

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



PCT

(43) Date de la publication internationale  
9 février 2006 (09.02.2006)

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2006/013296 A1**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :  
**C03C 10/00**, 25/10

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2005/050445

(22) Date de dépôt international : 15 juin 2005 (15.06.2005)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
0407359 2 juillet 2004 (02.07.2004) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **EUKERAS.N.C.** [FR/FR]; 1 Avenue du Général de Gaulle, CHIERRY, F-02405 CHATEAU-THIERRY (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **VILATO, Pablo** [ES/FR]; SAINT-GOBAIN RECHERCHE, 39 Quai Lucien Lefranc, F-93300 AUBERVILLIERS (FR). **ROUILLO, Marie-Hélène** [FR/FR]; SAINT-GOBAIN RECHERCHE, 39 Quai Lucien Lefranc, F-93300 AUBERVILLIERS (FR). **FAILLAT, Caroline** [FR/FR]; SAINT-GOBAIN RECHERCHE, 39 Quai Lucien Lefranc, F-93300 AUBERVILLIERS (FR). **BESSON, Sophie** [FR/FR]; SAINT-GOBAIN RECHERCHE, 39 Quai Lucien Lefranc, F-93300 AUBERVILLIERS (FR). **LOHOU, Stéphane** [FR/FR]; SAINT-GOBAIN RECHERCHE, 39 Quai Lucien Lefranc, F-93300 AUBERVILLIERS (FR). **GAUME, Olivier** [FR/FR]; SAINT-GOBAIN

RECHERCHE, 39 Quai Lucien Lefranc, F-93300 AUBERVILLIERS (FR). **LE COUVIOUR, Didier** [FR/FR]; SAINT-GOBAIN RECHERCHE, 39 Quai Lucien Lefranc, F-93300 AUBERVILLIERS (FR).

(74) Mandataire : **GOLDENBERG, Virginie**; SAINT-GOBAIN RECHERCHE, 39 Quai Lucien Lefranc, F-93300 AUBERVILLIERS (FR).

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

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: COMPOSITION FOR TREATING GLASS-CERAMIC OR GLASS TO IMPROVE MECHANICAL STRENGTH THROUGH CURING OF SURFACE DEFECTS, TREATMENT METHODS

(54) Titre : COMPOSITION DE TRAITEMENT D'UNE VITROCÉRAMIQUE OU D'UN VERRE POUR AMELIORER LA RÉSISTANCE MÉCANIQUE PAR GUERISON DES DÉFAUTS DE SURFACE, PROCÉDÉS DE TRAITEMENT

(57) Abstract: The invention concerns a composition for treating the surface of glass-ceramic in particular in plate form, flat or hollow glass, or in the form of fibers, suitable for application in thin layer on said glass-ceramic or said glass. It comprises, in aqueous medium, the following constituents (A) and (B): (A) at least one compound comprising at least one function  $f_{(A)}$ ; and (B) at least one compound comprising at least one function  $f_{(B)}$  capable of reacting with the function(s)  $f_{(A)}$  of constituent (A) inside the thin layer applied on the glass-ceramic or the glass so as to transform the latter through polycondensation and/or polymerization into a solid layer, at least one of the compounds comprised in the definition of (A) and (B) containing at least one R-O- function bound to a silicon atom, R representing an alkyl radical, and at least part of the compounds containing at least one R-O- function bound to a silicon atom that may be in hydrolyzed form resulting from prehydrolysis or spontaneous hydrolysis occurring upon contact of the compound(s) with the aqueous medium.

(57) Abrégé : Cette composition de traitement de la surface d'une vitrocéramique notamment en plaque, d'un verre plat ou creux, ou sous forme de fibres, est apte à être appliquée en couche mince sur ladite vitrocéramique ou ledit verre. Elle comprend, en milieu aqueux, les constituants (A) et (B) suivants : (A) au moins un composé comportant au moins une fonction  $f_{(A)}$ ; et (B) au moins un composé comportant au moins une fonction  $f_{(B)}$  susceptible de réagir avec la ou les fonctions  $f_{(A)}$  du constituant (A) au sein de la couche mince appliquée sur la vitrocéramique ou le verre afin de transformer celle-ci par polycondensation et/ou polymérisation en une couche solide, au moins l'un des composés entrant dans la définition de (A) et de (B) comportant au moins une fonction R-O- rattachée à un atome de silicium, R représentant un reste alkyle, et au moins une partie des composés comportant au moins une fonction R-O- rattachée à un atome de silicium pouvant être sous une forme hydrolysée résultant d'une préhydrolyse ou d'une hydrolyse spontanée ayant lieu lors du contact du ou des composés avec le milieu aqueux.

**WO 2006/013296 A1**



*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 DE TRAITEMENT D'UNE VITROCÉRAMIQUE OU D'UN VERRE POUR AMÉLIORER LA RÉSISTANCE MÉCANIQUE PAR GUÉRISON DES DÉFAUTS DE SURFACE, PROCÉDÉS DE TRAITEMENT

5

La présente invention porte sur une composition de traitement d'une vitrocéramique notamment en plaque, d'un verre, en particulier d'un verre plat ou d'un verre creux (bouteilles, flacons, etc...), ou encore d'un verre sous forme de fibres, pour améliorer la résistance mécanique dudit verre par guérison des défauts de surface de celui-ci. Elle porte également sur les procédés de traitement correspondants, ainsi que sur les verres ainsi traités.

Dans la demande internationale WO 98/45216, est décrit un procédé de fabrication de récipients en verre creux, à surface imperméabilisée, suivant lequel on applique sur les récipients sortant de l'arche de recuisson en aval de la machine à fabriquer les récipients en verre creux, un agent de traitement à base aqueuse comprenant :

- (I) une composition à base aqueuse contenant des organopolysiloxanes, préparée à partir d'un alcoxysilane portant un groupe fonctionnel tel qu'amino, alkylamino, dialkylamino, époxy, etc... et d'alcoxysilanes choisis parmi les trialcoxysilanes, les dialcoxysilanes et les tétra-alcoxysilanes ; et
- (II) un composant exempt de silicium choisi parmi les cires, les esters partiels d'acides gras et/ou les acides gras, et pouvant contenir un tensio-actif.

La température de la surface du verre lors de l'application de l'agent de traitement s'élève à au moins 30°C, étant notamment de 30 à 150°C. Par ce traitement, la résistance à l'utilisation prolongée des récipients est améliorée.

Dans la demande internationale WO 98/45217, on décrit l'application de cet agent de revêtement en tant que deuxième couche, la première couche étant obtenue à partir d'un agent de traitement contenant un trialcoxysilane et/ou un dialcoxysilane et/ou un tétra-alcoxysilane ou leurs produits d'hydrolyse et/ou de condensation.

Le brevet américain US 6 403 175 B1 décrit un agent de traitement à froid des récipients en verre creux pour les renforcer en surface. Cet agent à base d'eau contient au moins les composants suivants : un trialcoxysilane, un

dialcoxysilane et/ou un tétraalcoxysilane, leurs produits d'hydrolyse et/ou leurs produits de condensation ; un mélange soluble dans l'eau d'un polyol et d'un agent de réticulation du polyol, la couche d'agent de traitement à froid ainsi appliquée étant ensuite soumise à une réticulation sur une plage de 5 température entre 100 et 350°C.

La Société déposante a cependant recherché à améliorer encore la résistance mécanique des plaques vitrocéramiques, des verres, en particulier des verres plats ou des verres creux, ou encore d'un verre sous forme de fibres, et elle a mis au point une nouvelle composition de revêtement fournissant 10 d'excellents résultats, ladite composition étant une composition aqueuse polymérisable ou polycondensable à la surface du verre pour former un film mince réagissant par ailleurs avec le verre par l'intermédiaire de fonctions SiOH ou SiOR (R = alkyle).

La présente invention a donc d'abord pour objet une composition de 15 traitement de la surface d'une vitrocéramique notamment en plaque, ou d'un verre, en particulier d'un verre plat ou d'un verre creux, ou encore d'un verre sous forme de fibres, ladite composition étant apte à être appliquée en couche mince sur ladite vitrocéramique ou ledit verre, caractérisée par le fait qu'elle comprend, en milieu aqueux, les constituants (A) et (B) suivants :

20

- (A) au moins un composé comportant au moins une fonction  $f_{(A)}$  ; et
- (B) au moins un composé comportant au moins une fonction  $f_{(B)}$  susceptible de réagir avec la ou les fonctions  $f_{(A)}$  du constituant (A) au sein de la 25 couche mince appliquée sur la vitrocéramique ou le verre afin de transformer celle-ci par polycondensation et/ou polymérisation en une couche solide,
  - au moins l'un des composés entrant dans la définition de (A) et de (B) comportant au moins une fonction R-O- rattachée à un atome de silicium, R représentant un reste alkyle, et
  - au moins une partie des composés comportant au moins une fonction R-O- rattachée à un atome de silicium pouvant être sous une forme hydrolysée

résultant d'une préhydrolyse ou d'une hydrolyse spontanée ayant lieu lors du contact du ou des composés avec le milieu aqueux.

Le reste alkyle pour R est notamment un reste alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, linéaire ou ramifié.

Les fonctions f<sub>(A)</sub> et f<sub>(B)</sub> peuvent notamment être choisies parmi les fonctions -NH<sub>2</sub>, -NH-, époxy, vinyle, (méth)acrylate, isocyanate, alcool.

En particulier, on peut choisir les fonctions f<sub>(A)</sub>/f<sub>(B)</sub> des constituants respectivement (A) et (B) parmi les familles indiquées dans le Tableau ci-après, 10 avec la voie de formation de la couche mince par polymérisation activée sous UV ou thermiquement :

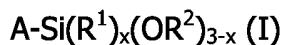
Famille	Voie de formation de la couche mince par polymérisation
amine / époxy	thermique
amine / (méth)acrylate	UV ou thermique
époxy / (méth)acrylate	UV ou thermique
(méth)acrylate / (méth)acrylate	UV ou thermique
vinyle / (méth)acrylate	UV ou thermique
vinyle / vinyle	UV ou thermique
époxy / époxy	UV ou thermique
isocyanate / alcool	thermique

Concernant la voie thermique, il y a lieu de préciser qu'elle englobe la 15 polymérisation à la température ambiante qui peut être possible dans certains cas.

