

(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
21 décembre 2007 (21.12.2007)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2007/144536 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C03C 17/42 (2006.01) **B05D 5/08** (2006.01)
B05D 7/24 (2006.01)

Lamarck, F-75018 Paris (FR). **MONTIGAUD, Hervé**
[FR/FR]; 10 Bis Rue de l'Épargne, F-93330 Neuilly Sur
Marne (FR). **ABBOTT, Fabrice** [FR/FR]; 103 Avenue
Simon Bolivar, F-75019 Paris (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2007/051421

(74) Mandataire : **SAINT-GOBAIN RECHERCHE**;
F-93300 Aubervilliers (FR).

(22) Date de dépôt international : 12 juin 2007 (12.06.2007)

(25) Langue de dépôt : français

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

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0652159 16 juin 2006 (16.06.2006) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE [FR/FR]; F-92400
Courbevoie (FR).

(72) Inventeurs; et

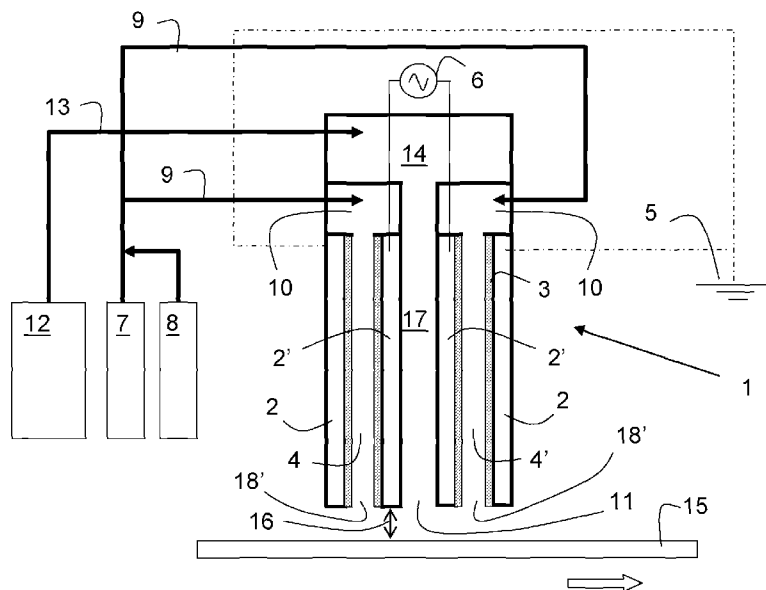
(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **DU-
RANDEAU, Anne** [FR/FR]; 28 Rue Petrelle, F-75009
Paris (FR). **HUIGNARD, Arnaud** [FR/FR]; 33 Bis Rue

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD FOR DEPOSITING A HYDROPHOBIC/OLEOPHOBIC LINING USING ATMOSPHERIC PLASMA
WITH IMPROVED DURABILITY

(54) Titre : PROCEDE DE DEPOT PAR PLASMA ATMOSPHERIQUE D'UN REVETEMENT HYDROPHOBE/OLEOPHOBE
A DURABILITE AMELIOREE



(57) Abstract: The invention concerns a method for the synthesis of a hydrophobic/oleophobic lining on a glass, ceramic or glass-ceramic substrate, preferably glass, through placement of said substrate with the mixture of an energized gas issued from a device generating plasma at atmospheric pressure and a gas including at least one fluorinated compound, said process being characterized in that one substrate, with a thickness of between 1 and 100 nm, is first deposited on said substrate. It also concerns a product, containing a monolithic glass, foliated or multiple, having on at least one section of at least one of its surfaces a hydrophobic/oleophobic lining obtained by implementation of the method.

[Suite sur la page suivante]

WO 2007/144536 A1



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, LV, MC, MT, 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

— 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.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de synthèse d'un revêtement hydrophobe/oléophobe sur un substrat verrier, céramique ou vitro-céramique, de préférence verrier, par mise en contact dudit substrat avec le mélange d'un gaz excité issu d'un dispositif générant un plasma à la pression atmosphérique et d'un gaz contenant au moins un composé fluoré, ledit procédé se caractérisant en ce qu'une sous couche, dont l'épaisseur est comprise entre 1 et 100 nm, est préalablement déposée sur ledit substrat. Elle concerne également un produit, comprenant un vitrage monolithique, feuilleté ou multiple, muni sur au moins une partie d'au moins une de ses surfaces d'un revêtement hydrophobe/oléophobe obtenu par la mise en œuvre du procédé.

**PROCEDE DE DEPOT PAR PLASMA ATMOSPHERIQUE D'UN
REVETEMENT HYDROPHOBE/OLEOPHOBE
A DURABILITE AMELIOREE**

5

La présente invention concerne le traitement d'un substrat pour en rendre la surface hydrophobe/oléophobe. Le substrat selon l'invention est
10 notamment constitué d'un matériau verrier, d'une céramique, ou encore d'une vitrocéramique.

Les vitrages selon l'invention sont par exemple des vitrages en verre. Ils sont utilisés, en particulier, dans le domaine aéronautique, ferroviaire ou automobile. Ils peuvent aussi être utilisés dans le domaine du bâtiment
15 ou dans le domaine de l'aménagement intérieur comme, par exemple, des panneaux décoratifs, pour l'ameublement, l'électroménager (portes de réfrigérateurs, de fours, vitrines) etc.

Ce type de traitement vise de manière connue à donner au substrat le caractère « hydrophobe », par exemple pour apporter une fonctionnalité
20 anti-pluie, et/ou un caractère oléophobe, par exemple pour apporter une fonctionnalité « easy-to-clean » ou antigraffiti.

Par mouillabilité, on désigne la propriété selon laquelle des liquides polaires ou non polaires adhèrent sur le substrat et forment un film gênant, ainsi que la tendance d'un substrat à retenir les poussières ou
25 salissures de toutes natures, traces de doigts, insectes, etc.

La présence d'eau et/ou de salissures est gênante en particulier pour un substrat transparent du type vitrage, notamment utilisé dans le domaine du transport.

La propriété de non-mouillabilité d'un substrat, plus communément
30 désignée hydrophobie/oléophobie, est d'autant plus élevée que les angles de contact entre un liquide hydrophile ou oléophile et ce substrat sont élevés, par exemple d'au moins 90° pour l'eau. Le liquide a alors tendance à s'écouler aisément, sous forme de gouttes, sur le substrat, par simple

gravité si le substrat est incliné, ou sous l'effet de forces aérodynamiques dans le cas d'un véhicule en mouvement. Des agents connus pour conférer cette propriété d'hydrophobie/oléophobie sont par exemple des alkylsilanes fluorés tels que décrits dans les demandes de brevets EP 0 492 417, EP 0 492 545 et EP 0 672 779. Selon ces documents, cette couche peut être obtenue en appliquant sur la surface d'un substrat une solution contenant des organosilanes fluorés dans un solvant organique non aqueux. Comme solvant organique non aqueux, le document EP 0 492 545 cite, en particulier, du n-hexadécane, du toluène, du xylène, etc.

