

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLÉE 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  
16 juin 2011 (16.06.2011)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2011/070293 A1**

(51) Classification internationale des brevets :  
C03C 17/42 (2006.01) C04B 41/89 (2006.01)  
C04B 41/52 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2010/052641

(22) Date de dépôt international :  
8 décembre 2010 (08.12.2010)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
0958841 10 décembre 2009 (10.12.2009) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :  
SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE [FR/FR]; 18,  
avenue d'Alsace, F-92400 Courbevoie (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : CLABAU,  
Frédéric [FR/FR]; 67, rue Pascal, Bât. C, F-75013 Paris  
(FR). CAPDEVILLE, Stéphanie [FR/FR]; 15 rue Idrac,  
F-31000 Toulouse (FR). MELCHER, Martin [DE/DE];  
Streiffelder Hof 13, 52134 Herzogenrath (DE).

(74) Mandataire : 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,  
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ,  
CA, CH, CL, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD,  
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,  
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre  
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,  
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU,  
LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,  
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,  
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des  
revendications, sera republiée si des modifications sont  
reçues (règle 48.2.h))

(54) Title : HYDROPHOBIC SUBSTRATE INCLUDING DOUBLE PRIMING

(54) Titre : SUBSTRAT HYDROPHOBE COMPRENANT UN DOUBLE PRIMAGE

(57) Abstract : The invention relates to a glass, ceramic, or glass/ceramic, but preferably glass substrate coated with a hydrophobic coating, said substrate including: a first silicon dioxide SiO<sub>2</sub> priming layer that optionally includes an element from the group formed of Al, B, C, Zr, the density of said layer being at least 1.9 g/cm<sup>3</sup> and preferably at least 2.0 g/cm<sup>3</sup>; and a second priming layer that includes Si-R<sup>3</sup>-Si groupings, R<sup>3</sup> being selected from within the group formed of straight, branched, or aromatic, but preferably straight alkyl chains wherein the number of carbons establishing the bond between the two silicon atoms is less than 6 and preferably between 1 and 4 inclusive. Said substrate moreover includes a coating layer that has hydrophobic properties bonded with said priming layer, and includes fluorinated groupings.

(57) Abrégé : L'invention concerne un substrat verrier, céramique, vitrocéramique, de préférence verrier, revêtu d'un revêtement hydrophobe, comprenant : une première couche de primage d'oxyde de silicium SiO<sub>2</sub> comprenant éventuellement un élément du groupe constitué par Al, B, C ou Zr, la densité de ladite couche étant d'au moins 1,9 g/cm<sup>3</sup> et de préférence d'au moins 2,0 g/cm<sup>3</sup>; une deuxième couche de primage comprenant des groupements Si-R<sup>3</sup>-Si, R<sup>3</sup> étant choisi dans le groupe constitué par les chaînes alkyls linéaires, ramifiées, ou aromatiques, de préférence linéaires, dans lesquels le nombre de carbones établissant la liaison entre les deux atomes de silicium est inférieur à 6 et de préférence est compris entre 1 et 4, bornes incluses; une couche de revêtement à propriétés hydrophobes en liaison avec ladite couche de primage, comprenant des groupements fluorés.

WO 2011/070293 A1

**SUBSTRAT HYDROPHOBE COMPRENANT UN DOUBLE PRIMAGE**

5           La présente invention concerne un substrat hydrophobe, notamment constitué d'un matériau verrier, d'une céramique, d'une vitrocéramique etc. Les vitrages selon l'invention sont préférentiellement des vitrages en verre. Ils sont utilisés, en particulier, dans le domaine aéronautique, ferroviaire ou automobile. Ils peuvent aussi être utilisés  
10 dans le domaine du bâtiment ou dans le domaine de l'aménagement intérieur comme, par exemple, des panneaux décoratifs, l'ameublement, l'électroménager (portes de réfrigérateurs ou de fours, vitrines) etc.

          Ce type de traitement vise de manière connue à donner au substrat le caractère de non-mouillabilité, appelé anti-pluie dans  
15 certains domaines.

          Par mouillabilité, on désigne la propriété selon laquelle des liquides polaires ou non polaires adhèrent sur le substrat en formant un film. Cette adhérence est également valable pour les poussières ou salissures de toutes natures (traces de doigts, insectes, etc). La  
20 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 désignée hydrophobie, est caractérisée par un angle de  
25 contact entre l'eau et ce substrat élevé. De manière connue, l'angle de contact, lorsqu'une goutte d'eau est déposée sur une surface solide plane, est défini comme l'angle formé entre la tangente à la goutte au point de contact et ladite surface solide. Dans le cadre de la présente invention, le substrat est considéré comme présentant des propriétés  
30 hydrophobes lorsque ledit angle de contact est initialement supérieur à 90°, de préférence supérieur à 100°.

