



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

| | | |
|--|--|--|
| (51) Classification internationale des brevets ⁶ : C08J 7/18 // C08L 69:00 | A1 | (11) Numéro de publication internationale: WO 96/23836 (43) Date de publication internationale: 8 août 1996 (08.08.96) |
| <p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR96/00177</p> <p>(22) Date de dépôt international: 2 février 1996 (02.02.96)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 95/01235 2 février 1995 (02.02.95) FR</p> <p>(71) Déposants (pour tous les Etats désignés sauf US): BASF PEINTURES + ENCRE S.A. [FR/FR]; Zone Industrielle de Breuil-le-Sec, F-60600 Breuil-le-Sec (FR). MAGNETI MARELLI S.P.A. [IT/IT]; Via Griziotti, 4, I-20145 Milan (IT).</p> <p>(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): LEPORE, Santo [IT/IT]; Via San Donato, 82 bis, I-10144 Turin (IT). ALLARD, Maxime [FR/FR]; 20, rue des Primevères, F-67120 Dachstein (FR).</p> <p>(74) Mandataires: GIRAUD, Françoise etc.; Cabinet Beau-de-Loménie, 158, rue de l'Université, F-75007 Paris (FR).</p> | <p>(81) Etats désignés: BR, CN, JP, PL, TR, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i></p> | |

(54) Title: METHOD AND PHOTOPOLYMERIZABLE COMPOSITION FOR PROTECTING THE PLASTIC MADE GLASS OF THE HEADLIGHTS OF VEHICLES

(54) Titre: METHODE ET COMPOSITION PHOTOPOLYMERISABLE DE PROTECTION DE GLACES EN MATIERE PLASTIQUE POUR PROJECTEURS DE VEHICULES

(57) Abstract

Method wherein a glass made of polycarbonate is varnished with a self-curing monocomponent polymer composition based on acrylic polyurethane and which is polymerized directly on the glass, after it has been coated on the latter and desolvation by UV photopolymerization. The composition comprises photoabsorbing substances which are susceptible particularly of protecting the glass against ageing due to solar light, which substances absorb wave lengths in a first predetermined range. The polymerization of said composition is activated in a second predetermined range of wave lengths longer than those of the first range, particularly by radiation with a mercury/lead lamp.

(57) Abrégé

Méthode dans laquelle une glace en polycarbonate est vernie avec une composition polymère autocicatrisante monocomposante à base de polyuréthane-acrylique, laquelle est polymérisée directement sur la glace, après enduction sur celle-ci et désolvation par photopolymérisation UV. La composition inclut des substances photo-absorbantes, susceptibles notamment de protéger la glace contre le vieillissement dû à la lumière solaire, lesquelles effectuent l'absorption dans un premier intervalle prédéterminé de longueurs d'ondes. La polymérisation de ladite composition est activée dans un deuxième intervalle prédéterminé de longueurs d'ondes supérieures à celles du premier intervalle, notamment par rayonnement avec une lampe mercure/plomb.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

| | | | | | |
|----|---------------------------|----|---|----|-----------------------|
| AT | Arménie | GB | Royaume-Uni | MW | Malawi |
| AT | Autriche | GE | Géorgie | MX | Mexique |
| AU | Australie | GN | Guinée | NE | Niger |
| BB | Barbade | GR | Grèce | NL | Pays-Bas |
| BE | Belgique | HU | Hongrie | NO | Norvège |
| BF | Burkina Faso | IE | Irlande | NZ | Nouvelle-Zélande |
| BG | Bulgarie | IT | Italie | PL | Pologne |
| BJ | Bénin | JP | Japon | PT | Portugal |
| BR | Brésil | KE | Kenya | RO | Roumanie |
| BY | Bélarus | KG | Kirghizistan | RU | Fédération de Russie |
| CA | Canada | KP | République populaire démocratique de Corée | SD | Soudan |
| CF | République centrafricaine | KR | République de Corée | SE | Suède |
| CG | Congo | KZ | Kazakhstan | SG | Singapour |
| CH | Suisse | LI | Liechtenstein | SI | Slovénie |
| CI | Côte d'Ivoire | LU | Luxembourg | SK | Slovaquie |
| CM | Cameroun | LK | Sri Lanka | SN | Sénégal |
| CN | Chine | LR | Libéria | SZ | Swaziland |
| CS | Tchécoslovaquie | LT | Lituanie | TD | Tchad |
| CZ | République tchèque | LV | Lettonie | TG | Togo |
| DE | Allemagne | MC | Monaco | TJ | Tadjikistan |
| DK | Danemark | MD | République de Moldova | TT | Trinité-et-Tobago |
| EE | Estonie | MG | Madagascar | UA | Ukraine |
| ES | Espagne | ML | Mali | UG | Ouganda |
| FI | Finlande | MN | Mongolie | US | Etats-Unis d'Amérique |
| FR | France | MR | Mauritanie | UZ | Ouzbékistan |
| GA | Gabon | | | VN | Viet Nam |

Méthode et composition photopolymérisable de protection de glaces en matière plastique pour projecteurs de véhicules.

La présente invention concerne une méthode pour protéger contre les
5 éraflures et les intempéries des glaces pour projecteurs de véhicules réalisées en matière plastique synthétique, notamment en polycarbonate. L'invention concerne en outre une composition polymérisable utilisable en particulier dans cette méthode.

