



Office de la Propriété

Intellectuelle  
du Canada

Un organisme  
d'Industrie Canada

Canadian  
Intellectual Property  
Office

An agency of  
Industry Canada

CA 2572488 A1 2006/02/09

(21) **2 572 488**

**(12) DEMANDE DE BREVET CANADIEN  
CANADIAN PATENT APPLICATION**

**(13) A1**

(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2005/07/01  
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2006/02/09  
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2006/12/29  
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2005/050529  
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2006/013305  
(30) Priorité/Priority: 2004/07/02 (FR0451430)

(51) Cl.Int./Int.Cl. **C03C 25/10 (2006.01)**

(71) **Demandeur/Applicant:**  
SAINT-GOBAIN EMBALLAGE, FR

(72) **Inventeurs/Inventors:**  
BESSON, SOPHIE, FR;  
LOHOU, STEPHANE, FR;  
BRIARD, RENAUD, FR;  
HEITZ, CAROLINE, FR;  
BARTHEL, ETIENNE, FR;  
DUFFRENE, ANNE-VALENTINE, FR

(74) **Agent:** GOUDREAU GAGE DUBUC

(54) Titre : COMPOSITION DE TRAITEMENT D'UN VERRE POUR EN AMELIORER LA RESISTANCE MECANIQUE PAR GUERISON DES DEFAUTS DE SURFACE, PROCEDES DE TRAITEMENT CORRESPONDANTS ET VERRES TRAITES OBTENUS.  
(54) Title: COMPOSITION FOR TREATING GLASS TO IMPROVE MECHANICAL STRENGTH THEREOF THROUGH CURING OF SURFACE DEFECTS, CORRESPONDING TREATMENT METHODS AND RESULTING TREATED GLASSES

**(57) Abrégé/Abstract:**

Cette composition de traitement de la surface d'un verre, en particulier d'un verre plat ou d'un verre creux, ou encore d'un verre sous forme de fibres, est apte à être appliquée en couche mince sur ledit verre. Elle comprend, en milieu aqueux, les constituants (A) et (B) suivants : (A) au moins un composé comportant au moins une fonction  $f_{(A)}$ ; et (B) au moins un composé comportant au moins une fonction  $f_{(B)}$  susceptible de réagir avec la ou les fonctions  $f_{(A)}$  du constituant (A) au sein de la couche mince appliquée sur le verre afin de transformer celle-ci par polycondensation et/ou polymérisation en une couche solide, au moins l'un des composés entrant dans la définition de (A) et de (B) comportant au moins une fonction R-O rattachée à un atome de silicium, R représentant un reste alkyle, et au moins une partie des composés comportant au moins une fonction R-O- rattachée à un atome de silicium pouvant être sous une forme hydrolysée résultant d'une préhydrolyse ou d'une hydrolyse spontanée ayant lieu lors du contact du ou des composés avec le milieu aqueux.

**(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)**

**(19) Organisation Mondiale de la Propriété**

Intellectuelle  
Bureau international



PCT

**(43) Date de la publication internationale  
9 février 2006 (09.02.2006)**

**(10) Numéro de publication internationale  
WO 2006/013305 A1**

**(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :**

**C03C 25/10**

**(74) Mandataire : SAINT-GOBAIN RECHERCHE; 39 quai  
Lucien Lefranc, F-93300 AUBERVILLIERS (FR).**

**(21) Numéro de la demande internationale :**

PCT/FR2005/050529

**(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,  
KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,  
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,  
PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM,  
SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN,  
YU, ZA, ZM, ZW.

