(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
17 février 2005 (17.02.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2005/014500 A2

(51) Classification internationale des brevets[7] : C03C 17/06

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2004/001926

(22) Date de dépôt international : 21 juillet 2004 (21.07.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0309111 25 juillet 2003 (25.07.2003) FR

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

(72) Inventeurs; et
(75) Inventeurs/Déposants *(pour US seulement)* : **DURAN, Maxime** [FR/FR]; 77, rue de la Mare, F-75020 Paris (FR). **VICTOR, Corinne** [FR/FR]; 85, rue Pasteur, F-95320 Saint-Leu-la-Foret (FR).

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

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

Publiée :
— *sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport*

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.

(54) **Title:** SUBSTRATE TREATED AGAINST IRIDESCENCE

(54) **Titre :** SUBSTRAT TRAITE CONTRE L'IRISATION

(57) **Abstract:** The invention relates to a substrate susceptible to hydrolytic attack with removal of elements, characterised in being directly covered with a layer made from derivatives of at least one organometallic compound of a thickness sufficient to prevent all perceptible iridescence on transport and storage of a substrate in a humid, warm confined atmosphere. The invention further relates to a stack of sheets of glass, a method for storage of said stack, a method for deposition of the anti-iridescence layer on a glass substrate, a single or multiple laminated monolithic glazing product comprising said substrate and the application of the above to building, a transport vehicle, urban furniture, a cat's eye for a runway, an external lamp, a commercial window, interior furniture, a mirror, display system screen, electrocontrollable glazing or photovoltaic glazing.

(57) **Abrégé :** L'invention a trait à un substrat sensible à l'attaque hydrolytique par sortie d'éléments, caractérisé en ce qu'il est directement recouvert d'une couche à base de dérivé d'au moins un composé organométallique, en une épaisseur suffisante pour supprimer toute irisation perceptible lors d'un transport, puis d'un stockage du substrat en atmosphère humide, chaude et confinée. Sont également concernés une pile de feuilles de verre comprenant un tel substrat ; un procédé de stockage de pile ; un procédé de dépôt, sur un substrat de verre, de la couche anti-irisation ; un vitrage monolithique, feuilleté, simple ou multiple comprenant le substrat de l'invention ; et l'application de ce vitrage au bâtiment, à un véhicule de transport, au mobilier urbain, à un catadioptre de piste d'atterrissage, à une lampe extérieure, à un vitrage utilitaire, à l'ameublement intérieur, un miroir, un écran de système d'affichage, un vitrage électrocommandable, ou un vitrage photovoltaïque.

WO 2005/014500 A2

SUBSTRAT TRAITE CONTRE L'IRISATION

La présente invention a trait au problème de l'irisation de certains substrats susceptible d'apparaître notamment en atmosphère humide, chaude et confinée. Dans de telles conditions certains substrats subissent une attaque hydrolytique créatrice d'irrégularités de surface visibles en réflexion sous forme de lignes aux couleurs de l'arc en ciel, phénomène appelé irisation. Ce phénomène est constaté de manière connue des spécialistes consécutivement au transport et au stockage.

L'attaque hydrolytique concerne particulièrement des matériaux contenant des alcalins susceptibles de migrer en surface ; ceci est le cas par exemple de la face atmosphère du verre flotté silicosodocalcique, contrairement à la face étain (en contact avec le bain d'étain) qui est protégée. De plus, l'irisation est particulièrement gênante dans le cas d'un tel substrat transparent et/ou pour lequel des propriétés optiques et/ou de planéité parfaites sont requises.

L'invention a donc pour objectif de limiter de manière significative, voire supprimer l'irisation. Dans la production du verre plat, on vise la possibilité de transporter et stocker pendant de longues périodes des piles de feuilles de verre y compris en atmosphère chaude, humide et confinée telle que rencontrée en Asie du sud-est par exemple. Un des avantages secondairement obtenus est la possibilité d'augmenter les volumes et réduire les fréquences de productions spéciales quant à la composition du verre, à l'épaisseur de la feuille ou sur tout autre plan.

