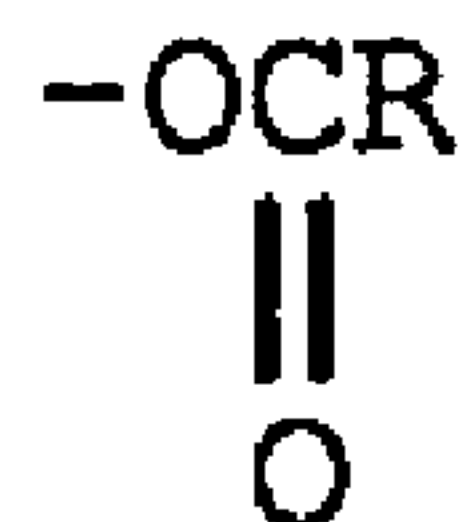
(54) Title: SILANE HYDROLYSATES AND ALUMINIUM COMPOUNDS NON-ABRASIVE COATING COMPOSITIONS;
NON-ABRASIVE AND HIGH IMPACT STRENGTH PRODUCTS COATED WITH SAID COMPOSITIONS



(I)



(II)



(IV)

(57) Abrégé/Abstract:

L'invention concerne une composition durcissable pour revêtement anti-abrasion, comprenant (a) un hydrolysat d'un silane comportant un groupement époxy et trois groupements alkoxy, ces derniers étant directement liés à l'atome de silicium; (b) un hydrolysat d'un silane répondant à la formule (I): (voir formule I) dans laquelle T¹ et T² sont des groupements qui, par traitement hydrolytique du silane de formule (I), conduisent chacun à un groupement OH, Z¹ et Z² sont des groupements organiques liés à



(57) Abrégé(suite)/Abstract(continued):

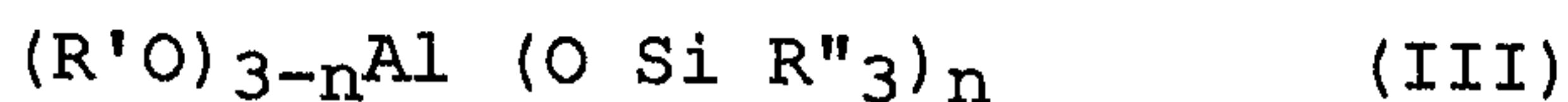
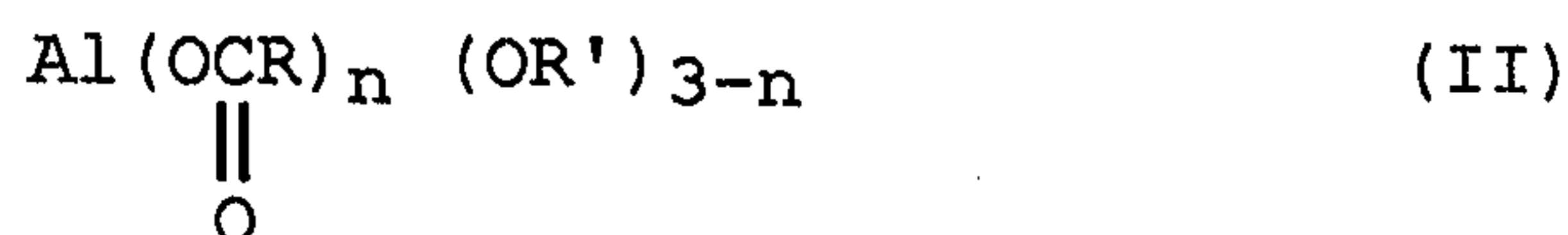
l'atome de silicium par une liaison Si-C et qui ne comportent pas de groupement susceptible de réagir sur les silanes hydrolysés présents dans la composition; (c) de la silice colloïdale; et (d) un composé de l'aluminium choisi parmi les chélates d'aluminium et les composés de formule (II) ou (III): (voir formule II) $(R'O)_{3-n}Al(O Si R''_3)_n$ (III) dans lesquelles R et R' sont des groupements alkyles à chaîne linéaire ou ramifiée de 1 à 10 atomes de carbone, R'' est un groupement alkyle à chaîne linéaire ou ramifiée de 1 à 10 atomes de carbone, un groupement phényle, un groupement (voir formule IV) où R à la signification indiquée ci-dessus, et n est un nombre entier de 1 à 3. La composition selon l'invention est utilisée pour revêtir et protéger contre l'abrasion des articles en matériau organique, en particulier des lentilles ophtalmiques.

PRÉCIS

L'invention concerne une composition durcissable pour revêtement anti-abrasion, comprenant (a) un hydrolysat d'un silane comportant un groupement époxy et trois groupements alkoxy, ces derniers étant directement liés à l'atome de silicium; (b) un hydrolysat d'un silane répondant à la formule (I):



dans laquelle T^1 et T^2 sont des groupements qui, par traitement hydrolytique du silane de formule (I), conduisent chacun à un groupement OH, Z^1 et Z^2 sont des groupements organiques liés à l'atome de silicium par une liaison Si-C et qui ne comportent pas de groupement susceptible de réagir sur les silanes hydrolysés présents dans la composition; (c) de la silice colloïdale; et (d) un composé de l'aluminium choisi parmi les chélates d'aluminium et les composés de formule (II) ou (III):



dans lesquelles R et R' sont des groupements alkyles à chaîne linéaire ou ramifiée de 1 à 10 atomes de carbone, R'' est un groupement alkyle à chaîne linéaire ou ramifiée de 1 à 10 atomes de carbone, un groupement phényle, un groupement -OCR où R a la signification indiquée ci-dessus, et



n est un nombre entier de 1 à 3. La composition selon l'invention est utilisée pour revêtir et protéger contre

l'abrasion des articles en matériau organique, en particulier
des lentilles ophtalmiques.

La présente invention se rapporte au domaine des compositions polysiloxanes thermodurcissables, plus particulièrement celles obtenues par hydrolyse et prépolymérisation d'alkoxysilanes organo-fonctionnels et qui
5 sont susceptibles d'être utilisées pour revêtir et protéger contre l'abrasion des articles en matériau organique, en particulier des lentilles ophtalmiques.

Les lentilles ophtalmiques en matériau organique transparent, ou verre organique, plus léger que le verre
10 minéral, sont maintenant d'un usage très répandu. Les verres organiques présentent cependant l'inconvénient d'être plus sensibles à la rayure et à l'abrasion que ne le sont les verres minéraux classiques.

