

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21) **N° 79 25841**

(54) Procédé de coloration d'une couche de matière plastique et couche de matière plastique colorée obtenue.

(51) Classification internationale (Int. Cl. 3). D 06 P 3/24; B 32 B 17/00, 27/40; C 03 C 27/12.

(22) Date de dépôt..... 17 octobre 1979.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande ..... B.O.P.I. — « Listes » n° 18 du 30-4-1981.

(71) Déposant : SAINT-GOBAIN INDUSTRIES, résidant en France.

(72) Invention de : Philippe Wojkiewicz et Daniel Dages.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Saint-Gobain Recherche, Service des brevets,  
39, quai Lucien Lefranc, 93304 Aubervilliers, Cedex.

PROCEDE DE COLORATION D'UNE COUCHE DE MATIERE  
PLASTIQUE ET COUCHE DE MATIERE PLASTIQUE COLOREE  
OBTENUE.

15 La présente invention concerne les vitrages feuilletés comprenant une couche de matière plastique colorée. Elle concerne plus particulièrement un procédé de coloration d'une couche de matière plastique transparente, formée essentiellement d'un polyuréthane et entrant dans la 20 composition d'un vitrage feuilleté, notamment d'une couche de matière plastique antilacérante et autocicatrisable formée essentiellement d'un polyuréthane thermodurcissable.

Récemment, il est apparu des vitrages feuilletés de sécurité qui, utilisés en grandes dimensions sur les véhicules de transport ou dans le bâtiment et en de petites 25 dimensions, dans la lunetterie, les masques, les lentilles, les écrans, etc... comprennent un support monolithe ou feuilleté, en verre ou en matière plastique, recouvert et ce généralement par l'intermédiaire d'une couche adhésive, 30 d'une couche de matière plastique antilacérante, c'est à dire qu'en cas de bris du vitrage, cette couche recouvre les arêtes vives du support rigide et empêche des blessures éventuelles dues à ces arêtes vives. Cette couche est aussi autocicatrisable, c'est à dire qu'elle est constituée d'une 35 matière plastique de laquelle des impressions locales accidentelles disparaissent spontanément après un court laps de temps, de l'ordre de quelques secondes à quelques minutes par exemple, la vitesse de cicatrisation étant fonction

de la nature de l'impression locale et de la température de la matière plastique. De tels vitrages feuilletés sont décrits par exemple dans les publications de brevets français 2 187 719, 2 316 913, 2 320 563, 2 398 606.

5 Pour divers usages, il est intéressant de colorer une couche de matière plastique entrant dans la composition d'un vitrage feuilleté.

On peut ainsi réduire le spectre de transmission lumineuse des vitrages, par exemple en supprimant les 10 rayonnements ultra violet (UV) et/ou des rayonnements infrarouge (IR) et/ou une partie du spectre visible. Ceci est particulièrement intéressant pour des lunettes de ski ou de soleil par exemple qui peuvent absorber une grande partie, ou la totalité, des rayons UV.

15 La coloration d'une couche de matière plastique dans un vitrage feuilleté peut aussi améliorer la vision en donnant des images plus contrastées, par temps de brouillard notamment.

20 La coloration peut encore procurer au vitrage un aspect esthétique.

On a proposé de colorer la couche, préalablement assemblée avec le support, par trempage du vitrage feuilleté dans un bain contenant des dispersions ou des solutions de colorants.

25 Par ce procédé, la liaison de la feuille de matière plastique avec le support peut être altérée, ou alors la coloration n'est pas stable et le colorant peut facilement s'extraire de la couche par de l'eau ou d'autres solvants.

30 L'invention propose un nouveau procédé de coloration d'une couche de matière plastique transparente formée essentiellement d'un polyuréthane, notamment une couche formée essentiellement d'un polyuréthane thermodurcissable, par trempage de la couche de matière plastique dans un bain de colorants réactifs, c'est à dire qu'ils possèdent 35 au moins un groupement susceptible de réagir avec le polyuréthane, en milieu acide, et notamment dans un bain aqueux ou hydro-alcoolique.

Sous un des aspects de l'invention, on plonge la couche de matière plastique dans le bain susdit alors

qu'elle est sous forme d'une feuille mono ou multicouches, avant assemblage avec le support.

Sous un des aspects préférés de l'invention, on plonge l'ensemble du support et de la couche formant le vitrage feuilleté dans un bain, notamment aqueux ou hydro-alcoolique, de colorants réactifs, en milieu acide.