          Lorsque le substrat présente de telles propriétés d'hydrophobie, 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  
5 d'hydrophobie 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, la couche hydrophobe peut être obtenue en appliquant sur la surface d'un substrat une solution contenant des organosilanes fluorés dans un solvant organique. Comme solvant  
10 organique, le document EP 0 492 545 cite, en particulier, du n-hexadécane, du toluène, du xylène, etc. 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.

15 Des agents hydrophobes courants sont, en particulier, 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.

L'un des problèmes se posant avec le plus d'acuité dans le  
20 domaine de l'invention est tout d'abord celui de l'abrasion du revêtement hydrophobe. Cette abrasion se produit plus ou moins au cours des opérations de nettoyage du substrat, périodiquement indispensables en particulier pour restaurer une vision satisfaisante à travers un substrat transparent. On cherche ainsi constamment à  
25 ralentir l'élimination progressive des revêtements hydrophobes de types précités, qui se produit notamment sous l'action d'essuie-glaces dans le cas d'un pare-brise automobile. Une telle élimination peut aussi résulter d'une dégradation par le rayonnement ultraviolet ou par des attaques hydrolytiques.

30 Il est connu de la demande EP 0 492 545 A2 précitée d'accroître l'adhésion du revêtement hydrophobe 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. Sont mentionnés dans la demande EP 0 492 545 A2, en tant qu'agents de primage, les composés  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SiHCl}_3$ ,  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  et  $\text{Cl}-(\text{SiCl}_2\text{O})_n\text{SiCl}_3$ ,  $n$  étant un entier compris entre 1 et 4.

Le brevet EP 944 687 décrit plus particulièrement des revêtements anti-pluie élaborés par voie liquide et comportant une sous-couche ou couche de primage obtenue à partir d'un précurseur du type  $\text{Si}(\text{OEt})_4$  ou  $\text{SiCl}_4$  et une couche fonctionnelle à base de perfluoroalkylsilane.

Afin d'améliorer encore les propriétés de résistance hydrolytique du revêtement hydrophobe, le brevet EP 1 102 825 décrit une composition pour un revêtement hydrophobe intégrant dans une même couche à la fois un alkylsilane fluoré et un bis-silane.

La demande WO 2007/012779 décrit alternativement un revêtement hydrophobe constitué par une première couche de primage du type bis-silane et une couche à propriétés hydrophobes incorporant un alkylsilane fluoré.

Si de tels revêtements permettent d'obtenir des performances en conformité avec la grande majorité des spécifications UV et mécaniques actuelles, leur inertie chimique est encore trop faible et constitue donc actuellement un facteur limitant leur expansion. Il est notamment nécessaire que leur résistance à la corrosion saline soit encore améliorée, notamment pour leur permettre de satisfaire aux spécifications de plus en plus sévères exigées par les constructeurs automobiles.

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 constructeurs automobiles tel que mesuré notamment par le test de résistance au Brouillard Salin Neutre (BSN) selon la norme NF ISO 9227. Ainsi, les revêtements décrits dans les demandes EP 944 687 et  
5 EP 1 102 825, dont les performances de résistance aux UV et de résistance mécanique sont apparues satisfaisantes, présentent des performances insuffisantes à la corrosion saline, telle que mesurée par le test BSN. Cette insuffisance pourrait limiter leur développement, en particulier sur le marché asiatique où les normes sont les plus sévères  
10 dans ce domaine.

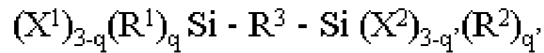
La présente invention a ainsi pour principal objet des revêtements résistant non seulement à l'abrasion et aux rayonnements UV mais présentant en outre une importante inertie chimique, c'est-à-dire une inertie chimique leur permettant de remplir les cahiers des charges  
15 imposés à l'heure actuelle par l'industrie automobile, notamment en termes de corrosion saline. Il faut noter que Les substrats comprenant les revêtements selon l'invention présentent des performances sensiblement égales ou supérieures à celles des substrats hydrophobes connus à cette date en ce qui concerne les autres spécifications  
20 nécessaires à leurs différentes utilisations, notamment les propriétés initiales d'hydrophobie, la tenue mécanique ou la tenue UV.