Il est donc usuel de protéger les verres organiques
15 par application sur leur surface d'une composition durcissable par voie thermique ou photochimique conduisant à un revêtement anti-abrasion.

Une technique connue pour former des revêtements anti-abrasion consiste à polymériser des alkoxysilanes en
20 présence de dérivés de l'aluminium. À titre d'exemple de brevet portant sur cette technique, on peut citer le brevet américain N°4.211.823, décrivant des compositions renfermant:

- un hydrolysate d'un saline possédant un groupement époxy et pas moins de deux groupements alkoxy directement
25 liés à l'atome de silicium,

- de fines particules de silice,

- certains chélates d'aluminium,

dans un milieu solvant renfermant plus de 1% en poids d'eau, et qui sont utilisés pour revêtir des substrats en matière
30 plastique. Les revêtements obtenus à partir de ces compositions présentent l'inconvénient de fragiliser au

niveau mécanique, et plus particulièrement au niveau du choc multidirectionnel, le substrat sur lequel ils sont appliqués. En outre, ces revêtements ont une résistance à l'abrasion et à la rayure qui décroît de façon très importante lorsqu'ils
5 sont associés à un revêtement anti-reflets, constituée d'un dépôt de matériaux diélectriques et plus particulièrement d'oxydes métalliques, sur la surface du revêtement anti-
abrasion.

La présente invention a donc pour objet une
10 composition polysiloxane thermodurcissable, renfermant des composés de l'aluminium, pour l'obtention de revêtements résistants à l'abrasion, même lorsque ceux-ci sont associés à une couche anti-reflets, et qui ne fragilisent pas, où à un degré moindre que les revêtements de l'art antérieur, le
15 substrat sur lequel ils sont appliqués.

La présente invention a également pour objet une composition stable dans le temps, conduisant, par durcissement, à un revêtement qui, outre les propriétés ci-dessus, possède également la transparence requise pour
20 l'application au domaine optique, une bonne adhérence aux substrats en matériau organique, avec absence de craquelures et de préférence une bonne aptitude à la coloration.

Les compositions durcissables pour revêtement anti-
abrasion, conformes à la présente invention, sont
25 essentiellement caractérisées par le fait qu'elles comprennent les constituants suivants:

- a) un hydrolysate d'un silane comportant un groupement époxy et trois groupements alkoxy, ces derniers étant directement liés à l'atome de silicium;
- 30 b) un hydrolysate d'un silane répondant à la formule (I):



5

dans laquelle:

T^1 et T^2 sont des groupements qui, par traitement hydrolytique du silane de formule (I), conduisent chacun à un
10 groupement OH, et

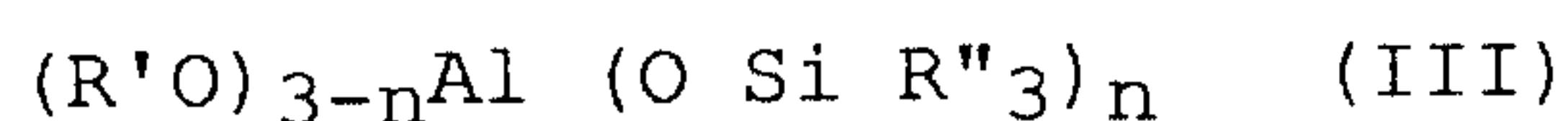
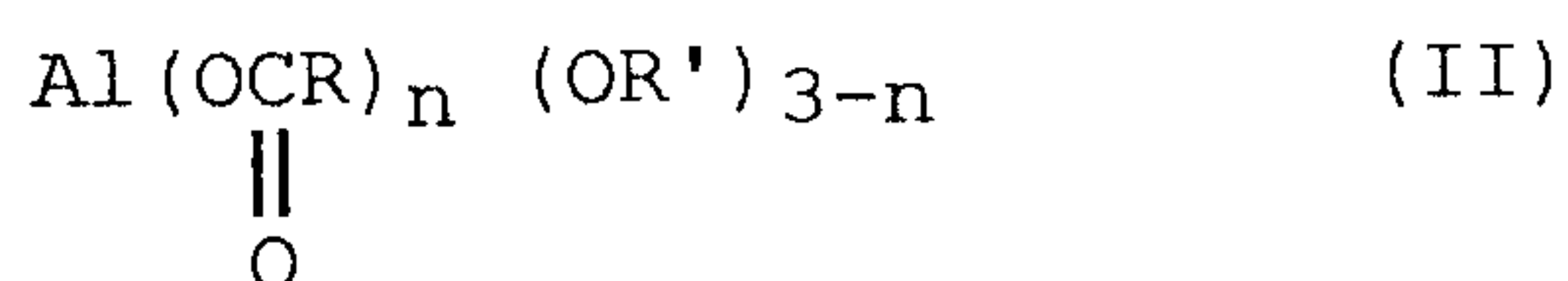
Z^1 et Z^2 sont des groupements organiques liés à l'atome de silicium par une liaison Si-C et qui ne comportent pas de groupement susceptible de réagir avec les silanes hydrolysés présents dans la composition;

15 c) de la silice colloïdale; et

d) un composé de l'aluminium choisi dans le groupe constitué par:

- les chélates d'aluminium,
- les composés de formule (II) ou (III):

20



dans lesquelles:

25

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

R'' est un groupement alkyle à chaîne linéaire ou ramifiée de 1 à 10 atomes de carbone, un groupement phényle, un groupement -OCR où R à la signification indiquée

30



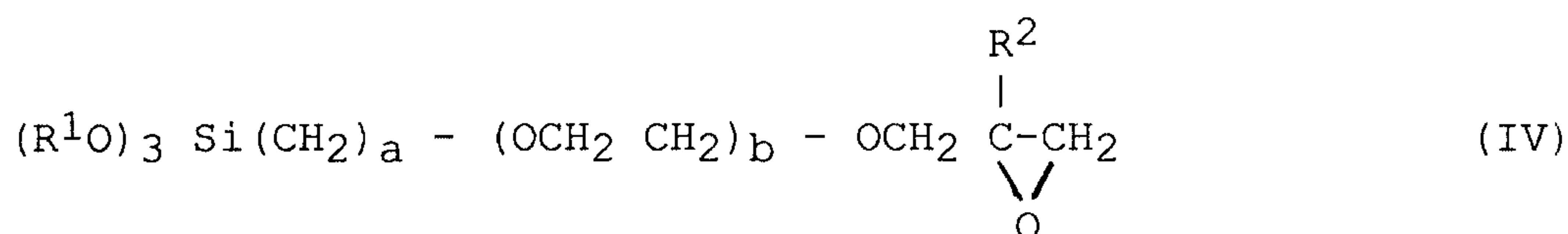
ci-dessus, et

n est un nombre entier de 1 à 3.

