

**(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)**

**(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle**
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
5 juin 2003 (05.06.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 03/046028 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C08F 290/06, 220/12, 220/30, G02B 1/04

(74) Mandataires : **CATHERINE, Alain**; Cabinet Harle et Phelip, 7, rue de Madrid, F-75008 Paris etc. (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR02/04050

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Date de dépôt international :
26 novembre 2002 (26.11.2002)

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

Déclaration en vertu de la règle 4.17 :
— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)) pour US seulement

(30) Données relatives à la priorité :

01/15273 26 novembre 2001 (26.11.2001) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
ESSILOR INTERNATIONAL COMPAGNIE GENERALE D'OPTIQUE [FR/FR]; 147, rue de Paris, F-94227 Charenton Cedex (FR).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: COMPOSITION CAPABLE OF FREE RADICAL POLYMERIZATION RESULTING IN SHOCKPROOF ORGANIC GLASS MATERIALS

(54) Titre : COMPOSITION POLYMERISABLE PAR VOIE RADICALAIRE CONDUISANT A DES VERRES ORGANIQUES RESISTANTS AU CHOC

(57) Abstract: The invention concerns a composition capable of free radical polymerization comprising: a first constituent A including at least an oligomer bearing at least two functions capable of free radical polymerization and whereof the homopolymer has a glass transition temperature (Tg) less than 50 °C, said constituent being capable of resulting by polymerization in a (co)polymer having a glass transition temperature (Tg) not higher than 50 °C, preferably not higher than 0 °C and more preferably still ranging between 50 °C and 10 °C, said oligomer representing more than 15 %, preferably less than 20 % of the total weight of polymerisable monomers present in the composition; and a second constituent B including at least a (meth)acrylic monomer bearing at least a H bond promoter group, said (meth)acrylic monomer representing at least 15 % of the total weight of the polymerisable monomers and oligomers present in the composition when said monomer is a methacrylic monomer and at least 35 % of the total weight of polymerisable monomers and oligomers present in the composition when said monomer is an acrylic monomer.

WO 03/046028 A1

(57) Abrégé : Composition polymérisable par voie radicalaire comprenant : - un premier constituant A comprenant au moins un oligomère porteur d'au moins deux fonctions polymérisables par voie radicalaire et dont l'homopolymère a une température de transition vitreuse (Tg) inférieure à 50°C, ce constituant étant capable de conduire par polymérisation à un (co)polymère ayant une température de transition vitreuse (Tg) égale ou inférieure à 50°C, de préférence égale ou inférieure à 0°C et mieux allant de -50°C à -10°C, cet oligomère représentant plus de 15%, de préférence au moins 20% du poids total des monomères polymérisables présents dans la composition ; et - un second constituant B comprenant au moins un monomère (méth)acrylique, porteur d'au moins un groupe promoteur de liaison H, ce monomère (méth)acrylique représentant au moins 15% du poids total des monomères et oligomères polymérisables présents dans la composition lorsque ce monomère est un monomère méthacrylique et au moins 35% du poids total des monomères et oligomères polymérisables présents dans la composition lorsque ce monomère est un monomère acrylique.



- *avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues*

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

Composition polymérisable par voie radicalaire conduisant à des verres organiques résistants au choc

L'invention concerne d'une manière générale des compositions 5 photopolymérisables et/ou polymérisables par voie thermique, selon le type d'amorceur utilisé pour la réaction, qui conduisent à des verres transparents, en particulier des verres ophtalmiques, présentant une bonne résistance au choc.

Un des verres organiques les plus connus et utilisé pour ses 10 excellentes propriétés de résistance au choc est le polycarbonate de bisphénol-A, communément appelé PC, et ses dérivés. Ce verre, qui est un matériau thermoplastique, donne toute satisfaction au porteur et peut être produit à des coûts avantageux par injection en utilisant des presses à injecter, tout à fait adaptées pour la production de masse.

Lorsqu'il s'agit de verres dits de prescription, c'est-à-dire fabriqués à la 15 demande en fonction de la correction à apporter à la vue du porteur de lunette, on utilise un verre semi-fini, préalablement injecté et dont une des faces possède déjà sa géométrie définitive et l'on procède au surfaçage de la seconde face, suivi d'opérations de doucissage et de polissage au moyen d'outils appropriés.

Des verres en matériau résistant au choc à base de polyuréthane-polyurée ont été récemment mis sur le marché sous la marque TRIVEX®. La 20 technique d'obtention de tels verres est décrite dans le brevet US-6 127 505.

D'autres matériaux de la même famille chimique, mais incorporant du 25 soufre augmentant l'indice de réfraction, sont décrits dans les demandes de brevets internationales WO 01/36.507 et WO 01/36.508.

Ces matériaux sont obtenus par polycondensation, selon un procédé délicat à mener.

La demande de brevet européen EP 1 035 142 décrit la 30 polymérisation d'un matériau copolymère acrylique pour l'obtention d'articles ophtalmiques qui comprend la polymérisation d'au moins un acide carboxylique α,β -éthyléniquement insaturé et au moins un monomère d'aryl(méth)acrylate en présence d'un agent de réticulation. L'agent de réticulation qui peut représenter 0,5 à 15% en poids du poids total des monomères présents dans la 35 composition, comprend en particulier l'éthylèneglycol diméthacrylate, le diéthylèneglycol diméthacrylate, le polyéthylèneglycol diméthacrylate, l'allyle méthacrylate, le 1,3-propanediol diméthacrylate, l'allyle méthacrylate, le 1,6-hexanediol diméthacrylate, le 1,3-butanediol diméthacrylate, le 1,4-butanediol

diméthacrylate ainsi que des composés divinyliques incluant des hydrocarbures divinyliques et le benzène divinylique.

Les exemples de cette demande de brevet ne font état que de l'utilisation comme agent de réticulation de l'éthylèneglycol diméthacrylate ou 5 du 1,3-butanediol diméthacrylate.

10 L'article de Robert A. SCOTT et Nicolas A. PEPPAS « Compositional effects on network structure of highly cross-linked copolymers of PEG-containing multiacrylates with acrylic acid (influence de la composition sur la structure du réseau de copolymères hautement réticulés de multiacrylates contenant du PEG avec l'acide acrylique) » décrit une composition photopolymérisable contenant du PEG 400 diacrylate et 23,6% en poids d'acide acrylique.

15 Il serait donc souhaitable de pouvoir disposer d'une composition polymérisable par voie radicalaire, en particulier par photopolymérisation, qui conduise à un matériau polymère présentant une haute résistance au choc, de bonnes propriétés thermomécaniques, une faible absorption d'eau et qui puisse être utilisée pour la fabrication de substrats transparents, en particulier d'articles d'optiques tels que des lentilles ophtalmiques.

20 Les problèmes techniques ci-dessus sont résolus selon la présente invention, par une composition polymérisable par voie radicalaire comprenant :

25 - un premier constituant A comprenant au moins un oligomère porteur d'au moins deux fonctions polymérisables par voie radicalaire et dont l'homopolymère a une température de transition vitreuse (T_g) inférieure à 50°C, ce constituant A étant capable de conduire par polymérisation à un polymère ayant une température de transition vitreuse (T_g) < à 50°C, de préférence égale ou inférieure à 0°C et mieux allant de -50°C à -10°C, l'oligomère du constituant A représentant plus de 15%, de préférence au moins 20% du poids total des espèces polymérisables présentes dans la composition ; et

30 - un second constituant B comprenant au moins un monomère (méth)acrylique porteur d'au moins un groupe promoteur de liaison H, ce monomère (méth)acrylique représentant au moins 15% du poids total des espèces polymérisables présentes dans la composition lorsque ce monomère est un monomère méthacrylique et au moins 35% du poids total de ces espèces polymérisables lorsque ce monomère est un monomère acrylique.

