



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: **2007124652/03**, **30.11.2005**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
30.11.2005

(30) Конвенционный приоритет:
02.12.2004 FR 0452845

(43) Дата публикации заявки: **10.01.2009**

(45) Опубликовано: **10.09.2010** Бюл. № **25**

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **JP 08-302856 A**, **19.11.1996**. **US 6326079 B1**, **04.12.2001**. **RU 2003108874 A1**, **27.08.2004**. **JP 2002167871 A**, **11.06.2002**.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: **02.07.2007**

(86) Заявка РСТ:
FR 2005/051016 (**30.11.2005**)

(87) Публикация РСТ:
WO 2006/059042 (**08.06.2006**)

Адрес для переписки:
**129090, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры", пат.пов. Е.Е.Назиной**

(72) Автор(ы):

**ГАРРЕК Ронан (FR),
МЕССЕР Рино (BE)**

(73) Патентообладатель(и):

СЭН-ГОБЭН ГЛАСС ФРАНС (FR)

(54) ПОДЛОЖКА, КОТОРАЯ ЗАЩИЩЕНА ОТ ОРГАНИЧЕСКОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к подложке из стекла или керамики, поверхность которой защищена от органического загрязнения, вызванного мастиками, используемыми в качестве уплотнений и содержащими кремнийорганические материалы типа силиконов. Согласно изобретению, на поверхности подложки расположено покрытие, придающее ее выраженный гидрофильный характер, в виде кристаллического оксида титана, а по периферии подложки дополнительно размещен

барьер для миграции силиконов. В качестве указанного барьера может быть нанесен буртик из полимера, расположенный в непосредственном контакте с мастикой или на расстоянии в несколько миллиметров от упомянутой мастики. Барьер также может быть создан в виде выемки или канавки, расположенной на той же поверхности подложки напротив мастики, которая является источником силиконов. Технический результат изобретения - защита подложки от загрязнения и сохранение ее гидрофильности. 5 з.п. ф-лы, 6 ил.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.
C03C 17/23 (2006.01)
E04B 1/64 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **2007124652/03, 30.11.2005**

(24) Effective date for property rights:
30.11.2005

(30) Priority:
02.12.2004 FR 0452845

(43) Application published: **10.01.2009**

(45) Date of publication: **10.09.2010 Bull. 25**

(85) Commencement of national phase: **02.07.2007**

(86) PCT application:
FR 2005/051016 (30.11.2005)

(87) PCT publication:
WO 2006/059042 (08.06.2006)

Mail address:
**129090, Moskva, ul. B.Spasskaja, 25, str.3, OOO
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",
pat.pov. E.E.Nazinoj**

(72) Inventor(s):

**GARREK Ronan (FR),
MESSER Rino (BE)**

(73) Proprietor(s):

SEhN-GOBEhN GLASS FRANS (FR)

(54) SUBSTRATE PROTECTED FROM ORGANIC CONTAMINATION

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a glass or ceramic substrate whose surface is protected from organic contamination caused by mastic used as sealant and containing organosilicon material. According to the invention there is a coating on the surface of the substrate which gives a pronounced hydrophilic property and which is in form of crystalline titanium oxide. There is also a silicon migration barrier on the periphery of the substrate.

The said barrier can be a projecting edge made from polymer directly in contact with the mastic or several millimetres from the said mastic. The barrier can be made in form of recesses or grooves on the same surface of the substrate opposite the mastic which is a silicon source.

EFFECT: protection of the substrate from contamination and retention of its hydrophilic property.

6 cl, 6 dwg

Настоящее изобретение относится к подложке, поверхность которой защищена от органического загрязнения, вызванного уплотнениями по периметру, в частности, мастиками, содержащими кремнийорганические материалы типа силиконов.