Plus précisément la présente invention se rapporte tout d'abord à un procédé d'obtention d'un revêtement hydrophobe sur un substrat verrier, céramique, ou vitrocéramique, de préférence verrier, ledit  
25 procédé se caractérisant en ce qu'il comprend :

a) une première étape consistant à déposer sur ledit substrat une première couche de primage du matériau  $\text{SiO}_2$  comprenant éventuellement un élément du groupe constitué par Al, B, C ou Zr, la densité de ladite couche étant d'au moins  $1,9 \text{ g/cm}^3$  et de préférence  
30 d'au moins  $2,0 \text{ g/cm}^3$ ,

b) une deuxième étape consistant à appliquer sur ladite couche de primage dense une deuxième couche de primage obtenue à partir

d'un agent de primage du type bis-silane et de formule :



dans laquelle

- 5        - Si est le silicium ;
- R<sup>3</sup> représente une chaîne carbonée linéaire, ramifiée, ou aromatique, de préférence linéaire, dans lequel le nombre de carbones établissant la liaison entre les deux atomes de silicium est inférieur à 6 et de préférence est compris entre 1 et 4, bornes incluses;
- 10       - R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> représentent chacun un groupe alkyle ou un atome d'hydrogène ;
- X<sup>1</sup> et X<sup>2</sup> sont des groupements hydrolysables notamment choisis parmi -Cl, -OCH<sub>3</sub> ou -OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ; de préférence X<sup>1</sup> et X<sup>2</sup> sont -OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>,
- q et q' sont égaux à 0 ou 1, et de préférence sont nuls
- 15       c) une étape de dépôt sur ladite deuxième couche d'un revêtement à propriétés hydrophobes et comprenant des groupements fluorés.

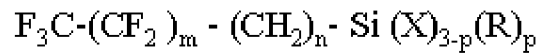
Par exemple, la première couche de SiO<sub>2</sub> peut comprendre entre 1 et 10 % molaire d'Al.

Selon l'invention, la première couche de primage dense peut être  
 20 déposée par toute technique connue à cet effet, notamment les techniques de magnétron, les techniques de dépôt du type CVD thermique, PE-CVD ou encore plasma sous vide ou atmosphérique. D'autres techniques sont bien entendu possible, pourvu qu'elles permettent le dépôt d'une couche suffisamment dense au sens de la  
 25 présente invention. Optionnellement, la sous couche dense peut selon l'invention également subir une opération de gravure pour en augmenter la rugosité, selon les principes décrits dans la demande WO 2005/084943, notamment pour l'obtention d'une rugosité RMS de ladite couche comprise entre 1 et 30 nm.

30        Selon un mode de l'invention, le revêtement hydrophobe comprend ou est constitué par au moins un alkylsilane fluoré.

Par exemple, l'étape de dépôt du revêtement hydrophobe est mise

en œuvre à partir d'une solution comprenant un perfluoroalkylsilane de formule :



5 dans laquelle :

- m = 0 à 15, de préférence 3 à 7;
- 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

10 - X est un groupement hydrolysable tel qu'un groupement halogénure ou un groupement alkoxy.

L'invention se rapporte également à un substrat verrier, céramique, vitrocéramique, de préférence verrier, susceptible d'être obtenu par le procédé précédemment décrit.

15 Ledit substrat est revêtu d'un revêtement hydrophobe, ledit revêtement comprenant trois couches :

- une première couche de primage du matériau  $\text{SiO}_2$  comprenant éventuellement un élément du groupe constitué par Al, B, C ou Zr, la densité de ladite couche étant d'au moins 1,9 g/cm<sup>3</sup> et de préférence

20 d'au moins 2,0 g/cm<sup>3</sup>, directement appliquée sur ledit substrat,

- une deuxième couche de primage, directement appliquée sur la première couche de primage, comprenant des groupements  $\text{Si-R}^3\text{-Si}$ ,  $\text{R}^3$  étant choisi dans le groupe constitué par les chaînes alkyls linéaires, ramifiées, ou aromatiques, de préférence linéaires, dans lesquels le
- 25 nombre de carbones établissant la liaison entre les deux atomes de silicium est inférieur à 6 et de préférence est compris entre 1 et 4, bornes incluses,

- une couche de revêtement à propriétés hydrophobes en liaison avec ladite couche de primage, comprenant des groupements fluorés.

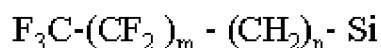
30 Par le nombre de carbones établissant la liaison entre deux atomes de silicium, on entend, au sens de la présente description, le plus petit nombre d'atomes de carbone permettant la plus petite jonction linéaire

entre deux atomes de silicium et non le nombre total des atomes de carbone placés entre les deux siliciums. Cette définition est notamment pertinente lorsqu'un groupement ramifié ou à cycle aromatique est présent entre ceux-ci.

5 Par exemple, la première couche de SiO<sub>2</sub> peut comprendre entre 1 et 10 % molaire d'Al. Selon l'invention, ladite couche peut avoir été gravée comme décrit précédemment, de telle façon que sa rugosité RMS soit comprise entre 1 et 30 nm.

10 Selon un mode de réalisation possible de l'invention, la couche de revêtement à propriétés hydrophobes comprend ou est constituée par un alkylsilane à extrémité perfluorée hydrophobe.