Il est en effet intéressant de pouvoir colorer la couche de matière plastique alors qu'elle est déjà assemblée avec le support pour former le vitrage feuilleté, cet assemblage pouvant être préliminaire ou définitif.

Dans ce cas, la fabrication du vitrage feuilleté non coloré peut être réalisée en série, et la coloration peut être réalisée au détail par des opticiens ou des miroitiers.

Les vitrages feuilletés que l'on trempe dans le bain colorant peuvent être des vitrages automobiles, de bâtiments, des verres de lunettes, des masques, des lentilles, des écrans, etc...

Suivant une caractéristique avantageuse de l'invention, le bain de trempage est à une température de l'ordre de 60°C, et moins, ce qui est peu élevé pour une coloration de ce type.

Suivant une autre caractéristique de l'invention, la durée de trempage est généralement inférieure à une heure et plutôt de l'ordre de quelques minutes. Cette durée peut varier en fonction des colorants utilisés, de la température du bain, du pH de ce bain, de la coloration et de la transmission désirée, une élévation de la température ayant généralement pour conséquence une augmentation de la vitesse de la coloration.

Généralement, le pH du bain de trempage est inférieur à 4 et de préférence il est de l'ordre de 2 lorsque le bain contient des acides forts comme décrit par la suite.

Les colorants réactifs qui peuvent être utilisés pour colorer la couche de matière plastique comprenant essentiellement un polyuréthane, notamment une couche antila-cérante et autocicatrisable, ont par exemple comme groupements réactifs -des monochlorotriazinyles ou des dichlorotriazinyles comme des CIBACRONE commercialisés sous cette appellation par la société CIBA GEIGY, par exemple les

CIBACRONE bleu BRP, bleu BE, rouge brillant 3 BP, rouge brillant PE, jaune or PC, jaune brillant 3 GP, des PROCION M ou H commercialisés par la société ICI, par exemple les PROCION rouge H3B, bleu HRG, écarlate MXG, bleu MXR, jaune MXGR, - des monochlorodifluoropyrimidines tels que les DRIMALANE jaune F3GL, écarlate FWL et bleu F2GL commercialisés par la société SANDOZ, - des trichloropyrimidiles tels des DRIMARENE commercialisés par la société SANDOZ ou des REACTONE commercialisés par la société CIBA GEIGY, - des dichloroquinoxalines tels des LEVAFIX E, commercialisés par la société DUPONT DE NEMOURS, - des éthylènes sulfanimides tels des LEVAFIX commercialisés par la société BAYER, - des groupements du type cyclo-éthylène-immonium tels d'autres LEVAFIX commercialisés par la société BAYER, - des vinyle - sulfones tels des REMAZOL commercialisés par la société HOECHST, des CAVALITE commercialisés par la société DUPONT DE NEMOURS, - des acrylamides tels des PROCILANE commercialisés par la société ICI, des PRIMAZINE commercialisés par la société BASF, etc... On peut encore utiliser des colorants commercialisés sous l'appellation LANASOL par la société CIBA GEIGY, par exemple les LANASOL bleu 3 G, jaune 4 G, rouge B, ou ceux commercialisés sous l'appellation PROCINYL par la société ICI, par exemple les PROCINYL bleu R, rouge G, jaune G.

Les bains de trempage peuvent contenir un ou le cas échéant, plusieurs colorants réactifs selon la teinte désirée. La concentration des bains en colorants réactifs peut varier largement. On utilise généralement des bains contenant de l'ordre de 0,5 à 10 g et plutôt de 1 à 3 g de colorant réactif par litre de bain.

Les bains colorants hydro-alcooliques peuvent contenir jusqu'à 50 % et plus d'alcool environ. Cependant à ces concentrations élevées en alcool on peut observer une diminution notable de la solubilité de certains colorants réactifs qui précipitent alors. De plus un bain alcoolique ou hydro-alcoolique trop concentré en alcool peut présenter d'autres inconvénients et notamment une évaporation de l'alcool lorsqu'il est porté à une température de l'ordre de 60°C, d'où une nuisance pour l'environnement. Comme

alcool on utilise de préférence l'éthanol.

Pour acidifier le bain de trempage on peut utiliser des acides forts tels l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique, l'acide phosphorique ou des 5 acides organiques tels l'acide formique, l'acide para-toluène-sulfurique, l'acide sulfanilique, l'acide acétique, l'acide oxalique.