Подложка состоит из металла, металлического сплава, керамики, стекла, оксида или в основном минерального материала, в особенности, в последних двух случаях, в виде тонких пленочных покрытий на подложке, в частности на стеклянной подложке. В изобретении придается особое значение случаю, когда подложка прозрачная и требует наличия повышенного оптического качества, который представляет собой случай стеклянной подложки, или подложки, сделанной из стекла, снабженного одним или несколькими функциональными покрывными слоями, в частности, когда эти функциональные слои придают упомянутой подложке гидрофильный характер.

Во многих областях технологии встречаются (сборные) конструкции и смежные соединения различных материалов и различных компонентов, которые бывают как традиционными (бетон, кирпич, сталь или железобетонные балки, стекло и т.д.), так и современными, изготовленными заводским способом или синтетическими материалами (двери, окна, панели, пластмасса и т.д.), и при этом необходимо обеспечивать промежутки или стыки между этими различными материалами и компонентами, поскольку они имеют различные колебания размеров в зависимости от изменений температуры или влажности, а также различные перемещения под воздействием ветра, вяжущих веществ, массы конструкции и пластической деформации некоторых компонентов. Слово «стык» поэтому означает либо линию раздела, либо герметизирующий или уплотнительный материал или промежуток между двумя элементами, независимо от того, имеют ли они одинаковую или разную природу, или любое желаемое решение проблемы непрерывности, то есть так называемого прямолинейного разрыва, созданного в структуре для амортизации различий в движении или в поведении различных материалов.

Эти стыки необходимо затем заполнять герметизирующими продуктами, а стык далее также означает совокупность промежутка и герметизирующего продукта, используемого для его уплотнения. Среди герметизирующих продуктов мастика, с точки зрения настоящего изобретения, определяется как мазеобразный, вязкий, пластичный или эластичный материал, применяемый в стыке и обеспечивающий герметизацию за счет прилипания к поверхностям внутри этого стыка.

Большое количество герметизирующих и уплотняющих мастик содержат компоненты типа силиконов (также известных как полисилоксаны). Силиконовые мастики характеризуются их свойствами эластичности, долговечности и адгезии по многим поверхностям, и их, таким образом, очень часто используют для обеспечения герметичности при остеклении любых конструкций, а также уплотнений между санитарно-техническими компонентами и стенками. Силиконы также вводят в состав многих других мастик в качестве пластификаторов (для придания материалу пластичности и даже эластичности). Более того, добавление силиконовых масел (низкомолекулярных силиконов) на поверхность мастик облегчает их использование. Таким образом, мастики, содержащие силиконообразные компоненты, многочисленны и разнообразны.

Было выяснено, что соединения типа силиконов всегда содержат, в большей или меньшей пропорции, низкомолекулярные полисилоксаны (часто называемые «силиконовыми маслами»), которые обладают свойством миграции к поверхности мастик, а затем на поверхность материалов, создавая загрязнения силиконами упомянутой поверхности, которую очень трудно очистить. Данное свойство

проистекает из факта, что силиконы обладают поверхностной энергией, которая является одной из наименьших известных поверхностных энергий, и могут поэтому очень легко смачивать поверхность любого типа, в частности высокоэнергетические поверхности.

Данная проблема представляется особенно важной, когда поверхность имеет гидрофильный характер, поскольку силиконовые поверхности крайне гидрофобны. Загрязненная область при контакте с водой становится отчетливо видимой в противоположность незагрязненной области, поскольку вода полностью смачивает гидрофильные поверхности, создавая пленку воды, тогда как гидрофобные поверхности не смачиваются водой - последняя застаивается в форме капелек.

Гидрофильные поверхности можно связывать с поверхностью подложки. Чистое стекло или металлическая поверхность, например, имеют высокую поверхностную энергию и, следовательно, обладают гидрофильным характером, что выражается углом смачивания воды менее 15° . Гидрофильность поверхности может быть также связана с покрытиями, которые специально приспособлены для придания ей данного свойства. На таких поверхностях, как керамика или стекло, покрытия, содержащие, по меньшей мере, частично кристаллический оксид титана, особенно в форме анатаза, придают упомянутой подложке свойства «супергидрофильности», характеризующейся углом смачивания воды менее 5° , или даже менее 1° . Такие покрытия, которые имеют, кроме того, фотокаталитические свойства, описаны, например, в заявке EP-A-O 850204.