10 Ces solvants sont particulièrement appropriés pour un chlorosilane fluoré. Il est également possible, selon ce document, d'utiliser un alcool méthylique ou éthylique comme solvant lorsque le silane fluoré est un alkoxysilane fluoré.

Des agents hydrophobes/oléophobes courants sont, en particulier,

15 des alkylsilanes dont le groupe alkyle comporte au moins une extrémité perfluorée, c'est-à-dire consistant en un groupement $F_3C-(CF_2)_n-$, dans lequel n est un nombre entier positif ou nul. Pour ceux-ci, la demande de brevet EP 0 719 743 indique les hydrocarbures perfluorés comme solvants appropriés. D'autres agents hydrophobes/oléophobes sont également

20 connus, tels que ceux décrits dans la demande US 2004/247886.

L'un des problèmes se posant avec le plus d'acuité dans le domaine de l'invention est tout d'abord celui de la résistance à la friction du revêtement hydrophobe/oléophobe. Cette friction se produit plus ou moins au cours des opérations de nettoyage du substrat, périodiquement

25 indispensables en particulier pour restaurer une vision satisfaisante à travers un substrat transparent. On cherche ainsi constamment à ralentir l'élimination progressive des revêtements hydrophobes/oléophobes de types précités, qui se produit notamment sous l'action d'essuie-glaces dans le cas d'un pare-brise automobile ou sous l'action de balais dans le

30 cas de vitres latérales coulissantes. D'autre part, une telle élimination peut aussi résulter d'une dégradation par le rayonnement ultraviolet.

Il est connu de la demande EP 0 492 545 A2 précitée d'accroître la résistance à la friction d'un revêtement hydrophobe/oléophobe en le

déposant par voie liquide (sol-gel) dans un solvant non aqueux et en soumettant le substrat à un traitement de primage avant d'appliquer le revêtement. Ce traitement consiste à former une fine couche intermédiaire à partir d'agents dits de primage ou primaires, qui sont des composés du silicium ayant au moins deux fonctions hydrolysables. De façon bien connue, l'une des deux fonctions hydrolysables permet la liaison chimique au substrat par un atome d'oxygène lié à l'atome de silicium ; la seconde fonction hydrolysable permettant la fixation de l'agent hydrophobe/oléophobe. Sont mentionnés dans la demande EP 0 492 545 A2, en tant qu'agents de primage, les composés SiCl_4 , SiHCl_3 , SiH_2Cl_2 et $\text{Cl}-(\text{SiCl}_2\text{O})_n\text{SiCl}_3$, n étant un entier compris entre 1 et 4.

Le brevet EP 799873 décrit plus particulièrement des revêtements anti-pluie élaborés par voie liquide et comportant une sous-couche à base de silice obtenue à partir d'un précurseur du type $\text{Si}(\text{OEt})_4$ ou SiCl_4 et une couche fonctionnelle à base de perfluoroalkylsilane.

Afin d'améliorer encore les propriétés de résistance mécanique du revêtement hydrophobe, le brevet EP 1 102 825 décrit une composition pour un revêtement hydrophobe/oléophobe intégrant à la fois un alkylsilane fluoré et un disilane, ladite composition étant appliquée sur une sous- couche du type précédemment décrit.

Les techniques de dépôt utilisées peuvent être de différentes natures. La plus fréquente consiste en l'application du matériau constituant la couche hydrophobe/oléophobe ou la sous-couche (ou le plus souvent un précurseur de celles-ci) par l'intermédiaire d'un chiffon imbibé.

Cette technique est bien connue dans la technique sous le terme chiffonnage. En général, le matériau ou son précurseur est apportée sur la surface du substrat par l'intermédiaire d'une solution eau/alcool diluée comprenant en outre un système catalytique incorporant le mélange d'un alcool et d'un acide, tel que décrit dans la demande JP 5-311156. D'autres techniques de dépôt par voie liquide sont également connues, qui permettent d'obtenir des revêtements de qualité sensiblement identique, en particulier les techniques de pulvérisation (procédé souvent appelé « spray-coating ») telles que décrites dans la demande EP 545 201 A2, qui

permettent par ailleurs un meilleur contrôle de l'épaisseur des couches, ou encore les techniques de centrifugation, selon des procédés connus dans le métier sous le terme anglais spin-coating, de trempage (procédés souvent appelés dip-coating) ou encore d'arrosage (procédés souvent
5 appelés flow-coating).

Si de telles sous-couches permettent d'obtenir des performances en conformité avec la grande majorité des spécifications de résistances mécaniques actuelles, telle que par exemple celles imposées par les constructeurs automobiles, notamment de résistance à la friction, elles ne
10 présentent en général pas une inertie chimique suffisante leur permettant typiquement de satisfaire des critères de résistance à la corrosion saline.

En particulier, les essais menés par la demanderesse ont démontré que dans la majorité des cas, de tels revêtements remplissaient difficilement le cahier des charges imposé en la matière par les
15 constructeurs automobiles et mesuré par exemple par le test de résistance au Brouillard Salin Neutre (BSN) selon la norme NF ISO 9227. Ainsi, les revêtements décrits dans les demandes EP 799873 et EP 1 102 825, dont les performances de résistance aux UV et de résistance mécanique sont apparues satisfaisantes, présentent des performances insuffisantes à la
20 corrosion saline, telle que mesurée par le test BSN. Cette insuffisance pourrait limiter leur développement actuel et futur, en particulier sur le marché asiatique où les normes sont les plus sévères dans ce domaine.

Pour l'obtention d'un revêtement comprenant à la fois de bonnes propriétés en terme de résistance à la friction et en terme de résistance
25 chimique, en particulier à la corrosion saline, la demanderesse a proposée selon une première voie, dans les demandes WO2005/118501 ou WO2005/084943, de déposer une sous-couche sous forme d'oxydes métalliques en couche mince sur le support, puis de faire subir à cette couche mince une opération de d'excitation de la sous couche par un
30 plasma, qui peut aller jusqu'à une gravure, pour en rendre la surface rugueuse. Le revêtement hydrophobe est ensuite appliqué sur la surface rendue rugueuse. De cette manière il a été obtenu de très bonnes performances tant au niveau de la résistance mécanique du revêtement

hydrophobe, qu'au niveau de sa tenue chimique, au sens précédemment décrit. Cependant, bien qu'un tel revêtement soit techniquement très performant, le surcoût et la complexité d'un tel procédé limite son application. En outre, la rugosité de surface entraîne une augmentation sensible de l'hystérèse, calculée par différence entre les angles d'avancée et de recul de la goutte d'eau ou d'huile et par conséquent une augmentation du volume de décrochement de ladite goutte sur un support incliné, ce qui traduit une baisse de performance de la fonctionnalité recherchée.