Les acides préférés sont généralement l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique ; l'acide nitrique peut 10 avec certains colorants produire des changements de teintes de ceux-ci.

Afin d'homogénéiser la coloration du bain, celui-ci peut encore contenir un électrolyte. Ce dernier peut-être un sel minéral couramment utilisé comme électrolyte dans 15 des bains de colorants. On utilise par exemple le chlorure de sodium ou le sulfate de sodium et cela avec des quantités pouvant être par exemple 10 fois supérieures environ aux quantités de colorant.

Parmi les couches de polyuréthanes qui se colorent suivant l'invention, on peut citer les couches de polyuréthanes thermodurcissables formés à partir d'isocyanates difonctionnels aliphatiques comme le 1,6-hexanediisocyanate, le 2,2,4-triméthyl -1,6 -hexanediisocyanate, le 2,4, 4-triméthyl - 1,6- hexanediisocyanate, le 1,3-bis (isocyanatométhyl) benzène, le bis(4-isocyanatocyclohexyl)méthane, le bis (3-méthyl-4-isocyanatocyclohexyl)méthane, le 2,2-bis(4-isocyanatocyclohexyl)propane et le 3-isocyanatométhyl -3,5,5-triméthylcyclohexylisocyanate, ainsi que les biurets, isocyanurates et prépolymères de ceux de ces composés ayant une fonctionnalité de 3 ou davantage- et d'autre part de polyols polyfonctionnels, comme les polyols ramifiés tels que les polyesterpolyols et polyétherpolyols obtenus par réaction d'alcools polyfonctionnels, comme le 1,2,3- propane-triol (glycérol) le 2,2-bis (hydroxyméthyl)-1-propanol(triméthyloléthane), le 2,2-bis(hydroxyméthyl)-1-butanol (triméthylolpropane), le 1,2,4-butanetriol, le 1,2,6- hexanetriol, le 2,2-bis(hydroxyméthyl)-1,3-propanediol (penta-érythritol) et le 1,2,3,4,5,6-hexanehexol(sorbitol), avec 30 des diacides aliphatiques comme l'acide malonique, l'acide 35

succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide subérique et l'acide sébacique ou avec des éthers cycliques, comme l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de 1,2-propylène et le tétrahydrofurane, le poids moléculaire des polyols 5 ramifiés étant généralement d'environ 250 à 4000 et de préférence d'environ 450 à 2000. Des mélanges de différents polyisocyanates et polyols peuvent être utilisés.

Des couches de polyuréthanes thermoplastiques peuvent également être colorées par le procédé suivant l'invention. En tant que polyuréthanes thermoplastiques on peut citer ceux formés à partir d'isocyanates difonctionnels aliphatiques et de polyesterspolyols ou polyétherpolyols ; les polyesterspolyols sont par exemple les produits de réaction d'un ou plusieurs diacides, comme l'acide de malonique, l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide subérique ou l'acide sébacique et de diols, comme le 1,2-éthanediol(éthylène-glycol), le 1,2-propanediol, le 1,3-propanediol, le 1,2-butanediol, le 1,3-butanediol, le 1,4-butanediol, le 2,2-diméthyl-20 1,3-propanediol (néopentylglycol), le 1,6-hexanediol, le 2-méthyl-2,4-pantanediol, le 3-méthyl-2,4-pantanediol, le 2-éthyl-1,3-hexanediol, le 2,2,4-triméthyl-1,3-pantanediol, le diéthylèneglycol, le triéthylèneglycol, les polyéthylèneglycols, le dipropylèneglycol, le tripropylèneglycol, 25 les polypropylèneglycols ou le 2,2-bis (4-hydroxycyclohexyl) propane, éventuellement à l'état de mélange. Dans la préparation des polyesterspolyols on peut ajouter des lactones comme le gamma-butyrolactone, le gamma-valérolactone, le delta-valérolactone et l'epsilon-caprolactone. Le poids 30 moléculaire des polyesterspolyols est généralement de 500 à 4000 environ et de préférence de 1000 à 2000.

Les exemples suivants illustrent l'invention :

Exemples 1 à 85

On prépare des bains de trempage hydro-alcoolique 35 par mélange de 250 ml d'eau et 100 ml d'éthanol auquel on ajoute 5 g de chlorure de sodium agissant comme électrolyte et 0,5 g de colorant réactif qui selon l'exemple est le CIBACRONE bleu BRP, rouge brillant 3 BP, or jaune BE, ou le LANASOL bleu 3 G, jaune 4 G, rouge B, ou le PROCION

bleu MXR, bleu HGR, rouge H3B, écarlate MXG, jaune MXGR, jaune H4G, orange H2R, ou le PROCINYL bleu R, rouge G, jaune G, ou le DRIMALANE bleu F2GL, rouge FWL, jaune F2GL.