Notamment, ledit alkylsilane à extrémité perfluorée peut être du type représenté par la formule générale:



15 avec :

- m = 0 à 15, de préférence 3 à 7;

- n = 1 à 5, de préférence n = 2.

Typiquement, l'épaisseur de la couche à propriétés hydrophobes est comprise entre 1 et 100 nm, de préférence entre 1 nm et 10 nm.

20 Avantageusement l'épaisseur de la première couche de primage dense peut être comprise entre 1 nm et 100 nm, de préférence entre 2 nm et 80 nm.

Par exemple, l'épaisseur de la deuxième couche de primage du type bis-silane peut être comprise entre 1 et 15 nm, de préférence entre 25 2 et 10 nm.

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

Il est précisé que l'on entend :

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

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.

5 L'intérêt du revêtement hydrophobe 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  
10 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 décrit précédemment :

15 - en tant que vitrage pour véhicule de transport (vitres latérales automobiles, 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 d'abribus ; et

20 - en tant qu'élément mobilier, notamment comme miroir, tablette de rangement, tablette pour appareil électroménager tel que réfrigérateur, élément de cabine de douche, cloison ;

- en tant qu'écran, notamment écran de télévision, écran tactile, écran plasma.

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

Dans ces exemples, tous les pourcentages sont donnés en masse.

30 EXEMPLE 1 (selon l'art antérieur)

Selon cet exemple un premier échantillon E1 conforme à l'enseignement de la demande WO2007/012779 est préparé.

Plus précisément, 0,3% de bis(triéthoxysilyl)éthane ( $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ) est additionné à une solution comprenant 90% d'isopropanol et 10% d'acide chlorhydrique 0,3 N.

Parallèlement, une solution à 3% de perfluorodécyltriéthoxysilane  
5  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  dans un mélange isopropanol (90%) / acide chlorhydrique 0,3 N (10%) est préparée. Les deux solutions sont maintenues sous agitation pendant 1 heure.

Selon une première étape de dépôt, la solution à base de bis(triéthoxysilyl)éthane est d'abord déposée par chiffonnage (4 passes  
10 croisées) sur un substrat de verre préalablement poli à l'aide d'une solution d'oxyde de cérium puis abondamment rincé à l'eau déminéralisée. L'épaisseur de la couche de primage ainsi obtenue est d'environ 7 nm.

Dès que le dépôt de la sous-couche est achevé, la solution de  
15 perfluorodécyltriéthoxysilane est à son tour déposée par la même technique de chiffonnage. Dans cet exemple et dans les suivants, le dépôt des couches à propriétés hydrophobes du type perfluoroalkylsilane est effectué par la technique bien connue du chiffonnage, selon laquelle le matériau ou son précurseur est déposé  
20 par l'intermédiaire d'un chiffon imbibé. Bien entendu, on ne sortirait cependant pas du cadre de l'invention si le dépôt était mis en œuvre par toute autre technique connue à cette fin dans le domaine, en particulier par pulvérisation, qui permet par ailleurs un meilleur contrôle de l'épaisseur des couches, par centrifugation, selon des procédés connus  
25 dans le métier sous le terme anglais spin-coating, par trempage (procédés souvent appelés dip-coating) ou encore par arrosage (procédés souvent appelés flow-coating).

Après 15 minutes d'attente à température ambiante, l'excédent de fluorosilane est éliminé par un nettoyage à l'isopropanol. L'épaisseur de  
30 la couche hydrophobe obtenue est d'environ 8 nm.

EXEMPLE 2 (selon l'art antérieur):

Selon cet exemple un deuxième échantillon E2 conforme à l'enseignement de la publication EP 944 687 est préparé.

- Les mêmes étapes que précédemment décrites pour l'exemple 1 sont
- 5 reproduites pour la préparation du second échantillon E2, mais le substrat verrier est cette fois traité par une solution de primage de  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  à 0,3 % dans une solution de 90% d'isopropanol et 10 % d'eau, au cours de la première étape de dépôt. La densité de la sous-couche en silice ainsi obtenue est d'environ  $1,4 \text{ g/cm}^3$ .
- 10 Le substrat ainsi revêtu de la sous-couche est alors mis en contact par la technique du chiffonnage, à température ambiante, avec une solution à 3 % de  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  dans un mélange de 90 % d'isopropanol et 10 % d'eau acidifiée par HCl à 0,3 N. Après 15 minutes d'attente à température ambiante, l'excédent de fluorosilanes est
- 15 éliminé par un nettoyage à l'isopropanol. L'épaisseur de la couche hydrophobe obtenue est d'environ 6 nm.

EXEMPLE 3 :

- Un troisième échantillon E3 est préparé comprenant uniquement une
- 20 sous couche dense de silice  $\text{SiO}_2$  comprenant 8% molaire d'Aluminium, déposée par magnétron haute pression.