A titre d'exemples de composés entrant dans la définition des constituants (A) et (B), on peut mentionner :

- la mélamine, l'éthylènediamine et le 2-(2-amino-éthylamino)éthanol (composés ne comportant pas de fonction SiOR ou SiOH) ;
- les dérivés de bisphénol (A) (composés ne comportant pas de fonction SiOR ou SiOH) ;
- les (méth)acrylates monomères ou oligomères (composés ne comportant pas de fonction SiOR ou SiOH) ;

- les composés de formule (I) :



5 dans laquelle :

- A est un radical hydrocarboné qui possède au moins un groupe choisi parmi les groupes amino, alkylamino, dialkylamino, époxy, acryloxy, méthacryloxy, vinyle, aryle, cyano, isocyanato, uréido, thiocyanato, mercapto, sulfane ou halogène lié au silicium directement ou par l'intermédiaire d'un reste hydrocarboné aliphatique ou aromatique ;
- R<sup>1</sup> représente un groupe alkyle, en particulier en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, ou A tel que défini ci-dessus ;
- R<sup>2</sup> représente un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> pouvant être substitué par un reste alkyl[polyéthylèneglycol] ;
- x = 0 ou 1 ou 2.

On peut citer en particulier les combinaisons (A)/(B) suivantes :

- méthacryloxypropyltriméthoxysilane/diacrylate de polyéthylène glycol ;
- 20 • méthacryloxypropyltriméthoxysilane/glycidoxypropyl-méthyldiéthoxysilane ; et
- 3-aminopropyltriéthoxysilane/glycidoxypropylméthyl-diéthoxysilane.

Conformément à un mode de réalisation particulier, les fonctions f<sub>(A)</sub> du constituant (A) sont des fonctions -NH<sub>2</sub> et/ou -NH-, et les fonctions f<sub>(B)</sub> du constituant (B) sont des fonctions époxy, le rapport du nombre de fonctions -N-H du constituant (A) au nombre de fonctions époxy est compris entre 0,3:1 et 25 3:1, bornes incluses, notamment entre 0,5:1 et 1,5:1, bornes incluses.

On peut mentionner une composition particulière selon l'invention qui comprend le 3-aminopropyltriéthoxysilane comme constituant (A) et le glycidoxypropylméthyl-diéthoxysilane comme constituant (B), ce dernier étant avantageusement introduit à l'état préhydrolysé.

Une fois introduits dans le milieu aqueux, les constituants (A) et (B), dont au moins l'un comporte au moins une fonction -SiOR, subissent une hydrolyse de la ou des fonctions -SiOR en -SiOH, dans une période de temps

plus ou moins longue après la mise en contact avec l'eau. Dans certains cas, il faut ajouter un acide tel que l'acide chlorhydrique ou l'acide acétique pour catalyser l'hydrolyse.

Même à température ambiante, la condensation des fonctions  $-SiOH$  en groupes  $-SiO-Si-$  peut commencer. C'est ainsi qu'il peut y avoir des réactions (A) + (A) ; (A) + (B) et (B) + (B) par les fonctions  $-SiOH$ , ces réactions pouvant dans certaines conditions participer à la formation d'un réseau tridimensionnel siloxane. Toutefois, on choisira avantageusement les constituants (A) et (B) et les conditions opératoires pour que ce réseau ne se constitue que très partiellement en solution aqueuse.

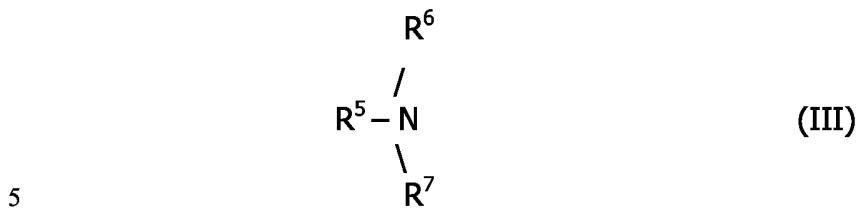
Conformément à la présente invention, la composition est destinée à être appliquée sur la vitrocéramique ou le verre à traiter et à former une couche mince par polymérisation ou polycondensation par réaction des fonctions  $f_{(A)}$  du constituant (A) sur les fonctions  $f_{(B)}$  du constituant (B).

Par ailleurs, le produit de polycondensation réagit avec la vitrocéramique ou le verre par l'intermédiaire des radicaux  $SiOH$  et  $SiOR$ , permettant ainsi de guérir les défauts de surface de ce dernier : glaçures, fissures, chocs, ... Le film ainsi formé est destiné à améliorer la résistance mécanique de la vitrocéramique ou du verre.

La composition selon l'invention peut comprendre en outre :

- (C1) au moins un catalyseur de polymérisation ou polycondensation des constituants (A) et (B) ; et/ou
  - (C2) au moins un initiateur de polymérisation radicalaire UV ou thermique, ou cationique UV,
- selon le mode de formation du revêtement dur utilisé.

Avantageusement, le constituant (C1) est ou comprend une amine tertiaire, telle que la triéthanolamine et la diéthanolamine propanediol. On peut d'une manière générale mentionner, comme exemples d'amines tertiaires, celles de formule (III) :



dans laquelle R<sup>5</sup> à R<sup>7</sup> représentent chacun indépendamment un groupe alkyle ou hydroxyalkyle. La présence d'au moins un catalyseur permet de diminuer la durée et la température de polymérisation, évitant, dans le cas du revêtement 10 de flacons ou similaires, d'avoir recours à une arche supplémentaire de polymérisation et permettant de travailler à la température des bouteilles sortant de l'arche de reçusson (à 150°C par exemple), comme cela sera décrit ci-après.

Les initiateurs de polymérisation radicalaire (C2) sont par exemple des 15 mélanges comprenant de la benzophénone, comme l'Irgacure® 500 commercialisé par la Société « CIBA SPECIALTY CHEMICALS ».

La composition de l'invention peut comprendre en outre :

- (D) au moins un agent de protection contre les rayures et les frottements 20 choisi parmi les cires, les esters partiels d'acides gras et les acides gras, et les polyuréthanes et autres polymères connus pour leur fonction de protection tels que les polymères acryliques ; et/ou
- (E) au moins un polymère en émulsion dont la Tg est comprise entre 0 et 100°C, en particulier entre 10 et 80°C ; et/ou
- 25 (F) au moins un agent tensio-actif, tel qu'un agent tensio-actif anionique ou non-ionique.

A titre d'exemples de cires, on peut citer les cires de polyéthylène, oxydées ou non.

Les cires, esters partiels d'acides gras et acides gras peuvent être 30 introduits dans la composition à l'état associé avec un agent tensio-actif.

Les agents de protection (D) sont thermoplastiques et possèdent des propriétés de glissement élastiques. Leur inclusion dans le film mince formé contribue à la protection contre les rayures et les frottements d'usage et de manipulation.

Les polymères en émulsion (E) sont en particulier choisis parmi les copolymères acryliques en émulsion, tels que ceux de la série « Hycar® » commercialisés par la Société « NOVEON ».

A titre d'exemples d'agent tensio-actif (F), on peut citer les éthers gras 5 de polyoxyéthylène, tels que C<sub>18</sub>H<sub>35</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>OH, connu sous la dénomination de « Brij®97 » ainsi que les copolymères triblocs poly(oxyde d'éthylène)-poly(oxyde de propylène)-poly(oxyde d'éthylène). On mentionne également les agents tensio-actifs utilisés dans les Exemples ci-après.

La composition selon l'invention peut ainsi comprendre, en milieu 10 aqueux, pour un total de 100 parties en poids :

- jusqu'à 25 parties en poids de constituant (A) ;
  - jusqu'à 25 parties en poids de constituant (B) ;
  - 0 à 25 parties en poids de constituant (C1) tel que défini ci-dessus ;
  - 0 à 25 parties en poids du constituant (C2) tel que défini ci-dessus ;
  - 15 0 à 25 parties en poids de constituant (D) tel que défini ci-dessus ; et
  - 0 à 25 parties en poids de constituant (E) tel que défini ci-dessus ; et
  - 20 0 à 25 parties en poids de constituant (F) tel que défini ci-dessus,
- les quantités précitées étant indiquées en matières sèches, et, lorsqu'un agent est introduit sous la forme d'une solution ou émulsion aqueuse, la quantité 25 d'eau de cette solution ou émulsion faisant alors partie du milieu aqueux de la composition.

La composition selon l'invention présente avantageusement une viscosité à la température ambiante comprise entre 1 et 3 centipoises selon la méthode du cylindre tournant (viscosimètre Brookfield Rhéovisco LV ; vitesse = 60 tpm ; accessoire basse viscosité).

La présente invention a également pour objet un procédé de traitement de la surface vitrocéramique ou verre pour en améliorer la résistance mécanique par guérison des défauts de surface, caractérisé par le fait qu'on applique sur les parties de vitrocéramique ou verre à traiter un film mince de la 30 composition telle que définie à l'une des revendications 1 à 15 en une épaisseur pouvant aller jusqu'à 3 microns, et qu'on conduit une polymérisation ou polycondensation de ladite composition.

La composition selon l'invention peut être préparée en vue de son application par mélange de ses constituants, généralement au moment de l'emploi, de diverses manières :

- Lorsque la composition selon l'invention contient les constituants (A) + 5 (B) + eau, on peut la préparer en mélangeant d'abord (A) + (B), puis en combinant ce mélange avec l'eau au moment de l'emploi.

On peut également préhydrolyser (A) et/ou (B).

Dans le cas où des catalyseurs et/ou additifs sont présents, on peut les mélanger à l'eau, avant mélange avec (A) + (B) au moment de l'emploi.

- 10 On peut également, dans le cas où l'on a procédé à une hydrolyse de l'un des constituants (A) ou (B), incorporer les additifs au constituant non hydrolysé.

L'application de la composition s'effectue avantageusement par pulvérisation ou par immersion (« dip coating »).

- 15 Pour former la couche mince, dure, on peut conduire un séchage, par exemple de quelques secondes, puis un passage sous des lampes UV, le traitement UV ayant une durée par exemple de quelques secondes à 30 secondes.

- 20 La polymérisation ou polycondensation par voie thermique peut être conduite à une température par exemple de 100 à 200°C, pendant 5 à 20 minutes. Toutefois la température et la durée du traitement dépendent du système utilisé. Ainsi, il peut y avoir des systèmes qui permettent une formation de la couche mince dure par voie thermique à la température ambiante en une durée quasi-instantanée.

- 25 Dans le cas où l'on revêt un verre creux, on peut procéder en déposant la composition par pulvérisation sur le verre creux après l'arche de recuisson, la température du verre creux lors de la pulvérisation étant de 10-150°C, et

- lorsque la composition ne contient pas de catalyseur, en faisant passer le verre creux dans une arche de polymérisation à une température de 100 30 à 220°C pendant un laps de temps de quelques secondes à 10 minutes ; et
- lorsque la composition contient un catalyseur, en laissant se dérouler la polymérisation sans passage dans une arche de polymérisation.