10 La demande de brevet US2004/247886 décrit une méthode de synthèse d'un film mince hydrophobe sur un substrat notamment verrier par la mise en contact dudit substrat avec le mélange d'un gaz de décharge issu d'un dispositif générant un plasma à la pression atmosphérique et d'un gaz contenant un composé organométallique fluoré.

15 Le procédé décrit permet d'obtenir à moindre coût des films minces dont les propriétés mécaniques sont supérieures à celles obtenues par des techniques classiques d'application par voie liquide. Cette demande ne traite cependant pas du problème de la résistance chimique des couches hydrophobes ainsi formées, en particulier dans le cas où un substrat

20 verrier est utilisé. Dans ce cas la résistance hydrolytique du matériau conditionne ses applications potentielles, notamment en extérieur.

 La présente invention a ainsi pour principal objet des revêtements résistants non seulement à la friction et aux rayonnements UV mais présentant en outre une importante résistance chimique, c'est à dire leur

25 permettant typiquement de remplir les cahiers des charges imposés à l'heure actuelle par l'industrie automobile, à la fois en termes de résistance à la friction, aux UV et de durabilité climatique. Les revêtements selon l'invention présentent en outre des performances sensiblement égales à celles des revêtements connus à cette date en ce qui

30 concerne les autres spécifications nécessaires à leurs différentes utilisations telles que par exemple l'angle de contact initial à l'eau et le volume de décrochement des gouttes.

Plus précisément, la présente invention se rapporte selon un premier aspect à un procédé de synthèse d'un revêtement hydrophobe sur un substrat verrier, céramique ou vitro-céramique, de préférence verrier, par mise en contact dudit substrat avec un mélange d'un gaz excité, issu
5 d'un dispositif générant un plasma sensiblement à la pression atmosphérique et d'un gaz contenant au moins un composé organique fluoré, ledit procédé se caractérisant en ce qu'une sous couche, de préférence minérale, dont l'épaisseur est comprise entre 1 et 100 nm est préalablement déposée sur ledit substrat. D'un point de vue économique
10 et technique, les sous-couches les plus fines, c'est-à-dire celles dont l'épaisseur est typiquement comprise entre 5 et 50 nm, voire entre 10 et 30 nm, sont préférées selon l'invention.

Le composé fluoré précurseur de la couche hydrophobe peut être choisi parmi tous les composés connus à cet effet à l'heure actuelle.
15 Par exemple, mais sans y être limité, le précurseur peut être choisi selon l'invention parmi les composés suivants : les silanes perfluorés, les polyétherperfluorosilanes, les mélanges incluant un fluorocarbène et un précurseur de silicium ou d'autre métal choisi dans le groupe Al, Ga, Sn, Ti, Ta, Cr, Z, Nb, In, Fe, Co, V, Y.

20 De façon étonnante, par comparaison avec les revêtements hydrophobes décrits jusqu'ici, les essais menés par la demanderesse ont montrés que des épaisseurs aussi faibles de la sous couche permettait d'obtenir des revêtement hydrophobes/oléophobes dont la durabilité chimique était grandement améliorée, tout en conservant des
25 performances initiales excellentes, une très bonne durabilité mécanique et une résistance aux UV acceptable, propres à les rendre compatibles avec les normes les plus sévères imposées en la matière par les constructeurs automobiles, notamment pour des applications sur des pare-brises. Tout particulièrement, les essais menés par la demanderesse, dont les plus
30 significatifs ont été reportés dans les exemples qui suivent, montrent qu'une épaisseur beaucoup plus limitée de la sous couche, c'est-à-dire dans la gamme de valeurs précédemment décrite, conduit à des résultats meilleurs que ceux obtenus selon les techniques de dépôt habituels par

voie liquide ou sol-gel, telles que décrites par exemple dans les brevets EP 799873 ou EP 1 102 825.

En général, la sous couche est constituée d'au moins un composé inorganique compris dans le groupe constitué par les oxydes métalliques, les nitrures, les carbures, ou les oxycarbures ou oxynitrures.

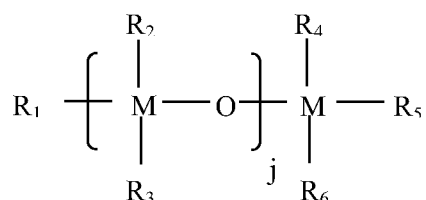
Par exemple, la sous couche est constituée d'un composé inorganique choisi dans le groupe constitué par SiO₂, Al₂O₃, Ga₂O₃, SnO₂, TiO₂, Ta₂O₅, Cr₂O₃, ZrO₂, Nb₂O₅, In₂O₃, Fe₂O₃, CoO₃, V₂O₅, Y₂O₃, TiN, SiO_x avec x inférieur à 2, SiO_pC_q ou SiO_pN_q avec p compris entre 1 et 2, et q.

Selon un mode possible de réalisation de l'invention, le composé inorganique est éventuellement dopé de manière à le rendre conducteur électronique et/ou ionique ou de manière à en améliorer la résistance hydrolytique ou encore de manière à en modifier les propriétés optiques.

Selon l'invention la sous-couche peut être déposée au moyen d'un dispositif générant un plasma sensiblement à la pression atmosphérique.

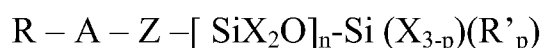
Sans sortir du cadre de l'invention, la sous couche peut être déposée par pulvérisation magnétron, par CVD thermique ou assistée par plasma à basse pression ou par voie sol-gel.

Typiquement, le composé fluoré est un composé organométallique fluoré de formule :



dans laquelle M est un élément choisi dans le groupe constitué par Si, Ti, Al, Ge, Zr ou Sn, R₁ à R₆ représente l'hydrogène ou des groupements comprenant au moins un atome de carbone, au moins un des groupements R₁ à R₆ comprenant du fluor.

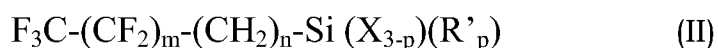
Par exemple, le composé fluoré est un silane fluoré de formule :



dans lequel R est une chaîne fluorocarbonée, A est une chaîne

fluorocarbonée pouvant être interrompue par des groupements éthers -O- ou thioéther -S-, Z est un groupement de liaison entre la chaîne fluorée et le silane tel qu'une chaîne carbonée et X est un halogène, de préférence Cl ou I, ou un groupement alkoxy et R' est un groupement alkyle ou un atome d'hydrogène, n étant compris entre 0 et 5 et p étant compris entre 0 et 3.

Selon un mode possible, le composé fluoré est un perfluoroalkylsilane de formule :



dans laquelle :

- m = 0 à 15, de préférence 5 à 9;
- n = 1 à 5, de préférence n = 2
- p = 0, 1 ou 2, de préférence 0 ou 1, de manière très préférée 0;
- R' est un groupe alkyle ou un atome d'hydrogène ; et
- X est un groupement hydrolysable tel qu'un groupement halogénure du type Cl ou un groupement alkoxy.