Une voie consiste à revêtir le verre d'une couche barrière à la diffusion des alcalins qui soit dure, dense, généralement du type silice sur verre, et destinée à rester définitivement à la surface du verre. Cependant, une telle couche étant pérenne sur le verre, elle ne doit pas présenter de défauts pouvant affecter la qualité du produit verrier vendu. De plus, si le verre est revêtu par la suite par des empilements par exemple trempables obtenus par pulvérisation magnétron, l'optique et l'adhésion du produit devront être à nouveau ajustées pour tenir compte de cette sous-couche anti-irisation.

Il existe donc un besoin d'une couche à fonctionnalité anti-irisation pouvant dans certaines conditions de préparation être enlevée aisément après transport et

un stockage même de longue durée, par exemple à la machine à laver, préalablement à un dépôt de couches ou d'empilements par pulvérisation magnétron ou autre.

Cet objectif est atteint par l'invention qui a pour objet un substrat sensible à l'attaque hydrolytique par sortie d'élément, caractérisé en ce qu'il est directement recouvert d'une couche à base de dérivé d'au moins un composé organique ou organométallique, en une épaisseur suffisante pour supprimer toute irisation perceptible lors d'un transport, puis d'un stockage du substrat en atmosphère humide, chaude et confinée. Le terme stockage se réfère à une durée habituelle pour les produits concernés, en particulier les vitrages, c'est-à-dire en général de quelques semaines à quelques mois, n'excédant que rarement une période de deux ans, et jamais cinq ans.

Au sens de l'invention, un substrat est sensible à l'attaque hydrolytique par sortie d'élément lorsqu'il subit une corrosion en milieu humide du fait de la migration en surface d'un ou plusieurs de ses éléments constitutifs.

De nombreux dérivés de composés organiques ou organométalliques selon l'invention, décrits en détails dans la suite et faisant l'objet d'exemples de réalisation, sont hydrophobes et limitent de ce fait les interactions de la surface et de l'eau. En second lieu ils sont aptes à limiter la migration des alcalins en surface, ces deux effets coopérant pour l'anti-irisation.

Le métal dudit composé organométallique est choisi de préférence parmi Si, Ti.

De manière également préférée, ledit dérivé d'au moins un composé organique ou organométallique comprend de préférence en proportions significatives les éléments C, H, et O et/ou N au moins.

Selon l'invention la couche anti-irisation peut être enlevée relativement facilement par lavage ou similaire si elle a été préparée à relativement basse température, plus difficilement voire pas du tout dans le cas contraire, qui n'est cependant pas exclu de l'invention, étant donnée l'effet anti-irisation qu'il peut procurer - voir exemple 2 ci-dessous.

Des exemples de composés organométalliques de départ insolubles ou à décomposition lente dans l'eau – à 20 °C - mais solubles dans d'autres solvants (alcools ou autres solvants organiques) sont l'hexaméthyldisiloxane (HMDSO), les tétraalkoxysilanes tels que tétraéthoxysilane (TEOS), l' orthotitanate de tétra-n-

butyle. Des exemples de ces composés solubles ou se décomposant dans l'eau à 20 °C sont le triméthoxyméthylsilane, le tétraméthyl-1,1,3,3-disiloxane, l'hexaméthyl-1,1,1,3,3,3-disilazane, l'acétylacétonate de titanyle soluble à raison de 6,6 g/l, l'orthotitanate de tétraisopropyle.

Par proportions significatives on entend ici des proportions autres que des traces, c'est-à-dire au moins égales à 0,1 %, notamment à 0,5 % et en particulier à 1 % en poids. Mais le dérivé d'au moins un composé organométallique selon l'invention peut également, dans certains cas, être allié à des proportions minoritaires d'au moins un autre métal comme l'aluminium, le zinc ou le zirconium, en vue d'obtenir des effets supplémentaires spécifiques tels l'augmentation de durabilité du matériau.