Lorsque le composé de l'aluminium est un chélate
35 d'aluminium, la composition comporte de préférence un solvant

organique dont le point d'ébullition T, à pression atmosphérique est compris entre 70 et 140°C.

Le constituant (a) de la composition est préférentiellement un hydrolysate d'un époxysilane répondant à la
5 formule (IV):



10 dans laquelle:

R^1 est un groupement alkyle de 1 à 6 atomes de carbone, préférentiellement un groupement méthyl ou éthyle,

R^2 est un groupement méthyl ou un atome d'hydrogène,

15 a est un nombre entier de 1 à 6, et

b représente 0, 1 ou 2.

Des exemples de tels époxysilanes sont le γ -glycidoxypropyltriméthoxysilane ou le γ -glycidoxypropyltriéthoxysilane. On utilise préférentiellement le γ -
20 glycidoxypropyltriméthoxysilane.

En ce qui concerne le constituant (b), il a été constaté que celui-ci, utilisé en combinaison avec le constituant (a), permet de diminuer la rigidité du revêtement final obtenu et d'accroître la résistance aux chocs du verre
25 revêtu correspondant, tout en préservant de bonnes qualités de résistance à l'abrasion.

Pour l'obtention du constituant (b), le silane de formule (I) utilisé comporte deux groupements T^1 et T^2 , engagés dans une liaison avec le silicium et qui, par
30 traitement hydrolytique dudit silane, conduisent chacun à un groupement hydroxy, de sorte que le silane de formule (I) hydrolysé est un disilanol.

2118566

T¹ et T² sont choisis indépendamment l'un de l'autre parmi, par exemple, les atomes de chlore, d'hydrogène, des groupements acyloxy ou, préférentiellement, des groupements alkoxy de 1 à 10 atomes de carbone.

5 Les groupements Z¹ et Z² du silane de formule (I), de préférence, ne comportent pas de groupement susceptible de réagir avec les silanes hydrolysés présents dans la composition, tels que des groupements SiOH ou des groupements pontants tels que des groupements époxy. Z¹ et Z² sont
10 choisis préférentiellement et indépendamment l'un de l'autre parmi les groupements alkyles de 1 à 10 atomes de carbone ou les groupements aryle de 6 à 10 atomes de carbone tels que le groupement phényle.

Des exemples de silanes de formule (I) sont le
15 diméthyl diméthoxysilane, le diméthyl diéthoxysilane et le méthylphényl diméthoxysilane.

Les hydrolysats des silanes sont préparés de façon connue en soi. Les techniques exposées dans le brevet américain N°4.211.823 peuvent être utilisées. On peut, par
20 exemple, mélanger les silanes et effectuer ensuite l'hydrolyse du mélange.

On préfère en outre utiliser pour l'hydrolyse une quantité d'eau stoechiométrique, c'est-à-dire une quantité molaire en eau correspondant au nombre de moles de fonctions
25 susceptibles d'engendrer des silanols (par exemple SiO-Alkyle, Si, Cl, Si H).

Le constituant (c) de la composition est de la silice colloïdale, c'est-à-dire de fines particules de silice dont le diamètre est, de préférence, inférieur à 50 µm en
30 dispersion dans un solvant, préférentiellement alcoolique.

Un exemple d'une telle silice colloïdale est la silice vendue sous la marque de commerce NISSAN SUN COLLOID MAST qui renferme 30% de matière solide SiO_2 en suspension dans le méthanol.

5 Le constituant (d) est un composé de l'aluminium, qui joue le rôle de catalyseur de durcissement de la composition. Il est choisi parmi les chélates d'aluminium ou les composés de formules (II) ou (III) détaillées précédemment. Un chélate d'aluminium est un composé formé en
10 faisant réagir un alcoolate ou un acylate d'aluminium avec des agents séquestrants exempts d'azote et de soufre, contenant de l'oxygène comme atome de coordination.

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

15
$$\text{Al X}_v \text{Y}_{3-v} \quad (V)$$

dans laquelle:

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

Y est au moins un coordinaat produit à partir d'un
20 composé de formule $\text{M}^1\text{COCH}_2\text{COM}^2$ ou $\text{M}^3\text{COCH}_2\text{COOM}^4$ dans lesquelles M^1 , M^2 , M^3 et M^4 sont des groupements alkyles de 1 à 10 atomes de carbone, et

v représente 0, 1 ou 2.

Comme exemples de composés de formule (V), on peut
25 citer l'acétylacétonate d'aluminium, l'éthylacétoacétate bisacétylacétonate d'aluminium, le biséthylacétoacétate acétylacétonate d'aluminium, le di-n-butoxide monoéthylacétoacétate d'aluminium et le diisopropoxyde monométhylacétoacétate d'aluminium.

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

On peut utiliser comme constituant (d) un ou
5 plusieurs des composés de formule (II), (III) ou (V).

Le constituant (d) est utilisé dans des proportions permettant d'obtenir le durcissement des compositions selon l'invention, en une durée de l'ordre de quelques heures, à des températures de l'ordre de 100°C.

10 Il est généralement utilisé dans une proportion de 0,1 à 5% en poids du poids total de la composition.

Lorsque le constituant (d) est un chélate d'aluminium, la composition comporte de préférence un constituant (e) qui est un solvant organique dont le point
15 d'ébullition T, à pression atmosphérique, est compris entre 70 et 140°C.

Le constituant (e), utilisé préférentiellement lorsque le constituant (d) est un chélate d'aluminium, peut éventuellement être utilisé lorsque le constituant (d) est
20 choisi parmi les composés de l'aluminium de formule (II) ou (III).

Comme constituant (e), on peut utiliser l'éthanol, l'isopropanol, l'acétate d'éthyle, la méthyléthylcétone ou le tétrahydropyrane.

25 Les compositions selon l'invention peuvent également renfermer d'autres solvants organiques (autre le constituant (e)), de préférence alcooliques, tels que le méthanol, qui servent à ajuster la viscosité des compositions.

