

(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
29 novembre 2007 (29.11.2007)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2007/135315 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C07F 7/18 (2006.01) C03C 17/30 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2007/051241

(22) Date de dépôt international : 10 mai 2007 (10.05.2007)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0651711 12 mai 2006 (12.05.2006) 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) : HUIGNARD, Arnaud [FR/FR]; 33bis rue Lamarck, F-75018 Paris (FR). LAHLIL, Khalid [FR/FR]; 45 rue de la Ferme, F-91400 Orsay (FR). ITHURRIA, Sandrine [FR/FR]; 23 rue de Rivoli, F-75004 Paris (FR). GACOIN, Thierry [FR/FR]; 4 rue de Gometz, F-91140 Bures Sur Yvette (FR). BOILOT, Jean-Pierre [FR/FR]; 20 avenue de Lattre de Tassigny, F-92360 Meudon 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, BH, 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, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont requises

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: HYDROPHOBIC COMPOUND, COAT AND GLAZING OBTAINED FROM THIS COMPOUND

(54) Titre : COMPOSE HYDROPHOBE, COUCHE ET VITRAGE OBTENUS A PARTIR DE CE COMPOSE

(57) Abstract: Compound of formula $[F_{2n+1}C_n-T]_q-Si-[U-Si X_p R_{3-p}]_{4-q}$ (I) in which p and q = 1, 2 or 3; n is an integer 1; X is a hydrolysable group; R is a hydrocarbon group; and T and U are bridging groups having a carbon chain. Hydrophobic treatment composition, hydrophobic treatment method, and hydrophobic glass substrate produced from this compound. Applications of the glass substrate. Regenerating kit comprising this compound.

(57) Abrégé : Composé de formule $[F_{2n+1} C_n - T]_q - Si - [U - Si X_p R_{3-p}]_{4-q}$ (I) dans laquelle - p et q = 1, 2 ou 3; n est un entier 1; X est un groupement hydrolysable; R est un groupement hydrocarboné; T et U sont des groupements de pontage à chaîne carbonée. Composition de traitement hydrophobe, procédé de traitement hydrophobe, substrat verrier hydrophobe réalisés à partir de ce composé. Applications du substrat verrier. Kit de régénération comprenant ce composé.

WO 2007/135315 A1

COMPOSE HYDROPHOBE, COUCHE ET VITRAGE OBTENUS A PARTIR DE CE COMPOSE

5 La présente invention a trait à des vitrages hydrophobes pour le bâtiment ou les véhicules de transport.

La fonctionnalité hydrophobe est réalisée par la facilité de gouttes d'eau de pluie notamment, de s'écouler sur la surface du vitrage, soit par gravité sur un vitrage suffisamment incliné, soit sous la pression de l'air à la surface du pare-brise d'une
10 automobile en mouvement par exemple.

On connaît du brevet EP 799 873 une composition de traitement hydrophobe pour vitrage dans laquelle l'agent hydrophobe est un alkoxy silane fluoré de formule :



dans laquelle

- 15
- m est un entier compris entre 0 et 15,
 - n est un entier compris entre 1 et 5,
 - p = 0, 1 ou 2,
 - R est un groupe alkyle,
 - R' est un groupe alkyle ou un atome d'hydrogène.

20 Cet agent hydrophobe est déposé dans un système de solvant(s) aqueux comprenant au moins un alcool et de l'eau et au moins un catalyseur choisi parmi un acide et/ou une base de Bronsted, la proportion d'eau par rapport à l'alcool étant comprise entre 3 et 20 % en volume.

La couche hydrophobe est déposée sur un primaire de silice sol-gel.

25 Cependant, compte tenu des nombreuses sollicitations mécaniques (abrasion, essuyage) et climatiques (corrosion saline, rayonnements UV, pluies acides ...), ce revêtement a une durabilité perfectible, d'environ 3 ans pour des vitres latérales d'automobiles, d'environ 1 an pour des pare-brises.

Une couche hydrophobe plus durable a donc été élaborée selon la demande WO
30 2005/084943. La couche hydrophobe est ici déposée sur une surface de composition essentiellement minérale comprenant du silicium qui se trouve dans un état activé. Ce dernier peut résulter

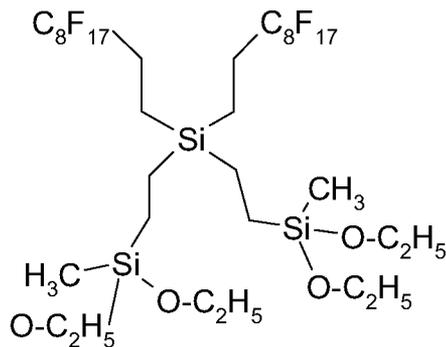
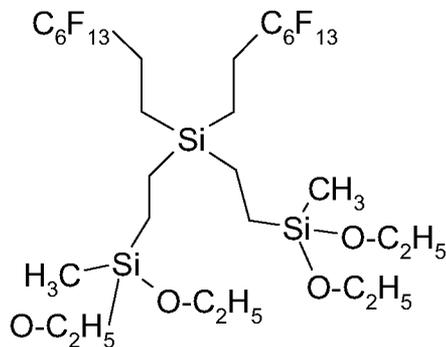
- de ce que ladite surface vient juste d'être préparée par un procédé approprié, ou
- 35 - de ce que ladite surface vient juste d'être soumise à un traitement approprié, tel que désalcalinisation de verre, ou attaque de silice par un plasma fluoré avec création d'une rugosité RMS comprise entre 0,1 et 40 nm.

La surface dans son état activé peut également être chargée électrostatiquement.