La présente invention porte également sur une vitrocéramique, un verre plat ou verre creux traité par une composition telle que définie ci-dessus, selon le procédé tel que défini ci-dessus, ainsi que sur des fibres de verre, notamment des fibres optiques (par exemples utiles pour des lampes de dentistes) traitées par une composition telle que définie ci-dessus, selon le procédé tel que défini ci-dessus.

La présente invention porte également sur l'utilisation d'une composition telle que définie ci-dessus, pour améliorer la résistance mécanique de la vitrocéramique ou du verre par guérison des défauts de sa surface.

Les exemples suivants illustrent la présente invention sans toutefois en limiter la portée. Dans ces exemples, les parties et pourcentages sont en poids sauf indication contraire.

Dans ces exemples :

- le « SR610 » est un diacrylate de polyéthylèneglycol 600 commercialisé par la Société « CRAY VALLEY » ;
- le mélange « CRAY VALLEY » est un mélange constitué par 67% de « SR610 » tel que défini ci-dessus et de 33% d'un oligomère aliphatique diacrylate commercialisé sous la dénomination « CN132 » par la Société CRAY VALLEY. Le « CN132 » étant peu miscible dans l'eau, une prédissolution de celui-ci dans le « SR610 » est nécessaire ;
- la cire « GK6006 » est une cire de polyéthylène à 25% de matières sèches, commercialisée par la Société « MORELLS » ;
- la cire « OG25 » est une cire de polyéthylène à 25% de matières sèches, commercialisée par la Société « TRÜB EMULSION CHEMIE AG » ;
- l' « Irgacure<sup>©</sup> 500 » est la dénomination commerciale d'un amorceur de polymérisation radicalaire commercialisé par la Société « CIBA », constitué par 50% de benzophénone et 50% de 1-hydroxycyclohexylphénylcétone.

EXEMPLE 1a : Verres plats dotés d'une couche de revêtement formée par séchage puis réticulation UV.

(a) Préparation de la composition de revêtement

5

On a utilisé la formulation suivante, les quantités étant données en partie en poids :

Méthacryloxypropyltriméthoxysilane	1,5
Diacrylate de polyéthylène glycol 600 « SR610 »	0,5
Cire « GK6006 »	1,5
Tensio-actif de la famille des polysiloxanes modifiés, commercialisé par la Société BYK sous la dénomination « Byk 341 »	0,1
Irgacure 500	0,15
Eau	complément à 100

10 On a préparé une composition de revêtement du verre en hydrolysant le silane de la formulation dans l'eau pendant 24 heures, puis en ajoutant les autres constituants de la formulation.

(b) Formation de la couche de revêtement sur verres plats indentés

15

On a déposé la composition ainsi obtenue sur un lot de 10 verres plats (70 x 70 x 3,8 mm) sur lesquels on avait créé des défauts par une indentation Vickers avec une pointe pyramidale diamant et une force appliquée de 50N.

Le dépôt a été effectué par immersion (« dip-coating ») à une vitesse 20 contrôlée de 500 mm/min pour assurer une épaisseur homogène. Ce dépôt a été effectué 24 heures après l'indentation pour que la propagation des fissures soit stabilisée et que les contraintes autour du défaut créé soient relaxées.

Les verres ont ensuite été séchés pendant 10 minutes à 100°C, puis la couche appliquée en revêtement a été soumise à une polymérisation UV pendant 25 secondes, les caractéristiques de l'émetteur UV étant les suivantes :

- distance de la surface du substrat par rapport à la lampe : 5 cm ;
- 5 - lampe à mercure dopée fer (lampe UVH Strahler type F) ;
- puissance : 150 W/cm.

**(c) Essai de casse en flexion tripode**

10 On a procédé à la casse en flexion tripode des verres ainsi revêtus, mettant en extension le défaut créé. Cet essai a été réalisé sans vieillissement aux UV et climatique des revêtements formés.

Un lot de 10 verres plats n'a pas été revêtu et a servi de témoin.

15 Les résultats de casse tripode expriment le module de rupture (MOR) (MPa) et servent d'évaluation sur les performances en renforcement de la composition. Les résultats de renforcement pour le revêtement représentent la différence des modules de rupture au test de flexion entre les verres plats témoins et les verres plats traités.

Les résultats sont rapportés dans le Tableau 1 ci-après.

20 Tableau 1

	Témoins non revêtus	Verre traité par la formulation de cet exemple
Moyenne des contraintes de rupture (MPa)	38,9	80,9
Ecart-type (MPa)	2,9	20
Renforcement		107,8%

La formulation de cet exemple montre un très net effet de renforcement des verres fragilisés, ce renforcement étant en effet de 107,8% comparé à des verres plats indentés sans revêtement.

25 Le graphique de la Figure 1 exprime le pourcentage de rupture cumulée en fonction des modules de rupture en MPa. La courbe représentant les 10 échantillons de verres plats revêtus est décalée vers les plus hauts modules de rupture par rapport à la courbe des dix échantillons de verres plats sans revêtement.

Le revêtement formé à partir de la composition de cet exemple confère donc une plus grande résistance mécanique au verre.

- EXEMPLES 1b et 1c : Verres plats dotés d'une couche de revêtement formée par séchage puis réticulation UV.
- 5

On a utilisé les formulations suivantes, les quantités étant données en parties en poids :

10        Exemple 1b

Aminopropyltriéthoxysilane	1
Mélange « CRAY VALLEY »	10
Dodécylsulfate de sodium (tensio-actif)	0,3
Irgacure 500	0,25
Eau	complément à 100

Exemple 1c

15

Méthacryloxypropyltriméthoxysilane	1
Mélange « CRAY VALLEY »	10
Tensio-actif acrylé commercialisé par la Société « BYK » sous la dénomination « BYK 3500 UV »	1
Tensio-actif copolymérique commercialisé sous la dénomination « Gantrez »	0,2
Dodécylsulfate de sodium (tensio-actif)	0,5
Eau	complément à 100

Pour chacune des formulations des Exemples 1b et 1c, on a procédé comme à l'Exemple 1a, excepté que les temps de réticulation sont de l'ordre de 20 secondes.

Les résultats sont exprimés par le graphique de la Figure 2 du dessin annexé. Chaque traitement doit être comparé à son témoin respectif. Les deux formulations apparaissent présenter des renforcements de l'ordre de 100%.

5    **EXEMPLE 2 : Verres plats dotés d'une couche de revêtement formée par réticulation thermique**

(a) **Préparation de la composition de revêtement**

10      On a utilisé la formulation suivante, les quantités étant données en parties en poids :

Méthacryloxypropyltriméthoxysilane	1
Glycidoxypropylméthyldiéthoxysilane	1
Cire « GK6006 »	1,5
Eau	complément à 100

15      On a préparé une composition de revêtement du verre par le mode opératoire suivant :

On a prémélangé les deux silanes pendant 5 minutes, puis on a ajouté l'eau et effectué l'hydrolyse des silanes sous forte agitation pendant 30 minutes. Puis on a ajouté la cire.

20      (b) **Formation de la couche de revêtement sur verres plats indentés**

On a ensuite procédé comme à l'Exemple 1(b), excepté qu'à la place du séchage suivi de la polymérisation UV, on a effectué un traitement thermique pendant 25 minutes à 240°C.

25

(c) **Essai de casse en flexion tripode**

On a conduit le même essai qu'à l'Exemple 1(c) sur les verres ainsi revêtus.

Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 2 ci-après ainsi que sur la Figure 3.

Tableau 2

5

	Témoin non revêtus	Verre traité par la formulation de cet exemple
Moyenne des contraintes de rupture (MPa)	39,7	86,4
Ecart-type (MPa)	2,3	16,7
Renforcement		117,8%

EXEMPLES 3a à 3d : Verres plats dotés d'une couche de revêtement formée par  
réticulation thermique

10

(a) Préparation des compositions de revêtement

On a utilisé les formulations suivantes, les quantités étant données en parties en poids :

15

Exemple	3a	3b	3c	3d
3-Aminopropyltriéthoxysilane .....	0,5	1	0,3	0,5
Glycidoxypropylméthyldiéthoxysilane ...	1	2	1	1
Cire « OG25 » .....	1,5	1,5	1,5	1,5
Cire « GK6006 » .....				
Polyuréthane à 25% de matières sèches, commercialisé par la Société « DIEGEL » sous la dénomination « BG 49300 » .....	1,5	1,5	1,5	1,5
Eau permumée ..... complément à .....	100	100	100	100

On a préparé, d'une part, un premier bidon contenant l'aminopropyltriéthoxysilane et le glycidoxypropylméthyldiéthoxysilane que l'on a mélangés pendant 5 à 7 minutes (Exemple 3a) ou 10 minutes (Exemples 3b, 3c, 3d), et, d'autre part, un deuxième bidon contenant la cire de polyéthylène, 5 le polyuréthane et l'eau, puis on a mélangé le contenu des deux bidons 30 minutes avant l'application.

(b) Formation de la couche de revêtement sur verres plats indentés

10 On a ensuite procédé comme à l'Exemple 2(b), excepté que le traitement (polymérisation) thermique a été effectué à 200°C pendant 20 minutes.

(c) Essai de casse en flexion tripode

15 On a conduit le même essai qu'à l'Exemple 1(c) sur les verres ainsi revêtus à partir de la composition de l'Exemple 3b.

Les résultats sont rapportés dans le Tableau 3 ci-après ainsi que sur la Figure 4 :

20

Tableau 3

Revêtement sur indentation à 50 N	Verre de Référence	Verre traité par la formulation de l'Exemple 3b
Moyenne des contraintes de rupture (MPa)	40,1	111,2
Ecart type (MPa)	5,2	16,1
Renforcement (%)		177,3

Sur le graphique de la Figure 4, la courbe représentant les dix échantillons de verres plats revêtus est décalée vers les plus hauts modules de 25 rupture par rapport à la courbe des dix échantillons de verres plats sans revêtement.

Le revêtement formé à partir de la composition de l'Exemple 3b confère donc une plus grande résistance mécanique au verre.

(d) Essai de flexion tripode sur verres plats indentés avec vieillissement aux UV et climatique du revêtement formé à partir de la composition de l'Exemple 3b

5

Deux tests de vieillissement sont utilisés, à savoir le test WOM (Weather-O-Meter), suivant lequel les échantillons de verres plats subissent une exposition aux UV de 540 h, et le test CV (Climat Variable), suivant lequel les échantillons de verres plats subissent des cycles pendant 15 jours de – 10 °C/+90 °C, un cycle durant 8h, à 95% RH.