On utilise préférentiellement les proportions en poids suivantes pour les différents constituants de la composition:

- de 130 à 230 parties du constituant (a);
- 5 - de 20 à 150 parties du constituant (b);
- de 30 à 800 parties du constituant (c), et préférentiellement de 200 à 800 parties;
- de 5 à 20 parties du constituant (d); et
- optionnellement de 20 à 50 parties du constituant
- 10 (e).

En outre, et d'une manière générale, on préfère les compositions dont l'extrait sec théorique renferme de 5 à 20% en poids de matières solides provenant du constituant (b), préférentiellement de 8 à 16% en poids, le domaine optimal

15 variant de 10 à 15% en poids.

Les compositions de l'invention donnant les meilleures propriétés renferment au moins 40% de matière solide (SiO_2) provenant du constituant (c) dans l'extrait sec théorique, de préférence de l'ordre de 50%.

20 Par poids en matières solides provenant des constituants (a) ou (b), on entend le poids calculé en unité $\text{Q}_k \text{SiO}_{(4-k)/2}$ dans lesquelles Q est un groupement organique directement lié à l'atome de silicium par une liaison Si-C et $\text{Q}_k \text{SiO}_{(4-k)/2}$ provient de $\text{Q}_k \text{SiR}'''(4-k)$ ou Si-R''' engendre

25 SiOH par traitement hydrolytique, et k désigne 0, 1 ou 2.

Par poids en matières solides provenant du constituant (c), on entend le poids en SiO_2 .

Le poids en extrait sec théorique (EST) est le poids total calculé de matières solides provenant des

30 constituants (a), (b) et (c), additionné du poids du constituant (d).

Les compositions selon l'invention comprennent de préférence au moins 1% en poids d'eau. Cette eau peut provenir d'une hydrolyse incomplète des silanes de départ ou de la réaction de condensation des silanols formés au cours
5 de cette hydrolyse. L'eau peut encore être ajoutée aux compositions, soit directement, soit par l'intermédiaire de solvants organiques qui contiennent eux-mêmes un certain pourcentage d'eau.

Les compositions peuvent aussi inclure divers
10 additifs tels que des agents tensio-actifs favorisant un meilleur étalement de la composition sur la surface à revêtir, des absorbeurs UV ou des pigments.

Les articles revêtus selon l'invention sont des articles en matériau organique, plus particulièrement ceux
15 utilisés dans le domaine ophtalmique et spécialement en matériau organique obtenu par polymérisation du di(allylcarbonate) de diéthylèneglycol ou du di(allylcarbonate) de bis phénol A.

En ce qui concerne la mise en oeuvre, les
20 compositions peuvent être appliquées par toute technique appropriée connue en soi: trempé, centrifugation, notamment. Elles sont ensuite durcies thermiquement dans une gamme de température variant de 60°C à 200°C. Après durcissement de la composition, un revêtement anti-reflets peut être formé en
25 surface du revêtement anti-abrasion.

Un revêtement anti-reflets est constitué d'un film mono ou multicouche, de matériaux diélectriques, tels que SiO, SiO₂, Si₃N₄, TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃ ou MgF₂ ou des mélanges de ceux-ci, par dépôt sous vide ou par pulvérisation ionique,
30 et il devient ainsi possible d'empêcher l'apparition d'une réflexion à l'interface lentille-air. Dans le cas où la

pellicule comprend une seule couche, son épaisseur optique doit être égale à $\lambda/4$ où λ est une longueur d'onde comprise entre 450 et 650 nm. Dans le cas d'un film multicouche comportant 3 couches, on peut utiliser une combinaison
5 correspondant à des épaisseurs optiques respectives $\lambda/4$ - $\lambda/2$ - $\lambda/4$, ou $\lambda/4$ - $\lambda/4$ - $\lambda/4$. On peut en outre utiliser un film équivalent formé par plus de deux couches, à la place de l'une quelconque des couches faisant partie des trois couches précitées.

10 L'épaisseur du revêtement anti-abrasion selon l'invention, après durcissement de la composition, varie généralement de 1 à 20 μm , et préférentiellement de 1 à 5 μm .

L'invention vise également un article en matériau organique, porteur d'un revêtement anti-abrasion tel que
15 décrit précédemment, lui-même revêtu d'au moins une couche anti-reflets.

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

Pour l'appréciation des propriétés des verres
20 revêtus obtenus dans les exemples, on a mesuré la résistance à l'abrasion, par la valeur obtenue au test BAYER pratiqué conformément à la norme ASTM F735.81. Une valeur élevée au test BAYER correspond à un degré élevé de résistance à l'abrasion.

25 La résistance à la rayure a été mesurée par le test à la laine d'acier. On utilise de la laine d'acier extra fine n° 000 vendue sous la marque de commerce STARWAX. Avec un morceau de laine d'acier d'environ 3 cm sur 3 cm plié sur lui-même, on effectue 10 aller-retours en frottant le verre
30 revêtu dans le sens des fibres avec une pression constante lors de cette opération. Le verre est ensuite essuyé avec un chiffon sec, puis rincé à l'alcool. On apprécie ensuite

visuellement l'état du verre et l'on attribue une notation en fonction de la graduation suivante:

- 0 aucune rayure observée;
- 1 verre très peu rayé (0 à 5 rayures);
- 5 2 verre peu rayé (jusqu'à 20 rayures);
- 3 verre assez rayé (jusqu'à 50 rayures);
- 4 verre très rayé (nombre de rayures supérieur à 50);
- 5 substrat nu (ORMA; marque de commerce).

10 La résistance aux chocs a été mesurée par le test de la chute de bille. On fait tomber des billes avec une énergie croissante au centre du verre revêtu jusqu'à l'étoilement ou la cassure de celui-ci. On calcule ensuite l'énergie moyenne de rupture du verre revêtu.

15 L'aspect du verre revêtu, a été effectué par contrôle visuel. Le classement est le suivant:

bien pour un verre transparent sans aucune imperfection; acceptable pour un verre très légèrement diffusant; non satisfaisant pour un verre diffusant ou
20 présentant des imperfections de surface.

L'adhérence du revêtement a été mesuré par un test d'adhérence effectué suivant la norme AFNOR 76 FNT 30-038, qui conduit à un classement de 0 à 5 degrés. Il consiste à entailler le revêtement à l'aide d'un cutter, suivant un
25 réseau quadrillé de lignes d'incision, à appliquer un ruban adhésif au revêtement ainsi quadrillé et à essayer de l'arracher à l'aide de celui-ci. Les résultats sont considérés comme bons au degré zéro c'est-à-dire que les bords des incisions pratiquées demeurent parfaitement lisses,
30 et aucun des carrés qu'elles délimitent ne se détache, et ceci même après que la lentille revêtue ait été plongée dans un bain d'eau bouillante pendant 30 minutes.