Известны также другие типы покрытий, имеющие гидрофильный характер. Далее будет дана ссылка, например, на покрытия на основе SiO_2 и/или SiOC , в частности, когда они текстурированы, причем рельеф текстуры имеет размеры примерно 10-200 нм, в частности, в форме узелков.

Целью изобретения является, следовательно, защита поверхности подложки от загрязнения, вызванного мастиками, которые содержат компоненты типа силиконов.

В этом отношении предметом изобретения является подложка, имеющая, по меньшей мере, на одной части своей периферии мастику, содержащую компоненты типа силиконов, характеризующаяся тем, что на поверхности упомянутой подложки размещен барьер для миграции силиконов.

Подложку можно изготавливать из металла, сплава металла, керамики, стекла, оксида или преимущественно минерального материала, особенно, в последних двух случаях, в виде тонкопленочных покрытий на подложке, в частности на стеклянной подложке. Является предпочтительным, чтобы подложка согласно изобретению представляла собой подложку на основе стекла или на основе керамики, имеющую, по меньшей мере, на одной из ее поверхностей, по меньшей мере, одну тонкую пленку (в данном случае, поверхность подложки классифицируется, как поверхность внешней тонкой пленки, только она может быть загрязненной из-за миграции силиконов), в частности покрытие, придающее подложке отчетливый гидрофильный характер, например покрытие, содержащее, по меньшей мере, частично кристаллический оксид титана, особенно в форме анатаза, согласно идее вышеупомянутой заявки EP-A-O 850204. Такая подложка с покрытием обладает фотокаталитическими и супергидрофильными свойствами, что делает ее способной к самоочистке благодаря удалению органических и минеральных загрязнений под действием комбинированного эффекта потока воды, особенно дождевой, и видимого и/или ультрафиолетового излучения, такого как солнечное излучение. В последнем случае, загрязнение силиконами действительно способно представлять собой примесь, «отравляющую» (снижающую) самоочищающую активность покрытия.

В рамках объема настоящего изобретения, термин «барьер» следует понимать, как любое средство, делающее возможным ограничение, или даже подавление миграции силиконов.

Согласно первому варианту воплощения изобретения, барьер для миграции силиконов основан на полимере, преимущественно на эластомерной мастике, которая не содержит никаких пластификаторов на основе силикона.

Полимер, действующий в качестве барьера, предпочтительно наносят в виде буртика на поверхности предохраняемой подложки, либо находящегося в непосредственном контакте с мастикой, содержащей соединения типа силиконов, либо отстоящего на расстоянии нескольких миллиметров от упомянутой мастики. Данная вторая опция является опцией, которая обладает наибольшими преимуществами.

Является предпочтительным, чтобы эластомерная мастика, действующая как барьер для миграции силиконов, была на основе MS-полимера. MS-полимеры представляют собой простые полиэферы, завершенные силильными группами. Неограничивающим примером такого MS-полимера является полимер, состоящий из полиоксипропиленовой цепи, завершенной диметоксисилильными группами. Из-за отсутствия связующих звеньев в главной цепи полимеров эти полимеры обладают высокой гибкостью и часто не требуют добавления пластификаторов (и поэтому в них отсутствуют пластификаторы на основе силикона), и даже растворителей.

Оказывается, что неожиданно и в настоящее время необъяснимо, такие барьеры эффективно предохраняют поверхность подложки. Поскольку силиконовые масла обладают способностью смачивать материал любого типа, невозможно было представить, чтобы такой барьер, какой бы природы он ни был, мог обладать реальной эффективностью. Не желая привязываться к какой-либо одной научной теории, авторы могут отметить, что причина очень высокой эффективности полимеров из семейства MS-полимеров может быть обусловлена сильными взаимодействиями между силиконовыми маслами и силильными концевыми группами MS-полимера.