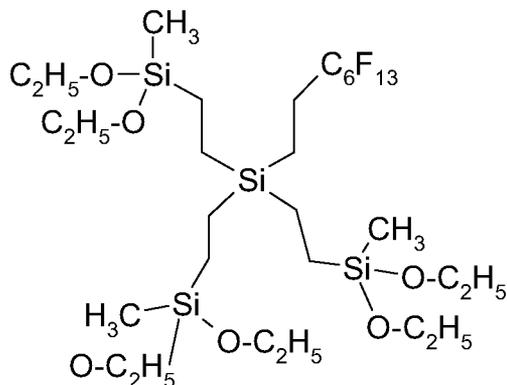
La propriété hydrophobe est apportée par l'alkoxysilane fluoré décrit précédemment. Cependant, si la durabilité est nettement améliorée, la fonctionnalité hydrophobe exprimée par la capacité du vitrage à évacuer les gouttes d'eau sous un flux d'air, est réduite.

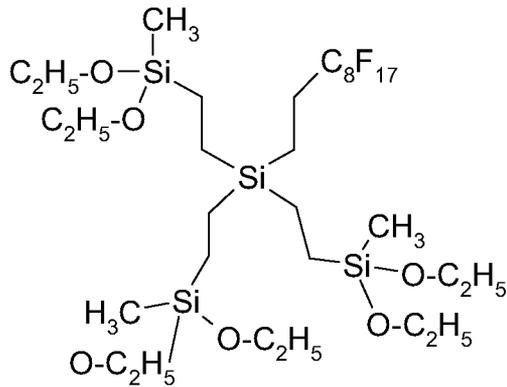
Les inventeurs se sont donné pour but de préserver la durabilité des couches déposées sur surface à l'état activé, tout en en améliorant la fonctionnalité hydrophobe. Ils ont ainsi défini une nouvelle famille d'agents hydrophobes permettant d'atteindre leur objectif.

L'invention a donc pour objet un composé choisi parmi

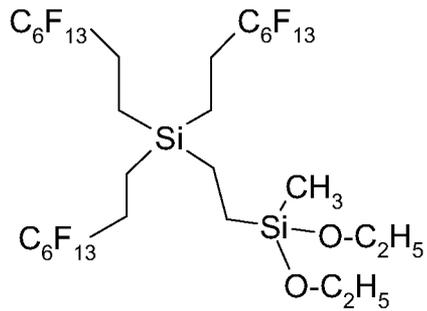
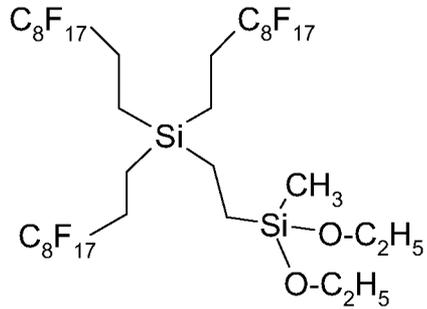


15





5



10

Une couche constituée d'un tel composé se distingue par un déplacement facilité des gouttes d'eau à sa surface, traduit à la fois

- par le maintien d'un angle de contact à l'eau élevé,
- l'augmentation de l'angle de reculée de la goutte d'eau, c'est-à-dire la diminution de l'hystérèse, et
- la diminution importante du volume de décrochement d'une goutte d'eau quand la surface est inclinée de divers angles.

15

Sur le pare-brise d'un véhicule en mouvement équipé d'une couche d'un composé de l'invention, l'eau est aisément évacuée, en plus petites gouttes, et à plus faible vitesse du véhicule.

On obtient d'autre part une durabilité équivalant à celle des dernières évolutions de couches hydrophobes décrites précédemment.

L'invention a également pour objet une composition de traitement hydrophobe d'un substrat comprenant une quantité efficace d'au moins un composé de formule (I) décrit ci-dessus dans un milieu réactionnel comprenant au moins un alcool et de l'eau et au moins un catalyseur choisi parmi un acide et/ou une base de Bronsted.

Selon des caractéristiques préférées de cette composition :

- la proportion d'eau par rapport à l'alcool est comprise entre 3 et 20 % en masse ;
- elle contient au moins un composé de formule



dans laquelle

- ℓ est un entier compris entre 0 et 15,
- m est un entier compris entre 1 et 5,
- $r = 1, 2$ ou 3 ,
- X' est un groupement hydrolysable tel qu'alkoxy ou halogéno,
- R' est un groupement alkyle ou un atome d'hydrogène ;
- elle contient 0,05 à 5 % en masse de silane fluoré de formule (I) et éventuellement de formule (II).

Un autre objet de l'invention consiste en un procédé visant à procurer ou restaurer l'hydrophobie d'un substrat par le dépôt d'une composition telle que décrite précédemment.

Selon une première variante, ce procédé comprend les étapes préalables consistant à

- préparer une composition de primage obtenue à partir d'un mélange d'un silane SiX_4 , X étant une fonction hydrolysable, avec un système de solvant(s) aqueux et alcool et au moins un catalyseur choisi parmi un acide et/ou une base de Bronsted, la teneur en SiX_4 étant comprise entre 0,001 et 5 % en poids de la composition,
- traiter au moins la partie du substrat destinée à recevoir la couche hydrophobe avec ladite composition de primage.

Selon une seconde variante, ce procédé comprend les étapes préalables consistant à

- préparer une composition de primage obtenue à partir d'un mélange d'un disilane $X_3SiRSiX_3$, X étant une fonction hydrolysable et R une chaîne alkyle linéaire, ramifiée ou aromatique, de préférence linéaire, dans lequel le nombre d'atomes de carbone établissant la liaison entre les deux atomes de silicium est compris entre 1 et 4, avec un système de solvant(s) aqueux et alcool et au moins un catalyseur choisi parmi un acide et/ou une base de Bronsted, la teneur en $X_3SiRSiX_3$ étant comprise entre 0,001 et 5 % en poids de la composition ;
- traiter au moins la partie du substrat destinée à recevoir la couche hydrophobe avec ladite composition de primage.

Conformément à une troisième variante du procédé de l'invention, on dépose la composition définie ci-dessus sur une sous-couche essentiellement minérale à teneur en silicium, dont la surface se trouve dans un état activé.