Le pH du bain est amené à 2 par addition d'un acide 5 fort qui selon l'exemple est l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, l'acide phosphorique, l'acide nitrique, ou à 4 par addition d'un acide organique qui selon l'exemple est l'acide formique ou l'acide oxalique. Les bains sont portés à une température de 60°C. Dans les bains préparés 10 on trempe une feuille de matière plastique transparente et incolore comprenant une couche de matière plastique anti-lacérante et autocicatrisable formée essentiellement d'un polyuréthane thermodurcissable et une couche de matière plastique en polyuréthane ayant des propriétés adhésives, 15 une telle feuille est décrite dans la publication de brevet français 2 398 606. La durée de trempage est de 20 minutes environ. Après trempage, l'excès de colorant peut être éliminé par des techniques courantes, par exemple, par lavage ou trempage. Le colorant contenu dans la couche de 20 matière plastique peut éventuellement être fixé par trempage dans un bain fixateur.

Les résultats quant à l'intensité de la coloration des feuilles sont rassemblés dans le tableau ci-après. Les qualificatifs forte, moyenne, faible concernent l'intensité 25 de la coloration.

		acide:						
		$H_2SO_4$	HCl	$H_3PO_4$	$HNO_3$	$H_2CO_2$	$H_3C_2O_4$	"
"	colorant	:						"
"		:						"
"	<u>CIBACRONE</u>	:						"
5	bleu BRP	:	forte	forte	forte	moyen.	faible	"
"	rouge brillant	:	forte	forte	forte	faible	faible	"
"	3 BP	:						"
"	or jaune RE	:	forte	moyen.	faible		faible	"
"	<u>LANASOL</u>	:						"
10	bleu 3G	:	forte	forte	moyen.	moyen.	moyen.	"
"	jaune 4G	:	forte	forte	forte	moyen.	moyen.	"
"	rouge B	:	forte	forte	forte	moyen.	moyen.	"
"	<u>PROCION</u>	:						"
"	bleu MXR	:	forte	forte	forte	forte	forte	"
15	bleu HGR	:	forte	forte	forte	moyen.		"
"	rouge H3B	:	forte	forte	forte	forte		"
"	écarlate MX	:	forte	forte	forte	forte		"
"	jaune MXR	:	forte	forte	forte	forte		"
"	jaune H4G	:	faible	moyen.	faible	faible	faible	"
20	orange H2R	:	faible	faible	faible		faible	"
"	<u>PROCINYL</u>	:						"
"	bleu R	:	forte	forte	moyen.	forte	forte	"
"	rouge G	:	moyen.	forte	forte	forte	forte	"
"	jaune G	:	forte	forte	forte	forte	forte	"
25	<u>DRIMALAN</u>	:						"
"	bleu F2GL	:	forte			forte	forte	"
"	rouge FWL	:	moyen.			forte	forte	"
"	jaune F3GL	:	forte			forte	forte	"
"								"

30 On voit que la coloration obtenue est fonction de l'acide utilisé. Les acides donnant de meilleurs résultats sont les acides forts, et de préférence l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique.

Les propriétés d'autocicatrisation et d'antilacération de la couche de matière plastique ne sont pas influencées par le traitement subi. La coloration est stable et résiste à l'extraction, elle n'est pas influencée par le lavage ultérieur de la feuille avec de l'eau ou un liquide organique comme un alcool par exemple.

Exemples 86 à 171.

On utilise les mêmes bains de trempage que dans les exemples précédents. Ici, on trempe des vitrages feuilletés comprenant la couche de matière plastique autocicatrisable 5 et antilacérante, par exemple un verre de lunette en verre recouvert de cette couche, éventuellement par l'intermédiaire d'une couche de colle. Comme décrit dans la publication de brevet français 2 398 606, ces vitrages feuilletés ont été assemblés par passage à l'autoclave où ils subissent 10 un cycle de pressage sous une pression de l'ordre de 10 bars à une température de 130°C, durant 1 heure. La durée du trempage est de 40 minutes.