Il est connu que les glaces pour projecteurs de véhicules doivent avoir
10 un rendement optique optimal, une transparence élevée, une aptitude à un façonnage facile afin que l'on puisse les conformer de n'importe quelle façon voulue, une bonne robustesse et un poids convenable. Toutes ces caractéristiques ne peuvent pas être obtenues avec les glaces traditionnelles en verre. La tendance actuelle est donc de remplacer les glaces de verre par des glaces réalisées en
15 matières plastiques, qui sont plus légères et susceptibles d'un façonnage plus aisé. Un matériau optimal de ce point de vue est le polycarbonate qui présente en outre des caractéristiques optiques égales ou presque à celles du verre.

Toutefois, ainsi qu'il est connu, le polycarbonate est un matériau
particulièrement tendre et donc susceptible de subir facilement des éraflures, ce qui
20 donne lieu à une réduction des caractéristiques optiques de la glace. En outre, l'exposition prolongée à la lumière solaire, aux intempéries et/ou aux agents chimiques peut en produire le vieillissement, ce qui le rend fragile, et surtout entraîne un jaunissement et une perte de transparence de la glace.

Dans le but de résoudre ces problèmes, les glaces pour projecteurs
25 réalisées en polycarbonate (ou autres matières plastiques similaires) doivent être protégées, au moins sur leur surface extérieure qui reste exposée pendant l'usage, par l'application de vernis transparents spéciaux.

Une première possibilité consiste à utiliser des compositions basées sur
des systèmes de polymérisation polyester-acrylates de type mélamine ou siloxanes
30 autoréticulants, c'est-à-dire des compositions qui, après polymérisation, créent sur la glace un film de dureté élevée qui, par conséquent, la protège très bien contre les éraflures et contre l'usure due au frottement de la poussière atmosphérique. Toutefois, justement à cause de sa dureté élevée, la couche protectrice doit avoir une épaisseur réduite (5 à 8 microns) et doit être appliquée, non pas directement
35 sur la glace, mais sur une couche intermédiaire plus flexible. Ceci entraîne une

complication dans le procédé de fabrication, et surtout de graves inconvénients mécaniques.

Par ailleurs, les glaces de projecteurs supportent également de fréquents chocs thermiques dus à des variations de température de la glace qui
5 s'échauffe soudainement lorsqu'on allume le projecteur, pour se refroidir tout aussi brusquement, spécialement en hiver lorsque l'on éteint le projecteur et que la glace revient à la température ambiante.

La dureté élevée et l'épaisseur réduite du film protecteur sont donc la cause d'une faible résistance à ces chocs thermiques, avec la conséquence que ce
10 film, pendant l'usage, peut facilement se fissurer en annulant la protection chimique du matériau sous-jacent. Dans ce cas, le nettoyage par des solvants peut provoquer un détachement du vernis protecteur à la suite de l'attaque du support. En outre, l'épaisseur réduite offre une protection insuffisante vis-à-vis de la
lumière solaire et de ses effets vieillissants.

15 Une deuxième possibilité, qui pallie les inconvénients décrits, est d'utiliser comme vernis protecteurs des compositions polymériques flexibles dites "autocicatrisantes", bien connues sous forme de vernis bicomposants polyuréthane à réticulation tridimensionnelle, obtenus par mélange d'un prépolymère poly-
isocyanate avec un polyol. Ces produits permettent de réaliser des couches
20 protectrices d'une épaisseur de 24 à 40 microns en assurant une protection meilleure contre les agressions chimiques en cas de fissuration superficielle et permettent d'incorporer dans la composition des filtres UV et d'autres substances photo-absorbantes et photoinhibitrices, qui ralentissent ou éliminent totalement les
processus de vieillissement du matériau de base, en assurant ainsi le maintien des
25 caractéristiques optiques optimales dans le temps.

Toutefois, cette solution peut également présenter des inconvénients liés principalement aux temps importants de polymérisation de ces substances, qui
sont compris entre 45 et 70 minutes à 110/120°, malgré la présence dans la
composition d'accélérateurs organométalliques. En outre, l'étape thermoplastique
30 est elle aussi particulièrement longue, étant liée à l'évaporation des solvants nécessaires à l'application et à la formation du polymère, ce qui rend nécessaire au moins 10 minutes d'attente supplémentaire avant l'introduction dans le four pour la
polymérisation proprement dite.

Il est évident que ces temps importants sont incompatibles avec des
35 cycles de fabrication de produits en grande série, tels que les projecteurs pour

véhicules. En outre, la forte quantité de solvants utilisée peut donner lieu à des attaques partielles du polycarbonate de la glace accompagnées d'un jaunissement et la réduction des qualités optiques qui en découlent.

Le but de l'invention est de fournir une méthode de protection des
5 glaces en plastique pour projecteurs de véhicules qui ne présente pas les inconvénients décrits, en permettant notamment de concilier une protection mécanique et chimique élevée de la glace avec des temps réduits d'application et de polymérisation de la couche protectrice, et qui permette d'assurer le maintien dans le temps des caractéristiques optiques de la glace.

10 L'invention concerne plus précisément un procédé pour vernir une surface, en particulier une surface de projecteur en matière plastique synthétique, en particulier en polycarbonate, mettant en oeuvre une composition polymérisable autocicatrisante donc de type flexible ou souple.

En effet, comme on l'a exposé précédemment, on distingue deux sortes
15 de vernis en fonction de leur dureté, les vernis durs et les vernis flexibles ou souples.