Les proportions, pourcentages et quantités mentionnés dans les exemples sont des proportions, pourcentages et quantités en poids sauf précision contraire.

Le γ -glycidoxypropyltriméthoxysilane est désigné
5 par GLYMO.

Le diméthyl-diéthoxysilane est désigné par DMDES.

EST signifie extrait sec théorique.

EXEMPLE 1

On fait tomber goutte-à-goutte 40,85 parties
10 d'acide chlorhydrique 0,1 N dans une solution qui contient
152,6 parties de GLYMO et 24,5 parties de DMDES. La solution
hydrolysée est agitée 24 heures à température ambiante puis
on ajoute 400 parties de silice colloïdale à 30% dans le
méthanol, 150 parties de méthanol, 10 parties d'acétyl-
15 acétonate d'aluminium et 29,8 parties d'éthylcellosolve. On
ajoute à la composition une petite quantité d'agent tensio-
actif, améliorant la capacité d'étalement de cette
composition.

L'extrait sec théorique de la composition (EST)
20 renferme de l'ordre de 5% en matière solide provenant du
DMDES hydrolysé.

Des lentilles ophtalmiques ORMA en verre organique
constitué d'un polymère de di(allylcarbonate) de diéthylène-
glycol, d'une épaisseur au centre de 2 mm sont revêtues par
25 dip coating, puis soumises à une précuisson de 15 minutes à
60°C. Elles sont ensuite passées à l'étuve à 100°C pendant
3 heures.

Dans cet exemple ainsi que dans les exemples 1-4,
10 et 11 ci-après, l'épaisseur du revêtement anti-abrasion,
30 après durcissement de la composition, est compris entre 2 et
5 μ m.

EXEMPLE 2

On fait tomber goutte-à-goutte 42,9 parties d'acide chlorhydrique 0,1 N dans une solution contenant 135,7 parties de GLYMO et 49 parties de DMDES. La solution hydrolysée est
5 agitée 24 heures à température ambiante puis on ajoute 8,8 parties d'acétylacétonate d'aluminium, 26,5 parties d'éthylcellosolve, 400 parties de silice colloïdale à 30% dans le méthanol et 157 parties de méthanol. On ajoute une petite quantité d'agent tensio-actif.

10 L'EST de la composition renferme de l'ordre de 10% en matière solide provenant du DMDES hydrolysé.

La composition est appliquée sur une lentille ORMA, d'épaisseur au centre de 2 mm puis traitée de la même façon que dans l'exemple 1.

15 EXEMPLE 3

On fait tomber goutte-à-goutte 80,5 parties d'acide chlorhydrique 0,1 N dans une solution contenant 224 parties de GLYMO et 120 parties de DMDES. La solution hydrolysée est agitée 24 heures à température ambiante puis on ajoute 718
20 parties de silice colloïdale à 30% dans le méthanol, 15 parties d'acétylacétonate d'aluminium et 44 parties d'éthylcellosolve. On ajoute une petite quantité d'agent tensio-actif.

L'EST de la composition renferme de l'ordre de 13%
25 en matière solide provenant du DMDES hydrolysé.

La composition est appliquée sur une lentille ORMA d'épaisseur au centre de 2 mm puis traitée de la même façon que dans l'exemple 1.

EXEMPLE 4

30 On opère conformément à l'exemple 2, mais en utilisant 100 g de GLYMO et 96 g de DMDES.

L'EST de la composition renferme de l'ordre de 20% en matière solide provenant du DMDES hydrolysé.

EXEMPLE 5 (comparatif)

On fait tomber goutte-à-goutte 39 parties d'acide chlorhydrique 0,1 N dans 170 parties de GLYMO. La solution hydrolysée est agitée 24 heures à température ambiante puis on ajoute 400 parties de silice colloïdale à 30% dans le méthanol, 11 parties d'acétylacétonate d'aluminium, 33 parties d'éthylcellosolve et 147 parties de méthanol.

10 Les lentilles revêtues des exemples 1 à 5 sont testées et les résultats sont rassemblés dans le tableau I.

En réf, on a indiqué les résultats donnés par une lentille ORMA non revêtue.

TABLEAU I

15

	Ex 1	Ex 2	Ex 3	Ex 4	Ex 5	Réf.
Laine d'acier	0-0,5	0	0	0,5-1	0	5
Test chute de bille (E rupture en mJ)	500	569	687	559	383	-
Aspect	bien	bien	bien	acceptable	bien	bien
Adhérence	bonne					

EXEMPLES 6 à 9

Chacune des lentilles revêtues obtenues dans les exemples 1 à 4 est traitée anti-reflets. Les compositions de

revêtements des exemples 6 à 9 correspondent respectivement à celles des exemples 1 à 4.

Les lentilles sont traitées anti-reflets par
5 déposition sous vide par la technique d'évaporation d'un film multicouche à base d'oxyde de titane et de silicium d'une épaisseur globale de l'ordre de 250 nm.

Les lentilles traitées anti-reflets sont testées et les résultats sont rassemblés dans le tableau II.

TABLEAU II

10

	Ex 6	Ex 7	Ex 8	Ex 9
composition correspondant à l'exemple n°	1	2	3	4
Laine d'acier	0,5-1	0,5-1	0,5-1	0,5-1,5
BAYER	2,3	2,9	3,3	2,5
Aspect	bien	bien	bien	acceptable
Adhérence	bonne			

EXEMPLE 10

On fait tomber goutte-à-goutte 117,6 parties d'acide chlorhydrique 0,1 N dans un mélange de 330,4 parties de GLYMO et 172,8 parties de DMDES. La solution hydrolysée
 5 est agitée pendant 24 heures à température ambiante, puis on ajoute 1066,7 parties de silice colloïdale à 30% dans le méthanol et 100 parties de méthyléthylcétone. On ajoute une petite quantité d'agent tensio-actif (1,6 partie en poids).

La composition obtenue est divisée en deux
 10 fractions égales: fraction 1 et fraction 2. La fraction 2 sera utilisée dans l'exemple 11. On ajoute à la fraction 1, 10,74 parties d'acétylacétonate d'aluminium.