Dans un mode alternatif de réalisation de l'invention, le composé fluoré est un précurseur fluorocarboné comprenant uniquement C, H et F, du type saturé répondant à la formule $\text{C}_n\text{F}_{2n+2}$ ou du type insaturé répondant à la formule C_nF_{2n} ou du type fluoroéther répondant à la formule $\text{C}_n\text{F}_{2n}\text{O}$, n étant un nombre entier variant de 1 à 20.

Typiquement, le gaz contient un mélange d'au moins un composé fluoré tel que précédemment décrit, en particulier du composé fluorocarboné précédent, et d'au moins un précurseur, de préférence choisi parmi les organométalliques, les organosiliciés ou les halogénures, d'un élément compris dans le groupe constitué par Si, Al, Ti, Sn, Zr.

Un autre objet de l'invention consiste en un produit dont la surface extérieure, le plus souvent constituée par un matériau verrier, céramique, vitrocéramique ou une matière minérale naturelle, est munie au moins en partie d'un revêtement hydrophobe/oléophobe obtenu à partir d'un procédé tel que précédemment décrit.

Le produit de l'invention est par exemple un vitrage monolithique, feuilleté ou multiple.

Il est précisé que l'on entend :

Par " vitrage monolithique ", un vitrage constitué d'une unique feuille de verre;

5 Par " vitrage feuilleté ", un empilement de plusieurs feuilles solidaires les unes des autres, par exemple de feuilles de verre ou de matière plastique fixées les unes aux autres au moyen de couches adhésives de polyvinylbutyral, polyuréthane... ; et

Par " vitrage multiple ", un assemblage de feuilles disjointes, c'est-à-dire notamment séparées les unes des autres par des couches d'air.

10 L'intérêt du revêtement hydrophobe/oléophobe de l'invention pour ce type de produits est double. Tout d'abord, il permet l'écoulement de gouttes d'eau ou autre liquide sur des surfaces verticales ou inclinées, éventuellement sous l'effet de forces aérodynamiques par exemple dans le cas d'un véhicule en mouvement. De plus, ces gouttes qui s'écoulent
15 englobent des salissures et les entraînent. La visibilité à travers le vitrage est améliorée à un degré tel que l'on puisse se dispenser dans certains cas de dispositifs de nettoyage (lave-vitres, essuie-glaces).

Enfin, l'invention a également pour objet les applications du produit:

- 20 - en tant que vitrage pour véhicule de transport (vitres latérales automobiles, train, bus, pare-brise aviation ou automobile) ou pour le bâtiment ;
- en tant que plaque de cuisson vitrocéramique, porte de four ;
- en tant qu'élément de mobilier urbain, notamment comme élément
25 d'abribus,
- en tant qu'élément mobilier, notamment comme miroir, tablette de rangement, tablette pour appareil électroménager tel que réfrigérateur, élément de cabine de douche, cloison, tables, portes, garde-corps... ;
- en tant qu'écran, notamment écran de télévision, d'ordinateur, écran
30 tactile, écran plasma.

La figure 1 illustre un mode de réalisation préféré de l'invention, bien que non limitatif, dans lequel une sous-couche inorganique de silice

et la couche hydrophobe sont toutes les deux déposées par mise en contact sur un substrat verrier du mélange d'un précurseur desdites couches et d'un gaz excité au préalable dans un plasma généré à la pression atmosphérique.

5 Selon l'invention on utilise de préférence un plasma dit « hors équilibre » ou plasma froid, c'est-à-dire que la température des gaz est nettement inférieure à la température électronique au sein du plasma. En général, la température des gaz est inférieure à 300°C. La mise en œuvre du mode illustré par la figure 1 incorpore notamment l'utilisation d'un dispositif, de
10 technologie connue, générant un plasma atmosphérique déporté dans l'azote, souvent appelé dans le domaine « décharge à barrière diélectrique » ou encore DBD. Sans sortir du cadre de l'invention, le substrat peut être plat ou avoir au préalable subi une mise en forme tel qu'un bombage avant le dépôt du revêtement hydrophobe.

15 Plus précisément, on utilise dans cet exemple de mise en œuvre de l'invention, un appareil de plasma indirect à 3 fentes, dont une représentation synoptique 1 est donnée par la figure 1. Le précurseur fluoré de la couche hydrophobe est projeté vers le substrat au moyen de la
20 fente centrale 11, les deux fentes externes 18, 18' permettant la projection de deux rideaux de gaz excités par des décharges plasma générées en amont. Le précurseur est donc conformément à l'invention mélangé en post décharge, c'est-à-dire mis en contact avec les gaz excités (plasma) en aval des zones de décharge.

25 Les moyens permettant de générer le plasma sont constituées de deux paires d'électrodes planes parallèles externes 2 et internes 2'. Chacune des électrodes planes 2, 2' est recouverte d'un matériau diélectrique 3. L'espace présent entre deux électrodes 2 et 2' se faisant face délimite des volumes ou zones respectivement numérotées 4 et 4' sur
30 la figure 1, dans lesquelles est généré un plasma sensiblement à la pression atmosphérique. Le diélectrique est par exemple à base d'alumine, typiquement déposé par les technologies appelées torche à plasma ou plasma spray, mais tout autre nature de diélectrique ou procédé de dépôt

peut être utilisé. La distance inter-électrodes est en général comprise entre 0,5 et 10 mm, de préférence entre 1 et 3 mm notamment lorsque le gaz plasmagène est principalement constitué d'azote. Les électrodes externes 2 sont reliées à une masse 5 et les électrodes internes 2' sont reliées à l'alimentation électrique alternative 6, l'inverse étant également possible. De façon connue, un plasma est généré dans un gaz introduit au niveau des zones 4 et 4' par la mise sous tension des électrodes, à une fréquence et une amplitude choisies selon les techniques de l'art. Les fentes de plasma sont alimentées en gaz plasmagène issu d'un réservoir 7 et éventuellement d'additif stockés dans un container 8 au moyen des lignes de gaz 9. Les gaz sont homogénéisés et distribués par l'intermédiaire des chambres d'injection 10, maintenues en communication de fluide avec les zones 4, et 4'. Le précurseur fluoré, stocké dans un réservoir 12, est introduit via une ligne de gaz 13 dans la chambre d'injection 14. Sans sortir du cadre de l'invention Le précurseur peut être soit gazeux, soit liquide ou solide. Il est mis en œuvre par les voies traditionnelles, notamment par bullage si le précurseur est liquide, ou par vaporisation dans le cas d'un précurseur liquide ou solide dissout dans un solvant. Avantageusement, le composé est mélangé et homogénéisé dans la chambre 14 avec un gaz de dilution (non représenté), dont la composition est par exemple proche ou identique à celle du gaz plasmagène utilisé pour alimenter les chambres 10. Le mélange des gaz (composé fluoré et gaz de dilution) se propage dans le volume 17 généré entre les deux paires d'électrodes 2, 2' et est évacué par la fente d'injection 11, située entre les deux fentes de sortie 18, 18' du plasma de décharge généré respectivement dans les zones 4 et 4'.