35 De préférence, l'oligomère du constituant A est un composé difonctionnel.

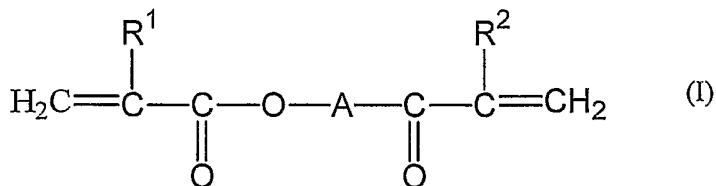
Généralement l'oligomère du constituant A a une masse molaire moyenne en nombre qui varie de 100 à 5000, de préférence 200 à 4000, mieux encore de 300 à 2000 g.mole⁻¹.

5 L'oligomère du premier constituant A est choisi de préférence parmi les poly(alkylène)glycols di(méth)acrylate, le bisphénol-A di(méth)acrylate polyéthoxylé, les oligomères dithio(méth)acrylates et les uréthanes di(méth)acrylates, les thioruéthanes di(méth)acrylates, les polysulfures di(méth)acrylates.

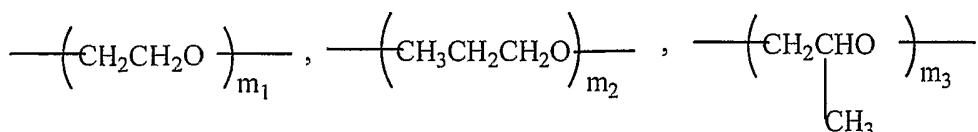
10 Les polyalkylèneglycol di(méth)acrylates préférés sont les polyéthylèneglycol et les polypropylèneglycol di(méth)acrylates, en particulier les polypropylèneglycol di(méth)acrylates et tout particulièrement, les polypropylèneglycol diméthacrylates.

15 L'oligomère diméthacrylate préféré est un polypropylèneglycol diméthacrylate de masse molaire moyenne en nombre de l'ordre de 530 g.mol⁻¹ (PPG 400 DMA) commercialisé sous la dénomination SR644OP par la société CRAY VALLEY.

Ces oligomères polyéthylène ou polypropylèneglycol di(méth)acrylates convenant pour la présente invention peuvent être représentés par la formule :



dans laquelle R¹ et R² représentent H ou CH₃, A représente un radical divalent de formule :



où m₁, m₂ et m₃ sont chacun un entier variant de 4 à 20.

Lorsque plusieurs oligomères (I) sont utilisés en mélange, on peut définir une valeur moyenne :

30

$$\begin{array}{c}
 20 \\
 \overline{m} = \sum X_m \cdot m \\
 m = 4
 \end{array}$$

dans laquelle X_m est le ratio en poids de l'oligomère (I) pour lequel A comporte m motifs éthylène ou propylèneglycol dans sa chaîne par rapport au poids total des oligomères de formule (I) du mélange.

Lorsque l'on utilise, comme premier constituant A de l'invention, des 5 produits commerciaux qui sont déjà des mélanges d'oligomères, on accède facilement à cette valeur m en effectuant une analyse par HPLC du mélange t en calculant le rapport :

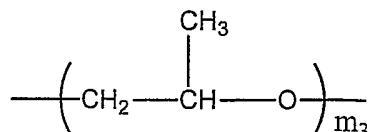
$$10 \quad X_m = \frac{S_m}{S_{\text{total}}}$$

où S_m représente la surface du pic correspondant au monomère (I) comportant m motif propylèneglycol dans le radical divalent A, et S_{total} représente la surface totale de tous les pics correspondant aux monomères (I) pour lesquels m varie 15 de 4 à 20.

Selon l'invention, on utilise préférentiellement des mélanges de plusieurs oligomères (I) pour lesquels la valeur moyenne \bar{m} telle que définie ci-dessus varie entre 5 et 10, préférentiellement entre 6 et 9.

Cependant, il est possible d'utiliser des mélanges de plusieurs 20 oligomères (I) pour lesquelles la valeur moyenne est supérieure à 20 et de préférence comprise entre 30 et 40. Le calcul de la valeur moyenne est effectuée comme ci-dessus, mais pour l'ensemble des fractions oligométriques, y compris bien entendu pour les oligomères (I) pour lesquels la valeur \bar{m} est supérieure à 20. Un oligomère commercial existe pour A = propoxy et $\bar{m} = 32$.

25 De préférence encore, les monomères (I) possèdent une structure ramifiée, c'est-à-dire que le radical divalent A représente :

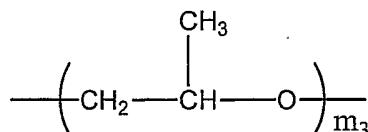


30 m_3 ayant la signification indiquée précédemment.

Les monomères (I) sont disponibles commercialement auprès de la société CRAY VALLEY sous la dénomination commerciale SR6440P, CD6440P et auprès de la société SHIN NAKAMURA sous la dénomination

commerciale 9PG et auprès de la société UCB sous la dénomination commerciale PPG400.

Le SR6440P est un mélange de plusieurs monomères (I) dont le motif central est :



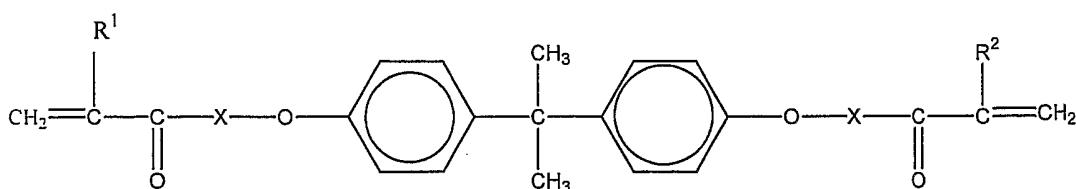
avec m_3 entier prenant les valeurs de 3 à 10 selon les ratios massiques suivants :

	$m_3 = 3$	2%
10	$m_3 = 4$	8%
	$m_3 = 5$	14%
	$m_3 = 6$	20%
	$m_3 = 7$	27%
	$m_3 = 8$	19%
	$m_3 = 9$	9%
15	$m_3 = 10$	1%

avec une valeur moyenne $\bar{m}_3 = 6,6$.

Une autre classe d'oligomère di(méth)acrylate convenant pour le constituant A de composition de l'invention comprend les diméthacrylates de bisphénol-A polyalcoylié (de préférence éthoxylé ou propoxylé) ayant de 10 à 20 motifs alcoxy (en valeur moyenne).

Parmi ces composés de bisphénol-A di(méth)acrylates, on peut citer les composés de formule (II) :



25 dans laquelle R^1 et R^2 représentent, indépendamment l'un de l'autre, H ou CH_3 , X représente $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})-$, $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})-$ ou $-(\text{CH}_2-\text{CHCH}_3-\text{O})-$, de préférence $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})-$, et $n_1 + n_2$ a une valeur moyenne de 10 à 50, de préférence 10 à 40.

Des composés préférés répondant à la formule ci-dessus sont ceux pour lesquels $R^1 = R^2 = \text{CH}_3$, X = $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$, et $n_1 + n_2 = 10$ ou $n_1 + n_2 = 30$.

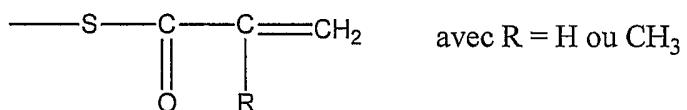
Les oligomères de bisphénol-A éthoxylés di(méth)acrylate préférés sont le bisphénol-A diméthacrylate à 30 motifs éthoxy (BPA30EODMA)

commercialisés sous les dénominations BPE-1300N par SHIN NAKAMURA CHEMICALS et SR 9036 par la société CRAY VALLEY, le bisphénol-A diméthacrylate a 32 motifs propoxy, le bisphénol-A diacrylate a 32 motifs propoxy et le bisphénol-A diacrylate à 16 motifs propoxy.