Les résultats sont rapportés sur la Figure 5 et dans le Tableau 4 ci-après :

Tableau 4

15

Renforcement (%)	Sans vieillissement	Après WOM	Après CV
à base de la composition de l'Exemple 3b	161%	161%	160%

Le renforcement apporté par le revêtement à base de la composition de l'Exemple 3b n'est pas modifié après les tests de vieillissement WOM et CV.

20

(e) Visualisation à l'œil nu de l'aspect du revêtement à base de la composition de l'Exemple 3b (après WOM et CV)

Le verre comportant le revêtement à base de la composition de l'Exemple 3b n'a pas subi de dégradation après une exposition de 540 heures aux UV. Il n'a pas été altéré par l'humidité dans les conditions du test CV décrit ci-dessus.

EXEMPLES 4a et 4b : Préparation de compositions selon l'invention avec pré-hydrolyse d'au moins un silane

On prépare une composition comme à l'Exemple 3a, excepté que l'on  
5 conduit une pré-hydrolyse des deux silanes (Exemple 4a) ou du glycidoxypropylméthyldiéthoxysilane (Exemple 4b) avec toute l'eau pendant 15 minutes.

EXEMPLES 5a et 5b : Préparation de compositions selon l'invention avec  
10 introduction de catalyseurs

On a préparé une composition comme à l'Exemple 3a, excepté que l'on a ajouté au deuxième bidon 0,15 partie de triéthanolamine (Exemple 5a).

On a également préparé une composition comme à l'Exemple 3c,  
15 excepté que l'on a ajouté au deuxième bidon, 0,075 partie de triéthanolamine et 0,075 partie de diéthanolamine propanediol (Exemple 5b).

EXAMPLE 6 : Influence de la pré-hydrolyse du glycidoxypropylméthyldiéthoxysilane

20 Les spectrogrammes IRTF de la formulation de l'Exemple 3a avec hydrolyse simultanée à 23°C des deux silanes sont identiques avec ou sans pré-hydrolyse du glycidoxypropylméthyldiéthoxysilane après 23 minutes de mélange.

A partir de 23 minutes, l'hydrolyse du 3-aminopropyltriéthoxysilane  
25 et du glycidoxypropylméthyl-diéthoxysilane est achevée. La pré-hydrolyse du glycidoxy-propylméthyldiéthoxysilane n'affecte pas la cinétique de réaction d'hydrolyse des deux silanes. En revanche, la pré-hydrolyse du glycidoxypropylméthyldiéthoxysilane influence le renforcement au cours du temps.

30 Les résultats de renforcement sur verres plats en fonction du temps de maturation (1h, 3h et 6h ou 8h) pour la formulation des Exemples 3a et 4b sont illustrés sur les Figures respectivement 6 et 7.

**Tableau 5 : Tableau récapitulatif des renforcements avec la formulation des Exemples 3a et 4b au test tripode sur verres plats indentés à 50N**

Pourcentage de renforcement pour différents temps de maturation	1h	3h	3h 45	6h 30	8h
Avec formulation de l'Exemple 3a Hydrolyse simultanée des deux silanes	80% $\sigma = 22,2$	-	17% $\sigma = 7,4$	14% $\sigma = 4,3$	-
Avec formulation de l'Exemple 4b Pré-hydrolyse du glycidoxypropylméthyl-diéthoxysilane	101% $\sigma = 17,4$	79% $\sigma = 22$	-	-	46% $\sigma = 15$

5    $\sigma$  = écart-type

Le renforcement sur les échantillons de verres plats indentés à 50 N se dégrade au cours du temps. A partir de 3 heures de durée de vie du mélange, le renforcement sans pré-hydrolyse du glycidoxypropylméthyl-diéthoxysilane (= 10 hydrolyse simultanée) et avec pré-hydrolyse du glycidoxypropylméthyl-diéthoxysilane chute. Néanmoins une pré-hydrolyse semble atténuer cette diminution des propriétés de renforcement : on reste à 46% après 8 heures de vieillissement de la formulation alors que le renforcement avec la formulation de l'Exemple 3a (sans pré-hydrolyse préalable 15 du glycidoxypropylméthyl-diéthoxysilane n'est plus que de 14% après 6h30 de maturation du mélange.

On préconise donc un mode opératoire qui consiste à d'abord hydrolyser le glycidoxypropylméthyl-diéthoxysilane quelques minutes, 5 à 10 minutes, pour obtenir un renforcement stable en intensité et durable.

20

#### EXAMPLE 7 : Evolution de la viscosité

La viscosité de la formulation des Exemples 3 et 4 avec ou sans pré-hydrolyse du glycidoxypropylméthyl-diéthoxysilane est dépendante de la 25 température à laquelle est soumis le mélange (20°C ou 40°C). Elle change

d'autant plus rapidement que la température est élevée. La viscosité de la formulation est aussi dépendante de la nature de la cire de polyéthylène utilisée (OG25 ou GK6006). En présence de GK6006 (Exemple 3d), le mélange semble stable au cours du temps alors que l'on observe une augmentation de la viscosité lorsque la formulation contient de l'OG25.

EXEMPLE 8 : Optimisation de la polymérisation (temps et température) avec des catalyseurs amines tertiaires

L'utilisation d'une amine tertiaire triéthylamine permet de raccourcir le temps de polymérisation de moitié (10 minutes contre 20 minutes) et de diminuer la température de polymérisation de 50°C (150°C contre 200°C) tout en préservant un niveau de renforcement d'environ 90%.

L'optimisation de la formulation vers une formulation moins consommatrice d'énergie est favorable à une utilisation plus économique de l'arche de polymérisation installée en ligne après le bout froid.

Le Tableau 6 ci-après est un tableau récapitulatif des résultats obtenus.

Tableau 6

20

Revêtement sur indentation à 50N	Témoin	Formulation de l'Exemple		
		3b 200°C, 20 min	4a 200°C, 20 min	4b 150°C, 10 min
Moyenne (MPa)	41,5	107	75	59
Ecart-type (MPa)	4,3	21	8	18
Renforcement (%)		161	112	66
				90

EXEMPLE 9 : Renforcement mécanique des bords de vitrages. Essais sur verres plats pour les applications de l'automobile et du bâtiment

25

Les défauts sur les bords sont moins sévères que les défauts créés avec une indentation de 50 N. La découpe et le façonnage du verre créent des plus petits défauts sur les bords. Pour simuler les petits défauts du bord, on applique

une force de 5 N lors de l'indentation. La taille (indentation à 50 N ou 5 N) et la nature du défaut (indentation ou façonnage) conduisent à différentes valeurs de renforcement pour le revêtement de l'Exemple 3a.

- En effet, le renforcement des bords après revêtement des verres plats et  
5 flexion 4 points, est de 17,1 %, alors que, pour une indentation à 5 N et 50 N,  
on obtient respectivement 55,3 et 177,3 %.

Le Tableau 7 ci-après est un tableau récapitulatif des résultats obtenus.

Tableau 7

10

Renforcement des bords flexion 4 points	Référence	Formulation de <u>l'Exemple 3a</u>
Moyenne (MPa)	83,2	97,4
Ecart-type (MPa)	7,1	4,7
Renforcement (%)		17,1
Tripode		
Revêtement sur indentation à 50 N		
Moyenne (MPa)	40,1	111,2
Ecart-type (MPa)	5,2	16,1
Renforcement (%)		177,3
Tripode		
Revêtement sur indentation à 5 N		
Moyenne (MPa)	81,8	127,0
Ecart-type (MPa)	5,9	21,4
Renforcement (%)		55,3

#### Exemples 10a et 10b : Renforcement mécanique obtenu sur des bouteilles

15

On a utilisé les formulations suivantes :

Formulation de l'Exemple	10a	10b
- Aminopropyltriéthoxysilane .....	0,3	0,3
- Glycidoxypolypropyltriéthoxysilane	1	1
- Cire GK 6006	1,5	0,4
.....	100	100
- Eau ... complément à .....		

On a préparé les compositions de revêtement du verre par le mode opératoire suivant.

On a hydrolysé l'époxy silane 10 minutes dans l'eau, puis on a ajouté 5 l'aminosilane et hydrolysé pendant 20 minutes avant d'ajouter la cire GK 6006.

L'essai a été conduit sur une ligne de production de bouteilles utilisant une machine IS 16 sections, 32 moules, Bourgogne 300 et 410 g.

Les bouteilles sont prélevées en sortie d'arche avant le traitement à froid, puis traitées par pulvérisation à froid dans les conditions suivantes : bouteilles 10 tête en bas sur tournettes, deux buses pour traiter respectivement le fond et le fût des bouteilles : la buse de pulvérisation spécifique pour le fût était à 16 cm de la bouteille ; son axe de pulvérisation se situait à 11 cm du fond de cette même bouteille.

La buse pour le fond était située à 16 cm de la bouteille ; elle pulvériseait 15 le fût jusqu'à 3 cm par rapport au fond.

La vitesse de rotation de la tournette était de 120 tours/min. ; les temps de pulvérisation ont été choisis pour faire des tours complets.

La pression d'air d'atomisation était de 5,5 bars.

Les paramètres ont été fixés pour obtenir un angle de glisse d'environ 20 8° avec la formulation de l'Exemple 11a :

- Buse fût : 4 litres/h ;
- Buse fond : 4 litres/h ;
- Pulvérisation pendant 2 secondes

25 Une partie des bouteilles prélevées est traitée par pulvérisation (bouteilles froides), séchée pendant 15 minutes, puis subit un traitement thermique en étude de 20 minutes à 200°C. Les autres bouteilles servent de témoin. Chaque série est constituée de 320 bouteilles (10 bouteilles par moule). Toute la surface des bouteilles est traitée, ainsi que le fond.  
30 L'épaisseur du revêtement est de 150 à 300 nm.

Les bouteilles traitées avec la formulation de l'Exemple 10a présentent un angle de glisse de 8° ; celles traitées avec la formulation de l'Exemple 10b présentent un angle de glisse de 20°.

La résistance des bouteilles est évaluée au test de pression interne (appareil AGR). Les histogrammes de ruptures sont présentés sur les Figures 8 et 9 et les moyennes des pressions de rupture, dans le Tableau 8 ci-après.