L'état activé a été défini dans la partie introductive de la demande, en référence à la demande WO 2005/084943.

Il est précisé que les première et seconde variantes du procédé d'une part, la troisième d'autre part ne s'excluent pas mutuellement, mais peuvent être menées conjointement.

D'autres objets de l'invention sont :

- un substrat verrier hydrophobe présentant une couche extérieure qui contient un composé de formule (I) ou un dérivé de celui-ci ;
- l'application d'un tel substrat verrier comme vitrage de véhicule de transport terrestre, aquatique ou aérien, vitrage pour le bâtiment, pour le mobilier urbain tel qu'abribus, écran d'affichage, lampe, pour l'électroménager notamment les tablettes ou portes de réfrigérateur, congélateur, four, plaque vitrocéramique, pour l'aménagement intérieur comme mobilier, tablettes, cabine de douche, aquarium, dispositif d'éclairage, écran de téléviseur, ordinateur ou similaire, comme verre ophtalmique, pour le conditionnement comme bouteille, flacon ou pot ;
- un kit de régénération comprenant
 - o une solution alcoolique d'un composé de formule (I), et
 - o une solution aqueuse d'un catalyseur choisi parmi un acide et/ou une base de Bronsted,lesdites solutions alcoolique et aqueuse étant séparées et susceptibles d'être mélangées en vue du dépôt sur un substrat.

Ce kit de régénération est avantageusement associé à des balais d'essuie-glace libérant et déposant de manière homogène la composition de traitement hydrophobe sur une partie voulue d'un vitrage.

L'invention sera mieux comprise à la lumière de l'exemple de réalisation qui suit.

5

EXEMPLE 1

Synthèse de composés de l'invention.

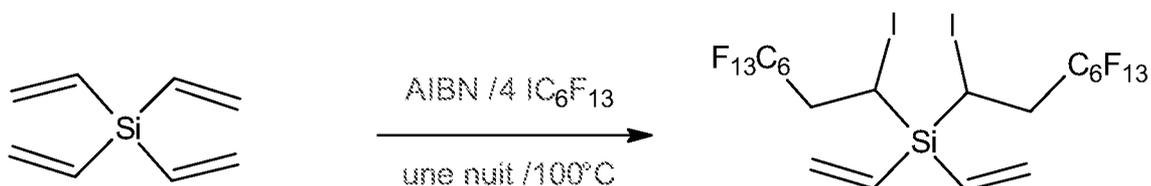
La première étape de la synthèse consiste en une perfluoroalkylation en milieu anhydre.

10

Dans un ballon on introduit 2 ml de tétravinylsilane, 60 mg d'AIBN (catalyseur), et 10,2 ml d'iodoperfluorohexane (soit 4 équivalents). Le tout est porté à 100°C pendant une nuit sous agitation à l'abri de l'air (atmosphère d'azote). Les produits volatiles RFH formés ainsi que les dimères fluorés RF – RF sont éliminés en tirant sous vide à 80 °C jusqu'à

15

stabilisation de la masse.



En fin de réaction et purification, la masse du produit obtenu est de 11,6 g.

20

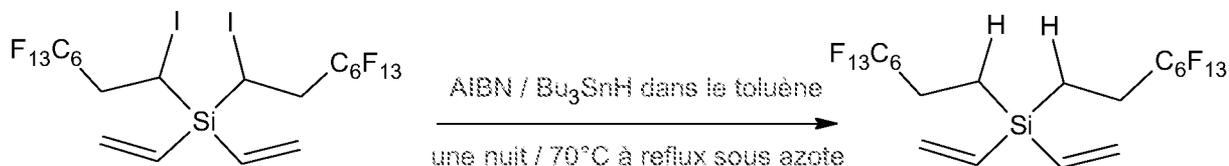
On procède à la réduction du tétravinylsilane partiellement perfluoroalkylé. La réduction radicalaire des atomes d'iode est réalisée en présence d'hydrure de tributylétain en quantité stoechiométrique et catalysée par l'AIBN dans le toluène, suivie d'une purification par passage du produit sur une colonne chromatographique silice (90) / KF (10).

25

Dans un ballon, on introduit 10 g de tétravinylsilane partiellement perfluoroalkylé, 25 ml de toluène anhydre, 150 mg l'AIBN puis 5,2 ml d'hydrure de tributylétain au travers d'un bouchon jupe. La réaction est portée à 70°C pendant une nuit sous atmosphère d'azote.

30

Nous obtenons en fin de réduction deux phases, une phase renfermant les dérivés stanniques dans le toluène et une autre renfermant le produit attendu. Celle-ci est purifiée sur une colonne chromatographique silice (90) / KF (10) et de l'éther comme solvant. Une fois séché à la pompe à palette, le produit formé est jaune pâle à l'aspect huileux.



Il est nécessaire de réajuster la quantité exacte d'hydruce d'étain à introduire. Lorsque cet hydruce est en excès, le mélange peut être purifié par extractions successives par THF fluoré/eau comme solvant.

Le tétravinylsilane perfluoré passe facilement dans le THF fluoré (grâce à l'interaction fluor/fluor) et une partie de l'hydruce reste progressivement dans l'eau. Ainsi, par lavages et décantations successives, le mélange peut être purifié.

Il est procédé à une hydrosilylation sur la molécule réduite. L'hydrosilylation est une réaction qui consiste à faire réagir une double liaison d'un composé vinylique avec un chlorosilane, dans un solvant anhydre fraîchement distillé.