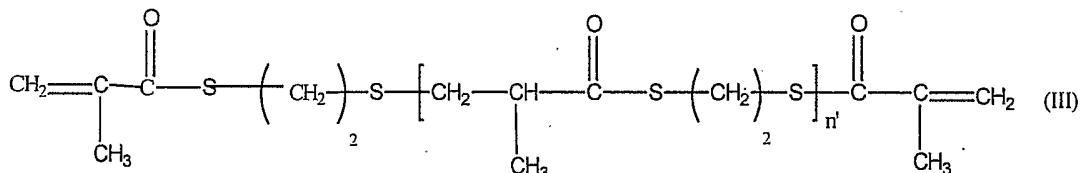
5 L'oligomère de bisphénol-A particulièrement préféré est le BPA30EODMA.

L'oligomère du constituant A des compositions de l'invention peut aussi être un di[thio(méth)acrylate], c'est-à-dire un composé oligomère renfermant deux fonctions :

10



en particulier un dithiométhacrylate répondant à la formule :



15 où n est un entier de 1 à 10, ou un mélange de tels dithiométhacrylates.

L'oligomère du constituant A peut encore être un uréthane di(méth)acrylate. On citera en particulier les uréthanes diacrylates aliphatiques commercialisés par la société CRAY VALLEY sous les dénominations CN934, 935, 965, 963, 966, 967, 981 et par la société UCB sous les dénominations EBECRYL 230, 244, 245, 270, 284, 285, 4830, 4835, et 8800 et les uréthanes diacrylates aromatiques commercialisés par la société CRAY VALLEY sous les dénominations CN 970, 972, 973 et 976 et la société UCB sous les dénominations EBECRYL 210, 215 et 4244.

20 Lorsque l'oligomère du constituant A est un uréthane di(méth)acrylate, on utilise de préférence des taux élevés de constituants B (au moins 40% en poids des espèces polymérisables présentes dans la composition).

25 Le constituant A des compositions de l'invention peut en outre comprendre au moins un autre comonomère, non oligomère, comportant au moins une fonction polymérisable par voie radicalaire et de préférence deux fonctions polymérisables par voie radicalaire.

30 Les comonomères préférés pour le constituant A sont les comonomères mono ou di(méth)acrylates tels que les alkyl(méth)acrylates

comme le méthyl(méth)acrylate et l'éthyl(méth)acrylate, le cycloalkyl(méth)acrylate comme le cycloéthyl(méth)acrylate et le dicyclopentyl(méth)acrylate, les aryl(méth)acrylates comme le phényl(méth)acrylate, le benzyl(méth)acrylate, les naphtyl(méth)acrylates, les 5 phénoxyalkyl(méth)acrylates comme le phénoxyéthyl(méth)acrylate et le phénoxybutyl(méth)acrylate, les alkylèneglycol diméthacrylate tels que l'éthylèneglycol di(méth)acrylate et le propylèneglycol di(méth)acrylate.

D'autres comonomères comprennent les composés vinyliques ou polyvinyliques ainsi que les composés allyliques ou polyallyliques tels que le 10 divinylbenzène.

Néanmoins, le choix de ces comonomères doit être tel que le premier constituant A conduise par polymérisation à un polymère ou copolymère ayant une température de transition vitreuse T_g égale ou inférieure à 50°C.

Le second constituant B est préférentiellement un composé monofonctionnel et en particulier un composé de formule :



dans laquelle R désigne H ou CH_3 , Z représente une simple liaison covalente 20 ou un groupement espaceur.

Z est de préférence une chaîne hydrocarbonée divalente, éventuellement interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes, préférentiellement choisis parmi O, S, N ou par un ou plusieurs groupements

25 carbonyle C=O , ester C(=O)-O- , C(=S)-O- ou

par un ou plusieurs groupements divalents choisis parmi :

-NH-CO-NH-

-NHCOO-

-NHCOS-

30 -NHCSS-.

Préférentiellement encore, la chaîne hydrocarbonée est une chaîne courte et comprend 1 à 10 atomes de carbone et mieux de 1 à 6 atomes de carbone.

A titre d'exemple, le groupement espaceur Z peut être un groupement 35 polyéther, polyester, polyuréthane, polyurée, polythiouréthane.

Z' est une chaîne courte monovalente, comportant préférentiellement de 1 à 10 atomes de carbone, et mieux encore de 1 à 6 atomes de carbone et comporte au moins un groupe promoteur de liaisons H choisi parmi les groupes :

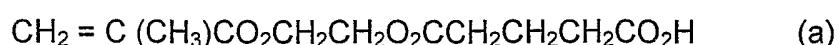
- 5 -COOH
- OH
- CONHR'
- NHCONHR''
- NHCOOR'''
- 10 -NHCOSR^{iv}
- NHR^v

dans lesquelles R', R'', R''', R^{iv}, R^v désignent, indépendamment les uns des autres, H ou un groupe alkyle de 1 à 10 atomes de carbone ou aryle de 6 à 10 atomes de carbone.

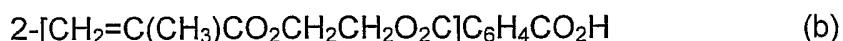
- 15 Le groupe alkyle peut être lui-même aliphatique ou cycloaliphatique.
Préférentiellement, le groupe alkyle représente CH₃.
Préférentiellement, Z' représente un groupe promoteur de liaison H choisi parmi les groupes COOH, OH et CONHR', de préférence un groupe COOH.

- 20 De préférence R est un groupe CH₃.
Le groupement promoteur de liaison H, dans le composé de formule IV peut être également, à lui seul, une fonction carbonyle et/ou une fonction amine tertiaire. Dans ce cas, ces deux fonctions interagissent avec les fonctions précédemment citées pour Z' et qui comportent toutes une liaison type X-H polaire (X=O, S, N ...) pour former des liaisons hydrogènes. Les fonctions carbonyle et amine tertiaire peuvent donc être utilisées en complément des fonctions promoteurs de liaison H précédemment citées.

- 25 30 Les monomères monofonctionnels porteurs de groupes précurseurs de liaison hydrogène préférés sont l'acide méthacrylique (AMA), l'acide acrylique (AA) et les monoesters (méth)acryliques de diacides carboxyliques tels que le mono-2(méthacryloyloxy)éthylsuccinate (MA succinate) de formule :



- 35 et le mono-2-(méthacryloyloxy)éthylphtalate (MA phtalate) de formule :



De préférence, le constituant B est l'acide méthacrylique.

De préférence encore, les constituants A et B sont uniquement des 5 composés méthacryliques.

Les compositions selon l'invention comprennent également un système d'amorçage de la polymérisation. Le système d'amorçage de polymérisation peut comporter un ou plusieurs agents d'amorçage de polymérisation thermique, ou photochimique. Ces agents d'amorçage sont bien 10 connus dans la technique et on peut utiliser tout agent d'amorçage classique. Parmi les agents d'amorçage de polymérisation thermique utilisables dans la présente invention, on peut citer les peroxydes tels que le peroxyde de benzoyle, le peroxydicarbonate de cyclohexyle, et le peroxydicarbonate 15 d'isopropyle.

Parmi les photoamorceurs, on peut citer, en particulier, l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoyldiphénylphosphine, la 1-hydroxycyclohexylephénylcétone, la 2,2-diméthoxy-1,2-diphénylethane-1-one, et les alkyl benzoyl éthers.

En général, les agents d'amorçage sont utilisés en proportion de 0,01 20 à 5% en poids par rapport au poids total des monomères polymérisables contenus dans la composition.

Les compositions polymérisables selon l'invention peuvent également comporter des additifs classiquement utilisés dans les compositions polymérisables pour le moulage d'articles d'optiques ou ophtalmiques, en 25 particulier des verres de lunettes et des lentilles, dans les proportions classiques, à savoir des agents de démoulage, des inhibiteurs, des colorants, des absorbeurs UV, des parfums, des déodorants, des antioxydants, des agents anti-jaunissement et des composés photochromiques.

L'intérêt de l'utilisation du composant B promoteur de liaison H est de 30 rigidifier le réseau très souple formé par le constituant A, sans toutefois introduire une densité de réticulation trop élevée qui serait préjudiciable à la résistance au choc du matériau final. Ainsi les matériaux polymérisés selon l'invention présentent les propriétés thermo-mécaniques requises, à savoir une bonne rigidité à 25°C, qui est la température d'utilisation des verres, et à 35 100°C, qui est la température atteinte à différentes étapes du procédé de fabrication du verre et lors des traitements ultérieurs (coloration, vernissage).