5

Tableau 8

	300 g		410 g		
	Témoins	Formulation Ex. 10b	Témoins	Formulation Ex. 10a	Formulation Ex. 10b
Pression moyenne de rupture	$14,9 \pm 0,4$	$16,6 \pm 0,5$	$22,6 \pm 0,8$	$27,3 \pm 1,1$	$27,4 \pm 1,10$
Ecart-type	3,5	4,2	7,7	9,4	9,2
% < 12 bars	19,5	14,5	6,0	1,6	2,8
% < 15 bars	49,1	34,4	19,4	12,3	11,2

EXEMPLE 11 : Ajout d'un polymère en émulsion à la composition ; revêtement formé par réticulation thermique

10

(a) Préparation de la composition de revêtement

On a utilisé la formulation suivante, les quantités étant données en parties en poids :

15

Glycidoxypropylméthyldiéthoxysilane	1,0
3-Aminopropyltriéthoxysilane	0,3
Emulsion d'un copolymère ayant une Tg de +36°C, commercialisée par la Société « Noveon » sous la marque Hycar® 26391	2,6
Eau	complément à 100

20

Pour préparer la composition de revêtement, on solubilise l'époxy silane pendant 5 minutes dans l'eau. Puis on ajoute l'aminosilane et l'on mélange pendant 15 minutes. Enfin, on ajoute l'émulsion de copolymère et l'on mélange pendant 3 minutes.

On a également préparé la même formulation sans l'émulsion.

(b) Dépôt du revêtement sur des verres plats indentés

On dépose les compositions de revêtement ainsi préparées sur des échantillons de verres indentés à 10N par trempage de ces verres dans lesdites 5 compositions à raison de 50 cm.min<sup>-1</sup>, en faisant suivre par un séchage à l'air des échantillons pendant 10 min., puis par un traitement thermique à 200°C pendant 20 min.

(c) Essai de casse en flexion tripode

10

On a procédé comme à l'Exemple 1a paragraphe (c), les résultats obtenus étant présentés dans le Tableau 9 ci-après ainsi que sur la Figure 10.

Tableau 9

15

	Témoin non revêtus	Formulations de l'Exemple 11	Même formulation sans l'émulsion
Moyenne des contraintes de rupture (MPa)	68	157	95
Ecart-type (MPa)	2,1	17,9	19,4
Renforcement (%)	-	131	40

EXEMPLE 12 : Renforcement mécanique de plaques de cuisson en vitrocéramique

20

On pulvérise, sur une plaque vitrocéramique de type Kerablack, marque enregistrée par la société Eurokéra, une composition ne variant de celle de l'exemple 10a que par une teneur de cire GK 6006 de 2 % au lieu de 1,5 %.

25

Là encore on a hydrolysé l'époxy silane 10 minutes dans l'eau, puis on a ajouté l'aminosilane et hydrolysé pendant 20 minutes avant d'ajouter la cire GK 6006.

Les plaques testées sont dites lisses-lisses, leurs deux faces étant lisses (par opposition aux plaques renforcées mécaniquement par formation de picots, reliefs sur une ou deux faces, par calandrage entre rouleaux à reliefs

complémentaires). Leurs dimensions sont de 300 mm x 300 mm x 3 mm d'épaisseur.

On pulvérise à un débit de 11 l/h, et une vitesse de déplacement de buse de 0,45 m/s avec 4 translations. On forme un film continu sur une face de la plaque, on sèche 10 minutes à l'air libre, puis on chauffe à 200 °C pendant 20 minutes.

Les plaques vitrocéramiques satisfont la norme électroménager NF EN-60-335-2-6.

On soumet ensuite un ensemble de plaques non traitées conformément à l'invention, et un ensemble de plaques traitées, à des essais de résistance mécanique.

Les plaques sont maintenues horizontales de manière à laisser une zone libre centrale de 240 mm x 240 mm, la couche de renforcement selon l'invention orientée, le cas échéant sur la face inférieure.

Les plaques sont soumises à trois séries d'impacts par le dessus, localisés sur douze zones d'impact selon la norme NF EN 60-068-2-75 (marteau norvégien). L'énergie de l'instrument d'impact est 0,7 J.

Les taux de casse sont :

- 32 % pour les plaques non traitées ;
- 20 - 5,5 % pour les plaques revêtues.

Un autre ensemble de plaques vitrocéramiques traitées selon l'invention est soumis à un vieillissement sur foyer radiant de 145 mm de diamètre utile, positionné sous les plaques, à leur centre. Les revêtements de l'invention, toujours sur face inférieure, sont chauffés par cycles à 450-600 °C pendant 30 minutes, et laissés à refroidir pendant 30 minutes.

On effectue les mêmes essais d'impact que précédemment sur des plaques ayant vieilli sur radiants pendant

- 18 heures : 3 % de casse ;
- 30 - 350 heures : 8,3 % de casse.

Il est intéressant que l'amélioration de résistance mécanique procurée par l'invention soit maintenue par l'utilisation courante – sur foyer – des plaques vitrocéramiques.

REVENDICATIONS

1. Composition de traitement de la surface d'une vitrocéramique notamment en plaque, ou d'un verre, en particulier d'un verre plat ou d'un verre creux, ou encore d'un verre sous forme de fibres, ladite composition étant apte à être appliquée en couche mince sur ladite vitrocéramique ou ledit verre, caractérisée par le fait qu'elle comprend, en milieu aqueux, les constituants (A) et (B) suivants :
  - 10 (A) au moins un composé comportant au moins une fonction  $f_{(A)}$  ; et
  - (B) au moins un composé comportant au moins une fonction  $f_{(B)}$  susceptible de réagir avec la ou les fonctions  $f_{(A)}$  du constituant (A) au sein de la couche mince appliquée sur la vitrocéramique ou le verre afin de transformer celle-ci par polycondensation et/ou polymérisation en une couche solide,
    - au moins l'un des composés entrant dans la définition de (A) et de (B) comportant au moins une fonction R-O- rattachée à un atome de silicium, R représentant un reste alkyle, et
    - au moins une partie des composés comportant au moins une fonction R-O- rattachée à un atome de silicium pouvant être sous une forme hydrolysée résultant d'une préhydrolyse ou d'une hydrolyse spontanée ayant lieu lors du contact du ou des composés avec le milieu aqueux.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le reste alkyle R est un reste alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, linéaire ou ramifié.
3. Composition selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée par le fait que les fonctions  $f_{(A)}$  et  $f_{(B)}$  sont choisies parmi les fonctions -NH<sub>2</sub>, -NH-, époxy, vinyle, (méth)acrylate, isocyanate et alcool.
- 30 4. Composition selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que les fonctions  $f_{(A)}/f_{(B)}$  des constituants respectivement (A) et (B) sont choisies parmi les familles suivantes :
  - amine / époxy ;

- amine / (méth)acrylate ;
  - époxy / (méth)acrylate ;
  - (méth)acrylate / (méth)acrylate ;
  - vinyle / (méth)acrylate ;
  - 5 - vinyle / vinyle ;
  - époxy / époxy ;
  - isocyanate / alcool.
5. Composition selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait que les constituants (A) et (B) sont choisis parmi :
- 10 • la mélamine, l'éthylènediamine et le 2-(2-aminoéthylamino)éthanol ;
- les dérivés de bisphénol (A) ;
- les (méth)acrylates monomères ou oligomères ;
- les composés de formule (I) :
- $$A-Si(R^1)_x(OR^2)_{3-x} \text{ (I)}$$
- 15 dans laquelle :
- A est un radical hydrocarboné qui possède au moins un groupe choisi parmi les groupes amino, alkylamino, dialkylamino, époxy, acryloxy, méthacryloxy, vinyle, aryle, cyano, isocyanato, uréido, thiocyanato, mercapto, sulfane ou halogène lié au silicium directement ou par l'intermédiaire d'un reste hydrocarboné aliphatique ou aromatique ;
  - R<sup>1</sup> représente un groupe alkyle, en particulier en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, ou A tel que défini ci-dessus ;
  - R<sup>2</sup> représente un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> pouvant être substitué par un reste alkyl[polyéthylèneglycol] ;
  - x = 0 ou 1 ou 2.
- 25 6. Composition selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait que les combinaisons (A)/(B) sont choisies parmi :
- méthacryloxypropyltriméthoxysilane/diacrylate de polyéthylène glycol ;
  - méthacryloxypropyltriméthoxysilane/glycidoxypropyl-
  - 30 méthyldiéthoxysilane ; et
  - 3-aminopropyltriéthoxysilane/glycidoxypropylméthyl-diéthoxysilane.
7. Composition selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre :

- (C1) au moins un catalyseur de polymérisation ou polycondensation des constituants (A) et (B) ; et/ou
- (C2) au moins un initiateur de polymérisation radicalaire UV ou thermique, ou cationique UV.
- 5 8. Composition selon la revendication 7, caractérisée par le fait que le constituant (C1) est ou comprend une amine tertiaire, telle que la triéthanolamine et la diéthanolamine propanediol.
9. Composition selon l'une des revendications 7 et 8, caractérisée par le fait que les initiateurs de polymérisation radicalaire sont des mélanges 10 comprenant de la benzophénone.
10. Composition selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre :
- (D) au moins un agent de protection contre les rayures et les frottements choisi parmi les cires, les esters d'acides gras partiels 15 et les acides gras, et les polyuréthanes et autres polymères connus pour leur fonction de protection tels que les polymères acryliques.
11. Composition selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre :
- 20 (E) au moins un polymère en émulsion dont la Tg est comprise entre 0 et 100°C, en particulier entre 10 et 80°C.
12. Composition selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisée par le fait qu'elle comprend :
- (F) au moins un agent tensioactif.
- 25 13. Composition selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisée par le fait qu'elle comprend, en milieu aqueux, pour un total de 100 parties en poids :
- jusqu'à 25 parties en poids de constituant (A) ;
  - jusqu'à 25 parties en poids de constituant (B) ;
- 30 - 0 à 25 parties en poids de constituant (C1) tel que défini à la revendication 7 ;
- 0 à 25 parties en poids de constituant (C2) tel que défini à la revendication 7 ;

- 0 à 25 parties en poids de constituant (D) tel que défini à la revendication 10 ; et
- 0 à 25 parties en poids de constituant (E) tel que défini à la revendication 11 ;
- 5 - 0 à 25 parties en poids du constituant (F) tel que défini à la revendication 12 .

les quantités précitées étant indiquées en matières sèches et, lorsqu'un agent est introduit sous la forme d'une solution ou émulsion aqueuse, la quantité d'eau de cette solution ou émulsion faisant alors partie du milieu aqueux de la composition.