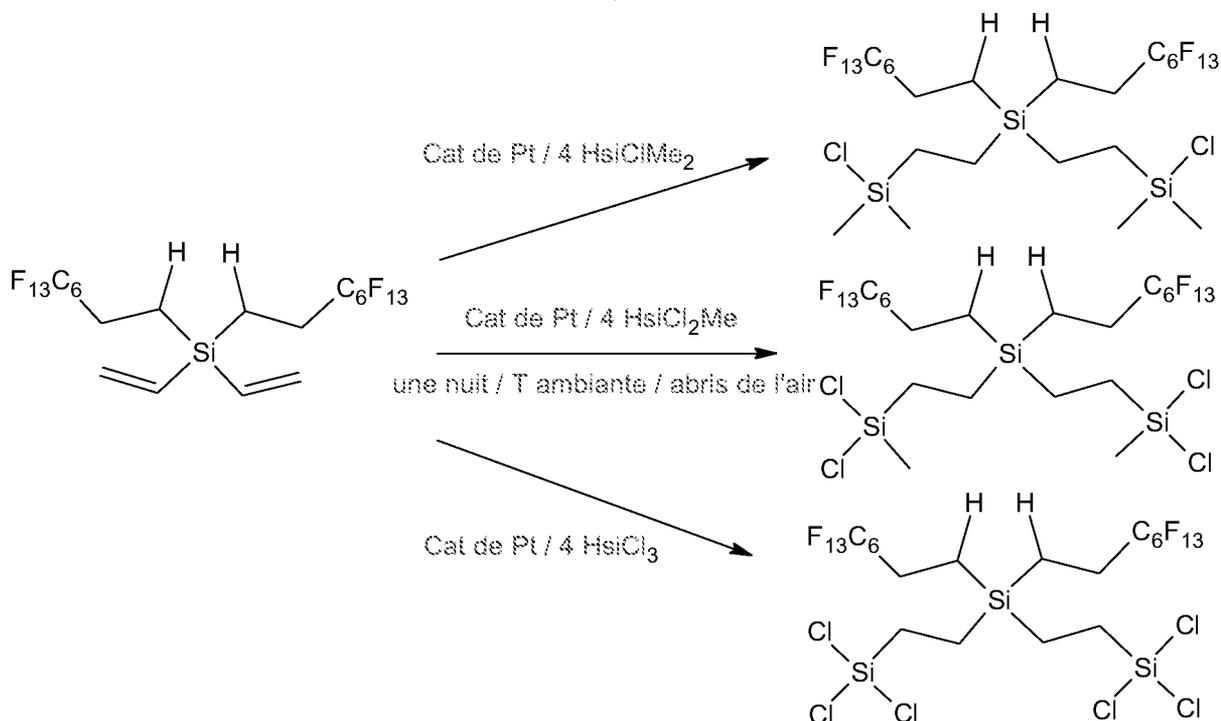
Ces réactions sont très sensibles à l'humidité ambiante. Les produits correspondants s'hydrolysent facilement. Ainsi, la verrerie utilisée doit être au préalable mise à l'étuve à 120°C plusieurs heures à l'avance et refroidie sous courant d'azote avant chaque utilisation. On utilise un catalyseur à base de platine, et un excès de chlorosilanes.

Dans un ballon sous atmosphère d'azote sont introduits 3 g de tétravinylsilane partiellement perfluoroalkylé réduit, 10 % en masse de catalyseur au platine (Pt (0) – 1,3 – divinyl – 1,1,3,3 – tétraméthylsiloxane complexe en solution dans le xylène) soit 0,3 g et 1,6 ml (soit 2 équivalents par double liaison) de dichlorométhylsilane à travers un bouchon jupe. On n'utilise pas de solvant. Enfin, le ballon est fermé et mis sous agitation magnétique pendant une nuit à température ambiante.

L'excès de dichlorométhylsilane est éliminé par évaporation sous vide à la pompe à palette.

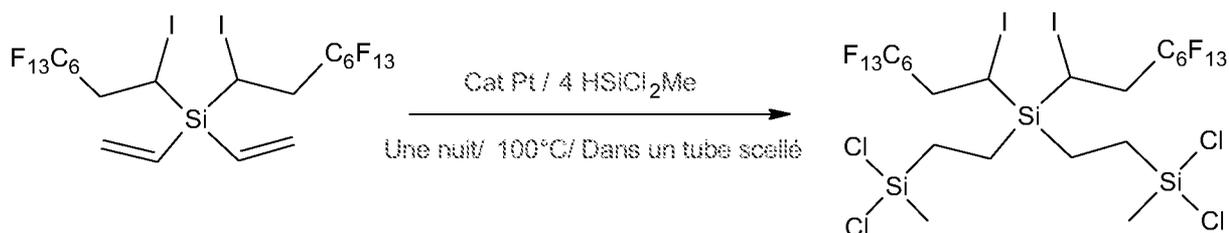
Cette hydrosilylation a aussi été réalisée en utilisant du diméthylchlorosilane (3 g de tétravinylsilane perfluoré et 1,7 ml de diméthylchlorosilane) et du trichlorosilane (3 g de tétravinylsilane perfluoré et 1,6 ml de trichlorosilane). Ces réactions d'hydrosilylation peuvent se faire aussi en une seule étape avec les triéthoxysilanes HSi (OEt)₃, mais elles sont moins performantes. Tous les produits ont été caractérisés par RMN de proton.

8



Il est procédé à une hydrosilylation sur la molécule non réduite, catalysée par du platine, sous pression autogène à 100 °C en autoclave.

- 5 Dans un tube à sceller, on introduit le produit iodé, le chlorosilane et le catalyseur de Pt. Le mélange obtenu est gélifié par refroidissement à l'azote liquide avant d'être mis sous vide et scellé. Le tube scellé est porté une nuit à 100 °C. Cette étape est suivie par RMN du proton en suivant la disparition des protons vinyliques.



10

L'excès de chlorosilane est éliminé en tirant sous vide à la pompe à palette. L'élimination complète du chlorosilane est prouvée par la disparition du signal du proton de HSiCl_2Me .

- 15 Une fois le produit d'hydrosilylation séché, il est éthanolisé en milieu anhydre. Cette étape consiste à substituer les atomes de chlore par des groupements éthoxy en milieu basique en utilisant de l'éthanol comme nucléophile.