**(22) Date de dépôt international :** 1 juillet 2005 (01.07.2005)

**(25) Langue de dépôt :** français

**(26) Langue de publication :** français

**(30) Données relatives à la priorité :**  
0451430 2 juillet 2004 (02.07.2004) FR

**(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, 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).

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

**Publiée :**

— *avec rapport de recherche internationale*

*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:** COMPOSITION FOR TREATING GLASS TO IMPROVE MECHANICAL STRENGTH THEREOF THROUGH CURING OF SURFACE DEFECTS, CORRESPONDING TREATMENT METHODS AND RESULTING TREATED GLASSES

**(54) Titre :** COMPOSITION DE TRAITEMENT D'UN VERRE POUR EN AMELIORER LA RESISTANCE MECANIQUE PAR GUERISON DES DEFAUTS DE SURFACE, PROCEDES DE TRAITEMENT CORRESPONDANTS ET VERRES TRAITES OBTENUS.

**(57) Abstract:** The invention concerns a composition for treating flat glass or hollow glass, or glass in the form of fibers, suitable for application in thin layer on said glass. It comprises, in aqueous medium, the following constituents (A) and (B): (A) at least one compound comprising at least one function  $f_{(A)}$ ; and (B) at least one compound comprising at least one function  $f_{(B)}$  capable of reacting with the function(s)  $F_{(A)}$  of constituent (A) inside said thin layer applied on the glass so as to transform the latter through polycondensation and/or polymerization into a solid layer, at least one of the compounds comprised in the definition of (A) and (B) containing at least one R-O- function bound to a silicon atom, R representing an alkyl radical, and at least part of the compounds comprising at least one function R-O- bound to a silicon atom that may be in hydrolyzed form resulting from prehydrolysis or spontaneous hydrolysis occurring upon contact of the compounds with the aqueous medium.

**(57) Abrégé :** Cette composition de traitement de la surface d'un verre, en particulier d'un verre plat ou d'un verre creux, ou encore d'un verre sous forme de fibres, est apte à être appliquée en couche mince sur ledit verre. Elle comprend, en milieu aqueux, les constituants (A) et (B) suivants : (A) au moins un composé comportant au moins une fonction  $f_{(A)}$ ; et (B) au moins un composé comportant au moins une fonction  $f_{(B)}$  susceptible de réagir avec la ou les fonctions  $f_{(A)}$  du constituant (A) au sein de la couche mince appliquée sur le verre afin de transformer celle-ci par polycondensation et/ou polymérisation en une couche solide, au moins l'un des composés entrant dans la définition de (A) et de (B) comportant au moins une fonction R-O- rattachée à un atome de silicium, R représentant un reste alkyle, et au moins une partie des composés comportant au moins une fonction R-O- rattachée à un atome de silicium pouvant être sous une forme hydrolysée résultant d'une préhydrolyse ou d'une hydrolyse spontanée ayant lieu lors du contact du ou des composés avec le milieu aqueux.

WO 2006/013305 A1

COMPOSITION DE TRAITEMENT D'UN VERRE POUR EN AMÉLIORER LA RÉSISTANCE MÉCANIQUE PAR GUÉRISON DES DÉFAUTS DE SURFACE, PROCÉDÉS DE TRAITEMENT CORRESPONDANTS ET VERRES TRAITÉS OBTENUS.

5

La présente invention porte sur une composition de traitement d'un verre, en particulier d'un verre plat ou d'un verre creux (bouteilles, flacons, etc...), ou encore d'un verre sous forme de fibres, pour améliorer la 10 résistance mécanique dudit verre par guérison des défauts de surface de celui-ci. Elle porte également sur les procédés de traitement correspondants, ainsi que sur les verres ainsi traités.

Dans la demande internationale WO 98/45216, est 15 décrit un procédé de fabrication de récipients en verre creux, à surface imperméabilisée, suivant lequel on applique sur les récipients sortant de l'arche de recuissage en aval de la machine à fabriquer les récipients en verre creux, un agent de traitement à base aqueuse comprenant :

20 (I) une composition à base aqueuse contenant des organopolysiloxanes, préparée à partir d'un alcoxysilane portant un groupe fonctionnel tel qu' amino, alkylamino, dialkylamino, époxy, etc... et d'alcoxysilanes choisis parmi les trialcoxysilanes, 25 les dialcoxysilanes et les tétra-alcoxysilanes ; et (II) un composant exempt de silicium choisi parmi les cires, les esters partiels d'acides gras et/ou les acides gras, et pouvant contenir un tensio-actif.