- 10 14. Composition selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisée par le fait que les fonctions  $f_{(A)}$  du constituant (A) sont des fonctions  $-NH_2$  et/ou  $-NH-$ , et les fonctions  $f_{(B)}$  du constituant (B) sont des fonctions époxy, le rapport du nombre de fonctions  $-N-H$  du constituant (A) au nombre de fonctions époxy est compris entre 0,3:1 et 3:1, bornes incluses, notamment entre 0,5:1 et 1,5:1, bornes incluses.
- 15 15. Composition selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisée par le fait qu'elle présente une viscosité à la température ambiante comprise entre 1 et 3 centipoises selon la méthode du cylindre tournant.
- 20 16. Procédé de traitement de la surface vitrocéramique ou verre pour en améliorer la résistance mécanique par guérison des défauts de surface, caractérisé par le fait qu'on applique sur les parties de vitrocéramique ou verre à traiter un film mince de la composition telle que définie à l'une des revendications 1 à 15 en une épaisseur pouvant aller jusqu'à 3 microns, et qu'on conduit une polymérisation ou polycondensation de ladite composition.
- 25 17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé par le fait que l'on conduit un séchage du film mince appliqué, puis un passage sous des lampes UV, le traitement ayant une durée par exemple de quelques secondes à 30 secondes.
- 30 18. Procédé selon la revendication 16, caractérisé par le fait que l'on conduit une polymérisation ou polycondensation par voie thermique.
19. Procédé selon la revendication 16, dans lequel le verre à revêtir est un verre creux, caractérisé par le fait que l'on procède en déposant la

composition par pulvérisation sur le verre creux après l'arche de recuisson, la température du verre creux lors de la pulvérisation étant de 10-150°C, et

- lorsque la composition ne contient pas de catalyseur, en faisant passer le verre creux dans une arche de polymérisation à une température de 100 à 220°C pendant un laps de temps de quelques secondes à 10 minutes ; et
  - lorsque la composition contient un catalyseur, en laissant se dérouler la polymérisation sans passage dans une arche de polymérisation.
- 10 20. Plaque vitrocéramique, verre plat ou verre creux traité par une composition telle que définie à l'une des revendications 1 à 15, selon le procédé tel que défini à l'une des revendications 16 à 19.
- 15 21. Fibres de verre, notamment fibres optiques, traitées par une composition telle que définie à l'une des revendications 1 à 15, selon le procédé tel que défini à l'une des revendications 16 à 19.
22. Utilisation d'une composition telle que définie à l'une des revendications 1 à 15, pour améliorer la résistance mécanique de la vitrocéramique ou du verre par guérison des défauts de sa surface.