La protection des glaces plastiques a été initialement faite par référence au verre. Tout naturellement, on a cherché à utiliser des vernis de résistance à la rayure semblable à celle du verre, donc durs.

20 La dureté d'un revêtement est évaluée, suivant la norme française NFT 30016, par la mesure du temps d'amortissement d'un pendule de PERSOZ qui bat la seconde.

L'étalonnage est fait avec un verre de référence dont la dureté ne doit pas être inférieure à 420 secondes.

25 Les vernis de protection actuels peuvent ainsi être classés en 2 catégories :

– les vernis dits "durs", de dureté Persoz supérieure à 300 secondes, ont été les premiers vernis utilisés. Ces vernis peuvent être soit des vernis bicomposants, généralement séchés thermiquement ou des vernis dits "verniss UV"
30 à séchage sous radiation UV. Ces vernis sont obligatoirement déposés en couche mince, généralement de 5 à 7 μm . De tels vernis présentent l'inconvénient de mal supporter les tests de gravillonnage. Parmi ces vernis, les vernis durs de type UV sont utilisés pour simplifier le process de production mais les épaisseurs applicables restent encore inférieures à 15 μm à cause du risque de fissuration
35 spontané après polymérisation. De tels vernis durs de type "UV" sont, en

particulier, décrits dans le brevet EP-A-0 445 570 où il apparaît qu'ils sont déposés en couche d'épaisseur de l'ordre de 4 à 15 μm .

- Les vernis "souples ou flexibles" de dureté Persoz inférieure à 120 secondes sont, eux aussi, regroupés en deux familles :

5 . des vernis de type polyuréthane réticulé (PUR) bicomposants à séchage thermique à des températures comprises entre 120 et 130° pendant des durées de l'ordre de 40 à 60 min,

- des vernis de type "UV" séchés sous radiation ultraviolette.

10 Ces vernis souples ou flexibles sont classés dans la famille des vernis dits "autocicatrisants". On peut les rayer mais les rayures "se cicatrisent" par reflux et la transparence est préservée. De tels vernis présentent l'avantage de résister au gravillonnage et de rester ainsi transparents.

15 En effet, après impact, les vernis plus durs laissent une marque blanche de cassure superficielle et le phare perd progressivement sa transparence et sa fonction d'éclairage. Les vernis souples, quant à eux, doivent être appliqués en couche plus épaisse pour assurer cette fonction amortisseur des gravillons. Ainsi, les épaisseurs des couches de vernis souples sont généralement supérieures à 25 μm et peuvent atteindre 40 μm .

20 Le polycarbonate, du fait de sa structure est fortement sensible au jaunissement lors de l'exposition extérieure. Il est donc nécessaire d'introduire dans la composition du vernis des produits le rendant lui-même stable au jaunissement et à la dégradation par fissuration découlant d'une dépolymérisation des chaînes polymériques. L'addition de filtres UVB et UVA est donc obligatoire dans le vernis. Toutefois, leur concentration est limitée dans les vernis car ces absorbeurs
25 apportent une coloration propre et, parce que du fait qu'ils sont non réactifs, ils agissent comme plastifiant, conduisant à une exsudation ou à une réduction de la résistance chimique du vernis. Par ailleurs, l'exsudation entraîne une perte de transparence. Pour une même concentration, la protection du polycarbonate est donc étroitement liée à l'épaisseur résiduelle. Cette corrélation est régie par la loi
30 de Beer-Lambert. En d'autres termes, si l'épaisseur appliquée est faible, la concentration en filtre UV doit croître très rapidement et va affecter les performances du vernis le rendant inutilisable en polymérisation UV.

35 Les travaux des inventeurs de la présente invention les ont conduits à mettre au point une technique ainsi qu'une composition particulièrement adaptées à l'élaboration de couches autocicatrisantes destinées à protéger contre les éraflures

et les intempéries une glace en matière plastique synthétique pour projecteur de véhicule, en particulier une glace en polycarbonate.

Ainsi, selon un premier aspect, l'invention concerne une méthode pour protéger contre les éraflures et les intempéries une glace en matière plastique synthétique pour projecteurs de véhicules, ladite méthode comprenant les étapes de vernissage d'au moins une surface exposée de la glace avec une composition polymérisable autocicatrisante et de polymérisation de ladite composition en une couche solide, flexible et adhérente à ladite surface exposée, caractérisée en ce qu'on utilise une composition polymérisable autocicatrisante monocomposante à base de polyuréthane-acrylique comprenant en outre au moins une substance photoabsorbante dans un premier intervalle prédéterminé de longueurs d'ondes susceptible d'assurer la protection de la glace contre l'action de la lumière solaire, et en ce que ladite étape de polymérisation est effectuée par photopolymérisation UV activée par exposition de ladite couche déposée sur la glace à des radiations de longueurs d'ondes comprises dans un deuxième intervalle prédéterminé de longueurs d'ondes supérieures à celles du premier intervalle.

Par "compositions monocomposantes" au sens de l'invention, on entend des compositions qui peuvent être utilisées sans l'adjonction d'un agent durcisseur au moment de leur mise en oeuvre, par opposition aux compositions classiques de polyuréthane, qui sont des compositions dite "bicomposantes" nécessitant le mélange d'une base et d'un durcisseur.