L'ensemble des gaz (composé organique fluoré dilué et gaz plasma) est soufflé en mélange vers le substrat verrier 15 qui défile sous le dispositif, permettant ainsi la mise en contact du composé organique fluoré activé et le dépôt de la couche sur ledit substrat. La distance 16 entre le dispositif et le substrat peut être comprise entre 1 mm et 5 cm, de préférence entre 2 mm à 1 cm.

La longueur des fentes 11, 18, 18' est avantageusement égale à la largeur de la partie du substrat sur laquelle doit être déposée le revêtement. Alternativement, il est également possible selon l'invention de réaliser un outil de dépôt de taille réduite qui est translaté par exemple au
5 moyen d'une table XY ou d'un robot 3 axes (X, Y et Z) au dessus du substrat. Ceci est particulièrement indiqué pour le traitement des substrats courbes.

La présente invention n'est pas limitée au mode de réalisation qui précède et d'autres modes alternatifs découlant de la présente description
10 sont bien entendu compris dans le cadre de la présente invention, tels que ceux décrits dans la demande US2004/247886.

Les exemples suivants servent à illustrer l'invention sans toutefois en limiter la portée, sous aucun des aspects décrits.

15 EXEMPLE 1 : (selon l'art antérieur)

Selon cet exemple un premier échantillon E1 est préparé selon les enseignements du brevet EP 799 873.

Primage du verre : La solution de primage est obtenue à partir d'un mélange de $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ à 0,3% en poids dans une solution de 90% en poids
20 d'isopropanol et 10 % en poids d'une solution aqueuse d'HCl 0,3N, au cours de la première étape de dépôt.

Parallèlement, une solution à 3% de perfluorodécyltriéthoxysilane $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ dans le mélange isopropanol (90%) / solution aqueuse d'acide chlorhydrique 0,3 N (10%) est préparée. Les deux
25 solutions sont maintenues sous agitation pendant 15 minutes.

Selon une première étape de dépôt, la solution de primage est ensuite déposée par chiffonnage sur la face air d'un substrat de verre sodocalcique commercialisé par la société Saint-Gobain Glass France sous la marque Planilux® et préalablement poli à l'aide d'une solution d'oxyde de cérium
30 puis abondamment rincé à l'eau déminéralisée. L'épaisseur de cette couche ainsi obtenue est comprise entre 5 et 10 nm.

Dépôt de la couche hydrophobe : Dès que le dépôt de la sous-couche est achevé, la solution de perfluorodécyltriéthoxysilane est à son tour déposée

par la même technique de chiffonnage. Dans cet exemple, le dépôt des différentes couches est effectué par la technique bien connue du chiffonnage, dans laquelle le matériau ou son précurseur est déposé par l'intermédiaire d'un chiffon imbibé.

- 5 Après 15 minutes d'attente à température ambiante, l'excédent de fluorosilane est éliminé par un nettoyage avec un chiffon imbibé d'isopropanol.

EXEMPLE 2 : (selon l'art antérieur)

- 10 L'étape d'application de la couche hydrophobe de l'exemple précédant est reproduite pour la préparation d'un second échantillon E2, mais le substrat verrier Planilux® est cette fois recouvert d'une couche de 100 nm de SiO₂ obtenue par pyrolyse, conformément aux enseignements de l'exemple 3 de EP545201 A2
- 15 Selon des techniques identiques à celles de l'exemple 1, une solution à 3% de CF₃(CF₂)₇(CH₂)₂Si(OC₂H₅)₃ dans un mélange de 90 % d'éthanol et 10% d'eau, acidifié par HCl à 0,3 N est appliquée par la technique du chiffonnage sur le substrat revêtu de la sous-couche.

20 EXEMPLE 3 : (selon l'art antérieur)

- Un troisième échantillon E3 est préparé conformément aux enseignements de la demande WO2005/084943. L'échantillon 3 est obtenu par chiffonnage d'une solution de fluorosilane sur une sous couche de SiO₂, d'épaisseur 50 nm, selon le mode décrit dans l'exemple 2 de
- 25 WO2005/084943. Cette sous couche a été préalablement déposée sur le substrat de verre Planilux® dans un réacteur PECVD basse pression puis texturée au moyen d'un plasma à pression atmosphérique, conformément au mode opératoire décrit selon l'exemple 2 de cette divulgation.

30 EXEMPLE 4 : (comparatif)

Un quatrième échantillon a été préparé par dépôt direct d'une couche hydrophobe à partir du composé CF₃(CF₂)₇(CH₂)₂Si(OC₂H₅)₃ en utilisant le dispositif illustré par la figure 1 et en faisant défiler le substrat verrier

Planilux® sous ledit dispositif. La largeur des fentes dans le sens perpendiculaire au sens de défilement du verre est de 120mm.

Le dépôt a été effectué selon les conditions suivantes :

1°) Conditions de gaz :

- 5 - Mise en œuvre du précurseur par bullage d'azote dans un bulleur :
débit de bullage : $N_2 = 1\text{L/min}$, température du bulleur = 80°C
- Fentes plasma : débit total de N_2 dans chaque fente = 50 L/min .
- Fente précurseur : débit total du mélange N_2 et fluorosilane dans
la fente = 50 L/min .

10 2°) Condition d'alimentation :

- Puissance : 1kW , fréquence : 18kHz

L'alimentation est une alimentation électrique en tension délivrant un signal pulsé avec une durée de pulse de $5\mu\text{s}$ et une fréquence de répétition de 18kHz .

- 15 Le verre est translaté sous la buse, avec une vitesse de défilement de 0.5m/min .

EXEMPLE 5 : (selon l'invention)

- Un cinquième échantillon a été préparé par dépôt d'une couche hydrophobe à partir du composé $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ en utilisant le
- 20 dispositif illustré par la figure 1 et en faisant défiler le substrat verrier Planilux® sous ledit dispositif. A la différence de l'exemple 4 et conformément à l'invention, une sous-couche de silice a été cette fois préalablement déposée en utilisant un dispositif identique avant le dépôt
- 25 de la couche hydrophobe. Les conditions expérimentales des dépôts successifs de la sous-couche et de la couche hydrophobe sont les suivantes :

1^{ère} étape : dépôt d'une sous-couche de silice

- 30 Le dépôt a été effectué dans cet exemple à partir de tétraethoxysilane (TEOS) et d'oxygène sur un verre sodocalcique (SGG-Planilux®) avec une source plasma du type de celle décrite en relation avec la figure 1, de dimension 12cm de large.