La température de la surface du verre lors de l'application 30 de l'agent de traitement s'élève à au moins 30°C, étant notamment de 30 à 150°C. Par ce traitement, la résistance à l'utilisation prolongée des récipients est améliorée.

Dans la demande internationale WO 98/45217, on décrit l'application de cet agent de revêtement en tant que 35 deuxième couche, la première couche étant obtenue à partir d'un agent de traitement contenant un trialcoxysilane et/ou

un dialcoxysilane et/ou un tétra-alcoxysilane ou leurs produits d'hydrolyse et/ou de condensation.

Le brevet américain US 6 403 175 B1 décrit un agent de traitement à froid des récipients en verre creux pour les renforcer en surface. Cet agent à base d'eau contient au moins les composants suivants : un trialcoxysilane, un dialcoxysilane et/ou un tétraalcoxysilane, leurs produits d'hydrolyse et/ou leurs produits de condensation ; un mélange soluble dans l'eau d'un polyol et d'un agent de réticulation du polyol, la couche d'agent de traitement à froid ainsi appliquée étant ensuite soumise à une réticulation sur une plage de température entre 100 et 350°C.

La Société déposante a cependant recherché à améliorer encore la résistance mécanique des verres, en particulier des verres plats ou des verres creux, ou encore d'un verre sous forme de fibres, et elle a mis au point une nouvelle composition de revêtement fournissant d'excellents résultats, ladite composition étant une composition aqueuse polymérisable ou polycondensable à la surface du verre pour former un film mince réagissant par ailleurs avec le verre par l'intermédiaire de fonctions SiOH ou SiOR (R = alkyle).

La présente invention a donc d'abord pour objet une composition de traitement de la surface d'un verre, en particulier d'un verre plat ou d'un verre creux, ou encore d'un verre sous forme de fibres, ladite composition étant apte à être appliquée en couche mince sur ledit verre, caractérisée par le fait qu'elle comprend, en milieu aqueux, les constituants (A) et (B) suivants :

30

(A) au moins un composé comportant au moins une fonction  $f_{(A)}$  ; et

35 (B) au moins un composé comportant au moins une fonction  $f_{(B)}$  susceptible de réagir avec la ou les fonctions  $f_{(A)}$  du constituant (A) au sein de la couche mince

appliquée sur le verre afin de transformer celle-ci par polycondensation et/ou polymérisation en une couche solide,

- 5 - au moins l'un des composés entrant dans la définition de (A) et de (B) comportant au moins une fonction R-O- rattachée à un atome de silicium, R représentant un reste alkyle, et
- 10 - au moins une partie des composés comportant au moins une fonction R-O- rattachée à un atome de silicium pouvant être sous une forme hydrolysée résultant d'une préhydrolyse ou d'une hydrolyse spontanée ayant lieu lors du contact du ou des composés avec le milieu
- 15 aqueux.

Le reste alkyle pour R est notamment un reste alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, linéaire ou ramifié.

Les fonctions f<sub>(A)</sub> et f<sub>(B)</sub> peuvent notamment être 20 choisies parmi les fonctions -NH<sub>2</sub>, -NH-, époxy, vinyle, (méth)acrylate, isocyanate, alcool.

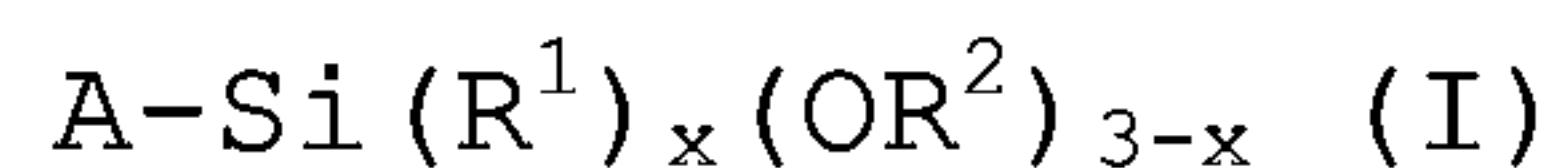
En particulier, on peut choisir les fonctions f<sub>(A)</sub>/f<sub>(B)</sub> des constituants respectivement (A) et (B) parmi les familles indiquées dans le Tableau ci-après, avec 25 la voie de formation de la couche mince par polymérisation activée sous UV ou thermiquement :