Par couche flexible ou souple au sens de l'invention, on entend comme cela ressort de l'exposé ci-dessus une couche présentant une dureté dite "dureté PERSOZ" mesurée selon la norme NFT 30016 inférieure à 120 secondes.

Selon une variante particulièrement avantageuse de l'invention, cette dureté est de préférence inférieure à 100 secondes, de préférence encore inférieure à 80 secondes.

L'épaisseur de la couche de vernis déposée selon le procédé de l'invention est d'au moins 20 μm , mesurée sur le film sec et de préférence d'au moins 25 μm .

Cette épaisseur est de préférence comprise entre 25 et 35 μm .

Selon une variante avantageuse, ladite étape de polymérisation est effectuée par irradiation de la glace et de ladite composition déposée sur celle-ci avec une lampe à mercure chargée avec de l'iodure de plomb, susceptible d'émettre des radiations de longueurs d'ondes comprises entre 365 et 415 nm, après avoir

déposé sur la glace une couche d'au moins 20 microns (mesurée sur le film sec) de ladite composition polymérisable monocomposante.

Selon un deuxième aspect, l'invention concerne une composition polymérisable transparente destinée à protéger contre les éraflures et les intempéries des glaces de projecteurs de véhicules, caractérisée en ce qu'elle comprend en combinaison :

- au moins un uréthane acrylate en solution dans un monoacrylate, de préférence l'acrylate de TMP formal,
- au moins un solvant constitué par du diméthoxyméthane,
- au moins un composé photoabsorbant UV susceptible de filtrer des radiations de longueurs d'ondes comprises dans un premier intervalle prédéterminé,
- au moins un composé photoinitiateur UV activable par exposition à des radiations comprises dans un deuxième intervalle de longueurs d'ondes, les longueurs d'ondes comprises dans ledit deuxième intervalle étant supérieures à celles du premier intervalle.

De préférence, ladite composition polymérisable comprend en outre du monoacrylate de triéméthylpropane formal dans lequel les autres composants sont en solution. La fonction diluante est assurée par le diméthoxyméthane.

De cette façon, on applique sur la glace une composition protectrice de type flexible ou souple, en une couche d'épaisseur plus élevée, en évitant ainsi les inconvénients liés aux méthodes connues basées sur l'application de polymères protecteurs "durs". En même temps, puisque la composition utilisée est monocomposante et photopolymérisable, on évite tous les inconvénients liés aux méthodes connues qui font usage de compositions bicomposantes de protection flexibles à base polyuréthanique. En particulier, les temps nécessaires pour la désolvatation de la couche de vernis et pour la polymérisation de celle-ci sont plus courts et deviennent compatibles avec les cycles de fabrication de produits en grande série, tels que les projecteurs de véhicules.

Enfin, grâce à la caractéristique qui est la base de l'invention, la technique de polymérisation par photopolymérisation UV s'avère applicable sans que l'on renonce à une protection optimale de la glace contre la lumière et les UV solaires, en assurant ainsi le maintien des caractéristiques optiques de la glace dans le temps.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront de la description qui suit et d'un exemple de réalisation non limitatif de celle-ci.

1. Choix du solvant

5 Le choix du solvant est important pour minimiser l'effet de ramollissement sur les matières sensibles, telles que le polycarbonate, le PVC, l'ABS, etc...

Dans le cas de la présente invention, la matière plastique en laquelle sont réalisées les glaces à protéger, est avantageusement le polycarbonate.

10 L'expérience acquise par les inventeurs dans le vernissage sur le polycarbonate a permis d'établir que le jaunissement du système "matériau + vernis" est lié directement à l'agressivité du solvant vis-à-vis du substrat. En outre, la retenue du solvant dans la pellicule de vernis peut être évitée par l'usage de solvants les plus légers possibles, en excluant, pour des raisons écologiques, les
15 solvants chlorés. Le solvant utilisé dans la présente invention est employé comme diluant de la composition polymérisable pour pouvoir effectuer son application comme vernis protecteur sur la glace, en particulier le solvant utilisé est le diméthoxyméthane, mieux connu sous le nom de "Méthylal".

20 En effet, la mesure de l'indice de jaunissement est classiquement effectuée par une technique consistant à mesurer l'indice Δb suivant le référentiel Lab bien connu en colorimétrie.

Il est apparu que le méthylal procure la plus basse valeur de variation de Δb au vieillissement. En effet, en prenant le dichlorométhane comme référence, les valeurs de variation Δb apparaissent distribuées comme suit :

25 dichlorométhane < Méthylal < acétate de méthyle < Méthyléthylcétone < acétate d'éthyle < acétate d'isobutyle.

La quantité de solvant peut aller de 30 à 50 % parties en poids pour 100 parties de composition "sèche", c'est-à-dire sans solvant.

30 2) Choix de la résine

Les résines convenables doivent concilier le compromis dureté-flexibilité-réactivité, pour permettre de répondre aux normes imposées dans le domaine des véhicules, en particulier de l'automobile.

35 Des résines convenables dans ce but peuvent être aussi bien des polyesters linéaires ou faiblement ramifiés, que des isocyanates aliphatiques

modifiés. Sur la base des nombreuses expériences effectuées, ont été sélectionnées des classes de ces résines modifiées avec des terminaisons acryliques.

Selon l'invention, on utilise une résine constituée par au moins un uréthane acrylate.