Bien entendu, selon l'invention d'autres précurseurs peuvent être utilisés, préférentiellement choisis parmi les organométalliques ou les halogénures, en mélange avec un gaz oxydant ou réducteur.

1°) Conditions de gaz :

- 5 - Fentes plasma : le gaz est un mélange de N₂ et de 1% volume de O₂, le débit total dans chaque fente étant de 50 L/min,
- Fente précurseur : le gaz est un mélange de N₂ et de 0,2 % volume de TEOS (entraîné par bullage), débit total dans la fente = 50 L/min.

10 2°) Conditions d'alimentation :

- Puissance : 2kW, fréquence 30kHz

Le verre est translaté sous la buse, avec une vitesse de défilement de 0.5m/min. L'alimentation est identique à celle de l'exemple 4.

15

La couche obtenue présente une épaisseur de 50 nm, une densité de 2,1 g/cm³, peu de résidus carbonés tel que montré par mesure avec un appareil de microsonde électronique une très bonne adhésion sur le verre (pas de délamination après 600 tours de test d'abrasion « Taber », mis en

20 œuvre selon la norme ASTM D1044-78 (meules CS-10F, charge de 500gr)).

2^{ème} étape : dépôt de la couche hydrophobe

Le verre précédemment traité (avec la sous-couche de silice) défile sous le

25 même équipement qu'en exemple 4. Les conditions de dépôts sont identiques à celles de l'exemple 4. Le verre est translaté sous la buse, avec une vitesse de défilement de 0,5m/min.

L'alimentation est identique à celle de l'exemple 4.

30 EXEMPLE 6 : (selon l'invention)

Dans cet exemple, on a repris à l'identique les composés, conditions et étapes décrits dans l'exemple 5 à l'exception de la vitesse de défilement du verre lors du dépôt de la sous-couche de silice : le verre est translaté

cette fois à 0,9 m/min. L'épaisseur de la sous-couche ainsi obtenue est de 28 nm.

EXEMPLE 7 : (selon l'invention)

- 5 Dans cet exemple, on a repris à l'identique les composés, conditions et étapes décrits dans l'exemple 5 à l'exception de la vitesse de défilement du verre lors du dépôt de la sous-couche de silice : le verre est translaté cette fois à 2,5 m/min. L'épaisseur de la sous-couche ainsi obtenue est de 10 nm.

10

On a évalué les sept échantillons E1 à E7, préparés selon les exemples 1 à 7, selon les critères suivants :

- 1°) Mesure des performances initiales : La mesure de l'angle de contact initial d'une goutte d'eau et d'hexadécane, fournit une indication de
15 référence du caractère hydrophobe ou oléophobe du substrat greffé, les mesures d'hystérèse (différence entre angle d'avancée et angle de recul) et du volume nécessaire pour le décrochement d'une goutte, le substrat étant incliné de 45° fournissent une indication sur la performance du verre lorsque le véhicule est en mouvement (la vitesse nécessaire pour
20 décrocher les gouttes étant d'autant plus faible que l'hystérèse et le volume de décrochement sont faibles).

- 2°) La résistance à la friction, obtenue par la mesure de l'angle de contact résiduel de l'eau sur l'échantillon après que le revêtement hydrophobe/oléophobe greffé ait subi un test de friction Toyota ®. Le test
25 est pratiqué selon la norme TSR7503G, avec une charge de 0,3 kg/cm² sur une surface de 4 cm², une vitesse de translation de 40 cycles/minute et en utilisant un dispositif fabriqué par la société Daiei Kagaku Seiki. Un échantillon est jugé satisfaisant au test pour les applications de vitre latérale si l'angle de contact reste supérieur à 80°, après 1500 cycles
30 (norme TSR7102G-5). Pour les applications en tant que pare-brise, l'angle de contact doit rester supérieur à 80° après 2500 cycles (norme TSR7102G-3). Le test de friction a été poursuivi jusqu'à 10 000 cycles, pourvu que l'angle de contact reste supérieur à 80°.

3°) la résistance au rayonnement UV-A est mesurée par un test UV-humide représentant le climat d'un pays humide (par exemple la Floride), selon la norme PV 3930. Le test a été effectué sur un appareil WOM Ci 65 de la marque Atlas avec une exposition de 0,6 W/m² pour une longueur
5 d'onde de 340 nm, avec une humidité relative de 60 à 80% et une température de 35 à 45°C. L'exposition a été dans tous les cas de 1000 heures.

4°) La résistance à la corrosion saline, mesurée par le test Brouillard Salin Neutre (BSN) tel que décrit selon la norme NF ISO 9227. Le test consiste
10 en une pulvérisation de fines gouttelettes d'eau saline (solution NaCl à 50g/l de pH = 7), à une température de 35°C sur l'échantillon. Le test a été effectué durant 21 jours, pourvu que l'angle de contact de la goutte soit supérieur à 60°.

Les résultats obtenus pour les échantillons préparés conformément aux
15 exemples 1 à 7 sont reportés dans le tableau 1 :

Echantillon	Angle de contact initial		Propriétés d'hydrophobie		Résistance à la friction			Résistance aux UV	Test BSN	
	Eau (°)	Hexa-decane (°)	Hystérèse (en °)	Volume de décrochement en µl (45° inclin.)	Angle après test Toyota 1500 cycles	Angle après test Toyota 2500 cycles	Angle après test Toyota 10000 cycles	Angle après Test UV Florida (1000 heures)	temps (angle de contact < 60°)	angle de contact après 21 jours
E1	105	70	22	18	91°	63°	<80°	90	3 jours	-
E2	106°	69°	25°	20°	93°	65°	< 80°	95	>>21jours	97
E3	115	70	40	27	104°	99°	93°	96	>>21jours	100
E4	112	65	13	16	112°	109°	110°	82	10 jours	-
E5	114	62	12	19	110°	108°	109°	98	>>21jours	111
E6	114	63	13	18	109°	110°	110°	97	>>21jours	112
E7	113	64	13	17	110°	109°	107°	96	>>21jours	105

Tableau 1

La comparaison des données reportées dans le tableau 1 montre que les exemples E5 à E7, conformes à l'invention et se caractérisant par la combinaison d'une sous-couche et d'une couche hydrophobe/oléophobe déposée au moyen d'un plasma atmosphérique, conduit à des propriétés initiales d'hydrophobie/oléophobie en général meilleures ou au moins sensiblement égales à celles des techniques antérieures. Les échantillons conformes à l'invention présentent outre ces très bonnes performances initiales, une très bonne résistance climatique (test BSN et UV humide), mécanique (test TOYOTA). La combinaison des ces trois excellentes propriétés est inconnue à ce jour.

Plus particulièrement, l'échantillon E1 présente des propriétés initiales et de résistance à la friction acceptables par rapport aux spécifications automobiles actuelles pour des applications en tant que vitre latérale mais une résistance chimique insuffisante.