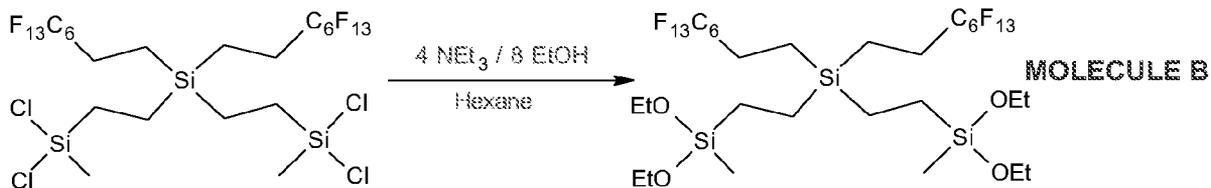
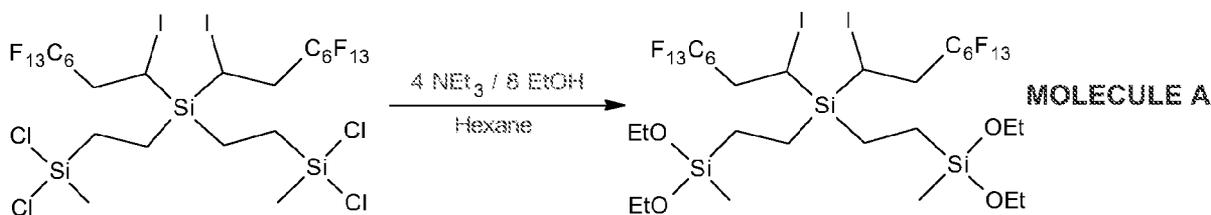
- 20 Dans le ballon sont alors introduits 20 ml d'hexane anhydre à travers un bouchon jupe afin de solubiliser le produit, puis on additionne un équivalent par chlore de triéthylamine (NEt_3) et enfin deux équivalents par chlore d'éthanol anhydre goutte à goutte.

Nous pouvons remarquer que, dès l'introduction du $N(Et)_3$, il se forme un précipité blanc qui correspond à des sels de chlorure de triéthylammonium $HNEt_3^+Cl^-$.

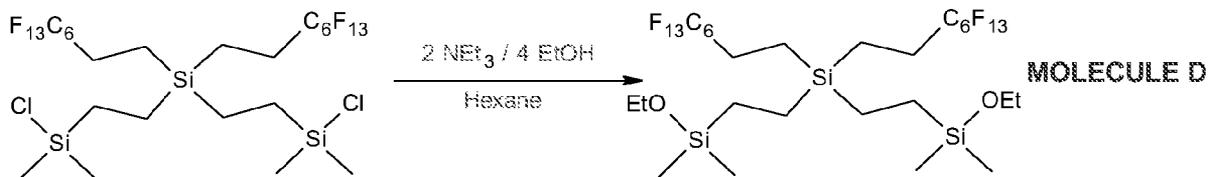
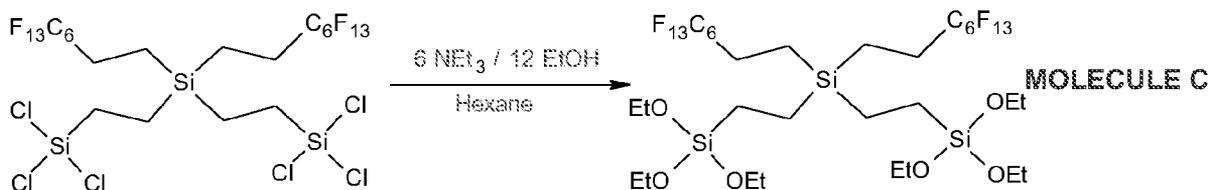
Après deux heures sous agitation magnétique, à l'abri de l'air et à température ambiante, ces sels d'amines sont éliminés par filtration. Le produit est ensuite évaporé puis séché à la pompe à palettes. Il sera enfin purifié par extraction au pentane anhydre permettant l'élimination de toutes traces des sels d'amines et du catalyseur insolubles dans ce dernier. Le produit obtenu est une huile jaune orangée.

Nous avons ainsi synthétisé quatre molécules présentées ci-dessous.

10



15



20

EXEMPLE 2

Des composés conformes à l'invention sont greffés dans les mêmes conditions que les revêtements hydrophobes de première génération décrits en partie introductive de la demande en référence au brevet EP 799 873.

25

On procède tout d'abord à l'avivage à l'oxyde de cérium de la surface de verre flotté silicosodocalcique. Il s'agit d'un polissage du verre par une poudre abrasive contenant

majoritairement des particules microscopiques de CeO_2 . Il est suivi d'un rinçage mécanique à l'eau finalisé par un rinçage à l'eau déminéralisée puis par un séchage.

On effectue ensuite un primage par une solution à 0,3% en masse de tétraéthoxysilane (TEOS) dans un mélange de 90% en masse d'isopropanol et 10% en masse d'HCl 0,3 molaire dans l'eau, mélange appelé dans la suite « mélange d'hydrolyse ». La solution est déposée après un séjour de 15 minutes à température ambiante à partir de sa préparation (temps d'hydrolyse). Ainsi est formée à la surface du verre une couche de SiO_2 de 5 nm d'épaisseur moyenne.

On dépose ensuite des concentrations massiques variables de divers agents hydrophobes dans le mélange d'hydrolyse qui vient d'être défini, avec des temps d'hydrolyse compris entre 15 minutes et 1 heure.

On mesure l'angle de contact d'une goutte d'eau déminéralisée à l'équilibre sur un substrat en position horizontale.

On mesure d'autre part l'angle d'avancée et l'angle de reculée, ainsi que leur différence appelée hystérèse. Les angles d'avancée et de reculée sont les limites de l'angle de contact d'une goutte sur une surface inclinée avant son décrochement.