Барьер также может состоять из толстого слоя, толщина которого предпочтительно составляет от 100 нм до 2 мкм, содержащего, по меньшей мере, частично кристаллический оксид титана, и предпочтительно даже почти полностью кристаллический оксид титана в форме анатаза. Является предпочтительным, чтобы этот слой имел большую площадь удельной поверхности: он может представлять собой, например, слой кремнезема, осажденного с помощью процесса золь-гельного типа на периферии предохраняемой поверхности, причем упомянутый слой кремнезема содержит частицы оксида титана, как описано, например, в заявке WO-A-03/087002. Эффективность такого барьера, вероятно, связана с его очень высокой фотокаталитической активностью, и такие слои способны разлагать кремнийорганические молекулы при видимом или ультрафиолетовом излучении, причем кинетика процессов такова, что разложение упомянутых молекул протекает быстрее, чем их миграция.

Согласно второму варианту воплощения, барьер для миграции силиконов можно создать из выемки или канавки, расположенной на поверхности подложки и находящейся напротив мастики, которая является источником силиконов. Канавка или выемка преимущественно имеет глубину в диапазоне 10-200 микрометров и ширину в диапазоне 100 микрометров - 2 миллиметра.

Представляется, что канавка действует, как ловушка для силиконовых масел. Размеры канавки подобраны в зависимости от количества силикона, который может

мигрировать, и с учетом возможного эффекта хрупкости, если подложка сделана из ломкого материала, такого как стекло или керамика.

Третий вариант воплощения изобретения, в случае, если подложка представляет собой подложку на основе стекла или на основе керамики, покрытую, по меньшей мере, одной тонкой пленкой, состоит в окаймлении упомянутой тонкой пленки, то есть, иначе говоря, в удалении тонкой пленки на периферии упомянутой подложки с помощью механических и/или химических процессов. Барьер для миграции силиконов, таким образом, создают путем периферийного окаймления тонкой пленки. В частности, при наличии тонкой пленки на основе оксида титана, было действительно доказано, что у силиконов проявляется более затрудненная миграция по поверхности стекла, чем по поверхности пленки. Возможная причина такого феномена - более сильное взаимодействие между атомами кремния, содержащимися в силиконе, и поверхностью стекла. Для создания эффективного барьера важно, чтобы окаймление было таким, чтобы возникала окаймленная зона, которая не покрывается мастикой, и чтобы ширина упомянутой непокрытой зоны преимущественно была больше или равна 0,5 см, или даже 1-2 см. Известен прием окаймления только зоны, покрытой мастикой, для того чтобы избежать разложения мастики под действием тонкой пленки, если последняя обладает каталитической активностью, но это не предохраняет силиконы из мастики от миграции к поверхности тонкой пленки. Такое периферийное окаймление может сопровождаться созданием скошенной кромки, называемой также скошенным ребром.

Настоящее изобретение будет лучше понято по прочтении приведенного ниже подробного описания неограничивающих примеров воплощения изобретения и прилагаемых Фигур:

Фигура 1 иллюстрирует перспективный вид плоской подложки, имеющей на одной стороне своей периферии мастику, содержащую компоненты типа силиконов;

Фигура 2 иллюстрирует поперечное сечение подложки, имеющей на одной из своих поверхностей тонкую пленку, на которой имеется барьер для миграции силиконов на основе полимера, нанесенный в контакте с мастикой, содержащей компоненты типа силиконов;

Фигура 3 иллюстрирует поперечное сечение подложки, имеющей на одной из своих поверхностей тонкую пленку, на которой имеется барьер для миграции силиконов на основе полимера, нанесенный на расстоянии нескольких миллиметров от мастики, содержащей компоненты типа силиконов;

Фигура 4 иллюстрирует поперечное сечение подложки, имеющей на одной из своих поверхностей тонкую пленку, которая удалена на периферии;

Фигура 5 иллюстрирует поперечное сечение подложки, на которой барьер для миграции силиконов создан в виде выемки; и

Фигура 6 иллюстрирует фотографию поверхности подложки, представленной схематически на Фигуре 5.