5 Cet uréthane acrylate est avantageusement préparé comme expliqué ci-dessous par un mélange d'un prépolymère polyisocyanate avec monoacrylate de diol. On utilise de préférence un isocyanate tel que le DESMODUR-2010 de BAYER, en combinaison avec du monoacrylate de 1,4 butanediol, en équivalence 1:1 ou 1:0,5, avec une semi-équivalence de blocage de l'isocyanate par le butanol
10 normal. D'autres polymères acryliques terminaux utilisables sont l'hydroxyéthylacrylate et le monoacrylate d'oligocaprolactone linéaire d'un poids équivalent de 240, 344, 480, 690, 940.

3) Monomère de dilution

15 Pour faciliter l'applicabilité des résines protectrices et augmenter la flexibilité du produit final, il est utile d'introduire dans la composition selon l'invention, un monomère acrylique monofonctionnel du genre : acrylate d'éthyl-2 hexyle, acrylate de nonyle, acrylate de phénoxyéthyle, acrylate de cyclohexyle, acrylate de terbutyl-cyclohexyle, monoacrylate de glycérol formal, acrylate de
20 tétrahydrofurfuryle. Le meilleur compromis flexibilité/résistance au déchirement est obtenu avec le TMP formal monoacrylate de pureté équivalente à celle du produit commercial LAROMER-8887 de BASF.

4) Préparation de l'oligomère de base

25 Les résines sont fortement cristallines et conduisent à la formation de cires peu solubles et/ou de microgels insolubles dans les solvants classiques. Pour éviter les solvants qui attaquent les matières sensibles et régulariser la réaction d'acrylation du pré-polymère isocyanate, les composants de la composition sont en solution dans le triméthylol propane formal monoacrylate, qui est présent dans la
30 composition selon l'invention dans des proportions de 30 à 50 % en poids calculées sur le contenu en résine. En particulier, l'oligomère est préparé en solution en utilisant 60 parties de résine pour 35/45 parties de TMP formal.

5) Choix de la protection anti UV pour un vernis photopolymérisable

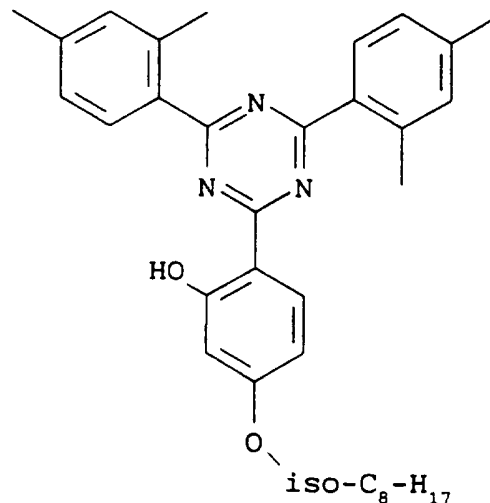
Les systèmes connus qui sont utilisés couramment, sont des combinaisons d'absorbant UV, en particulier de benzotriazole, et de HALS. Les HALS, bien qu'efficaces, provoquent à la suite de réaction d'addition de Michael des colorations jaunes du pré-polymère et nuisent au Δb initial du produit.

Pour augmenter la tenue à la fissuration, on ajoute davantage de HALS, ce qui conduit à l'amplification de ce défaut. En d'autres termes, le gain en résistance à la fissuration conduit à une dégradation incompatible avec les applications optiques.

Les absorbeurs d'UV sont toujours utilisés en combinaison avec des HALS ou "amines empêchées" qui améliorent la tenue à la fissuration du revêtement.

Les classes d'absorbeurs d'UV les plus couramment utilisés sont les dihydroxybenzophénones et les benzotriazoles. On utilise également les triazines pour assurer cette fonction.

Dans le cas de la présente invention, le meilleur compromis a été trouvé avec la famille des triazines et plus particulièrement avec la triazine répondant à la formule ci-dessous :



20

Les HALS à terminaison amine provoquent des réactions secondaires indésirables par addition de Michael sur les doubles liaisons du vernis UV. Pour cette raison, on utilise de préférence selon l'invention des triazines en présence

d'une amine de la famille des HALS neutres. De tels HALS sont en particulier connus pour les vernis à catalyse acide.

La composition polymérisable protectrice selon l'invention inclut de préférence des composés stabilisants photoabsorbants à base de triazines combinées avec des HALS neutres, tels que par exemple TBO2 commercialisé par la société SANDOZ, qui ont un spectre d'absorption optimal pour des rayonnements de longueurs d'ondes comprises entre 280 et 360 nm et qui peuvent arriver jusqu'à 370 nm. La quantité de ces substances présentes dans la composition selon l'invention oscille entre 1 % et 3 % en poids.

Selon la caractéristique principale de l'invention pour photopolymériser en présence de photoabsorbants UV, on utilise des photo-initiateurs activables même (ou seulement) par des radiations de longueurs d'ondes comprises dans un intervalle prédéterminé, et de toute façon supérieures à celles qui sont absorbées par les photoabsorbants. Bien naturellement, un faible chevauchement de longueurs d'ondes entre les deux intervalles, aux alentours de 360/370 nm, par exemple, est possible et pratiquement inoffensif et ne sort pas du domaine de la présente invention. En l'espèce, étant en présence d'oligomères uréthaniques, les produits présents sur le marché qui satisfont cette limitation sont VICURE-55 (de la Société STAUFFER) ou PI 3000 (de la Société RAHN), utilisés en combinaison avec LUCERIN-TEPO (8893x) de BASF dans le rapport 2:1 et pour un contenu total variable de 2,5 à 4,5 % en poids du total de la composition.