L'angle d'avancée est évalué pendant la croissance (augmentation du volume) d'une goutte d'eau, l'angle de reculée pendant sa décroissance (diminution de son volume). Croissance et décroissance sont produites au moyen d'une seringue.

On mesure également les volumes de décrochement d'une goutte d'eau à inclinaisons de 45 et 90° du vitrage. Le volume de décrochement correspond au volume à partir duquel la goutte décroche spontanément d'un substrat incliné par rapport à l'horizontale. Ce volume est relié à la vitesse minimale d'un véhicule pour que les gouttes d'eau de pluie sur un pare-brise soient évacuées sous l'effet d'un flux d'air.

Est également mesurée la résistance à l'abrasion, exprimée par l'angle de contact résiduel de l'eau sur l'échantillon après que le revêtement hydrophobe/oléophile greffé ait subi une abrasion suivant deux tests différents :

- a) 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 80° après 5000 cycles ;
- b) le test de friction Toyota®, pratiqué selon la norme TSR7503G, une charge de $0,3 \text{ kg/cm}^2$ sur une surface de 4 cm^2 avec une vitesse de translation de 40 cycles/minute et en utilisant un dispositif fabriqué par la société Daiei Kagaku Seiki. Un échantillon est jugé satisfaisant au test si l'angle de contact reste supérieur à 80°, après 1500 cycles.

Sont évalués les composés A, B, C et D obtenus à l'exemple 1, ainsi que le composé $F_{17}C_8 - (CH_2)_2 - Si(OEt)_3$, représentant les couches hydrophobes de la technique connue, appelé X dans la suite.

Les résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous. V_d désigne un volume de décrochement.

Molécule et concentration massique (%)	INITIALEMENT			TEST OPEL			TEST TOYOTA	
	θ° eau	θ° avancée / θ° reculée Hystérèse	V_d (μ l) à 45° et 90°	3500	5000	1000	1500	
				θ° eau	θ° eau	θ° eau	θ° eau	V_d (μ l) à 45° et 90°
X 2	108,0 ± 0,9	118 / 81 37	18,9 / 10,5	95,7 ± 1,4	88,4 ± 2,4	79,9 ± 5,1	60,2 ± 3,8	26 / 17
A 0,5	105,6 ± 1,5	115 / 99 16	8,5 / 5,5	86,7 ± 1,1	55,5 ± 5,5			
A 1	107,7 ± 0,6	113 / 94 19	8,9 / 5,7	91,0 ± 2,2	84,4 ± 1,6	29,7 ± 1,9		
A 2	109,0 ± 0,8	114 / 92 22	9,0 / 6,5	88,8 ± 2,7	87,9 ± 0,8	81,1 ± 0,3	80,8 ± 3,5	15 / 9,5
A 3	102,0 ± 0,7	108 / 89 19	11,1 / 6,1	52,0 ± 1,5				
B 0,5	102,2 ± 0,65	109 / 87 22	7,8 / 4,5	78,8 ± 1,5				
B 1	106,7 ± 1,01	112 / 95 17	6,5 / 5,5	88,3 ± 2,1	81,0 ± 1,55	76,6 ± 0,63		
B 2	107,8 ± 0,54	112 / 94 18	8,5 / 5,5	79,9 ± 2,8	78,9 ± 1,74	74,3 ± 1,70	96,2 ± 1,13	14 / 8
B 3	103,8 ± 1,01	115 / 991 16	7,0 / 4,0	58,9 ± 1,4	26,4 ± 2,06			
C 1	107,5 ± 1,0	116 / 89 27	15 / 8,7	81,2 ± 3,0	67,5 ± 3,1		94,3 ± 3,0	21 / 11,5
C 2	108,7 ± 1,0	122 / 98 24	13,6 / 8,0	99,6 ± 1,1	88,6 ± 1,5	64 ± 1,9	99,6 ± 0,9	17,5 / 10,7
D 1	103,5 ± 0,5	116 / 89 27	15 / 8,7	70,1 ± 1,9	19,7 ± 2,3		88,9 ± 0,6	
D 2	105,2 ± 0,7	110 / 95 15	10 / 6	21,8 ± 2,0			89,6 ± 0,6	

On constate que le composé selon l'invention procure, par rapport au composé X de la technique connue, notamment à concentrations massiques égales (soit 2%), un angle de contact à l'eau préservé, mais une hystérèse sensiblement plus faible, correspondant à des volumes de décrochement réduits jusqu'à plus de la moitié.

L'évaluation de gouttelettes sur pare-brise est considérablement améliorée ; les essuie-glaces peuvent être supprimés. Cette meilleure fonctionnalité hydrophobe est préservée pour chaque composé selon l'invention après soumission aux deux tests d'abrasion.

Une durabilité satisfaisante selon les critères actuels les plus exigeants est obtenue.

EXEMPLE 3

On dépose des couches hydrophobes sur une sous-couche de silice dont la surface se trouve dans un état activé comme évoqué dans le préambule de la demande en relation avec la demande WO 2005/084943.

Il s'agit d'une couche de silice déposée sur verre flotté silicosodocalcique par un procédé de déposition en phase gazeuse par procédé chimique, assistée par plasma (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition ou PECVD), et sur laquelle une rugosité RMS de 5 nm a été fraîchement créée, c'est-à-dire au plus une heure environ avant le dépôt de la couche hydrophobe, de préférence au plus 15 minutes avant et de manière particulièrement préférée au plus 5 minutes avant.

La rugosité RMS est créée sur la sous-couche de silice en la soumettant à un traitement plasma par un gaz fluoré tel que C_2F_6 associé à de l'oxygène.