L'échantillon E2 présente des propriétés hydrophobes initiales et de résistance mécanique similaire à E1 avec une résistance chimique améliorée.

L'échantillon E3, s'il présente des propriétés de résistance mécanique remarquables, bien supérieures aux exemples E1 et E2 et compatibles avec une utilisation en tant que pare-brise automobile, avec de bonnes propriétés de durabilité climatiques, mais il présente l'inconvénient d'une forte hystérèse et d'un volume de décrochement de la goutte supérieur aux autres échantillons, traduisant une baisse de fonctionnalité initiale. De plus le procédé utilisé pour réaliser la sous couche rugueuse est un procédé complexe (multiétapes) et onéreux (dépôt de la sous couche et sa gravure sous vide)

L'échantillon E4 présente des propriétés initiales et de résistance mécanique extrêmement élevées (au moins égales à E3) mais une résistance chimique au test BSN et UV-humide très insuffisante.

Seuls les échantillons E5 à E7 réalisés selon l'invention permettent de combiner de très bonnes performances initiales, une remarquable

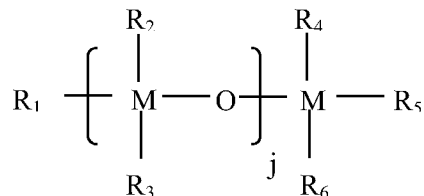
résistance mécanique, et une très bonne durabilité climatique, avec un procédé de dépôt simplifié et/ou à moindre coût par rapport aux techniques alternatives (dépôts en voie liquide ou sous vide).

REVENDICATIONS

1. Procédé de synthèse d'un revêtement hydrophobe sur un substrat
5 verrier, céramique ou vitro-céramique, de préférence verrier, par mise en contact dudit substrat avec un mélange d'un gaz excité issu d'un dispositif générant un plasma sensiblement à la pression atmosphérique et d'un gaz contenant au moins un composé fluoré, ledit procédé se caractérisant en ce qu'une sous couche, dont l'épaisseur est comprise entre 1 et 100 nm,
10 est préalablement déposée sur ledit substrat.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la sous couche est constituée d'au moins un composé inorganique compris dans le groupe constitué par les oxydes métalliques, les nitrures, les carbures, ou les
15 oxycarbures ou oxynitrures.
3. Procédé selon la revendication 2, dans lequel la sous couche est constituée d'un composé inorganique choisi dans le groupe constitué par SiO_2 , Al_2O_3 , Ga_2O_3 , SnO_2 , TiO_2 , Ta_2O_5 , Cr_2O_3 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , In_2O_3 , Fe_2O_3 ,
20 CoO_3 , V_2O_5 , Y_2O_3 , TiN , SiO_x avec x inférieur à 2, SiO_pC_q ou SiO_pN_q avec p compris entre 1 et 2, et q compris entre 0 et 1, seuls ou en combinaison.
4. Procédé selon l'une des revendications 2 ou 3, dans lequel le composé inorganique est éventuellement dopé de manière à le rendre
25 conducteur électronique et/ou ionique ou de manière à en améliorer la résistance hydrolytique ou encore de manière à en modifier les propriétés optiques.
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la
30 sous-couche est déposée au moyen d'un dispositif générant un plasma sensiblement à la pression atmosphérique.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel la sous couche est déposée par pulvérisation magnétron, par CVD thermique ou assistée par plasma à basse pression ou par voie sol-gel.

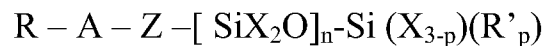
- 5 7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le composé fluoré est un composé organométallique fluoré de formule :



dans laquelle M est un élément choisi dans le groupe constitué par Si, Ti, Al, Ge, Zr ou Sn, R₁ à R₆ représente l'hydrogène ou des groupements
10 comprenant au moins un atome de carbone, au moins un des groupements R₁ à R₆ comprenant du fluor.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel le composé fluoré est un silane fluoré de formule :

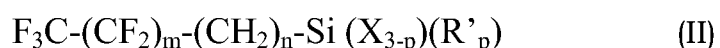
15



dans lequel R est une chaîne fluorocarbonée, A est une chaîne fluorocarbonée pouvant être interrompue par des groupements éthers -O-
20 ou thioéther -S-, Z est un groupement de liaison entre la chaîne fluorée et le silane tel qu'une chaîne carbonée et X est un halogène, de préférence Cl ou I, ou un groupement alkoxy et R' est un groupement alkyle ou un atome d'hydrogène, n étant compris entre 0 et 5 et p étant compris entre 0 et 3.

25

9. Procédé selon la revendication 8, dans lequel le composé fluoré est un perfluoroalkylsilane de formule :



dans laquelle :

- m = 0 à 15, de préférence 5 à 9;
 - n = 1 à 5, de préférence n = 2
 - p = 0, 1 ou 2, de préférence 0 ou 1, de manière très préférée 0;
 - R' est un groupe alkyle ou un atome d'hydrogène ; et
- 5 - X est un groupement hydrolysable tel qu'un groupement halogénure du type Cl ou un groupement alkoxy.

10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel le composé fluoré est un précurseur fluorocarboné comprenant uniquement
10 C, H et F, du type saturé répondant à la formule C_nF_{2n+2} ou du type insaturé répondant à la formule C_nF_{2n} ou du type fluoroether répondant à la formule $C_nF_{2n}O$, n étant un nombre entier variant de 1 à 20.

11. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le
15 gaz contient un mélange d'au moins un composé fluoré tel que décrit dans les revendications 7 à 10, en particulier d'un composé fluoré selon la revendication 10, et d'au moins un précurseur, de préférence choisi parmi les organométalliques, les organosiliciés ou les halogénures, d'un élément compris dans le groupe constitué par Si, Al, Ti, Sn, Zr.

20

12. Produit dont la surface extérieure, constituée par un matériau verrier, céramique ou vitrocéramique, est munie au moins en partie d'un revêtement hydrophobe/oléophobe susceptible d'être obtenu par la mise en oeuvre d'un procédé selon l'une des revendications précédentes.

25

13. Produit selon la revendication 12, consistant en un vitrage monolithique, feuilleté ou multiple.

14. Application d'un produit selon l'une des revendications 12 ou 13 en
30 tant que vitrage de véhicule de transport ou pour le bâtiment.

15. Application d'un produit selon l'une des revendications 12 ou 13 en

tant que plaque de cuisson vitrocéramique ou porte de four.

16. Application d'un produit selon l'une des revendications 12 ou 13 en tant qu'élément de mobilier urbain, notamment comme élément d'Abribus,
- 5 en tant qu'élément mobilier, notamment comme miroir, tablette de rangement, tablette pour appareil électroménager tel que réfrigérateur, élément de cabine de douche, cloison, table, garde corps... ou en tant qu'écran, notamment écran de télévision, écran tactile, écran plasma.