Фигура 1 иллюстрирует вид в перспективе плоской подложки, изготовленной из известково-силикатного стекла 1 на основе натриевой извести (далее - известково-силикатное стекло), имеющей на одной стороне своей периферии мастику 3, содержащую компоненты типа силиконов. Силиконовые масла мигрируют к поверхности 2 упомянутой подложки 1 и создают загрязненную поверхность 4, которая крайне гидрофобна и которую трудно очистить.

Подложка 1 из Фигуры 2, представленная на ней в виде поперечного сечения, имеет на одной из своих поверхностей тонкую пленку 6, и в данном случае сохраняется

чистота поверхности 2, благодаря использованию барьера для миграции силиконов 5 на основе MS-полимера, а конкретнее - MS-полимера, составленного из полиоксипропиленовой цепи, завершенной диметоксисилильными группами. Буртик MS-полимера 5 наносят здесь в непосредственном контакте с мастикой 3.

Фигура 3 иллюстрирует иной вариант воплощения, где буртик полимера 5, действующий в качестве барьера для миграции силиконов, наносят на расстоянии примерно 5 миллиметров от мастики 3, причем данная конфигурация обладает даже большей эффективностью. В случае, представленном на настоящей Фигуре, подложка 1 также имеет на одной из своих поверхностей тонкую пленку 6 с поверхностью 2, и только данная поверхность 2 может загрязняться силиконами. Тонкая пленка 6 в данной работе представляет собой покрытие примерно в 15-20 нанометров, изготовленное преимущественно на основе кристаллического оксида титана в кристаллографической структуре анатаза, осажденное с помощью технологии химического осаждения из паровой фазы (CVD). Данная тонкая пленка 6 придает поверхности 2 фотокаталитические свойства и отчетливый гидрофильный характер. Поскольку подложка 1 в данном конкретном случае сделана из известково-силикатного стекла, эту тонкую пленку преимущественно наносят не непосредственно на подложку 1, а на подслой, который представляет собой барьер для миграции щелочных металлов, не показанный на Фигуре.

Тот же тип подложки представлен на Фигуре 4, но в данном варианте воплощения изобретения, барьер для миграции силиконов создают из окаймления 7 по контуру тонкой пленки 6. Данное периферийное 7 окаймление имеет результатом удаление тонкой пленки 6 по контуру подложки, создавая, таким образом, периферийную зону 7, которая свободна от тонкой пленки 6 и не покрыта мастикой 3.

Фигура 5 представляет собой другой вариант воплощения согласно изобретению, согласно которому барьер для миграции силиконов представляет собой выемку 8. Тонкая пленка 6 имеет тот же тип, что и пленка, представленная на Фигуре 3.

Эффективность последнего варианта воплощения представлена на фотографии на Фигуре 6: мастика 3 образует окрашенную в черный цвет часть слева на Фигуре, а канавка 8 расположена вертикально приблизительно в центре Фигуры. После увлажнения водой часть поверхности 2, расположенная слева от канавки 8, имеет очень сильный гидрофобный характер, что выражается в больших углах смачивания воды, то есть она загрязнена силиконовыми маслами. Напротив, часть поверхности 2, расположенная справа от канавки, является абсолютно гидрофильной, и, следовательно, она не загрязняется силиконовыми маслами.

Настоящее изобретение ранее было описано таким образом, что оно было представлено в виде примера. Следует понимать, что специалисты в данной области техники могут осуществлять различные варианты изобретения, не выходя за пределы объема запатентованного изобретения, который задан формулой изобретения.