6) Protection contre les salissures

Sur le plan expérimental, il a été remarqué que les revêtements protecteurs très flexibles présentent l'inconvénient d'être peu ou pas du tout glissants et de retenir pour cette raison la saleté qui s'y dépose, ce qui, pendant l'usage, peut accélérer la dégradation superficielle de la couche protectrice. Selon l'invention, on pallie cet inconvénient en incluant également dans la composition un siloxane photopolymérisable ou hydroxylé, lequel accroît fortement le caractère glissant de la surface de la couche. On utilise avantageusement les produits EFKA-83 ou 88, BYK-371 et TEGO-LA148. Le meilleur compromis est obtenu notamment en utilisant EFKA-33 et EFKA-88 dans la proportion 1:1, en quantités comprises entre 3 et 5 % en poids sur le total de la composition.

35

7) Procédé d'application

La composition polymère protectrice décrite est appliquée sur une glace en polycarbonate, en particulier au moins sur une surface de celle-ci qui, pendant l'usage, est exposée à l'extérieur du projecteur, de la façon suivante :

- 5 - on effectue en premier lieu un pré-traitement d'activation de la glace, et plus précisément d'au moins la surface exposée de celle-ci, par irradiation UV effectuée de façon à décharger sur la glace une énergie non inférieure à 7 joules/cm^2 . Cette irradiation est effectuée à l'aide de lampes traditionnelles à moyenne pression (HOK2 de PHILIPS, par exemple, ou équivalentes)
- 10 travaillant autour de la longueur d'onde de 365 nm,
- ensuite, on effectue le dépôt sur la glace d'une couche d'épaisseur supérieure à 20 microns avantageusement comprise entre 20 et 30 microns (mesurés sur film sec) de la composition polymérisable monocomposante décrite ci-dessus, en effectuant le dépôt, au moins sur ladite surface exposée de la glace, par
- 15 projection, en deux temps successifs (en pratique, on applique deux couches de vernis protecteur),
- on effectue une désolvation de la couche de vernis protecteur déposée en dernier par chauffage de celle-ci à une température supérieure à 25°C et pour un temps non supérieur à 10 mn. De préférence, on travaille dans un four à une
- 20 température de 50°C et pendant 5 mn,
- ensuite, on effectue l'étape de photopolymérisation, cette étape, selon l'invention, étant effectuée par irradiation de la couche de composition protectrice appliquée sur la glace par des radiations de longueurs d'ondes comprises entre 365 et
- 25 415 nm. Cette étape est effectuée, par exemple, à l'aide d'une lampe à mercure chargée à l'iodure de plomb (lampe Hg-Pb de PHILIPS), de façon à décharger sur la couche, en cours de polymérisation, une énergie totale comprise entre 1,6 et 2 J/cm^2 .
- enfin, on effectue encore une cuisson au four pendant 10 minutes à 130°C en vue de compléter la polymérisation.

- 30 De préférence, avant l'étape d'irradiation, et après l'étape de désolvation, on effectue également une étape de tension de la couche de composition polymérisable protectrice appliquée à la glace. Cette étape de tension est avantageusement réalisée par une irradiation de la couche par des rayons infrarouges moyens émis par une lampe émettrice de radiations comprises entre 2,5

et 3 microns, par exemple une lampe de la société FRANCE RAYONNEMENT avec une puissance rayonnée de 14 kW/m² environ.

L'exemple de réalisation pratique qui suit illustre de façon non limitative l'invention.

5

EXEMPLE

On prépare la résine de base (résine DL18) en mélangeant les composants suivants dans les proportions indiquées (exprimés en grammes) :

| | | |
|----|----------------------------------|-------|
| 10 | DESMODUR 2010 (BAYER) | 44,7 |
| | Monoacrylate de butanediol | 15,3 |
| | TMP formal (LAROMER 8887) | 38,4 |
| | Dibutyl-dilaurate | 0,152 |
| | Acétate d'éthyle | 1,368 |

15

Ensuite, on mélange la résine de base aux autres composants suivants, dans les proportions indiquées au tableau 1, de façon à obtenir deux compositions différentes (indiquées comme comp. 1 et comp. 2), susceptibles d'être appliquées comme vernis :

20

TABLEAU 1

| Composants | Comp. 1 (g) | Comp. 2 (g) |
|---------------------------|-------------|-------------|
| Résine de base (DL18) | 75 | 85 |
| TB02 | 2 | 4 |
| Vicure55/TEPO-mélange 2:1 | 2 | 5 |
| EFKA-83 | 1 | 1 |
| EFKA-88 | 1 | 3 |
| SARBOX400 (*) | 3 | 6 |
| METHYLAL | 30 | 60 |

(*) = acide polyméthacrylique en solution à 70% dans le méthoxypropanol

25

Les compositions du tableau 1 sont appliquées sur des glaces témoin en polycarbonate par couches de 20 et 30 microns d'épaisseur pour les compositions 1 et 2, respectivement par projection en deux couches successives,

après irradiation préalable des glaces nues par des UV à la fréquence de 365 nm, effectuées pendant des durées suffisantes pour décharger sur les glaces une énergie de 7J/cm². Les glaces en polycarbonate vernies sont ensuite maintenues dans un four à 50°C pendant 5mn ou à 25°C pendant 10 mn avec une vitesse d'air de 0,5 m/seconde avant d'être soumises à un traitement d'irradiation IR pendant 10 secondes.