La composition est ensuite filtrée puis appliquée sur une lentille ORMA, d'épaisseur au centre de 2 mm puis
 15 traitée de la même façon qu'à l'exemple 1. L'énergie de rupture d'une lentille ainsi revêtue est de 540 mJ.

EXEMPLE 11

On dissout 3,38 parties d'Al(OiPr)₃ dans 20 parties de toluène puis on ajoute une partie d'acide acétique en
 20 produisant in situ $\text{Al}(\text{OiPr})_2 \begin{array}{c} \text{OC} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{CH}_3$. Le mélange est ajouté

à la fraction 2 de l'exemple 10.

La composition ainsi obtenue est appliquée sur une
 25 lentille ORMA, d'épaisseur au centre de 2 mm puis traitée de la même façon qu'à l'exemple 1. L'énergie de rupture d'une lentille ainsi revêtue est de 651 mJ.

Les réalisations de l'invention au sujet desquelles un droit exclusif de propriété ou de privilège est revendiqué, sont définies comme suit :

1. Composition durcissable pour revêtement anti-abrasion, caractérisée en ce qu'elle comprend:

a) un hydrolysat d'un silane comportant un groupement époxy et trois groupements alkoxy, ces derniers étant directement liés à l'atome de silicium;

b) un hydrolysat d'un silane répondant à la formule (I):



dans laquelle:

T¹ et T² sont des groupements qui, par traitement hydrolytique du silane de formule (I), conduisent chacun à un groupement OH, et

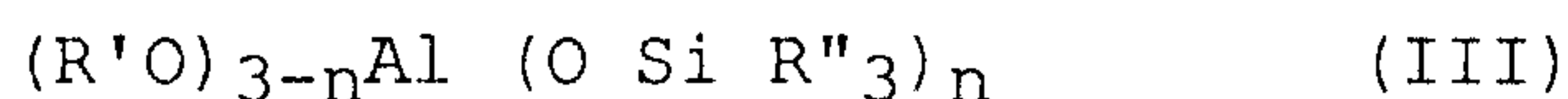
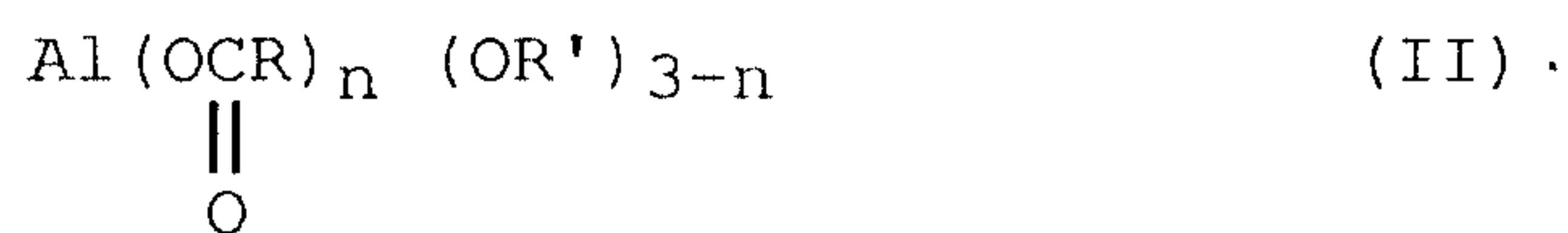
Z¹ et Z² sont des groupements organiques liés à l'atome de silicium par une liaison Si-C et qui ne comportent pas de groupement susceptible de réagir avec les silanes hydrolysés présents dans la composition;

c) de la silice colloïdale; et

d) un composé de l'aluminium choisi dans le groupe constitué par:

- les chélates d'aluminium, et
- les composés de formule (II) ou (III):

2118566



dans lesquelles:

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

R'' est un groupement alkyle à chaîne linéaire ou ramifiée de 1 à 10 atomes de carbone, un groupement phényle, un groupement -OCR où R a la signification indiquée

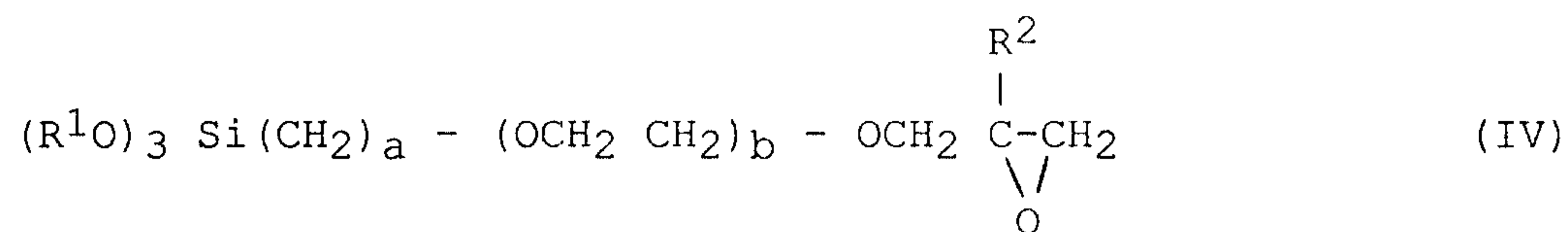


ci-dessus, et

n est un nombre entier de 1 à 3.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le composé de l'aluminium est un chélate d'aluminium, et en ce que la composition comprend en outre un solvant organique dont le point d'ébullition à pression atmosphérique est compris entre 70°C et 140°C.

3. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le silane comportant un groupement époxy et trois groupements alkoxy est un époxysilane répondant à la formule (IV):



dans laquelle:

R¹ est un groupement alkyle de 1 à 6 atomes de carbone,

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

a est un nombre entier de 1 à 6, et
b représente 0, 1 ou 2.

4. Composition selon la revendication 3, caractérisée en ce qu'elle contient un hydrolysate d'un époxysilane de formule (IV) dans laquelle R^1 représente un groupement méthyle ou éthyle, R^2 , a et b ayant les significations précitées.

5. Composition selon la revendication 3, caractérisée en ce que l'époxysilane de formule (IV) est le γ -glycidoxypropyltriméthoxysilane ou le γ -glycidoxypropyltriéthoxysilane

6. Composition selon la revendication 3, caractérisée en ce que l'époxysilane de formule (IV) est le γ -glycidoxypropyltriméthoxysilane.

7. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient un hydrolysate d'un silane de formule (I) dans laquelle T^1 et T^2 représentent indépendamment l'un de l'autre des groupements alkoxy de 1 à 10 atomes de carbone, Z^1 et Z^2 représentent indépendamment l'un de l'autre des groupements alkyles de 1 à 10 atomes de carbone ou des groupements aryles de 6 à 10 atomes de carbone.

8. Composition selon la revendication 7, caractérisée en ce qu'elle contient un hydrolysate d'un silane de formule (I) dans laquelle T^1 et T^2 représentent indépendamment l'un de l'autre des groupements alkoxy de 1 à

10 atomes de carbone, z^1 et z^2 représentent chacun un groupement phényle.

9. Composition selon la revendication 7, caractérisée en ce que le silane de formule (I) est choisi dans le groupe constitué par le diméthyldiméthoxysilane, le diméthyl-diéthoxysilane et le méthylphényldiméthoxysilane.

10. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que la silice colloïdale comprend des particules de silice ayant un diamètre inférieur à 50 μm , en dispersion dans un solvant.

11. Composition selon la revendication 10, caractérisée en ce que la silice colloïdale renferme 30% de silice en suspension dans le méthanol.

12. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient un chélate d'aluminium répondant à la formule (V):



dans laquelle:

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

Y est au moins un coordinat produit à partir d'un composé de formule $\text{M}^1\text{COCH}_2\text{COM}^2$ ou $\text{M}^3\text{COCH}_2\text{COOM}^4$ dans lesquelles M^1 , M^2 , M^3 et M^4 sont des groupements alkyles de 1 à 10 atomes de carbone, et

v représente 0, 1 ou 2.

13. Composition selon la revendication 12, caractérisée en ce que le chélate d'aluminium de formule (V) est choisi dans le groupe constitué par l'acétylacétonate d'aluminium, l'éthylacétoacétate bisacétylacétonate d'aluminium, le biséthylacétoacétate acétylacétonate d'aluminium, le di-n-butoxide monoéthylacétoacétate d'aluminium et le dipropoxyde monométhylacétoacétate d'aluminium.

14. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient un composé de formule (II) ou (III) dans laquelle R' est un groupement isopropyle ou éthyle, R et R" sont des groupements méthyles.

15. Composition selon la revendication 1, 12, 13 ou 14, caractérisée en ce que le constituant (d) est présent dans une proportion de 0,1 à 5% en poids, par rapport au poids total de la composition.

16. Composition selon la revendication 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 ou 15, caractérisée en ce qu'elle contient en outre un solvant alcoolique.

17. Composition selon la revendication 1, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 ou 15, caractérisée en ce qu'elle contient de 130 à 230 parties en poids du constituant (a), de 20 à 150 parties en poids du constituant (b), de 30 à 800 parties en poids du constituant (c), et de 5 à 20 parties en poids du constituant (d).

18. Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que le solvant organique est choisi dans le groupe

constitué par l'éthanol, l'isopropanol, l'acétate d'éthyle, la méthyléthylcétone et le tétrahydropyrane.

19. Composition selon la revendication 2 ou 18, caractérisée en ce qu'elle contient 130 à 230 parties en poids du constituant (a), de 20 à 150 parties en poids du constituant (b), de 30 à 800 parties en poids du constituant (c), de 5 à 20 parties en poids du constituant (d), et de 20 à 50 parties en poids de solvant organique.

20. Composition selon la revendication 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 ou 15, caractérisée en ce qu'elle renferme au moins 1% en poids d'eau.

21. Composition selon la revendication 1, 7, 8 ou 9, caractérisée en ce qu'elle a un extrait sec théorique renfermant de 5 à 20% en poids de matière solide provenant du constituant (b).

22. Composition selon la revendication 1, 7, 8 ou 9, caractérisée en ce qu'elle a un extrait sec théorique renfermant de 8 à 16% en poids de matière solide provenant du constituant (b).

23. Composition selon la revendication 1, 7, 8 ou 9, caractérisée en ce qu'elle a un extrait sec théorique renfermant de 10 à 15% en poids de matière solide provenant du constituant (b).

24. Composition selon la revendication 1, 10 ou 11, caractérisée en ce qu'elle a un extrait sec théorique

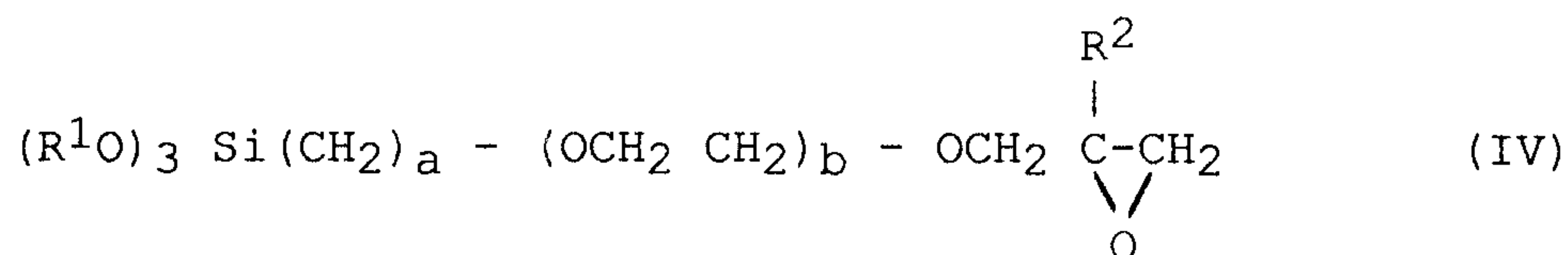
renfermant au moins 40% en poids de matière solide provenant du constituant (c).

25. Composition selon la revendication 1, 10 ou 11, caractérisée en ce qu'elle a un extrait sec théorique renfermant environ 50% en poids de matière solide provenant du constituant (c).

26. Article en matériau organique porteur d'un revêtement anti-abrasion obtenu par durcissement d'une composition telle que définie dans la revendication 1.

27. Article revêtu selon la revendication 26, caractérisé en ce que le composé de l'aluminium est un chélate d'aluminium, et en ce que la composition comprend en outre un solvant organique dont le point d'ébullition à pression atmosphérique est compris entre 70°C et 140°C.

28. Article revêtu selon la revendication 26, caractérisé en ce que le silane comportant un groupement époxy et trois groupements alkoxy est un époxysilane répondant à la formule (IV):



dans laquelle:

R^1 est un groupement alkyle de 1 à 6 atomes de carbone,

R^2 est un groupement méthyl ou un atome d'hydrogène,

a est un nombre entier de 1 à 6, et

b représente 0, 1 ou 2.