1/5

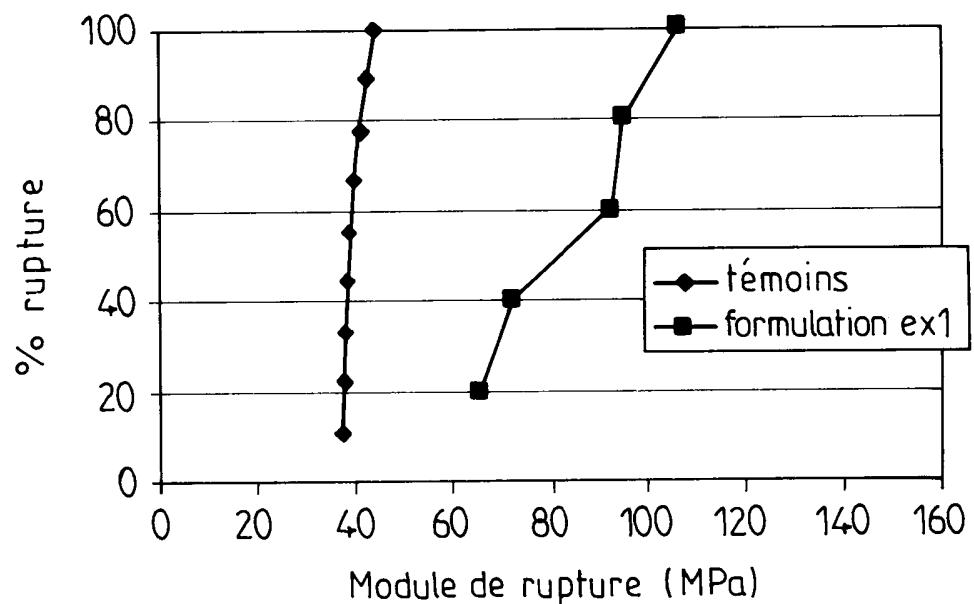


FIG.1

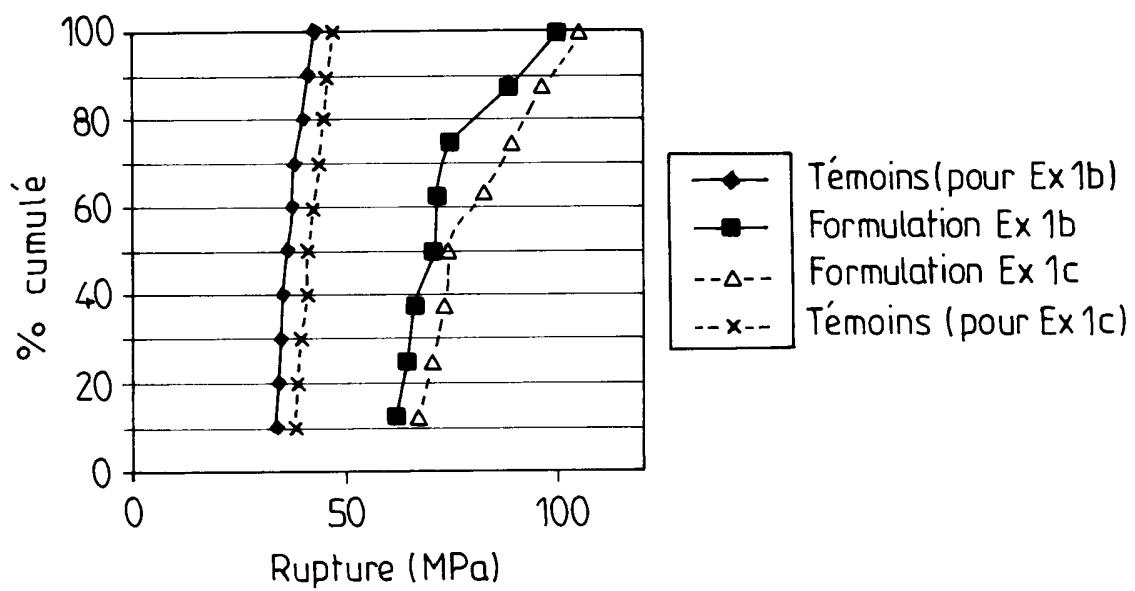


FIG.2

2/5

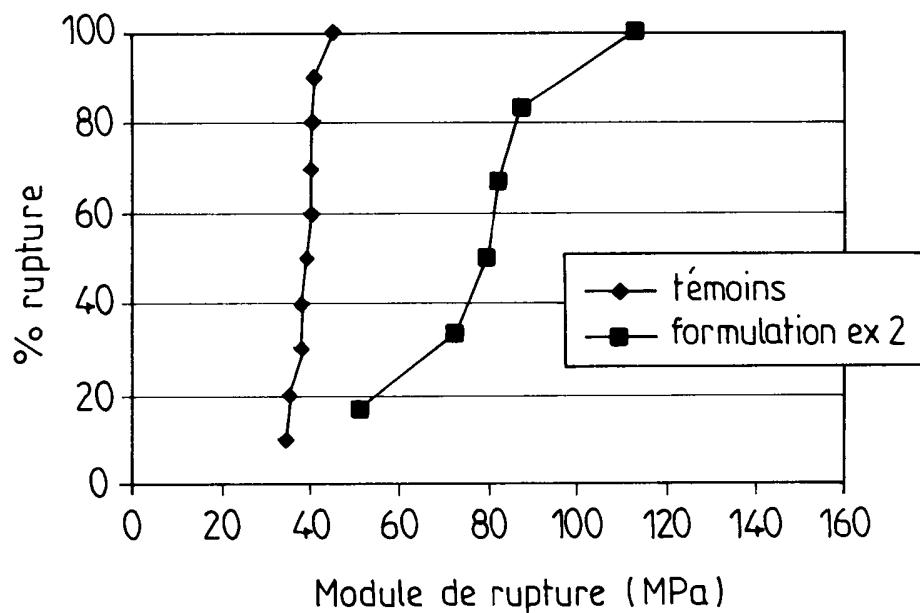


FIG.3

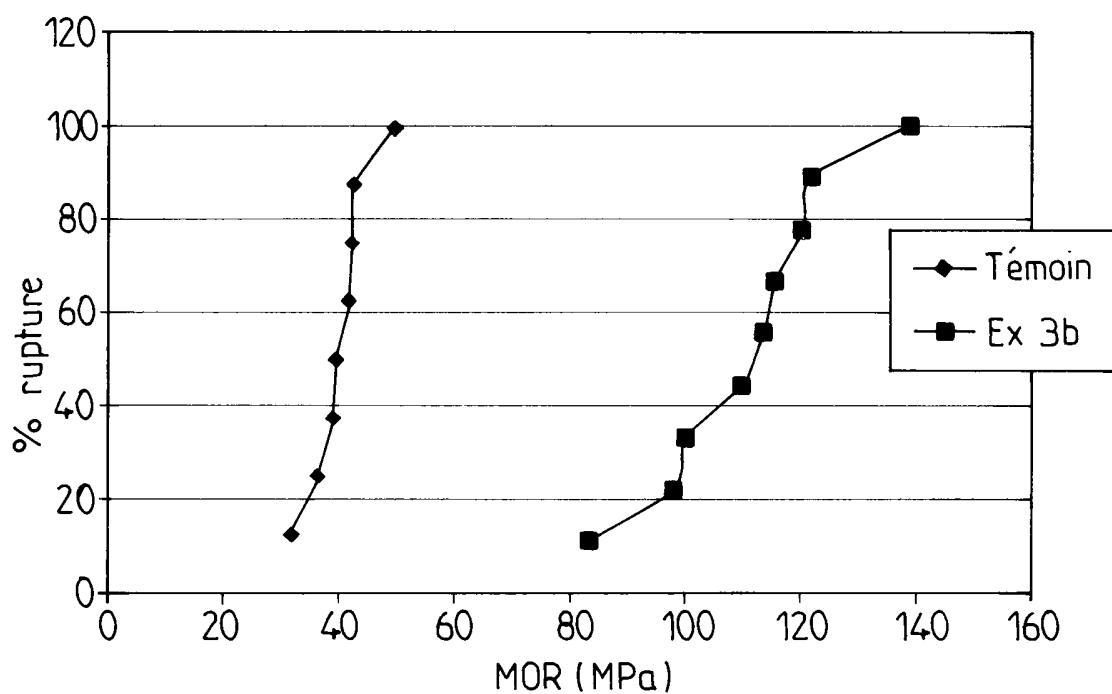


FIG.4

3/5

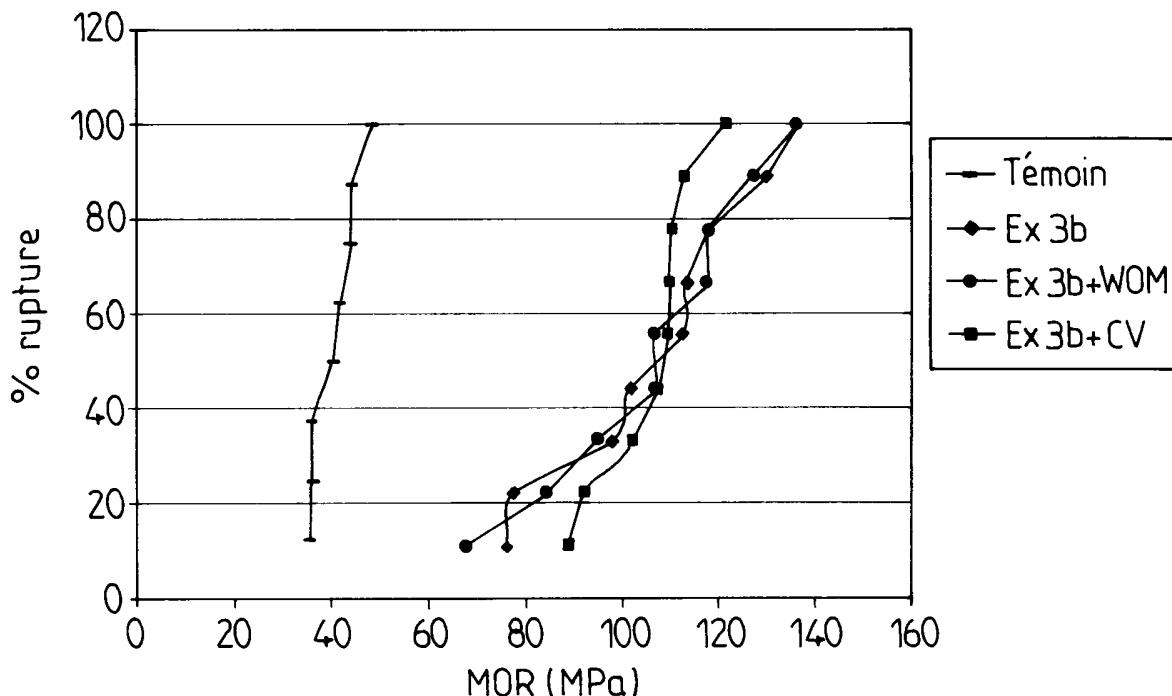


FIG.5

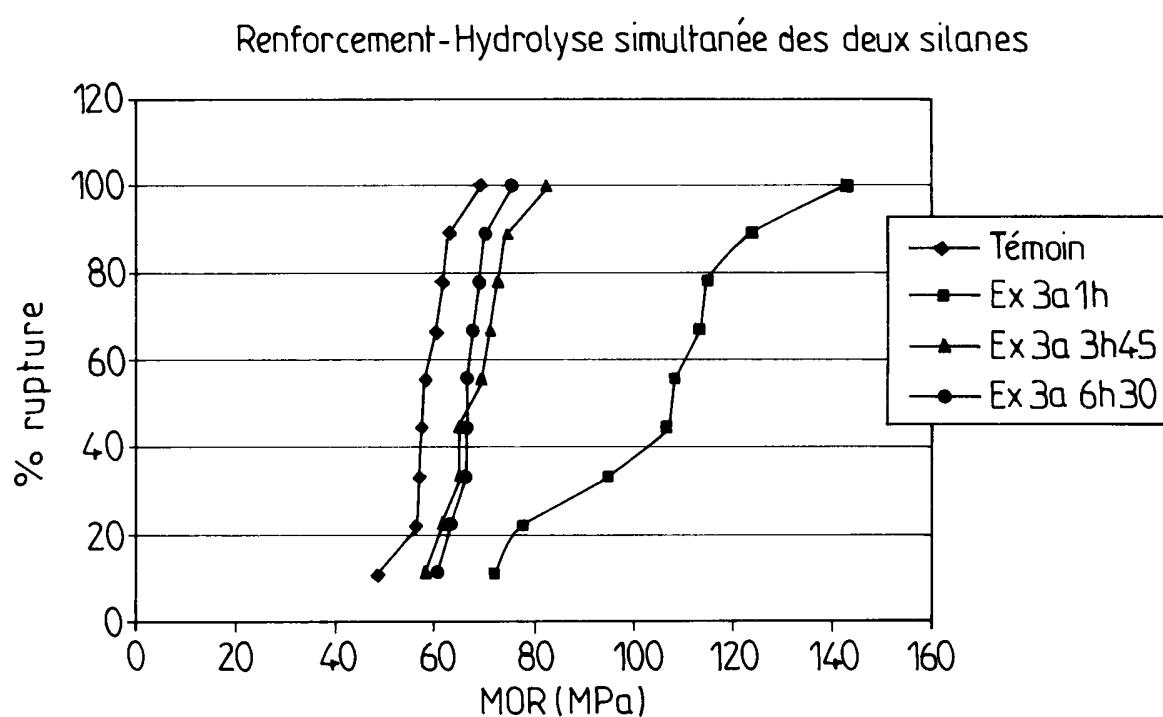


FIG.6

4/5

Renforcement- pré-hydrolyse du glycidoxypropylméthyl  
diéthoxysilane

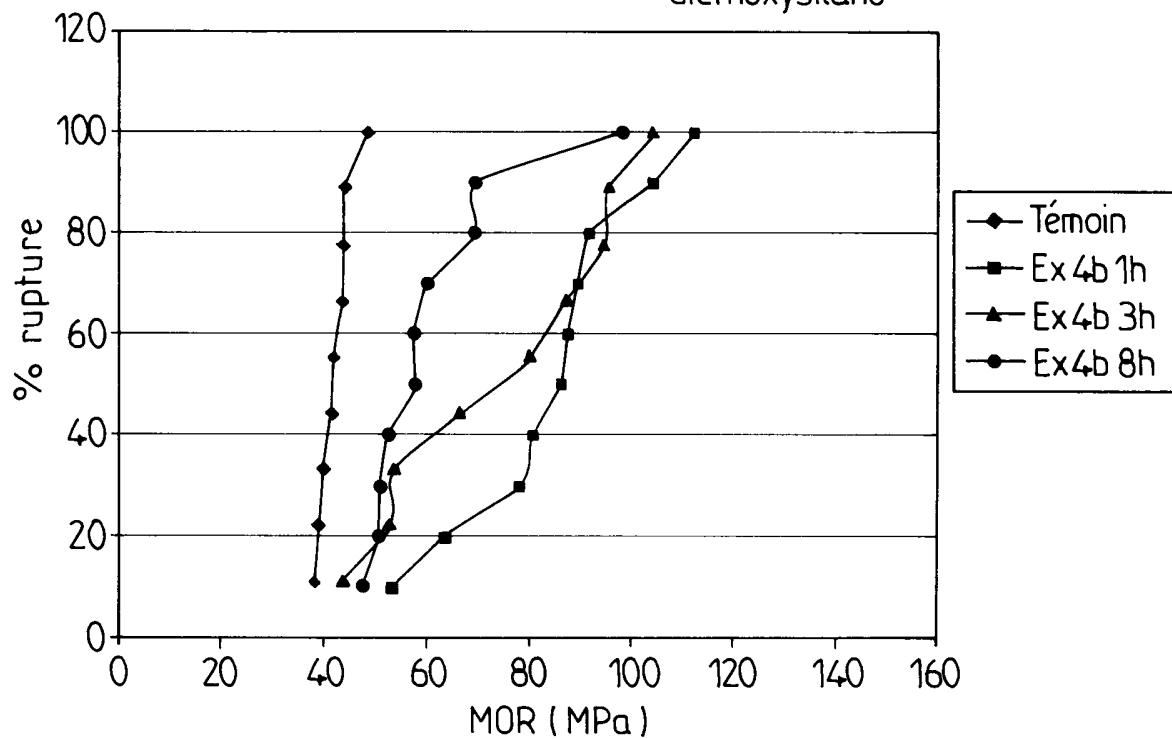


FIG.7

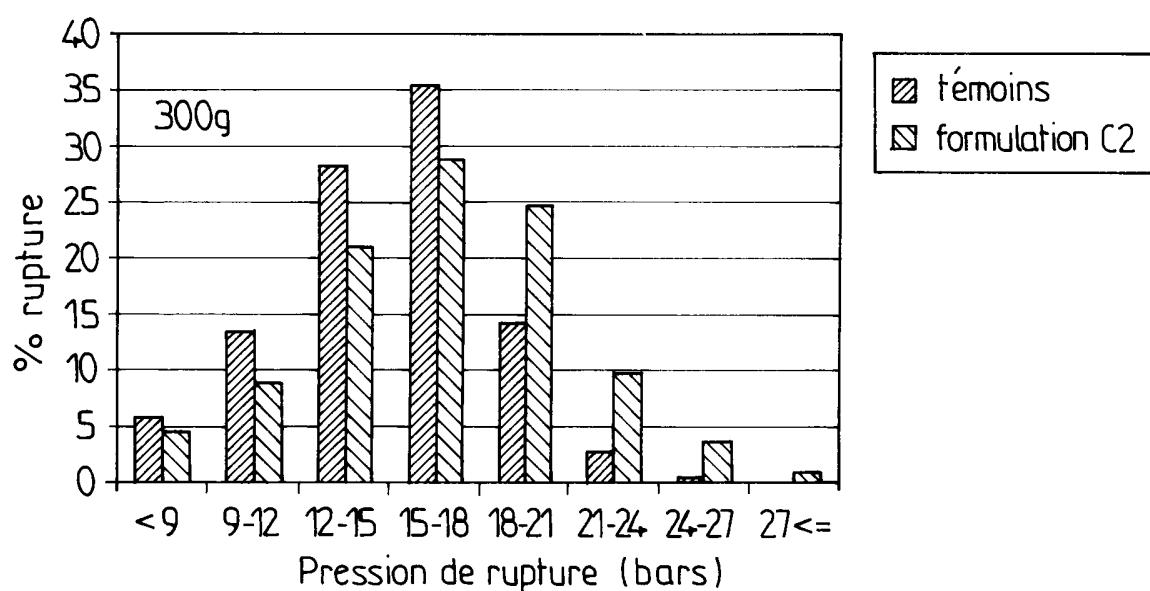


FIG.8

5/5

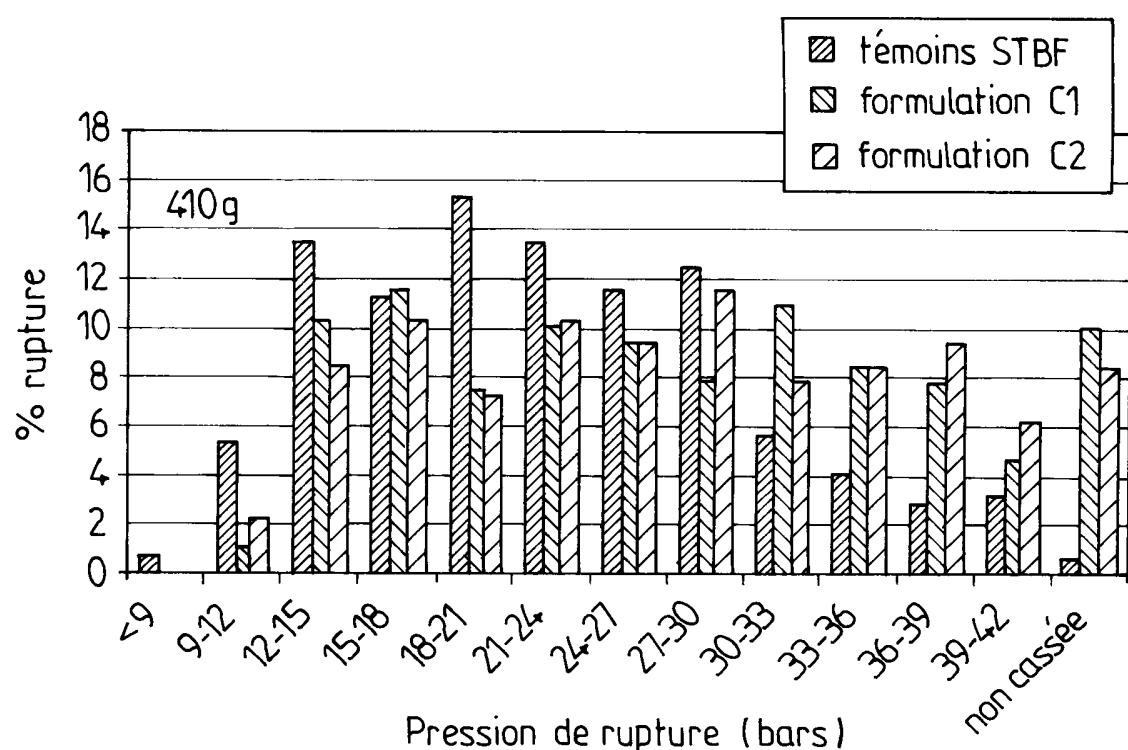


FIG.9

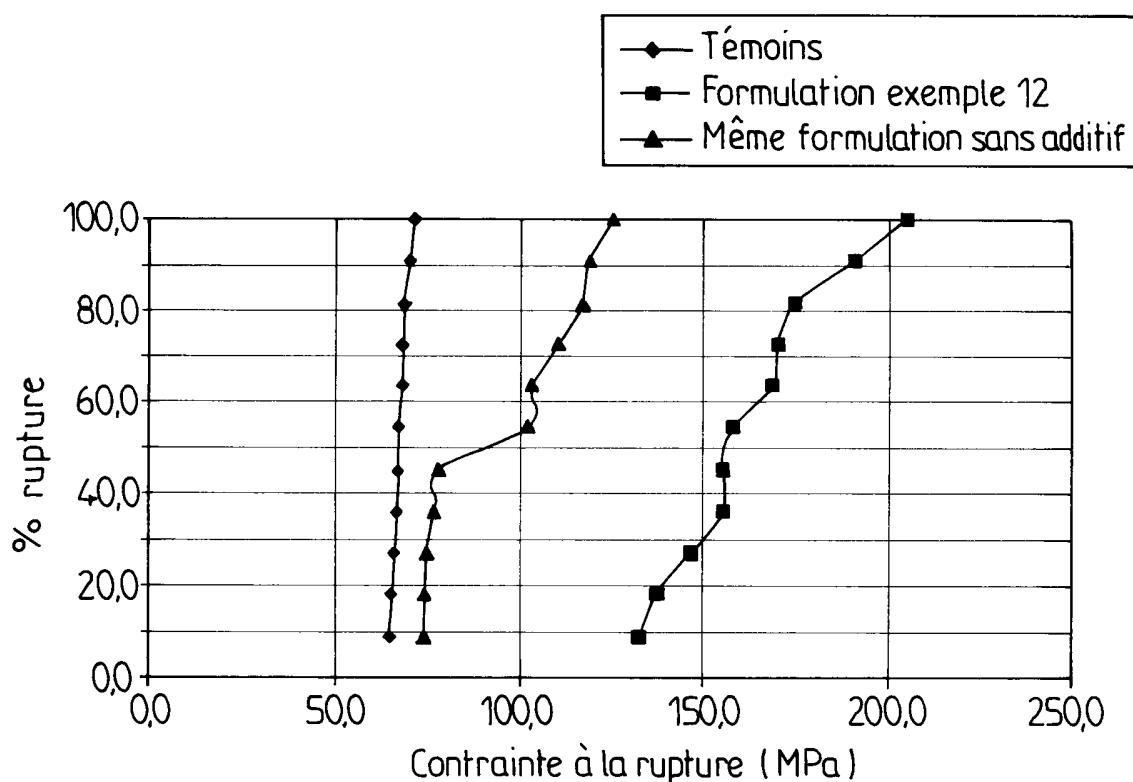


FIG.10

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2005/050445

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C03C10/00 C03C25/10

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 C03C

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 403 175 B1 (SPEIER PETER ET AL) 11 June 2002 (2002-06-11)  abstract column 1, line 13 - line 20 column 2, line 58 - line 65 column 3, line 8 - line 17 column 4, line 32 - line 38 column 7, line 53 - line 63 -----  US 6 042 943 A (LEVY ET AL) 28 March 2000 (2000-03-28) abstract column 3, line 18 - line 34 column 10, line 21 - line 29 column 12, line 21 - line 40 ----- -/-	1-4, 7, 8, 10-13, 15-20, 22
X		1, 5, 6, 9, 14, 16, 21

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

1 November 2005

Date of mailing of the international search report

07/11/2005

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

Picard, S

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR2005/050445

## 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 03/023101 A (BORDEN CHEMICAL, INC; WILSON, DANIEL, A; MYERS, TIMOTHY, A; ELLISON, M) 20 March 2003 (2003-03-20) abstract page 11, paragraph 3 – last paragraph page 14 page 20, last paragraph page 25, paragraph 2 – page 34, paragraph 4 ----- FR 2 674 862 A (CORNING FRANCE) 9 October 1992 (1992-10-09) abstract page 2, line 15 – line 29 page 3, line 28 – line 34 -----	1-4
A		1-22

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2005/050445

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 6403175	B1	11-06-2002	AT AU DE DK EP ES JP KR PT	261407 T 4486499 A 19839682 A1 997446 T3 0997446 A1 2214778 T3 2000086294 A 2000022833 A 997446 T	15-03-2004 16-03-2000 02-03-2000 14-06-2004 03-05-2000 16-09-2004 28-03-2000 25-04-2000 30-07-2004
US 6042943	A	28-03-2000	US	5985952 A	16-11-1999