- Dans un premier temps, le substrat verrier est introduit dans la chambre sous vide d'un dispositif magnétron de manière à déposer à sa surface une couche dense de silice d'épaisseur 5 nm et de densité
- 25 proche de  $2,0 \text{ g/cm}^3$ .

- Plus précisément les conditions du dépôt magnétron sont les suivantes : on utilise une cible de dimension  $56 \times 12,5 \text{ cm}^2$ , contenant 92% poids de silicium et 8% d'aluminium. La pression dans l'enceinte utilisée pour le dépôt est fixée à 8  $\mu\text{bar}$  (200 Pascals) avec des débits de
- 30 gaz de 15 sccm d'argon et de 12 sccm de dioxygène.

Le plasma est allumé en augmentant la puissance DC de 0 à 2000 W à raison de 20 W/s. La pulvérisation de la cible est effectuée,

consistant à appliquer pendant 3 minutes une puissance de 2000W avec des pulsations de 40 kHz et 4  $\mu$ s entre les pulses.

La vitesse de défilement du substrat sous la cible est ajustée pour l'obtention d'une épaisseur de 5 nanomètres de la couche dense de SiO<sub>2</sub>.

La surface de la silice dense est rincée par une solution basique de NH<sub>3</sub> à pH = 10 juste avant que le substrat muni de son primage en silice dense ne soit mis en contact à température ambiante avec la même solution de CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> que précédemment décrite.

Une couche à propriétés hydrophobes est obtenue de façon similaire à celle déjà décrite dans les exemples 1 et 2 précédents.

#### EXEMPLE 4 (comparatif):

Dans cet exemple, on a déposé sur le substrat un premier revêtement hydrophobe présentant deux sous-couches.

Plus précisément, on dépose d'abord un premier primage constitué par une sous-couche dense de silice de 5 nm selon le protocole décrit dans l'exemple 3. Dans un deuxième temps, la surface de la silice dense est rincée par une solution basique de NH<sub>3</sub> à pH = 10, et on dépose par chiffonnage, sur la première couche de primage, une deuxième couche obtenue à partir de la solution de primage de Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> à 0,3 % dans une solution de 90% d'isopropanol et 10 % d'eau acidifiée décrite dans l'exemple 2. La densité de la deuxième couche de silice ainsi obtenue est d'environ 1,4.

Le substrat et son double primage de silice sont alors mis en contact à température ambiante avec la même solution de CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> que précédemment décrite, et une couche à propriétés hydrophobes est obtenue de façon similaire à celle déjà décrite dans les exemples précédents.

#### EXEMPLE 5 (selon l'invention):

Dans cet exemple, on a déposé sur le substrat un deuxième revêtement

hydrophobe selon l'invention présentant deux sous-couches de primage.

Plus précisément, on dépose d'abord un premier primage constitué par une sous-couche dense de silice de 5 nm selon le protocole précédemment décrit dans l'exemple 3. Dans un deuxième temps, la surface de la silice dense est rincée par une solution basique de  $\text{NH}_3$  à  $\text{pH} = 10$ , et on dépose par chiffonnage, sur la première couche de primage, un deuxième primage obtenu à partir de la solution à base de bis(triéthoxysilyl)éthane précédemment décrite, selon un protocole identique à celui déjà décrit dans l'exemple 1 ci-dessus.

Le substrat et son double primage (silice dense + bis-silane) sont alors mis en contact à température ambiante avec la même solution de  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  que précédemment décrite et une couche à propriétés hydrophobes est obtenue, de façon similaire à celle déjà décrite dans les exemples précédents.

On évalue les cinq échantillons E1 à E5 préparés respectivement selon les exemples 1 à 5 selon les critères suivants :

1°) La mesure de l'angle de contact initial de l'eau avec le substrat verrier, qui fournit une indication de référence des propriétés hydrophobes du substrat greffé.

2°) La résistance à l'abrasion, obtenue par la mesure de l'angle de contact résiduel de l'eau sur l'échantillon après que le revêtement hydrophobe greffé sur le substrat ait subi une abrasion suivant le test de friction Opel®, mené sur les échantillons avec un feutre de dureté H1, une charge de  $0,4 \text{ kg/cm}^2$  sur une surface de  $1,5 \text{ cm}^2$ , avec une vitesse de translation de 50 cycles/minute et une vitesse de rotation de 6 tours/minute. Un échantillon est jugé satisfaisant au test si l'angle de contact reste supérieur à  $90^\circ$  après 5000 cycles.

3°) la résistance au rayonnement UV-A, mesurée par des tests d'illumination en continu des échantillons par une lampe au Xénon émettant un rayonnement UV dont l'éclairement intégré entre 300 et 400 nm est de  $60 \text{ W/m}^2$ . Un échantillon est jugé satisfaisant au test si

l'angle de contact reste supérieur à 90° après 2000 heures d'exposition.