Enfin, on effectue la photopolymérisation du vernis par irradiation UV effectuée à l'aide d'une lampe Hg-Pb capable d'émettre des radiations comprises entre 365 et 415 nm de longueurs d'ondes et on complète celle-ci par cuisson au four à 130°C pendant 10 mn.

Les couches protectrices polymérisées obtenues avec les deux compositions préparées sont hautement flexibles, transparentes, résistantes et bien adhérentes à la surface de polycarbonate.

Le tableau 2 ci-dessous donne les résultats des tests effectués selon la norme ISO 11341 sur deux supports en polycarbonate revêtus respectivement d'une couche de vernis selon l'invention de 30 µm, appliquée dans les conditions décrites ci-dessus.

TABLEAU 2

| | Δb à 500h | Δb à 1000h | Δb à 1500h | Δb à 2000h | Δb à 3000h | Δb à 4000h | Rétention brillant à 4000h | Δb à 5000h | Rétention brillant à 5000h |
|------------|--------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|----------------------------------|---------------|----------------------------------|
| Comp. 1 | -0,8 | -0,6 | -0,3 | -0,2 | 0,1 | 0,3 | 96 % | 0,8 | 91 |
| Comp. 2 | -0,2 | -0,4 | -0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 96 | 0,6 | 90 |

REVENDICATIONS

1- Méthode pour protéger contre les éraflures et les intempéries une
5 glace en matière plastique synthétique pour projecteurs de véhicules, ladite
méthode comprenant les étapes de vernissage d'au moins une surface exposée de la
glace avec une composition polymérisable autocicatrisante et de polymérisation de
ladite composition en une couche solide, souple ou flexible et adhérente à ladite
10 surface exposée, caractérisée en ce qu'on utilise une composition polymérisable
autocicatrisante monocomposante à base de polyuréthane-acrylique comprenant
en outre au moins une substance photoabsorbante dans un premier intervalle
prédéterminé de longueurs d'ondes, susceptible d'assurer la protection de la glace
contre l'action de la lumière solaire et en ce que ladite étape de polymérisation est
15 effectuée par photopolymérisation UV activée par exposition de ladite couche
déposée sur la glace à des radiations de longueurs d'ondes comprises dans un
deuxième intervalle prédéterminé de longueurs d'ondes supérieures à celles du
premier intervalle.

2- Méthode selon la revendication 1, caractérisée en ce que ladite
couche souple ou flexible présente une dureté PERSOZ mesurée selon la norme
20 NFT 30016 inférieure à 120 secondes, de préférence inférieure à 100 secondes, de
préférence encore inférieure à 80 secondes.

3- Méthode selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que
l'épaisseur de la couche protectrice, mesurée sur la couche sèche, est supérieure à
20 μm , de préférence supérieure à 25 μm , de préférence comprise entre 25 et
35 μm .

4- Méthode selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que
25 ladite étape de polymérisation est effectuée par irradiation de la glace et de ladite
composition déposée sur celle-ci à l'aide d'une lampe à mercure chargée d'iodure
de plomb.

5- Méthode selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que
30 l'on utilise une glace en polycarbonate et en ce qu'elle comprend, en combinaison,
les étapes suivantes :

- pré-traitement d'activation au moins de ladite surface exposée de la
glace par irradiation UV de la glace à l'aide de lampes opérant à une
longueur d'onde de 365 nm environ,

- 5
 - dépôt sur la glace d'une couche d'au moins 20 microns (mesurée sur film sec) de ladite composition polymérisable monocomposante,
 - désolvatation de ladite couche par chauffage de celle-ci à une température supérieure à 25°C et pour un temps non supérieur à 10 mn,
 - irradiation de la couche par des rayonnements de longueurs d'ondes comprises entre 365 et 415 nm,
 - cuisson au four.
- 10
 - 6- Méthode selon la revendication 5, caractérisée en ce que ladite étape de dépôt de la couche de composition polymérisable monocomposant est effectuée par projection et en deux temps successifs.
 - 7- Méthode selon la revendication 5 ou 6, caractérisée en ce que, avant l'étape d'irradiation et après l'étape de désolvatation, on effectue une étape de tension de la couche de ladite composition polymérisable appliquée à la glace, ladite étape de tension étant constituée par une irradiation de la couche aux infrarouges.
- 15
 - 8- Méthode selon la revendication 7, caractérisée en ce que ladite irradiation à l'infrarouge est effectuée de façon à irradier sur la couche de vernis une énergie de 14 kW/m² en 10 secondes.
- 20
 - 9- Méthode selon l'une des revendications 5 à 8, caractérisée en ce que ladite étape de pré-traitement est effectuée de façon à décharger sur la glace une énergie non inférieure à 7 joule/cm² et en ce que ladite étape d'irradiation pour obtenir la polymérisation est effectuée de façon à décharger sur ladite couche une
- 25
 - énergie comprise entre 1,6 et 2J/cm².
 - 10- Composition polymérisable transparente notamment destinée à protéger contre les éraflures et les intempéries des glaces pour projecteurs de véhicules, caractérisée en ce qu'elle comprend en combinaison :
- 30
 - au moins un uréthane acrylate en solution dans un monoacrylate,
 - au moins un solvant constitué par du diméthoxyméthane,
 - au moins un composé photoabsorbant UV susceptible de filtrer les radiations de longueurs d'ondes comprises dans un premier intervalle prédéterminé,
- 35
 - au moins un composé photoinitiateur UV activable par exposition à des radiations comprises dans un deuxième intervalle prédéterminé

de longueurs d'ondes, les longueurs d'ondes comprises dans ledit deuxième intervalle étant supérieures à celles du premier intervalle.