Les matériaux obtenus à partir des compositions selon l'invention ont un module élastique (E') à 100°C d'au moins 40 MPa, de préférence 100 MPa et mieux encore d'au moins 120 MPa, voire 150 MPa.

De préférence les compositions selon l'invention sont des compositions photopolymérisables et les matériaux obtenus par polymérisation des compositions selon l'invention sont de préférence des verres organiques obtenus par moulage classique, préférentiellement par photopolymérisation.

10 Comme indiqué précédemment, le verre peut être un verre semi-fini, c'est à dire qu'une de ses faces reste à surfacer à sa géométrie définitive, mais bien évidemment, le procédé peut également s'appliquer à la fabrication de verre fini, c'est à dire comportant leurs deux surfaces optiques à la géométrie souhaitée en fin de moulage.

15 On peut ainsi obtenir un verre fini dans les meilleurs délais par photopolymérisation en utilisant des dispositifs classiques de photopolymérisation, d'une manière beaucoup plus aisée à mettre en oeuvre et à contrôler que dans le cas d'une polycondensation.

Les verres obtenus présentent une excellente résistance aux chocs ainsi qu'une absorption d'eau très faible.

20 Les exemples suivants illustrent la présente invention. Dans les exemples, sauf indication contraire, tous les pourcentages et parties sont en poids.

Exemple 1

25 60 g de BPA30EODMA sont mélangés à 40 g d'acide méthacrylique à température ambiante. On mélange, on ajoute 0,1 g de CGI 819[®] (photoamorceur oxyde de phosphine de Ciba). La composition est obtenue dans une pièce à éclairage contrôlée dans un flacon en verre fumé.

La composition ainsi préparée est coulée dans un moule en deux parties en verre minéral préalablement nettoyées à la soude, assemblées parallèlement par un ruban adhésif Barnier et distant de deux millimètres.

30 La coulée s'opère de la manière suivante :

- on prélève la composition à l'aide d'une seringue stérile (20 ml) ;
- on désassemble partiellement le ruban adhésif pour créer une ouverture ;
- on insère l'embout de la seringue dans l'ouverture ;
- on injecte la composition dans le moule ; et
- on replace le ruban adhésif pour fermer de façon étanche le moule.

Le moule rempli est alors placé dans un four de polymérisation photochimique constitué de deux lampes UV.prima (lampes mercure) placées de part et d'autre à égale distance des parties du moule, le moule recevant de la part de chaque lampe un éclairement d'environ 40 milliwatts pendant 30 secondes.

Les mesures infrarouges permettent de suivre la conversion des doubles liaisons (méth)acrylique en fonction du temps d'irradiation UV. Après 30 secondes d'irradiation, la conversion est complète.

Après polymérisation, on enlève le ruban adhésif. Les verres sont ensuite démoulés puis contrôlés à la lampe à arc.

Un ultime recuit à 120°C permet de parfaire la polymérisation et de relaxer les contraintes résiduelles du substrat obtenu.

Les résultats sont indiqués dans le tableau I ci-dessous :

Exemples comparatif C1 et exemples 2 à 4.

On répète l'exemple 1 en faisant varier les proportions d'acide méthacrylique et BPA 30EODMA. Les proportions des constituants de départ ainsi que les résultats sont indiqués dans le tableau I ci-après.

L'exemple comparatif C1 comprend comme seul monomère polymérisable du BPA30EODMA.

TABLEAU I

Composition polymérisable (liquide)	C1	EX1	EX2	EX3	EX4
BPA 30EODMA (%)	100	60	50	45	70
AMA (%)	0	40	50	55	30
Agent de démoulage ¹ (%)	0	0	0,1	0,1	0,1
Absorbeur UV ² (%)	0	0	0,07	0	0
Amorceur de photopolymérisation ³ (%)	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%
n_D (25°C)	1,491	1,470	1,464	1,460	1,456
Densité	--	--	1,08	1,06	--
Matériau polymérisé solide					
n_e (25°C)	--	1,516	1,518	1,515	1,517
ν_e (25°C)	--	48	49	55	53
Densité	1,16	1,23	1,25	1,25	1,26
E' à 25°C (MPa)	--	1600	3560	4000	4500
E' à 100°C (MPa)	--	140	1300	1600	2200
Tg (°C)	-30	40	--	160	>160

1. ZELECUN (lubrifiant de DUPONT CHEMICALS)
- 5 2. UV 5411 : 2-(2-hydroxy-5'-t-octylphényl)benzotriazole de la société AMERICAN CYANAMID.
3. CGI 819® de la société CIBA GEIGY.

(Les quantités d'agent de démoulage, absorbeur UV et amorceur de photopolymérisation sont indiqués en % par rapport à 100 parties en poids des 10 constituants A et B.)

La molécule de départ BPA30EODMA (BPE-1300N de Shin Nakamura Chemical) est un composé bifonctionnel dont l'homopolymère est très souple ($T_g = -30^\circ\text{C}$ mesuré par calorimétrie différentielle à balayage).

La rigidification du réseau est illustrée par les valeurs croissantes de 15 E' (25°C), E' (100°C) et de la Tg lors de l'introduction d'acide méthacrylique. A partir de 50% d'acide méthacrylique, la Tg obtenue est supérieure à 150°C ce qui est particulièrement élevée pour un réseau thermo-durci acrylique.

La densité du matériau solide est relativement élevée, ce qui illustre l'intensité des interactions de type liaison hydrogène.

20 L'introduction de l'acide méthacrylique dans le système limite la reprise en eau du réseau. Pourtant, l'introduction de taux élevés de fonction

acide fortement polaire devrait conduire à un caractère hydrophile accru. Ce comportement montre que les liaisons acides interagissent fortement au sein du réseau polymère et ne sont plus disponibles pour des interactions avec les molécules d'eau du milieu extérieur.

5 Exemple comparatif C2 et Exemple 5.

On a procédé comme dans l'exemple 1 mais en remplaçant l'oligomère BPA30EODMA par un oligomère uréthane diacrylate CN965 de la société CRAY VALLEY. A titre de comparaison, on a polymérisé ce même uréthane diacrylate en l'absence d'acide acrylique. Les compositions et les 10 résultats sont donnés dans le tableau II ci-après :

TABLEAU II

Composition polymérisable (liquide)	C2	EX5
Uréthane acrylate (CN 965)	100	60
AA	0	40
Agent de démoulage	0	0,5
Absorbeur UV	0	0
Amorceur de photopolymérisation	0,1	0,1
Matériau polymérisé solide		
n_e (25°C)	1,4922	1,5031
ν_e (25°C)	55,2	54,5
Densité	--	1,23
E' à 25°C (MPa)	--	1500
E' à 100°C (MPa)	--	180
Tg (°C)	-30	125

Exemple comparatif C3 et exemples 6, 7 et 8.

On a répété l'exemple 1 en remplaçant le BPA30EODMA par du PPG 400 DMA en diverses proportions. Les compositions et les résultats sont 20 donnés dans le tableau III ci-après.

TABLEAU III

Composition polymérisable (liquide)	C3	EX6	EX7	EX8
PPG400DMA (%)	100	80	70	40
AMA (%)	--	20	30	60
Agent de démolage (%)	0	0	0	0,1
Absorbeur UV (%)	0	0	0	0
Amorceur de photopolymérisation ³ (%)	0,1	0,1	0,1	0,1
n_D (25°C)	1,450	1,44	1,45	1,45
Densité	1,01	1,01	1,01	1,02
Matériau polymérisé (solide)				
n_e (25°C)	1,48	1,492	1,494	--
v_e (25°C)	45	57	55	--
E' à 25°C (MPa)	--	1930	--	--
E' à 100°C (MPa)	--	210	--	--
Reprise en eau à 25°C	0,15	0,13	--	0,13
Tg	20	107	--	--

Les résultats montrent que la rigidification par l'acide méthacrylique a 5 lieu même à des taux faibles d'acide méthacrylique (20%) et que d'autre part la présence des groupements propoxy permet d'accéder à des taux de reprise en eau extrêmement faibles.