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 en une pulvérisation sur des échantillons inclinés à 20° par rapport à la verticale de fines gouttelettes d'eau saline (solution NaCl à 50g/L de pH = 7) à une température de 35°C. L'angle de contact est ensuite mesuré. La norme la plus sévère en vigueur à l'heure actuelle pour une application sur des vitres latérales automobiles exige un angle de contact de l'eau supérieur à 70° après 300 heures de test.

10 Les résultats obtenus pour les échantillons préparés conformément aux exemples 1 à 5 sont reportés dans le tableau 1 ci-dessous:

Exemple/ Echantillon	Angle de contact initial	Angle après test Opel	Angle après test UVA	Angle après test BSN		
				2 jours	7 jours	18 jours
E1 (art antérieur)	112°	> 95°	> 90°	100°	89°	<70°
E2 (art antérieur)	111°	> 95°	> 90°	<70°	-	-
E3 (comparatif)	113°	> 95°	> 90°	108°	107°	94°
E4 (comparatif)	114°	> 95°	> 90°	94°	94°	77°
E5 (invention)	114°	> 95°	> 90°	114°	109°	104°

Tableau 1

15 La comparaison des données reportées dans le tableau 1 montre que la présence d'une ou plusieurs sous-couches de primage conduit à des propriétés hydrophobes initiales de la surface traitée comparables pour tous les échantillons.

De même les propriétés de résistance à l'abrasion et aux UV sont sensiblement identiques et conformes aux normes, comme le montrent les résultats obtenus pour les tests Opel® et UV sur les différents échantillons.

L'échantillon E5 selon l'invention, comprenant deux sous-couches de primage, une première en silice dense et une seconde constituée par

des bis-silanes, montre une résistance à la corrosion saline, mesurée par le test BSN, très supérieure à celle des revêtements des échantillons E1 et E2 caractéristiques des substrats hydrophobes connus jusqu'à présent. En outre, le choix de mettre en œuvre deux sous-couches selon l'invention, une première en silice dense et une seconde constituée par des bis-silanes, amène de façon surprenante à des revêtements présentant des résistances hydrolytiques étonnamment élevées comme il est reporté dans le tableau 1.

#### 10 EXEMPLES 6 à 8:

Dans une deuxième série d'expériences, on a repris le protocole expérimental décrit précédemment respectivement dans les exemples 3 à 5, mais on a laissé le substrat verrier dans la chambre sous vide du dispositif magnétron pendant un temps permettant de déposer à sa surface une couche dense de silice d'épaisseur 100 nm.

Mise à part cette différence, le protocole expérimental utilisé pour l'obtention de l'échantillon selon l'exemple 6 est identique en tous points à celui déjà décrit dans l'exemple 3, le protocole expérimental utilisé pour l'obtention de l'échantillon selon l'exemple 7 est identique en tous points à celui déjà décrit dans l'exemple 4 et le protocole expérimental utilisé pour l'obtention de l'échantillon selon l'exemple 8 est identique en tous points à celui déjà décrit dans l'exemple 5.

Les résultats obtenus pour les différents tests sont reportés dans le tableau 2 :

Echantillon	Angle de contact initial	Angle après test Opel	Angle après test UVA	Angle après test BSN		
				2 jours	7 jours	18 jours
E6 (comparatif)	114°	> 95°	> 90°	114°	102°	95°
E7 (comparatif)	114°	> 95°	> 90°	102°	87°	75°
E8 (invention)	113°	> 95°	> 90°	113°	110°	105°

Tableau 2

On remarque là encore que l'échantillon E8 selon l'invention présente une résistance hydrolytique très supérieure, en particulier aux plus longues durées d'exposition au Brouillard Salin Neutre. Tout comme pour la série d'échantillons précédente, les données reportées

5 sur le tableau 2 montrent que le choix de mettre en œuvre deux sous-couches selon l'invention, une première en silice dense et une seconde incorporant des bis-silanes, amène de façon surprenante à des revêtements présentant des résistances hydrolytiques étonnamment élevées. En outre, la comparaison des exemples E5 et E8 selon

10 l'invention montre que les performances de résistance hydrolytique améliorées selon l'invention peuvent être obtenues avec des épaisseurs extrêmement faibles en les différentes couches, en particulier la première couche de primage en silice dense. En particulier, des épaisseurs de l'ordre de quelques nanomètres, par exemple de 2 à 20

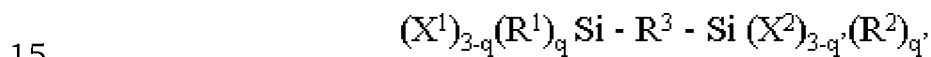
15 nm ou même de 2 à 10 nm de la sous-couche de silice dense s'avèrent suffisantes pour l'obtention d'une résistance hydrolytique très améliorée, ce qui permet de limiter de façon avantageuse le coût industriel d'un dépôt sur le substrat de deux couches successives de primage selon l'invention.