11- Composition selon la revendication 10, caractérisée en ce que ledit monoacrylate est l'acrylate de TMP formal.

5 12- Composition selon la revendication 10 ou 11, caractérisée en ce que ledit uréthane acrylate est préparé par mélange d'un prépolymère polyisocyanate avec un monoacrylate de diol.

10 13- Composition selon l'une des revendications 10 à 12, caractérisée en ce que ledit composé photoabsorbant est une triazine, en combinaison avec un HALS neutre.

15 14- Composition polymérisable selon l'une des revendications 10 à 13, caractérisée en ce que ces différents composants à l'exception du diméthoxyméthane sont en solution dans ledit monoacrylate, la fonction de diluant pour l'application de la composition polymérisable étant assurée par le diméthoxyméthane.

15- Composition selon l'une des revendications 10 à 14, caractérisée en ce qu'elle comprend du siloxane photopolymérisable ou hydroxylé pour augmenter le caractère glissant de la surface après la polymérisation.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PC 1 / FR 96/00177

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08J/18 //C08L69:00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C08J B05D C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X | EP,A,0 445 570 (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 11 September 1991 see claims 1,3,9,10 see page 2, line 53 - page 3, line 2 see page 3, line 16 - line 23 --- | 1 |
| A | DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 85-002810[01] & JP,A,59 202 229 (SUMITOMO BAKELITE KK) , 16 November 1984 see abstract --- | 1 |
| A | EP,A,0 002 676 (GAF CORPORATION) 11 July 1979 see claims 1,9 see page 12, line 1 - line 12 --- | 1 |
| | -/-- | |

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 March 1996

Date of mailing of the international search report

19.04.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Niaounakis, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PC1/FR 96/00177

| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|--|--|-----------------------|
| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | <p>DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 90-235369[31] & JP,A,02 163 134 (MITSUBISHI RAYON KK) , 22 June 1990 see abstract</p> <p align="center">---</p> | 1 |
| A | <p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012 no. 455 (C-548) ,29 November 1988 & JP,A,63 178145 (KANTO SEIKI CO. LTD.) 19 November 1987, see abstract</p> <p align="center">-----</p> | 1 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/FR 96/00177

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|------------------|
| EP-A-0445570 | 11-09-91 | AU-B- 642211 | 14-10-93 |
| | | AU-B- 7205591 | 05-09-91 |
| | | JP-A- 4220411 | 11-08-92 |
| | | US-A- 5162390 | 10-11-92 |
| | | US-A- 5227240 | 13-07-93 |
| ----- | | | |
| EP-A-0002676 | 11-07-79 | US-A- 4129667 | 12-12-78 |
| | | CA-A- 1106525 | 04-08-81 |
| | | JP-A- 54106543 | 21-08-79 |
| | | US-A- 4216267 | 05-08-80 |
| ----- | | | |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dern. Internationale No
PC1/FR 96/00177

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 C08J7/18 //C08L69:00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C08J B05D C09D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie * | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-------------|--|-------------------------------|
| X | EP,A,0 445 570 (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 11 Septembre 1991 voir revendications 1,3,9,10 voir page 2, ligne 53 - page 3, ligne 2 voir page 3, ligne 16 - ligne 23 --- | 1 |
| A | DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 85-002810[01] & JP,A,59 202 229 (SUMITOMO BAKELITE KK) , 16 Novembre 1984 voir abrégé --- | 1 |
| A | EP,A,0 002 676 (GAF CORPORATION) 11 Juillet 1979 voir revendications 1,9 voir page 12, ligne 1 - ligne 12 --- | 1 |
| | -/-- | |

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

28 Mars 1996

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

19.04.96

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Niaounakis, M

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No
PC1/FR 96/00177

| C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | |
|---|--|-------------------------------|
| Catégorie | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
| A | <p>DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 90-235369[31] & JP,A,02 163 134 (MITSUBISHI RAYON KK) , 22 Juin 1990 voir abrégé</p> <p style="text-align: center;">---</p> | 1 |
| A | <p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012 no. 455 (C-548) ,29 Novembre 1988 & JP,A,63 178145 (KANTO SEIKI CO. LTD.) 19 Novembre 1987, voir abrégé</p> <p style="text-align: center;">-----</p> | 1 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE
 Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Derr. Internationale No
 PC1/FR 96/00177

| Document brevet cité au rapport de recherche | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|------------------------|---|------------------------|
| EP-A-0445570 | 11-09-91 | AU-B- 642211 | 14-10-93 |
| | | AU-B- 7205591 | 05-09-91 |
| | | JP-A- 4220411 | 11-08-92 |
| | | US-A- 5162390 | 10-11-92 |
| | | US-A- 5227240 | 13-07-93 |
| ----- | | | |
| EP-A-0002676 | 11-07-79 | US-A- 4129667 | 12-12-78 |
| | | CA-A- 1106525 | 04-08-81 |
| | | JP-A- 54106543 | 21-08-79 |
| | | US-A- 4216267 | 05-08-80 |
| ----- | | | |