Exemple comparatif C4 et exemples 9 à 11

On procède comme précédemment mais en utilisant pour le 10 constituant A un mélange d'oligomères BPA30EODMA et PPG 400 DMA.

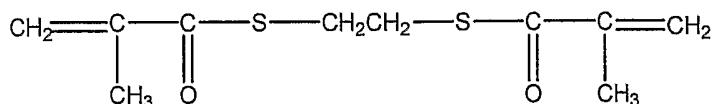
Les compositions ainsi que les résultats obtenus sont donnés dans le tableau IV ci-après.

TABLEAU IV

Composition polymérisable (liquide)	C4	EX9	EX10	EX11
PPG 400 DMA	50	40	30	25
BPA 30EODMA (%)	50	40	30	25
AMA	--	20	40	50
Agent de démoulage (%)	0	0	0	0,1
Absorbeur UV (%)	0	0	0	0
Amorceur de photopolymérisation (%)	0,1	0,1	0,1	0,1
n_D (25°C)	1,471	1,465	1,458	1,453
Densité	1,07	1,05	1,05	1,04
Matériau polymérisé (solide)				
n_e (25°C)	--	1,503	--	--
v_e (25°C)	--	52	--	--
E' à 25°C (MPa)	--	--	1990	3900
E' à 100°C (MPa)	--	--	440	1600
Tg (°C)	< 20	--	147	163

Exemple comparatif C5 et exemple 12 et 13.

5 On procède comme précédemment mais en utilisant pour le composant A un mélange d'oligomère BPA30EODMA et de dithiométhacrylate W constitué d'un mélange d'un premier composant répondant à la formule III (avec n' variant de 1 à 10) et d'un second composant répondant à la formule :



10 dans un ratio massif respectif premier composant / second composant 65/35. Les compositions et les résultats sont indiqués dans le tableau V ci-après :

TABLEAU V

Composition polymérisable (liquide)	C5	EX12	EX13
Dithiométhacrylate W (%)	50	40	30
BPA 30EODMA (%)	50	40	30
AMA	--	20	40
Agent de démoulage (%)	0	0	0
Absorbeur UV (%)	0	0	0
Amorceur de photopolymérisation (%)	0.1	0.1	0.1
n_D (25°C)	1,528	1,508	1,490
Densité	1,16	1,13	1,10
Matériau polymérisé (solide)			
n_e (25°C)	1,555	1,553	1,542
v_e (25°C)	42	44	48
E' à 25°C (MPa)	--	916	3840
E' à 100°C (MPa)	--	85	1140
T_g (°C)	< 20	70	157

La rigidification par l'acide méthacrylique est effective dans tous les cas.

Exemple 14.

On a reproduit les exemples ci-dessus en utilisant pour le constituant A un mélange de BPA30EODMA et de mono-2-(méthacryloyloxy)éthyl phtalate (MA phtalate) de la société ALDRICH.

Les proportions des constituants de la composition et les résultats sont indiqués dans le tableau VI.

TABLEAU VI

Composition polymérisable (liquide)	EX13
BPA 30EODMA (%)	25
MA phtalate (%)	25
AMA (%)	50
Agent de démoulage (%)	0,1
Absorbeur UV (%)	0
Amorceur de photopolymérisation (%)	0,1
n_D (25°C)	1,4698
Densité	1,09
Matériau polymérisé (solide)	
n_e (25°C)	1,5218
ν_e (25°C)	44,4
E' à 25°C (MPa)	2070
E' à 100°C (Mpa)	130
Tg (°C)	155
Reprise en eau à 25°C/ 30 minutes (%)	1

5

Exemple 15

On a réalisé comme décrit précédemment à partir de la composition de l'exemple 2 des verres sphériques de puissance -2 dioptries.

On a soumis les verres obtenus à un essai de résistance au choc par chute de bille d'énergie croissante (en augmentant la hauteur de chute jusqu'à la rupture).

Les résultats sont rapportés au tableau VII ci-dessous.

TABLEAU VII

	BPA30EODMA +50% AMA (EX2)
Epaisseur centre moyenne des verres testés	1,1
Nombre de verres cassés à la masse (de bille) de 520 g	6
Energie moyenne de rupture	>5800 mJ

Ces résultats montrent que les compositions selon l'invention permettent d'obtenir des résistances aux chocs élevées.

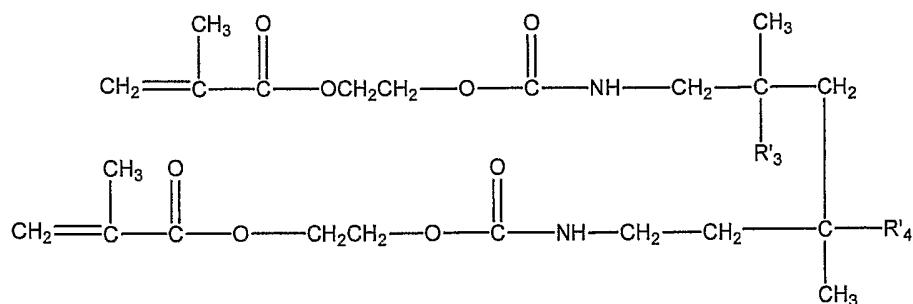
5 Exemple comparatif C6

On reproduit l'exemple 2 de la demande de brevet WO 01/09205 pour former des verres sphériques de puissance -2 dioptries.

Composition polymérisable	% massiques
SR 6440 P	52
* PLEX 6661-0	33
SR 423 A (méthacrylate d'isobornyle de la société CRAY VALLEY)	15

* Le PLEX 6661-0 de la société CRAY VALLEY a pour formule :

10



R'₃ et R'₄ désignant, indépendamment l'un de l'autre, H ou CH₃.

On soumet des verres obtenus, de puissance -2 dioptries et d'épaisseur centre 1,1 mm, à un essai de résistance au choc selon le même protocole que l'exemple 15.

15 Résultats :

- nombre de verres cassés à la masse de bille de 520g 31
- énergie moyenne de rupture 3300 mJ

20

REVENDICATIONS

1. Composition polymérisable par voie radicalaire comprenant :

- un premier constituant A comprenant au moins un oligomère porteur d'au moins deux fonctions polymérisables par voie radicalaire et dont l'homopolymère a une température de transition vitreuse (Tg) inférieure à 50°C, ce constituant étant capable de conduire par polymérisation à un (co)polymère ayant une température de transition vitreuse (Tg) égale ou inférieure à 50°C, de préférence égale ou inférieure à 0°C et mieux allant de -50°C à -10°C, cet oligomère représentant plus de 15%, de préférence au moins 20% du poids total des monomères polymérisables présents dans la composition ; et

- un second constituant B comprenant au moins un monomère (méth)acrylique, porteur d'au moins un groupe promoteur de liaison H, ce monomère (méth)acrylique représentant au moins 15% du poids total des monomères et oligomères polymérisables présents dans la composition lorsque ce monomère est un monomère méthacrylique et au moins 35% du poids total des monomères et oligomères polymérisables présents dans la composition lorsque ce monomère est un monomère acrylique.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'oligomère du premier constituant A est un oligomère difonctionnel.

3. Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que l'oligomère est un di(méth)acrylate, de préférence un diméthacrylate.

4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que l'oligomère à une masse molaire moyenne en nombre M_n de 100 à 5000, de préférence 200 à 4000 et mieux de 300 à 2000 g.mole⁻¹.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que l'oligomère est choisi parmi les poly(alkylène) glycol di(méth)acrylates, les bisphénol-A di(méth)acrylates polyéthoxylés, les dithio(méth)acrylates et les uréthanes di(méth) acrylates.

6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'oligomère est choisi parmi les poly(éthylène glycol) diméthacrylates et les poly(propylène glycol) diméthacrylates.