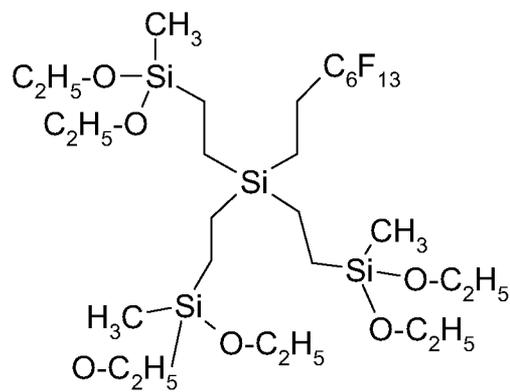
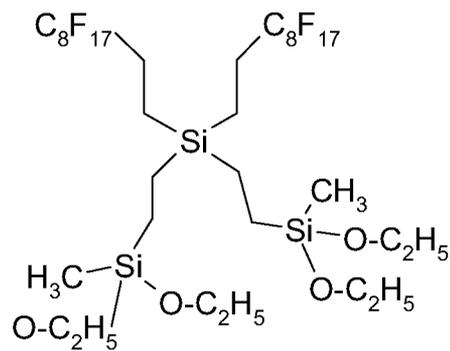
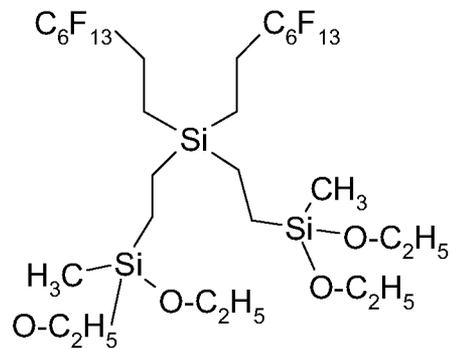
Les résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous.

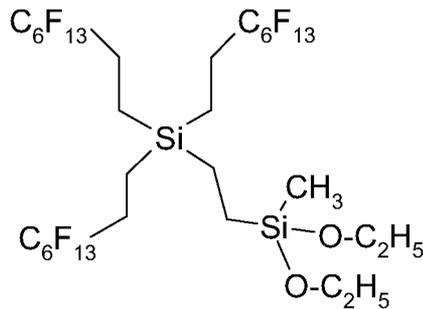
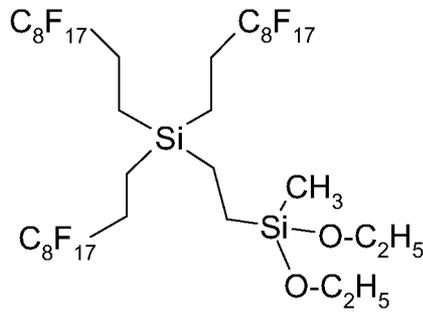
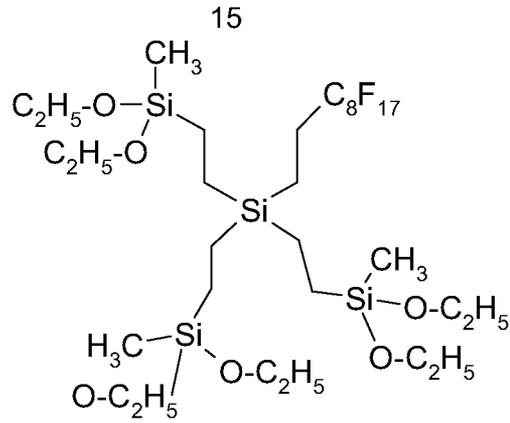
			TEST OPEL		TEST TOYOTA			
			5000	10000	1500	3000	4500	6000
Molécule et concentration massique (%)	INITIALEMENT		$\theta^{\circ}_{\text{eau}}$	$\theta^{\circ}_{\text{eau}}$	$\theta^{\circ}_{\text{eau}}$	$\theta^{\circ}_{\text{eau}}$	$\theta^{\circ}_{\text{eau}}$	$\theta^{\circ}_{\text{eau}}$
	$\theta^{\circ}_{\text{eau}}$	V_d (μl) à 45° et 90°						
X 2	109,7 ± 1,3	32/18	100 ± 1	87 ± 1	105 ± 1	100 ± 1	99 ± 2	93 ± 4
B 2	111,2 ± 1,0	26/12	90 ± 1	85 ± 1	94 ± 2	86 ± 1	81 ± 2	79 ± 1

Dans cet exemple également, les volumes de décrochement sont diminués, et la durabilité satisfait aux critères exigeants actuels.

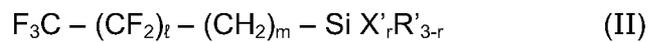
REVENDEICATIONS

1. Composé choisi parmi





2. Composition de traitement hydrophobe d'un substrat comprenant une quantité efficace d'au moins un composé selon la revendication 1 dans un milieu réactionnel comprenant au moins un alcool et de l'eau et au moins un catalyseur choisi parmi un acide et/ou une base de Bronsted.
3. Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que la proportion d'eau par rapport à l'alcool est comprise entre 3 et 20 % en masse.
4. Composition selon l'une des revendications 2 ou 3, caractérisée en ce qu'elle contient au moins un composé de formule