Après trempage les vitrages feuilletés colorés sont examinés notamment en ce qui concerne l'intensité de la coloration et la force de la liaison entre la couche de matière plastique colorée et le support. La coloration obtenue par trempage du vitrage feuilleté dans le bain est pour une durée légèrement supérieure, semblable à celle obtenue par trempage de la feuille uniquement. Après trempage, 20 l'excès de colorant peut être éliminé par lavage ou trempage dans un bain adéquat. Le colorant peut éventuellement être fixé par trempage dans un bain fixateur. La coloration de la couche est stable et elle résiste bien à l'extraction.

25 Deux cas de décoloration de la couche de matière plastique sont observés, notamment lorsqu'on utilise un bain contenant du CIBACRONE bleu BRP et de l'acide nitrique et un bain contenant du CIBACRONE rouge brillant 3 BP et de l'acide nitrique.

30 Dans aucun cas, l'opération de coloration n'affecte ou alors très peu, la qualité de l'adhésion entre la couche de matière plastique et le support en verre.

Des essais semblables à ceux des exemples 1 à 171 ont été réalisés avec les mêmes colorants, à pH acide, dans 35 bains aqueux.

Les résultats de ces essais sont comparables à ceux obtenus avec des bains hydro-alcooliques. Toutefois, l'intensité de la coloration obtenue peut être dans certains cas légèrement plus faible que celle obtenue par trempage de la

couche de matière plastique dans les bains hydro-alcooliques.

Des essais complémentaires ont montré que le traitement n'affecte pas non plus la liaison entre la couche de matière plastique antilacérante et autocicatrisable et le support lorsque celui-ci est en matière plastique tel un polycarbonate.

REVENDICATIONS

1. Procédé de coloration d'une couche de matière plastique transparente formée essentiellement d'un polyuréthane et entrant dans la composition d'un vitrage feuilleté, par 5 trempage dans un bain colorant, caractérisé en ce qu'on trempe la couche dans un bain d'au moins un colorant réactif, en milieu acide.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le bain est un bain aqueux.
- 10 3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le bain est un bain hydro-alcoolique.
4. Procédé selon une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le bain a un pH inférieur à 4 et de préférence de l'ordre de 2 lorsqu'il contient un acide fort.
- 15 5. Procédé selon une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le bain a une température de l'ordre de 60°C et moins.
6. Procédé selon une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que les colorants réactifs sont choisis notamment parmi les colorants ayant comme groupement réactif des monochlorotriazinyles, dichlorotriazinyles, monochlorodifluoropyrimidines, acrylamides, trichloropyrimidiles, dichloroquinoxalines, éthylène-sulfonimides, du type cyclo-éthylène-immonium, vinylesulfones.
- 25 7. Procédé selon une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le bain contient un acide choisi parmi les acides forts tels l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique, l'acide phosphorique ou les acides faibles tels l'acide oxalique, l'acide formique, l'acide acétique.
- 30 8. Procédé selon les revendications 7, caractérisé en ce que l'acide est choisi parmi l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique.
9. Procédé selon une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le bain contient un électrolyte notamment 35 un sel minéral tel que le chlorure de sodium.
10. Procédé selon une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'on trempe la couche dans le bain colorant avant assemblage avec un support monolithique ou feuilleté pour former le vitrage feuilleté, la couche faisant partie d'une

feuille flexible.

11. Procédé selon une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'on trempe la couche alors qu'elle est déjà assemblée avec le support monolithique ou feuilleté pour former le vitrage feuilleté.

12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que la liaison entre la couche et le support au moment du trempage est définitive et que cette liaison n'est pas affectée par le trempage.

10 13. Procédé selon une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que la concentration en colorant réactif du bain est comprise entre 0,5 et 10 g par litre de bain et de préférence entre 1 et 3 g par litre.

14. Application du procédé selon une des revendications 1 à 13 à la coloration d'une couche transparente de matière plastique antilacérante et autocicatrisable formée essentiellement d'un polyuréthane thermodurcissable.

15 15. Application du procédé selon la revendication 14 caractérisé en ce qu'avant trempage, la couche transparente de matière plastique antilacérante et autocicatrisable adhère définitivement à un support monolithique ou feuilleté en verre ou en matière plastique, par l'intermédiaire d'une couche adhésive.

16. Couche de matière plastique transparente colorée selon une des revendications 1 à 15.

17. Vitrage feuilleté notamment vitrage automobile, de bâtiments, verre de lunettes, lentilles, masques, écrans, comprenant une couche colorée selon la revendication 16.