## **REVENDICATIONS**

1. Procédé d'obtention d'un revêtement hydrophobe sur un substrat verrier, céramique, ou vitrocéramique, de préférence verrier,  
5 ledit procédé se caractérisant en ce qu'il comprend :

a) une première étape consistant à déposer sur ledit substrat une première couche d'oxyde de silicium  $\text{SiO}_2$  comprenant éventuellement un élément du groupe constitué par Al, B, C ou Zr, la densité de ladite couche étant d'au moins  $1,9 \text{ g/cm}^3$  et de préférence d'au moins  $2,0$   
10  $\text{g/cm}^3$ ,

b) une deuxième étape consistant à appliquer sur ladite couche de primage dense une deuxième couche de primage obtenue à partir d'un agent de primage du type bis-silane et de formule :



dans laquelle

- Si est le silicium ;
- $\text{R}^3$  représente une chaîne carbonée linéaire, ramifiée, ou aromatique, de préférence linéaire, dans lequel le nombre de carbones  
20 établissant la liaison entre les deux atomes de silicium est inférieur à 6 et de préférence est compris entre 1 et 4, bornes incluses;

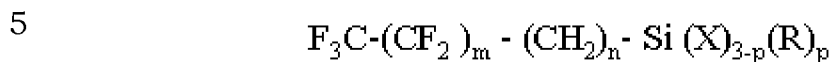
- $\text{R}^1$  et  $\text{R}^2$  représentent chacun un groupe alkyle ou un atome d'hydrogène ;
- $\text{X}^1$  et  $\text{X}^2$  sont des groupements hydrolysables,
- 25 - q et q' sont égaux à 0 ou 1 et de préférence sont nuls et

c) une étape de dépôt sur ladite deuxième couche d'un revêtement à propriétés hydrophobes et comprenant des groupements fluorés.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le revêtement hydrophobe comprend au moins un alkylsilane fluoré.

30 3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, dans lequel  $\text{X}^1$  et  $\text{X}^2$  sont des groupements alkoxy, de préférence méthoxy ou éthoxy, ou des groupements halogénures.

4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'étape de dépôt du revêtement hydrophobe est mise en oeuvre à partir d'une solution comprenant un perfluoroalkylsilane de formule :



dans laquelle :

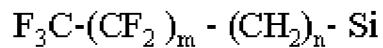
- m = 0 à 15, de préférence 3 à 7;
- n = 1 à 5, de préférence n = 2
- 10 - p = 0, 1 ou 2, de préférence 0 ou 1, de manière très préférée 0;
- R est un groupe alkyle ou un atome d'hydrogène ; et
- X est un groupement hydrolysable tel qu'un groupement halogénure ou un groupement alkoxy.

5. Substrat verrier, céramique, vitrocéramique, de préférence verrier, revêtu d'un revêtement hydrophobe comprenant:

- une première couche de primage d'oxyde de silicium  $SiO_2$  comprenant éventuellement un élément du groupe constitué par Al, B, C ou Zr, la densité de ladite couche étant d'au moins  $1,9 \text{ g/cm}^3$  et de préférence d'au moins  $2,0 \text{ g/cm}^3$ ,
- 20 - une deuxième couche de primage comprenant des groupements  $Si-R^3-Si$ ,  $R^3$  étant choisi dans le groupe constitué par les chaînes alkyls linéaires, ramifiées, ou aromatiques, de préférence linéaires, dans lesquels le nombre de carbones établissant la liaison entre les deux atomes de silicium est inférieur à 6 et de préférence est compris entre 1
- 25 et 4, bornes incluses,
- une couche de revêtement à propriétés hydrophobes en liaison avec ladite deuxième couche de primage, comprenant des groupements fluorés.

6. Substrat comprenant un revêtement hydrophobe selon la revendication 5 dans lequel la couche de revêtement à propriétés hydrophobes comprend ou est constituée par un alkylsilane à extrémité perfluorée hydrophobe.

7. Substrat comprenant un revêtement hydrophobe selon la revendication 6, dans lequel ledit alkylsilane à extrémité perfluorée est du type représenté par la formule générale:



5 avec :

- m = 0 à 15, de préférence 3 à 7;

- n = 1 à 5, de préférence n = 2.

8. Substrat comprenant un revêtement hydrophobe selon l'une des revendications 5 à 7, dans lequel l'épaisseur de la couche à propriétés hydrophobes est comprise entre 1 et 100 nm, de préférence entre 1 et 10 nm.