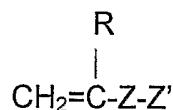
7. Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce que l'oligomère est un poly(propylène glycol) diméthacrylate de masse molaire moyenne en nombre d'environ 530g.mole⁻¹.

5 8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le constituant A comprend en outre au moins un autre comonomère, non oligomère, comportant au moins une fonction polymérisable par voie radicalaire.

9. Composition selon la revendication 8, caractérisée en ce que la fonction polymérisable par voie radicalaire est une fonction (méth)acrylate.

10 10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le monomère (méth)acrylique promoteur de liaisons H est un monomère monofonctionnel.

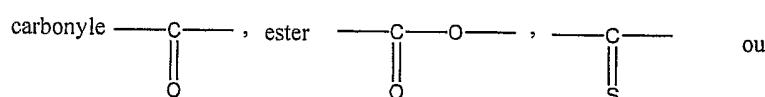
15 11. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le monomère (méth)acrylique promoteur de liaisons H répond à la formule :



20

où R représente H ou CH₃, Z représente une simple liaison covalente ou un groupe espaceur divalent et Z' est un groupe promoteur de liaisons H.

25 12. Composition selon la revendication 11, caractérisée en ce que Z est une chaîne hydrocarbonée divalente, éventuellement interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes, de préférence choisis parmi O, S et N, ou par un ou plusieurs groupements



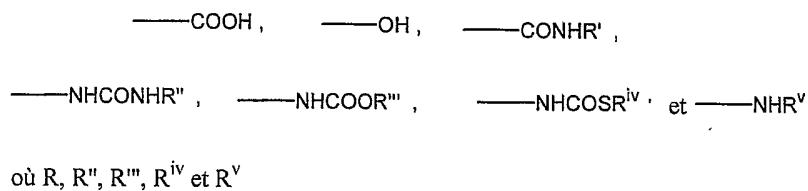
par un ou plusieurs groupements divalents choisi parmi :

30 -NH-CO-NH-,
-NH-COO-,
-NHCOS-,
-NHCSS-.

35 13. Composition selon la revendication 12, caractérisée en ce que la chaîne hydrocarbonée comprend 1 à 10 atomes de carbone, de préférence 1 à 6 atomes de carbone.

14. Composition selon la revendication 11, caractérisée en ce que Z est un groupement polyéther, polyester, polyuréthane, polyurée ou polyuréthane.

5 15. Composition selon l'une quelconque des revendications 11 à 14, caractérisée en ce que Z' est choisi parmi les groupes :



10 désignent, indépendamment les uns des autres, H ou un groupe alkyle en C₁-C₁₀ ou aryle en C₆-C₁₀.

16. Composition selon la revendication 15, caractérisée en ce que le groupe alkyle est un groupe aliphatique ou cycloaliphatique.

17. Composition selon la revendication 16, caractérisée en ce que le groupe aliphatique est -CH₃.

15 18. Composition selon l'une quelconque des revendications 11 à 17, caractérisée en ce que Z' est le groupe -COOH.

19. Composition selon l'une quelconque des revendications 11 à 18, caractérisée en ce que R est CH₃.

20 20. Composition selon la revendication 10, caractérisée en ce que le monomère (méth)acrylique promoteur de liaisons H est choisi parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, le mono-2-(méthacryloyloxy)éthyl succinate et le mono-2-(méthacryloyloxy)éthyl phtalate.

21. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre, une quantité effective d'au moins un agent d'amorçage de polymérisation thermique et/ou photochimique.

22. Produit résultant de la polymérisation thermique et/ou photochimique d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 20.

30 23. Produit selon la revendication 22, caractérisé en ce qu'il présente un module élastique E' à 100°C d'au moins 40 MPa, de préférence d'au moins 100 MPa, mieux d'au moins 120 MPa.

24. Produit selon l'une quelconque des revendications 21 à 23, caractérisé en ce qu'il consiste en un verre optique, en particulier, un verre ophtalmique, fini ou semi-fini.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intel Application No
PCT/FR 02/04050A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08F290/06 C08F220/12 C08F220/30 G02B1/04

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 7 C08F G02B A61L C08L C08G

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)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 713 433 A (GAGLIARDI CLAUDIO ET AL) 15 December 1987 (1987-12-15) * revendications 1, 5-8, particulièrement "methyl methacrylate" ; abrégé * column 3, line 29-42 --- X WO 01 09205 A (ESSILOR INT ;PRIMEL ODILE (FR); RICHARD GILLES (FR); YEAN LEANIRIT) 8 February 2001 (2001-02-08) * revendications ; page 4, ligne 28 - page 17, ligne 15 ; exemples * --- -/-	1,2,4,8, 10-13, 15-19, 21-24 1-24

 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

8 April 2003

Date of mailing of the international search report

17/04/2003

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

Hammond, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int	nal Application No
PCT/FR 02/04050	

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99 02574 A (ESSILOR INT ; CANO JEAN PAUL (FR); WIDAWSKI GILLES (FR); MAGNE JEAN) 21 January 1999 (1999-01-21) * revendications 1-16 ; page 1, ligne 1 - page 10, ligne 10 ; exemples * ---	1-24
X	FR 2 765 583 A (ESSILOR INT) 8 January 1999 (1999-01-08) * revendications 1-16 ; page 1, ligne 1 - page 9, ligne 25 ; exemples * ---	1-24
X	EP 1 035 142 A (NIDEK KK) 13 September 2000 (2000-09-13) cited in the application * revendication 1 ; page 5, ligne 6-14 ; page 4, ligne 32-35, 53-55 ; page 4, ligne 16-18 ; exemples 1-9 : table 1 ; revendications 8-20, 1-7 ; page 2, ligne 50 - page 3, ligne 52 * page 4, line 20,21 ---	1-13, 15-24
Y	EP 0 745 621 A (ESSILOR INT) 4 December 1996 (1996-12-04) * revendications 1-19 ; page 5, ligne 11 - page 6, ligne 9 * abstract ---	14 1-5, 8-13, 21-24
X	EP 0 453 149 A (PILKINGTON VISIONCARE INC) 23 October 1991 (1991-10-23) page 2, line 41-43; claims 1-21 ---	1-24
X	EP 0 114 080 A (ENICHIMICA SPA) 25 July 1984 (1984-07-25) * revendications 1,7-11, particulièrement "methyl methacrylate" * page 7, line 4 -page 8, line 27 ---	1,2,4,8, 10-13, 15-19, 21-24
X	EP 0 241 997 A (ENICHEM SINTESI) 21 October 1987 (1987-10-21) * revendications 1,5-8 ; page 4, ligne 7-28 * ---	1,2,4,8, 10-13, 15-19, 21-24
Y	US 5 880 171 A (BAE YOUNG C ET AL) 9 March 1999 (1999-03-09) * abrégé ; revendications 1-5,18 ; exemples * column 5, line 55-65 ---	14 -/-

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte
l Application No
PCT/FR 02/04050

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 076 742 A (BERLIN ALFRED ANISIMOVICH ET AL) 28 February 1978 (1978-02-28) * revendications 1-4 * column 1, line 5 -column 8, line 38 ----	1-24
A	US 5 380 901 A (ANTONUCCI JOSEPH M ET AL) 10 January 1995 (1995-01-10) abstract; claims 1,4 ----	1-24
A	WO 98 36006 A (ESSILOR INT ;CALDERADA ISABELLE (FR); SUNSOFT CORP (US)) 20 August 1998 (1998-08-20) abstract; claims 1-11 ----	1-24
A	US 5 807 906 A (BONVALLOT DOMINIQUE ET AL) 15 September 1998 (1998-09-15) abstract; claims 5-8 ----	1-24
A	US 4 534 888 A (COBBLEDICK DAVID S ET AL) 13 August 1985 (1985-08-13) column 1, line 55-62; claims 1-9 -----	1-24

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inte
nal Application No
PCT/FR 02/04050