L'invention s'applique donc tout particulièrement à un substrat verrier, une vitrocéramique ou similaire. Bien que les produits essentiellement plans, pour lesquels une qualité optique est requise, soient particulièrement visés, le substrat de l'invention peut aussi se présenter sous d'autres formes, notamment de bouteille, flacon, pot, fibres, tubes (dans des applications d'éclairage par exemple) pour autant que ces formes puissent être concernées par le problème de l'irisation.

D'autre part dans le cas d'un substrat verrier, d'une vitrocéramique ou similaire, sont particulièrement visées des compositions contenant des alcalins, qu'il s'agisse de verre silicosodocalcique, de borosilicate, de vitrocéramique... Est en effet connue la migration des alcalins en surface, et la diminution qui en résulte de la résistance du matériau les contenant à l'attaque hydrolytique.

Dans le cas du verre flotté, notamment du type silicosodocalcique, c'est de préférence la face atmosphère, c'est-à-dire celle qui n'est pas en contact avec le bain d'étain fondu, qui est directement recouverte de la couche à base de dérivé d'au moins un composé organique ou organométallique. Il s'est en effet avéré que l'autre face appelée face étain, était déjà protégée de l'irisation due à l'attaque hydrolytique.

Selon une caractéristique du substrat de l'invention, l'épaisseur de la couche à base de dérivé d'au moins un composé organique ou organométallique est d'au moins 1 nm, de préférence au moins 5 nm, un effet anti-irisation étant déjà démontré pour une valeur aussi faible que la première citée, la seconde étant de nature à garantir une durabilité accrue de la couche et sa fonction. Des

épaisseurs plus importantes, notamment au moins égales à 250 nm, bien que permettant d'atteindre le but de l'invention, sont inutiles et bien entendu, d'une réalisation plus coûteuse.

D'autres objets de l'invention sont :

- une pile de feuilles de verre dont l'une au moins consiste en un substrat selon l'invention ;
- un procédé de stockage d'une telle pile de feuilles de verre, notamment en atmosphère humide et chaude.

En effet, les feuilles de verre sont habituellement transportées dans des conditions variables et stockées en dimensions de 6 m x 3 m par exemple, empilées en position verticale à légèrement inclinée, et séparées les unes des autres au moyen d'intercalaires par des lames d'air confiné de plusieurs millimètres d'épaisseur. De plus, comme expliqué précédemment, l'invention apporte la solution à un problème qui s'est posé particulièrement en atmosphère humide et chaude, en l'occurrence le climat de l'Asie du Sud-Est.

L'invention a également pour objet un procédé de dépôt, sur un substrat de verre plat tel que décrit ci-dessus, de ladite couche par polymérisation à moins de 250 °C d'au moins un composé organique ou organométallique, notamment par CVD assistée par plasma, à basses pressions –pour lesquelles il est fait référence au brevet FR 2 792 003-, mais en particulier à pression atmosphérique (procédé Atmospheric Pressure Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition ou sous forme abrégée APPECVD).

Dans ce cas, le dépôt de la couche est :

- soit intégré à la ligne float ;
- soit effectué hors ligne float, soit sur feuilles de dimensions PLF (pleine largeur float) mentionnées ci-dessus, soit sur feuilles découpées aux dimensions du produit final, et éventuellement traitées thermiquement (durcies, trempées), bombées, feuilletées...

D'autre part l'invention a pour objet :

- un vitrage monolithique, feuilleté, simple ou multiple comprenant au moins un substrat tel que décrit précédemment ; et
- l'application d'un tel vitrage au bâtiment, à un véhicule de transport notamment à un pare-brise, une lunette arrière, une vitre latérale ou de toit d'automobile, à tout autre véhicule terrestre, aérien ou aquatique, au

mobilier urbain tel qu'abribus, panneau de signalisation ou publicitaire, à un catadioptre de piste d'atterrissage, une vitre de lampe extérieure ou similaire, à un aquarium, une vitrine, une serre, à l'ameublement intérieur, à un miroir, un écran de système d'affichage du type ordinateur, télévision, téléphone, un vitrage électrocommandable comme un vitrage électrochrome, à cristaux liquides, électroluminescent ou un vitrage photovoltaïque.