Формула изобретения

1. Подложка (1) на основе стекла или керамики, имеющая, по меньшей мере, на одной части ее поверхностей тонкую пленку (6), которая представляет собой покрытие, которое придает ей выраженный гидрофильный характер, например, покрытие, содержащее по меньшей мере частично кристаллический оксид титана, особенно в форме анатаза, причем упомянутая подложка (1) имеет, по меньшей мере, на одной стороне своей периферии мастику (3), содержащую компоненты типа силиконов, отличающаяся тем, что на поверхности (2) упомянутой тонкой пленки (6)

дополнительно размещен барьер для миграции силиконов (5, 7, 8).

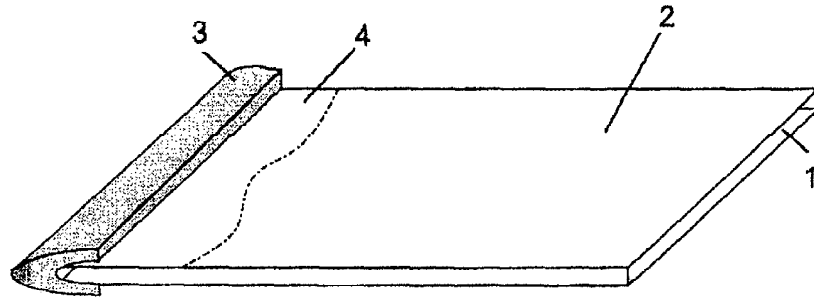
2. Подложка (1) по п.1, отличающаяся тем, что барьер для миграции силиконов (5) основан на эластомерной мастике, которая не содержит никаких пластификаторов на основе силикона.

3. Подложка (1) по п.2, отличающаяся тем, что эластомерная мастика (5) основана на простом полиэфире, завершённом силильной группой.

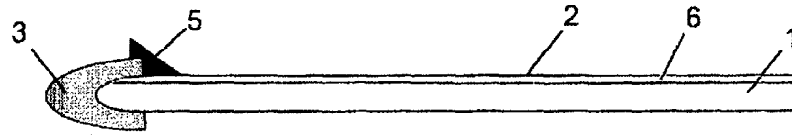
4. Подложка (1) по п.2 или 3, отличающаяся тем, что полимер, действующий в качестве барьера (5), нанесен в виде буртика на поверхности (2) тонкой пленки (6) на упомянутой подложке (1), в непосредственном контакте с мастикой (3), содержащей соединения типа силиконов.

5. Подложка (1) по п.2 или 3, отличающаяся тем, что полимер, действующий в качестве барьера (5), нанесен в виде буртика на поверхности (2) тонкой пленки (6) на упомянутой подложке (1) напротив и на расстоянии в несколько миллиметров от упомянутой мастики (3).

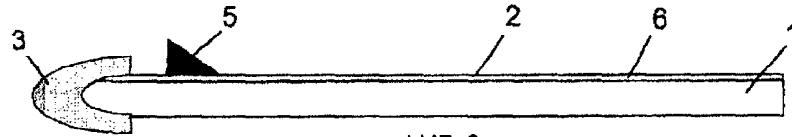
6. Подложка (1) по п.1, отличающаяся тем, что барьер для миграции силиконов (8) создан в виде выемки или канавки, расположенной на поверхности (2) упомянутой подложки (1) и напротив мастики, которая является источником силиконов (3).