WO 03023101	A	20-03-2003	CN EP JP	1630744 A 1432857 A1 2005504698 T	22-06-2005 30-06-2004 17-02-2005
FR 2674862	A	09-10-1992	CA EP HK JP JP	2064616 A1 0565743 A1 1001064 A1 2670724 B2 5148451 A	06-10-1992 20-10-1993 22-05-1998 29-10-1997 15-06-1993

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale N°

PCT/FR2005/050445

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 CO3C10/00 CO3C25/10

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 CO3C

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

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 6 403 175 B1 (SPEIER PETER ET AL) 11 juin 2002 (2002-06-11)  abrégué colonne 1, ligne 13 – ligne 20 colonne 2, ligne 58 – ligne 65 colonne 3, ligne 8 – ligne 17 colonne 4, ligne 32 – ligne 38 colonne 7, ligne 53 – ligne 63	1-4,7,8, 10-13, 15-20,22
X	US 6 042 943 A (LEVY ET AL) 28 mars 2000 (2000-03-28)  abrégué colonne 3, ligne 18 – ligne 34 colonne 10, ligne 21 – ligne 29 colonne 12, ligne 21 – ligne 40	1,5,6,9, 14,16,21

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

1 novembre 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

07/11/2005

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

Picard, S

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR2005/050445

## 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 03/023101 A (BORDEN CHEMICAL, INC; WILSON, DANIEL, A; MYERS, TIMOTHY, A; ELLISON, M) 20 mars 2003 (2003-03-20) abrégé page 11, alinéa 3 – dernier alinéa page 14 page 20, dernier alinéa page 25, alinéa 2 – page 34, alinéa 4 -----	1-4
A	FR 2 674 862 A (CORNING FRANCE) 9 octobre 1992 (1992-10-09) abrégé page 2, ligne 15 – ligne 29 page 3, ligne 28 – ligne 34 -----	1-22

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR2005/050445

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
US 6403175	B1	11-06-2002	AT AU DE DK EP ES JP KR PT	261407 T 4486499 A 19839682 A1 997446 T3 0997446 A1 2214778 T3 2000086294 A 2000022833 A 997446 T		15-03-2004 16-03-2000 02-03-2000 14-06-2004 03-05-2000 16-09-2004 28-03-2000 25-04-2000 30-07-2004
US 6042943	A	28-03-2000	US	5985952 A		16-11-1999
WO 03023101	A	20-03-2003	CN EP JP	1630744 A 1432857 A1 2005504698 T		22-06-2005 30-06-2004 17-02-2005
FR 2674862	A	09-10-1992	CA EP HK JP JP	2064616 A1 0565743 A1 1001064 A1 2670724 B2 5148451 A		06-10-1992 20-10-1993 22-05-1998 29-10-1997 15-06-1993