L'invention est illustrée par les exemples suivants, dans lesquels est déposée chaque fois une couche obtenue par polymérisation d'hexaméthyldisiloxane (HMDSO) en utilisant la technique à pression atmosphérique assistée par plasma décrite dans J.Phys.D : Appl. Phys. 28 (1995) 1661-1669, sur un verre clair silicosodocalcique du type « Planilux » vendu par Saint-Gobain Glass France .

EXEMPLE 1

On reproduit l'exemple de la quatrième ligne du tableau 1, haut de la page 1665 de l'article précité, mais en procédant à température ambiante – environ 23 °C - au lieu de 50 °C, de manière à obtenir une couche de 200 nm d'épaisseur.

La résistance à l'attaque hydrolytique est évaluée à la fois sur ce substrat et sur un verre « Planilux » dépourvu de la couche protectrice. On effectue une attaque hydrolytique accélérée par un test consistant à interposer entre deux plaques de 12 cm x 12 cm de « Planilux » nu d'une part, de « Planilux » revêtu d'HMDSO polymère (faces revêtues) d'autre part, de l'eau déminéralisée en contact avec la surface des plaques, isolée de manière étanche d'un bain d'eau à 96°C dans lequel l'ensemble est immergé, par un joint silicone de 3 mm de diamètre, deux électrodes étant immergées dans l'eau déminéralisée et reliées à un pont de mesure de la conductance électrique.

L'apparition d'irisation correspond à une croissance brutale caractéristique de la conductance électrique. Pour le verre nu, cette croissance apparaît à 200 min environ, et pour le verre à couche HMDSO polymère, au-delà de 500 min.

La comparaison des deux valeurs traduit simplement un retard de l'irisation obtenu grâce au traitement du verre, dans des conditions qui sont cependant sensiblement différentes et plus rigoureuses que les conditions de transport et

stockage réelles. Pour se rapprocher de telles conditions réelles, on soumet un échantillon de verre traité comme ci-dessus dans l'exemple présent d'une part, de verre non traité d'autre part, à 12 cycles de :

- 120 min à 35 °C et 40 % d'humidité résiduelle (HR) ;
- 75 min de montée en température et HR ;
- 90 min à 90 °C et 95 % de HR ;
- 75 min de descente en température et HR.

Les deux échantillons sont lavés au savon RBS .

L'échantillon non traité est irisé, l'échantillon traité présente une absence totale d'irisation. La couche de HMDSO polymère peut être enlevée sans difficulté par nettoyage à l'alcool, de manière à laisser apparaître un verre sous-jacent lui aussi exempt de toute irisation.

On reproduit cet exemple de manière à obtenir une couche de 100 au lieu de 200 nm d'épaisseur. On soumet le verre revêtu à un test Opel consistant en un va-et-vient d'un tampon de 13 cm sous une charge de 600 g et à une fréquence de 1 Hz : à température ambiante la couche est intégralement enlevée à 100 cycles environ.

EXEMPLE 2

On reproduit l'exemple de la septième ligne du tableau sus-mentionné, mais en formant la couche à 200 °C au lieu de 250 °C ; on obtient une couche de 150 nm d'épaisseur de HMDSO polymère.

Dans le premier test de l'exemple précédent visant à détecter la croissance de conductance électrique, celle-ci n'apparaît qu'au-delà de 1500 min, caractérisant par rapport au verre non traité (200 min) un retard considérable de l'apparition d'irisation.

L'échantillon muni de la couche est lui aussi soumis aux douze cycles décrits dans l'exemple 1 ; il en ressort totalement exempt d'irisation après nettoyage au savon RBS.

Cependant, la couche formée à 200 °C se distingue de celle formée à température ambiante par une excellente adhésion au verre, de sorte qu'il n'est pas possible de l'enlever par nettoyage à l'alcool. En soumettant le verre revêtu de la couche au test Opel décrit dans l'exemple 1, la couche résiste au-delà de 3000

cycles.

Le substrat de l'invention présente une absence totale d'irisation dans les conditions réelles de stockage dans des pays tels que l'Inde.