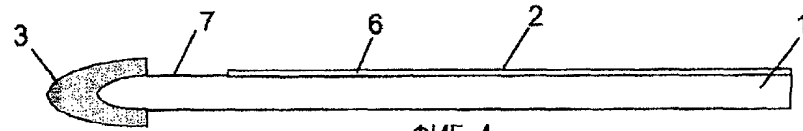
ФИГ. 1



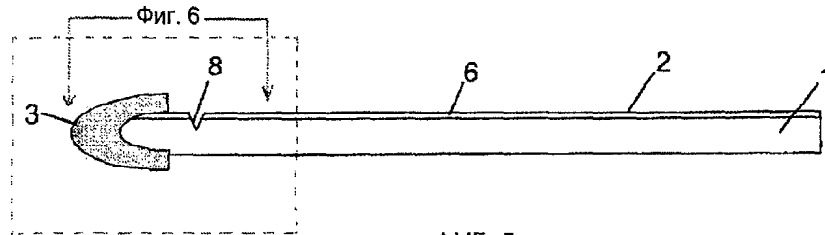
ФИГ. 2



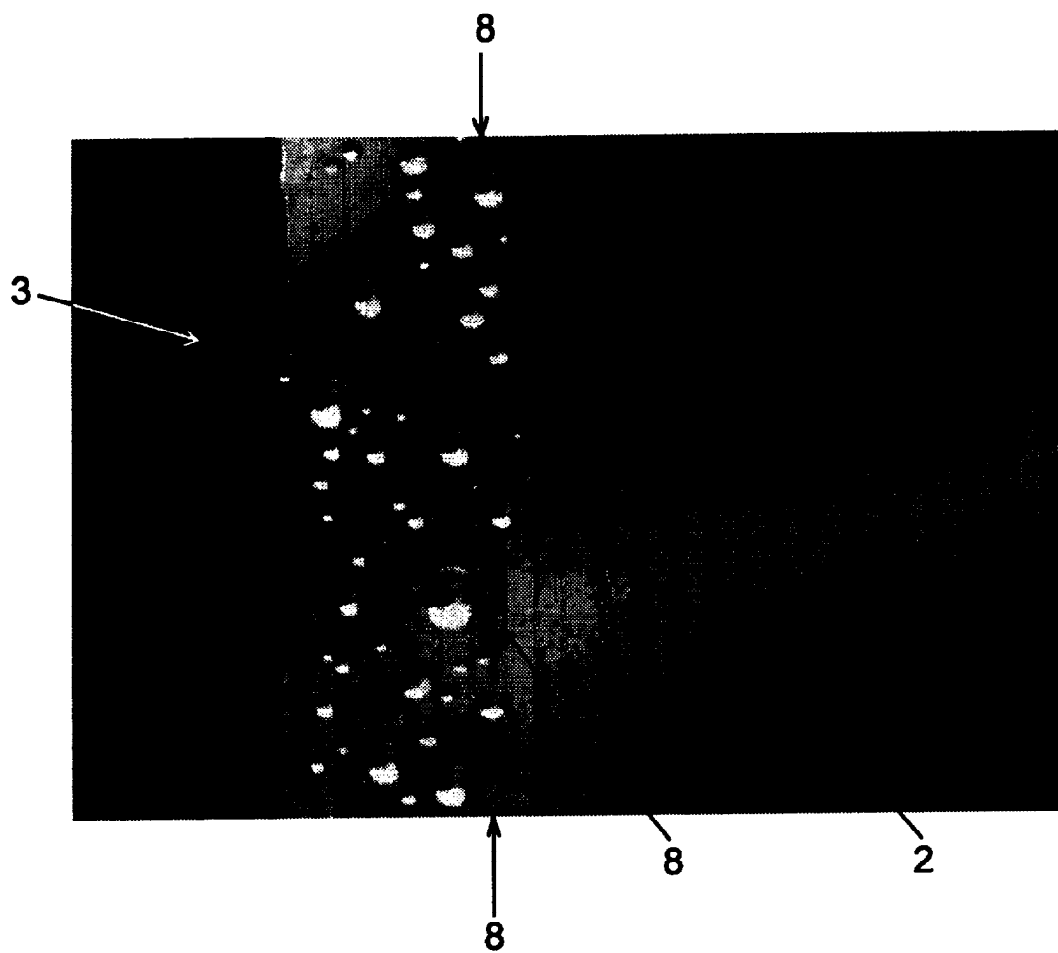
ФИГ. 3



ФИГ. 4



ФИГ. 5



Фиг. 6