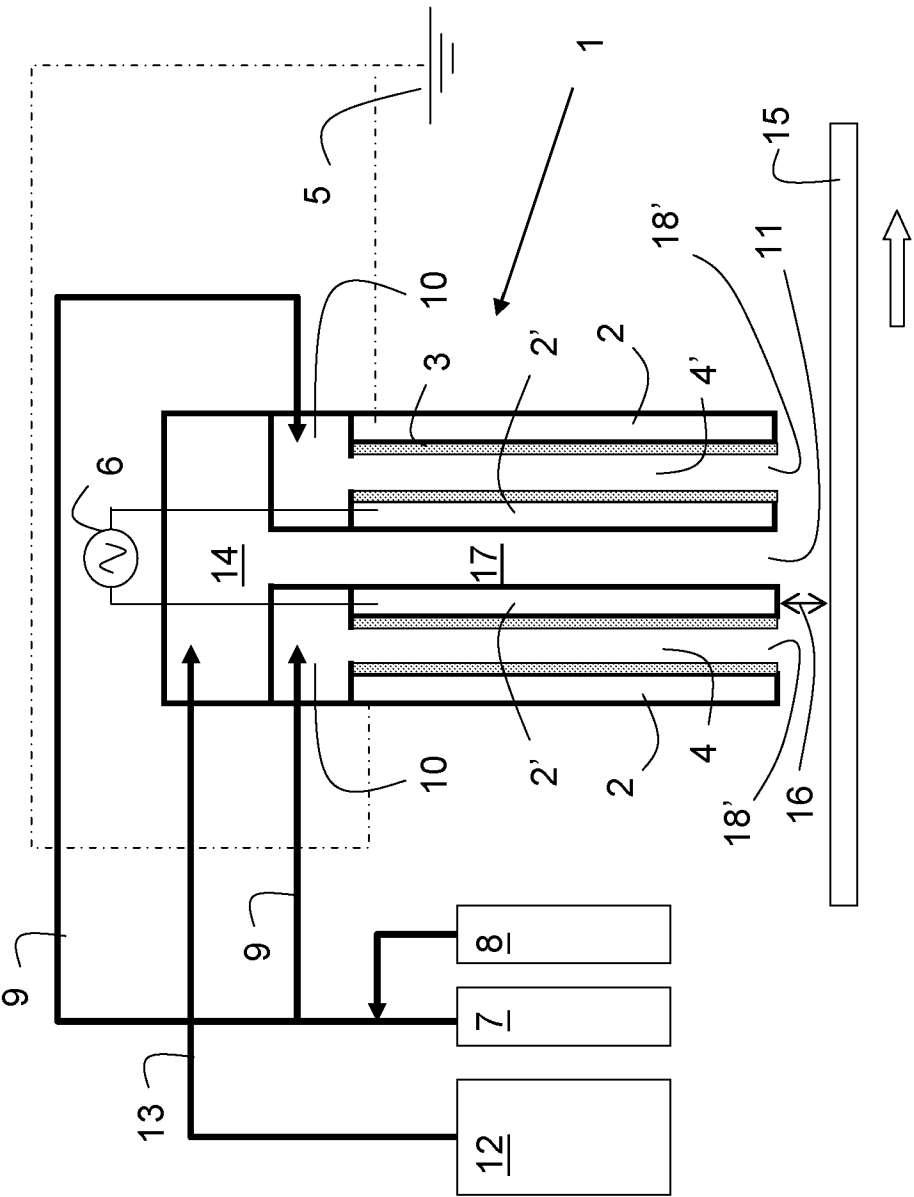


FIGURE 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2007/051421

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C03C17/42 B05D7/24

B05D5/08

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)
C03C B05D C04B

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, 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 2004/253369 A1 (JALLOULI AGNES DE LEUZE [US] ET AL) 16 December 2004 (2004-12-16) abstract paragraph [0003] paragraph [0030] - paragraph [0052] paragraph [0063] paragraph [0071] paragraph [0186] - paragraph [0188] ----- -/--	12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family 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

17 October 2007

Date of mailing of the international search report

24/10/2007

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, Sybille

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2007/051421

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DATABASE WPI Week 199443 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1994-346947 XP002422736 & JP 06 271336 A (NIPPON SHEET GLASS CO LTD) 27 September 1994 (1994-09-27) abstract paragraph [0005] paragraph [0011] paragraph [0019] paragraph [0027] -----	1-16
Y	US 2004/247886 A1 (KUDO ICHIRO [JP] ET AL) 9 December 2004 (2004-12-09) cited in the application abstract figure 1 paragraph [0011] paragraph [0025] paragraph [0067] paragraph [0217] paragraph [0340] -----	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2007/051421

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2004253369	A1	16-12-2004	AU 2004248264 A1	23-12-2004
			BR PI0411415 A	25-07-2006
			CA 2529321 A1	23-12-2004
			CN 1823282 A	23-08-2006
			EP 1636616 A1	22-03-2006
			WO 2004111691 A1	23-12-2004
			JP 2006527402 T	30-11-2006
			KR 20060027806 A	28-03-2006
JP 6271336	A	27-09-1994	NONE	
US 2004247886	A1	09-12-2004	EP 1643002 A1	05-04-2006
			WO 2004108984 A1	16-12-2004

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2007/051421

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

INV. C03C17/42 B05D7/24 B05D5/08

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)

C03C B05D C04B

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

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

EPO-Internal, 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 2004/253369 A1 (JALLOULI AGNES DE LEUZE [US] ET AL) 16 décembre 2004 (2004-12-16) abrégé alinéa [0003] alinéa [0030] - alinéa [0052] alinéa [0063] alinéa [0071] alinéa [0186] - alinéa [0188] ----- -/--	12

☒ 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

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

17 octobre 2007

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

24/10/2007

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, Sybille

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	DATABASE WPI Week 199443 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1994-346947 XP002422736 & JP 06 271336 A (NIPPON SHEET GLASS CO LTD) 27 septembre 1994 (1994-09-27) abrégé alinéa [0005] alinéa [0011] alinéa [0019] alinéa [0027] -----	1-16
Y	US 2004/247886 A1 (KUDO ICHIRO [JP] ET AL) 9 décembre 2004 (2004-12-09) cité dans la demande abrégé figure 1 alinéa [0011] alinéa [0025] alinéa [0067] alinéa [0217] alinéa [0340] -----	1-16

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2007/051421

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2004253369 A1	16-12-2004	AU 2004248264 A1 BR PI0411415 A CA 2529321 A1 CN 1823282 A EP 1636616 A1 WO 2004111691 A1 JP 2006527402 T KR 20060027806 A	23-12-2004 25-07-2006 23-12-2004 23-08-2006 22-03-2006 23-12-2004 30-11-2006 28-03-2006
JP 6271336 A	27-09-1994	AUCUN	
US 2004247886 A1	09-12-2004	EP 1643002 A1 WO 2004108984 A1	05-04-2006 16-12-2004