Même dans des conditions climatiques rigoureuses et pendant de longues périodes, le verre revêtu selon l'invention est exempt d'irisation.

De plus, bien que le fait de recouvrir, selon l'invention, du verre nu notamment silicosodocalcique directement par la couche protectrice, donne d'excellents résultats, toutes couches, tous empilements fonctionnels habituels (à fonction de contrôle thermique – antisolaire, bas-émissif -, à fonction optique telle qu'antireflet, filtration-coloration, électroconductrice, semi-conductrice, antistatique...par exemple) sont susceptibles d'être interposés entre le verre et ladite couche protectrice sans sortir du cadre de l'invention, pour autant que l'ensemble qu'ils forment avec le verre soit sensible à l'attaque hydrolytique par sortie d'élément.

Enfin, l'invention met à disposition l'adaptation des conditions de formation de la couche, en particulier de la température, soit pour obtenir une couche adhérente sur laquelle d'éventuels traitements ultérieurs peuvent être effectués, soit au contraire une couche susceptible d'être dégradée et enlevée, en préalable notamment à d'éventuels traitements ultérieurs. Dans le premier cas on peut également être intéressé par exemple par la fonction hydrophobe d'une couche anti-irisation légèrement adhérente mais non destinée à être enlevée. Dans le second on souligne l'intérêt d'enlever la couche à la machine à laver, traitement couramment effectué en vue de parfaire le substrat avant de déposer des couches par pulvérisation magnétron notamment.

REVENDICATIONS

1. Substrat sensible à l'attaque hydrolytique par sortie d'élément, caractérisé en ce qu'il est directement recouvert d'une couche à base de dérivé d'au moins un composé organique ou organométallique, en une épaisseur suffisante pour supprimer toute irisation perceptible lors d'un transport, puis d'un stockage du substrat en atmosphère humide, chaude et confinée.

2. Substrat selon la revendication 1, caractérisé en ce que le métal dudit composé organométallique est choisi parmi Si, Ti.

3. Substrat selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que ledit dérivé d'au moins un composé organique ou organométallique comprend en proportions significatives les éléments C, H, et O et/ou N au moins.

4. Substrat selon l'une des revendication 1 à 3, caractérisé en ce qu'il consiste en un substrat verrier, une vitrocéramique ou similaire.

5. Substrat selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'est directement recouverte de ladite couche la face atmosphère de verre flotté, notamment du type silicosodocalcique.

6. Substrat selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'épaisseur de ladite couche est d'au moins 1 nm, notamment au moins 5 nm, et de préférence au plus 250 nm.

7. Pile de feuilles de verre, dont une au moins consiste en un substrat selon l'une des revendications précédentes.

8. Procédé de stockage d'une pile de feuilles de verre, dont une au moins consiste en un substrat selon l'une des revendications 1 à 6, notamment en atmosphère humide et chaude.

9. Procédé de dépôt, sur un substrat de verre plat selon l'une des revendications 1 à 6, de ladite couche par polymérisation à moins de 250 °C d'au moins un composé organométallique.

10. Procédé selon la revendication 9, consistant en CVD plasma.

11. Procédé selon la revendication 9 ou 10, à pression atmosphérique.

12. Vitrage monolithique, feuilleté, simple ou multiple comprenant au moins un substrat selon l'une des revendications 1 à 6.

13. Application d'un vitrage selon la revendication 12 au bâtiment, à un véhicule de transport tel que pare-brise, lunette arrière, vitre latérale ou de toit

d'automobile, à tout autre véhicule terrestre, aérien ou aquatique, au mobilier urbain tel qu'abribus, panneau de signalisation ou publicitaire, à un catadioptre de piste d'atterrissage, une vitre de lampe extérieure ou similaire, à un aquarium, une vitrine, une serre, à l'ameublement intérieur, à un miroir, un écran de système d'affichage du type ordinateur, télévision, téléphone, un vitrage électrocommandable comme un vitrage électrochrome, à cristaux liquides, électroluminescent ou un vitrage photovoltaïque.