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 4713433	A 15-12-1987	IN 172504 A1 IT 1190320 B AU 593900 B2 AU 7138487 A CA 1279432 A1 EP 0241997 A2 IE 59914 B1 JP 8022895 B JP 62256811 A AT 62259 T BR 8702192 A DE 3768998 D1 GR 3001840 T3 IN 169366 A1 KR 9007767 B1 MX 169473 B PT 84707 A ,B		04-09-1993 16-02-1988 22-02-1990 22-10-1987 22-01-1991 21-10-1987 20-04-1994 06-03-1996 09-11-1987 15-04-1991 17-02-1988 08-05-1991 23-11-1992 05-10-1991 19-10-1990 07-07-1993 01-05-1987
WO 0109205	A 08-02-2001	FR 2797264 A1 AU 6847200 A EP 1129118 A1 WO 0109205 A1 JP 2003506499 T US 2002061993 A1		09-02-2001 19-02-2001 05-09-2001 08-02-2001 18-02-2003 23-05-2002
WO 9902574	A 21-01-1999	FR 2765583 A1 FR 2765584 A1 AU 731071 B2 AU 8446098 A DE 69809698 D1 EP 0925315 A1 WO 9902574 A1 JP 2001500566 T US 2002107350 A1		08-01-1999 08-01-1999 22-03-2001 08-02-1999 09-01-2003 30-06-1999 21-01-1999 16-01-2001 08-08-2002
FR 2765583	A 08-01-1999	FR 2765583 A1 AU 731071 B2 AU 8446098 A DE 69809698 D1 EP 0925315 A1 FR 2765584 A1 WO 9902574 A1 JP 2001500566 T US 2002107350 A1		08-01-1999 22-03-2001 08-02-1999 09-01-2003 30-06-1999 08-01-1999 21-01-1999 16-01-2001 08-08-2002
EP 1035142	A 13-09-2000	EP 1035142 A1 JP 2000297123 A US 2002151667 A1		13-09-2000 24-10-2000 17-10-2002
EP 0745621	A 04-12-1996	FR 2734828 A1 AU 705542 B2 AU 5456396 A DE 69600238 D1 DE 69600238 T2 EP 0745621 A1 ES 2118008 T3 JP 9025321 A US 6184323 B1		06-12-1996 27-05-1999 12-12-1996 20-05-1998 03-12-1998 04-12-1996 01-09-1998 28-01-1997 06-02-2001

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/FR 02/04050

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0453149	A 23-10-1991	AU 641750 B2 AU 7516091 A DE 69108086 D1 DE 69108086 T2 EP 0453149 A2 HK 103195 A JP 3030115 B2 JP 4227617 A US 5373033 A		30-09-1993 24-10-1991 20-04-1995 19-10-1995 23-10-1991 07-07-1995 10-04-2000 17-08-1992 13-12-1994
EP 0114080	A 25-07-1984	IT 1160172 B AT 33255 T CA 1217299 A1 DE 3470164 D1 DK 8284 A EP 0114080 A1 ES 8506768 A1 FI 840115 A , B , GR 79457 A1 IE 56546 B1 JP 1761191 C JP 4040366 B JP 59140214 A NO 840085 A , B , PT 77960 A , B US 4521577 A		04-03-1987 15-04-1988 27-01-1987 05-05-1988 14-07-1984 25-07-1984 16-11-1985 14-07-1984 30-10-1984 28-08-1991 20-05-1993 02-07-1992 11-08-1984 16-07-1984 01-02-1984 04-06-1985
EP 0241997	A 21-10-1987	IN 172504 A1 IT 1190320 B AU 593900 B2 AU 7138487 A CA 1279432 A1 EP 0241997 A2 IE 59914 B1 JP 8022895 B JP 62256811 A US 4713433 A AT 62259 T BR 8702192 A DE 3768998 D1 GR 3001840 T3 IN 169366 A1 KR 9007767 B1 MX 169473 B PT 84707 A , B		04-09-1993 16-02-1988 22-02-1990 22-10-1987 22-01-1991 21-10-1987 20-04-1994 06-03-1996 09-11-1987 15-12-1987 15-04-1991 17-02-1988 08-05-1991 23-11-1992 05-10-1991 19-10-1990 07-07-1993 01-05-1987
US 5880171	A 09-03-1999	US 5278243 A US 5114632 A US 5110514 A AU 671643 B2 AU 4284693 A CA 2118115 A1 EP 0636064 A1 JP 7508937 T WO 9321010 A1 AT 186490 T AU 633093 B2 AU 5544490 A		11-01-1994 19-05-1992 05-05-1992 05-09-1996 18-11-1993 28-10-1993 01-02-1995 05-10-1995 28-10-1993 15-11-1999 21-01-1993 29-11-1990

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 02/04050

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
US 5880171	A	CA	2014985 A1		01-11-1990
		DE	69033349 D1		16-12-1999
		DE	69033349 T2		24-02-2000
		EP	0471022 A1		19-02-1992
		JP	7002336 B		18-01-1995
		JP	5504735 T		22-07-1993
		KR	9515120 B1		22-12-1995
		WO	9013413 A1		15-11-1990
US 4076742	A	28-02-1978	DE	2531180 A1	03-02-1977
			FR	2327259 A1	06-05-1977
			GB	1521901 A	16-08-1978
US 5380901	A	10-01-1995	NONE		
WO 9836006	A	20-08-1998	FR	2759702 A1	21-08-1998
			AU	6298098 A	08-09-1998
			EP	0894099 A1	03-02-1999
			WO	9836006 A1	20-08-1998
			US	6177507 B1	23-01-2001
US 5807906	A	15-09-1998	FR	2731081 A1	30-08-1996
			DE	69602469 D1	24-06-1999
			DE	69602469 T2	05-01-2000
			EP	0728572 A2	28-08-1996
			JP	8244130 A	24-09-1996
US 4534888	A	13-08-1985	US	4414173 A	08-11-1983
			US	4508785 A	02-04-1985
			US	4515710 A	07-05-1985

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Den Internationale No
PCT/FR 02/04050

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C08F290/06 C08F220/12 C08F220/30 G02B1/04

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 7 C08F G02B A61L C08L C08G

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 réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 4 713 433 A (GAGLIARDI CLAUDIO ET AL) 15 décembre 1987 (1987-12-15) * revendications 1, 5-8, particulièrement "methyl methacrylate" ; abrégé * colonne 3, ligne 29-42 ---	1,2,4,8, 10-13, 15-19, 21-24
X	WO 01 09205 A (ESSILOR INT ; PRIMEL ODILE (FR); RICHARD GILLES (FR); YEAN LEANIRIT) 8 février 2001 (2001-02-08) * revendications ; page 4, ligne 28 - page 17, ligne 15 ; exemples * --- -/-	1-24

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 8 avril 2003	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 17/04/2003
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 Hammond, A

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem Internationale No
PCT/FR 02/04050

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 99 02574 A (ESSILOR INT ; CANO JEAN PAUL (FR); WIDAWSKI GILLES (FR); MAGNE JEAN) 21 janvier 1999 (1999-01-21) * revendications 1-16 ; page 1, ligne 1 - page 10, ligne 10 ; exemples * ----	1-24
X	FR 2 765 583 A (ESSILOR INT) 8 janvier 1999 (1999-01-08) * revendications 1-16 ; page 1, ligne 1 - page 9, ligne 25 ; exemples * ----	1-24
X	EP 1 035 142 A (NIDEK KK) 13 septembre 2000 (2000-09-13) cité dans la demande * revendication 1 ; page 5, ligne 6-14 ; page 4, ligne 32-35, 53-55 ; page 4, ligne 16-18 ; exemples 1-9 : table 1 ; revendications 8-20, 1-7 ; page 2, ligne 50 - page 3, ligne 52 * page 4, ligne 20,21 ----	1-13, 15-24
Y	EP 0 745 621 A (ESSILOR INT) 4 décembre 1996 (1996-12-04) * revendications 1-19 ; page 5, ligne 11 - page 6, ligne 9 * abrégé ----	14 1-5, 8-13, 21-24
X	EP 0 453 149 A (PILKINGTON VISIONCARE INC) 23 octobre 1991 (1991-10-23) page 2, ligne 41-43; revendications 1-21 ----	1-24
X	EP 0 114 080 A (ENICHIMICA SPA) 25 juillet 1984 (1984-07-25) * revendications 1,7-11, particulièrement "methyl methacrylate") * page 7, ligne 4 -page 8, ligne 27 ----	1,2,4,8, 10-13, 15-19, 21-24
X	EP 0 241 997 A (ENICHEM SINTESI) 21 octobre 1987 (1987-10-21) * revendications 1,5-8 ; page 4, ligne 7-28 * ----	1,2,4,8, 10-13, 15-19, 21-24
Y	US 5 880 171 A (BAE YOUNG C ET AL) 9 mars 1999 (1999-03-09) * abrégé ; revendications 1-5,18 ; exemples * colonne 5, ligne 55-65 ----	14 -/-