dans laquelle

- l est un entier compris entre 0 et 15,
- m est un entier compris entre 1 et 5,

- $r = 1, 2$ ou 3 ,
 - X' est un groupement hydrolysable tel qu'alkoxy ou halogéno,
 - R' est un groupement alkyle ou un atome d'hydrogène.
5. Composition selon l'une des revendications 2 à 4, caractérisée en ce qu'elle contient 0,05 à 5 % en masse de silane fluoré.
 6. Procédé visant à procurer ou restaurer l'hydrophobie d'un substrat par le dépôt d'une composition selon l'une des revendications 2 à 5.
 7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes préalables consistant à
 - préparer une composition de primage obtenue à partir d'un mélange d'un silane SiX_4 , X étant une fonction hydrolysable, avec un système de solvant(s) aqueux et alcool et au moins un catalyseur choisi parmi un acide et/ou une base de Bronsted, la teneur en SiX_4 étant comprise entre 0,001 et 5 % en poids de la composition,
 - traiter au moins la partie du substrat destinée à recevoir la couche hydrophobe avec ladite composition de primage.
 8. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes préalables consistant à
 - préparer une composition de primage obtenue à partir d'un mélange d'un disilane $\text{X}_3\text{SiRSiX}_3$, X étant une fonction hydrolysable et R une chaîne alkyle linéaire, ramifiée ou aromatique, de préférence linéaire, dans lequel le nombre d'atomes de carbone établissant la liaison entre les deux atomes de silicium est compris entre 1 et 4, avec un système de solvant(s) aqueux et alcool et au moins un catalyseur choisi parmi un acide et/ou une base de Bronsted, la teneur en $\text{X}_3\text{SiRSiX}_3$ étant comprise entre 0,001 et 5 % en poids de la composition ;
 - traiter au moins la partie du substrat destinée à recevoir la couche hydrophobe avec ladite composition de primage.
 9. Procédé selon l'une des revendications 6 à 8, caractérisé en ce que l'on dépose la composition selon l'une des revendications 2 à 5 sur une sous-couche essentiellement minérale à teneur en silicium, dont la surface se trouve dans un état activé.
 10. Substrat verrier hydrophobe présentant une couche extérieure qui contient un composé selon la revendication 1 ou un dérivé de celui-ci.
 11. Application d'un substrat verrier selon la revendication 10 comme vitrage de véhicule de transport terrestre, aquatique ou aérien, vitrage pour le bâtiment, pour le mobilier urbain tel qu'abribus, écran d'affichage, lampe, pour l'électroménager

notamment les tablettes ou portes de réfrigérateur, congélateur, four, plaque vitrocéramique, pour l'aménagement intérieur comme mobilier, tablettes, cabine de douche, aquarium, dispositif d'éclairage, écran de téléviseur, ordinateur ou similaire, comme verre ophtalmique, pour le conditionnement comme bouteille, flacon ou pot.

12. Kit de régénération comprenant

- une solution alcoolique d'un composé selon la revendication 1, et
- une solution aqueuse d'un catalyseur choisi parmi un acide et/ou une base de Bronsted,

lesdites solutions alcoolique et aqueuse étant séparées et susceptibles d'être mélangées en vue du dépôt sur un substrat.

13. Kit de régénération selon la revendication 12, associé à des balais d'essuie-glace libérant et déposant de manière homogène la composition de traitement hydrophobe sur une partie voulue d'un vitrage.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2007/051241

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C07F7/18 C03C17/30

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)
 C07F - C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, BEILSTEIN 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 2004/013068 A (ALBERT LUDWIGS UNI FREIBURG [DE]; BANNWARTH WILLI [DE]; TZSCHUCKE CARL) 12 February 2004 (2004-02-12) page 23, paragraph 1.3A	1-13
A	EP 1 149 837 A2 (SHINETSU CHEMICAL CO [JP]) 31 October 2001 (2001-10-31) page 11, lines 30-39, paragraph 44	1-13
X	EP 0 493 747 A2 (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD [JP]) 8 July 1992 (1992-07-08) page 3, lines 1-5,-25 page 11; claim 9	1-13

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

21 September 2007

Date of mailing of the international search report

28/09/2007

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Jeanjean, Fabien

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/FR2007/051241

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date												
WO 2004013068	A	12-02-2004	<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 10%;">AU</td> <td style="width: 30%;">2003250053</td> <td style="width: 10%;">A1</td> <td style="width: 50%;">23-02-2004</td> </tr> <tr> <td>DE</td> <td>10235225</td> <td>B3</td> <td>22-01-2004</td> </tr> </table>	AU	2003250053	A1	23-02-2004	DE	10235225	B3	22-01-2004				
AU	2003250053	A1	23-02-2004												
DE	10235225	B3	22-01-2004												
EP 1149837	A2	31-10-2001	<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 10%;">US</td> <td style="width: 30%;">2001044495</td> <td style="width: 10%;">A1</td> <td style="width: 50%;">22-11-2001</td> </tr> </table>	US	2001044495	A1	22-11-2001								
US	2001044495	A1	22-11-2001												
EP 0493747	A2	08-07-1992	<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 10%;">DE</td> <td style="width: 30%;">69120788</td> <td style="width: 10%;">D1</td> <td style="width: 50%;">14-08-1996</td> </tr> <tr> <td>DE</td> <td>69120788</td> <td>T2</td> <td>07-11-1996</td> </tr> <tr> <td>US</td> <td>5284707</td> <td>A</td> <td>08-02-1994</td> </tr> </table>	DE	69120788	D1	14-08-1996	DE	69120788	T2	07-11-1996	US	5284707	A	08-02-1994
DE	69120788	D1	14-08-1996												
DE	69120788	T2	07-11-1996												
US	5284707	A	08-02-1994												

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2007/051241

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C07F7/18 C03C17/30		
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) C07F C03C		
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, CHEM ABS Data, BEILSTEIN 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 2004/013068 A (ALBERT LUDWIGS UNI FREIBURG [DE]; BANNWARTH WILLI [DE]; TZSCHUCKE CARL) 12 février 2004 (2004-02-12) page 23, alinéa 1.3A	1-13
A	EP 1 149 837 A2 (SHINETSU CHEMICAL CO [JP]) 31 octobre 2001 (2001-10-31) page 11, ligne 30-39, alinéa 44	1-13
X	EP 0 493 747 A2 (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD [JP]) 8 juillet 1992 (1992-07-08) page 3, ligne 1-5,-25 page 11; revendication 9	1-13
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> 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	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
21 septembre 2007	28/09/2007	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé	
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Jeanjean, Fabien	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2007/051241

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2004013068 A	12-02-2004	AU 2003250053 A1 DE 10235225 B3	23-02-2004 22-01-2004
EP 1149837 A2	31-10-2001	US 2001044495 A1	22-11-2001
EP 0493747 A2	08-07-1992	DE 69120788 D1 DE 69120788 T2 US 5284707 A	14-08-1996 07-11-1996 08-02-1994