9. Substrat comprenant un revêtement hydrophobe selon l'une des revendications 5 à 8, dans lequel l'épaisseur de la première couche de primage dense est comprise entre 1 et 100 nm, de préférence entre 2 et 50 nm.

10. Substrat comprenant un revêtement hydrophobe selon l'une des revendications 5 à 9, dans lequel l'épaisseur de la deuxième couche de primage du type bis-silane est comprise entre 1 et 15 nm, de préférence entre 5 et 10 nm.

20 11. Produit verrier comprenant un substrat verrier selon l'une des revendications 5 à 10 et consistant en un vitrage monolithique, feuilleté ou multiple.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2010/052641

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C03C17/42 C04B41/52 C04B41/89  
ADD.

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 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.
A	WO 2007/012779 A2 (SAINT GOBAIN [FR]; CODAZZI NATHALIE [FR]; HUIGNARD ARNAUD [FR]; DROS A) 1 February 2007 (2007-02-01) cited in the application abstract page 4, paragraph 3 - page 5 claims	1-11
A	FR 2 781 495 A1 (SAINT GOBAIN VITRAGE [FR]) 28 January 2000 (2000-01-28) cited in the application abstract page 3, line 19 - page 4, line 10 page 7, line 10 - line 26 claims ----- -/-	1-11



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

8 April 2011

Date of mailing of the international search report

28/04/2011

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Picard, Sybille

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2010/052641

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 142 845 A1 (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD [JP]) 10 October 2001 (2001-10-10) abstract paragraph [0006] paragraph [0026] examples 1, 4 -----	1-11

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2010/052641

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
WO 2007012779	A2	01-02-2007	CN	101291886 A		22-10-2008
			EP	1919836 A2		14-05-2008
			FR	2889183 A1		02-02-2007
			JP	2009502470 T		29-01-2009
			KR	20080027881 A		28-03-2008
			US	2009214809 A1		27-08-2009
-----						
FR 2781495	A1	28-01-2000	AT	250114 T		15-10-2003
			BR	9912384 A		24-04-2001
			DE	69911431 D1		23-10-2003
			DE	69911431 T2		01-07-2004
			EP	1102825 A1		30-05-2001
			ES	2207251 T3		16-05-2004
			WO	0005321 A1		03-02-2000
			JP	4546645 B2		15-09-2010
			JP	2002521522 T		16-07-2002
			PT	1102825 E		27-02-2004
			US	6451432 B1		17-09-2002
-----						
EP 1142845	A1	10-10-2001	CN	1319628 A		31-10-2001
			JP	2001287971 A		16-10-2001
			KR	20010094945 A		03-11-2001
			US	2001031364 A1		18-10-2001
-----						

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2010/052641

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
INV. C03C17/42 C04B41/52 C04B41/89  
ADD.

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 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
A	WO 2007/012779 A2 (SAINT GOBAIN [FR]; CODAZZI NATHALIE [FR]; HUIGNARD ARNAUD [FR]; DROS A) 1 février 2007 (2007-02-01) cité dans la demande abrégé page 4, alinéa 3 - page 5 revendications	1-11
A	FR 2 781 495 A1 (SAINT GOBAIN VITRAGE [FR]) 28 janvier 2000 (2000-01-28) cité dans la demande abrégé page 3, ligne 19 - page 4, ligne 10 page 7, ligne 10 - ligne 26 revendications	1-11
	----- -/-	



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



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

8 avril 2011

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

28/04/2011

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,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Picard, Sybille

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2010/052641

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>EP 1 142 845 A1 (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD [JP]) 10 octobre 2001 (2001-10-10) abrégé alinéa [0006] alinéa [0026] exemples 1, 4</p> <p>-----</p>	1-11

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2010/052641

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2007012779	A2	01-02-2007	CN 101291886 A	22-10-2008
			EP 1919836 A2	14-05-2008
			FR 2889183 A1	02-02-2007
			JP 2009502470 T	29-01-2009
			KR 20080027881 A	28-03-2008
			US 2009214809 A1	27-08-2009
-----				
FR 2781495	A1	28-01-2000	AT 250114 T	15-10-2003
			BR 9912384 A	24-04-2001
			DE 69911431 D1	23-10-2003
			DE 69911431 T2	01-07-2004
			EP 1102825 A1	30-05-2001
			ES 2207251 T3	16-05-2004
			WO 0005321 A1	03-02-2000
			JP 4546645 B2	15-09-2010
			JP 2002521522 T	16-07-2002
			PT 1102825 E	27-02-2004
			US 6451432 B1	17-09-2002
-----				
EP 1142845	A1	10-10-2001	CN 1319628 A	31-10-2001
			JP 2001287971 A	16-10-2001
			KR 20010094945 A	03-11-2001
			US 2001031364 A1	18-10-2001
-----				