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale N°

PCT/FR 02/04050

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	US 4 076 742 A (BERLIN ALFRED ANISIMOVICH ET AL) 28 février 1978 (1978-02-28) * revendications 1-4 * colonne 1, ligne 5 -colonne 8, ligne 38 ----	1-24
A	US 5 380 901 A (ANTONUCCI JOSEPH M ET AL) 10 janvier 1995 (1995-01-10) abrégé; revendications 1,4 ----	1-24
A	WO 98 36006 A (ESSILOR INT ;CALDERADA ISABELLE (FR); SUNSOFT CORP (US)) 20 août 1998 (1998-08-20) abrégé; revendications 1-11 ----	1-24
A	US 5 807 906 A (BONVALLOT DOMINIQUE ET AL) 15 septembre 1998 (1998-09-15) abrégé; revendications 5-8 ----	1-24
A	US 4 534 888 A (COBBLEDICK DAVID S ET AL) 13 août 1985 (1985-08-13) colonne 1, ligne 55-62; revendications 1-9 ----	1-24

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

 Dern. Internationale No
 PCT/FR 02/04050

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4713433	A 15-12-1987	IN 172504 A1 IT 1190320 B AU 593900 B2 AU 7138487 A CA 1279432 A1 EP 0241997 A2 IE 59914 B1 JP 8022895 B JP 62256811 A AT 62259 T BR 8702192 A DE 3768998 D1 GR 3001840 T3 IN 169366 A1 KR 9007767 B1 MX 169473 B PT 84707 A ,B	04-09-1993 16-02-1988 22-02-1990 22-10-1987 22-01-1991 21-10-1987 20-04-1994 06-03-1996 09-11-1987 15-04-1991 17-02-1988 08-05-1991 23-11-1992 05-10-1991 19-10-1990 07-07-1993 01-05-1987
WO 0109205	A 08-02-2001	FR 2797264 A1 AU 6847200 A EP 1129118 A1 WO 0109205 A1 JP 2003506499 T US 2002061993 A1	09-02-2001 19-02-2001 05-09-2001 08-02-2001 18-02-2003 23-05-2002
WO 9902574	A 21-01-1999	FR 2765583 A1 FR 2765584 A1 AU 731071 B2 AU 8446098 A DE 69809698 D1 EP 0925315 A1 WO 9902574 A1 JP 2001500566 T US 2002107350 A1	08-01-1999 08-01-1999 22-03-2001 08-02-1999 09-01-2003 30-06-1999 21-01-1999 16-01-2001 08-08-2002
FR 2765583	A 08-01-1999	FR 2765583 A1 AU 731071 B2 AU 8446098 A DE 69809698 D1 EP 0925315 A1 FR 2765584 A1 WO 9902574 A1 JP 2001500566 T US 2002107350 A1	08-01-1999 22-03-2001 08-02-1999 09-01-2003 30-06-1999 08-01-1999 21-01-1999 16-01-2001 08-08-2002
EP 1035142	A 13-09-2000	EP 1035142 A1 JP 2000297123 A US 2002151667 A1	13-09-2000 24-10-2000 17-10-2002
EP 0745621	A 04-12-1996	FR 2734828 A1 AU 705542 B2 AU 5456396 A DE 69600238 D1 DE 69600238 T2 EP 0745621 A1 ES 2118008 T3 JP 9025321 A US 6184323 B1	06-12-1996 27-05-1999 12-12-1996 20-05-1998 03-12-1998 04-12-1996 01-09-1998 28-01-1997 06-02-2001

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

 Der Internationale No
 PCT/FR 02/04050

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0453149	A	23-10-1991	AU 641750 B2 AU 7516091 A DE 69108086 D1 DE 69108086 T2 EP 0453149 A2 HK 103195 A JP 3030115 B2 JP 4227617 A US 5373033 A	30-09-1993 24-10-1991 20-04-1995 19-10-1995 23-10-1991 07-07-1995 10-04-2000 17-08-1992 13-12-1994
EP 0114080	A	25-07-1984	IT 1160172 B AT 33255 T CA 1217299 A1 DE 3470164 D1 DK 8284 A EP 0114080 A1 ES 8506768 A1 FI 840115 A ,B, GR 79457 A1 IE 56546 B1 JP 1761191 C JP 4040366 B JP 59140214 A NO 840085 A ,B, PT 77960 A ,B US 4521577 A	04-03-1987 15-04-1988 27-01-1987 05-05-1988 14-07-1984 25-07-1984 16-11-1985 14-07-1984 30-10-1984 28-08-1991 20-05-1993 02-07-1992 11-08-1984 16-07-1984 01-02-1984 04-06-1985
EP 0241997	A	21-10-1987	IN 172504 A1 IT 1190320 B AU 593900 B2 AU 7138487 A CA 1279432 A1 EP 0241997 A2 IE 59914 B1 JP 8022895 B JP 62256811 A US 4713433 A AT 62259 T BR 8702192 A DE 3768998 D1 GR 3001840 T3 IN 169366 A1 KR 9007767 B1 MX 169473 B PT 84707 A ,B	04-09-1993 16-02-1988 22-02-1990 22-10-1987 22-01-1991 21-10-1987 20-04-1994 06-03-1996 09-11-1987 15-12-1987 15-04-1991 17-02-1988 08-05-1991 23-11-1992 05-10-1991 19-10-1990 07-07-1993 01-05-1987
US 5880171	A	09-03-1999	US 5278243 A US 5114632 A US 5110514 A AU 671643 B2 AU 4284693 A CA 2118115 A1 EP 0636064 A1 JP 7508937 T WO 9321010 A1 AT 186490 T AU 633093 B2 AU 5544490 A	11-01-1994 19-05-1992 05-05-1992 05-09-1996 18-11-1993 28-10-1993 01-02-1995 05-10-1995 28-10-1993 15-11-1999 21-01-1993 29-11-1990

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem internationale No
PCT/FR 02/04050

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)			Date de publication
US 5880171	A	CA	2014985 A1		01-11-1990
		DE	69033349 D1		16-12-1999
		DE	69033349 T2		24-02-2000
		EP	0471022 A1		19-02-1992
		JP	7002336 B		18-01-1995
		JP	5504735 T		22-07-1993
		KR	9515120 B1		22-12-1995
		WO	9013413 A1		15-11-1990
US 4076742	A	28-02-1978	DE	2531180 A1	03-02-1977
			FR	2327259 A1	06-05-1977
			GB	1521901 A	16-08-1978
US 5380901	A	10-01-1995	AUCUN		
WO 9836006	A	20-08-1998	FR	2759702 A1	21-08-1998
			AU	6298098 A	08-09-1998
			EP	0894099 A1	03-02-1999
			WO	9836006 A1	20-08-1998
			US	6177507 B1	23-01-2001
US 5807906	A	15-09-1998	FR	2731081 A1	30-08-1996
			DE	69602469 D1	24-06-1999
			DE	69602469 T2	05-01-2000
			EP	0728572 A2	28-08-1996
			JP	8244130 A	24-09-1996
US 4534888	A	13-08-1985	US	4414173 A	08-11-1983
			US	4508785 A	02-04-1985
			US	4515710 A	07-05-1985