29. Article revêtu selon la revendication 28, caractérisé en ce que la composition contient un hydrolysant d'un époxysilane de formule (IV) dans laquelle R^1 représente un groupement méthyle ou éthyle, R^2 , a et b ayant les significations précitées.

30. Article revêtu selon la revendication 28, caractérisé en ce que l'époxysilane de formule (IV) est le γ -glycidoxypropyltriméthoxysilane ou le γ -glycidoxypropyltriéthoxysilane

31. Article revêtu selon la revendication 28, caractérisé en ce que l'époxysilane de formule (IV) est le γ -glycidoxypropyltriméthoxysilane.

32. Article revêtu selon la revendication 26, caractérisé en ce que la composition contient un hydrolysant d'un silane de formule (I) dans laquelle T^1 et T^2 représentent indépendamment l'un de l'autre des groupements alkoxy de 1 à 10 atomes de carbone, Z^1 et Z^2 représentent indépendamment l'un de l'autre des groupements alkyles de 1 à 10 atomes de carbone ou des groupements aryles de 1 à 10 atomes de carbone.

33. Article revêtu selon la revendication 32, caractérisé en ce que la composition contient un hydrolysant d'un silane de formule (I) dans laquelle T^1 et T^2 représentent indépendamment l'un de l'autre des groupements

alkoxy de 1 à 10 atomes de carbone, z^1 et z^2 représentent chacun un groupement phényle.

34. Article revêtu selon la revendication 32, caractérisé en ce que le silane de formule (I) est choisi dans le groupe constitué par le diméthyldiméthoxysilane, le diméthyldiéthoxysilane et le méthylphényldiméthoxysilane.

35. Article revêtu selon la revendication 26, caractérisé en ce que la silice colloïdale comprend des particules de silice ayant un diamètre inférieur à 50 μm , en dispersion dans un solvant.

36. Article revêtu selon la revendication 35, caractérisé en ce que la silice colloïdale renferme 30% de silice en suspension dans le méthanol.

37. Article revêtu selon la revendication 26, caractérisé en ce que la composition contient un chélate d'aluminium répondant à la formule (V):



dans laquelle:

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

Y est au moins un coordinat produit à partir d'un composé de formule $M^1\text{COCH}_2\text{COM}^2$ ou $M^3\text{COCH}_2\text{COM}^4$ dans lesquelles M^1 , M^2 , M^3 et M^4 sont des groupements alkyles de 1 à 10 atomes de carbone, et

v représente 0, 1 ou 2.

38. Article revêtu selon la revendication 37, caractérisé en ce que le chélate d'aluminium de formule (V) est choisi dans le groupe constitué par l'acétylacétonate d'aluminium, l'éthylacétoacétate bisacétylacétonate d'aluminium, le biséthylacétoacétate acétylacétonate d'aluminium, le di-n-butoxide monoéthylacétoacétate d'aluminium et le dipropoxyde monométhylacétoacétate d'aluminium.

39. Article revêtu selon la revendication 26, caractérisé en ce que la composition contient un composé de formule (II) ou (III) dans laquelle R' est un groupement isopropyle ou éthyle, R et R" sont des groupements méthyles.

40. Article revêtu selon la revendication 26, 37, 38 ou 39, caractérisé en ce que le constituant (d) est présent dans la composition dans une proportion de 0,1 à 5% en poids, par rapport au poids total de la composition.

41. Article revêtu selon la revendication 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39 ou 40, caractérisé en ce que la composition contient en outre un solvant alcoolique.

42. Article revêtu selon la revendication 26, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39 ou 40, caractérisé en ce que la composition contient de 130 à 230 parties en poids du constituant (a), de 20 à 150 parties en poids du constituant (b), de 200 à 800 parties en poids du constituant (c), et de 5 à 20 parties en poids du constituant (d).

43. Article revêtu selon la revendication 27, caractérisé en ce que le solvant organique est choisi dans le groupe constitué par l'éthanol, l'isopropanol, l'acétate d'éthyle, la méthyléthylcétone et le tétrahydropyrane.

44. Article revêtu selon la revendication 27 ou 43, caractérisée en ce que la composition contient 130 à 230 parties en poids du constituant (a), de 20 à 150 parties en poids du constituant (b), de 200 à 800 parties en poids du constituant (c), de 5 à 20 parties en poids du constituant (d), et de 20 à 50 parties en poids de solvant organique.

45. Article revêtu selon la revendication 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39 ou 40, caractérisé en ce que la composition renferme au moins 1% en poids d'eau.

46. Article revêtu selon la revendication 26, 32, 33 ou 34, caractérisé en ce que la composition a un extrait sec théorique renfermant de 5 à 20% en poids de matière solide provenant du constituant (b).

47. Article revêtu selon la revendication 26, 32, 33 ou 34, caractérisé en ce que la composition a un extrait sec théorique renfermant de 8 à 16% en poids de matière solide provenant du constituant (b).

48. Article revêtu selon la revendication 26, 32, 33 ou 34, caractérisé en ce que la composition a un extrait sec théorique renfermant de 10 à 15% en poids de matière solide provenant du constituant (b).

49. Article revêtu selon la revendication 26, 35 ou 36, caractérisé en ce que la composition a un extrait sec théorique renfermant au moins 40% en poids de matière solide provenant du constituant (c).

50. Article revêtu selon la revendication 26, 35 ou 36, caractérisé en ce que la composition a un extrait sec théorique renfermant environ 50% en poids de matière solide provenant du constituant (c).

51. Article revêtu selon la revendication 26, caractérisé en ce que ledit article comprend un polymère de di(allylcarbonate) de diéthylèneglycol.

52. Article revêtu selon la revendication 26, caractérisé en ce qu'il se présente sous la forme d'une lentille ophtalmique.

53. Article revêtu selon la revendication 51, caractérisé en ce qu'il se présente sous la forme d'une lentille ophtalmique.

54. Article revêtu selon la revendication 52 ou 53, caractérisé en ce qu'il comporte à la surface de son revêtement anti-abrasion au moins un revêtement anti-reflets.

55. Article revêtu selon la revendication 52 ou 53, caractérisé en ce qu'il comporte à la surface de son revêtement anti-abrasion au moins un revêtement anti-reflets constitué d'un film mono ou multicouche d'oxydes métalliques.