Famille	Voie de formation de la couche mince par polymérisation
amine / époxy	thermique
amine / (méth)acrylate	UV ou thermique
époxy / (méth)acrylate	UV ou thermique
(méth)acrylate / (méth)acrylate	UV ou thermique
vinyle / (méth)acrylate	UV ou thermique
vinyle / vinyle	UV ou thermique
époxy / époxy	UV ou thermique
isocyanate / alcool	thermique

Concernant la voie thermique, il y a lieu de préciser qu'elle englobe la polymérisation à la température 5 ambiante qui peut être possible dans certains cas.

A titre d'exemples de composés entrant dans la définition des constituants (A) et (B), on peut mentionner:

- la mélamine, l'éthylènediamine et le 2-(2-amino-éthylamino)éthanol (composés ne comportant pas de fonction SiOR ou SiOH) ;
- les dérivés de bisphénol (A) (composés ne comportant pas de fonction SiOR ou SiOH) ;
- les (méth)acrylates monomères ou oligomères (composés ne comportant pas de fonction SiOR ou SiOH) ;
- les composés de formule (I) :



dans laquelle :

- A est un radical hydrocarboné qui possède au moins un groupe choisi parmi les groupes amino, alkylamino, dialkylamino, époxy, acryloxy, méthacryloxy, vinyle, aryle, cyano, isocyanato, uréido, thiocyanato, mercapto, sulfane ou halogène

- lié au silicium directement ou par l'intermédiaire d'un reste hydrocarboné aliphatique ou aromatique ;
- $R^1$  représente un groupe alkyle, en particulier en  $C_1-C_3$ , ou A tel que défini ci-dessus ;
  - 5 -  $R^2$  représente un groupe alkyle en  $C_1-C_8$  pouvant être substitué par un reste alkyl[polyéthylèneglycol] ;
  - $x = 0$  ou  $1$  ou  $2$ .

On peut citer en particulier les combinaisons 10 (A) / (B) suivantes :

- méthacryloxypropyltriméthoxysilane/diacrylate de polyéthylène glycol ;
- méthacryloxypropyltriméthoxysilane/glycidoxypropylméthyldiéthoxysilane ; et
- 15 • 3-aminopropyltriéthoxysilane/glycidoxypropylméthyl-diéthoxysilane.

Conformément à un mode de réalisation particulier, les fonctions  $f_{(A)}$  du constituant (A) sont des fonctions  $-NH_2$  et/ou  $-NH-$ , et les fonctions  $f_{(B)}$  du 20 constituant (B) sont des fonctions époxy, le rapport du nombre de fonctions  $-N-H$  du constituant (A) au nombre de fonctions époxy est compris entre 0,3:1 et 3:1, bornes incluses, notamment entre 0,5:1 et 1,5:1, bornes incluses.

On peut mentionner une composition particulière 25 selon l'invention qui comprend le 3-aminopropyltriéthoxysilane comme constituant (A) et le glycidoxypropylméthyl-diéthoxysilane comme constituant (B), ce dernier étant avantageusement introduit à l'état préhydrolysé.

30 Une fois introduits dans le milieu aqueux, les constituants (A) et (B), dont au moins l'un comporte au moins une fonction  $-SiOR$ , subissent une hydrolyse de la ou des fonctions  $-SiOR$  en  $-SiOH$ , dans une période de temps plus ou moins longue après la mise en contact avec l'eau.

35 Dans certains cas, il faut ajouter un acide tel que l'acide

chlorhydrique ou l'acide acétique pour catalyser l'hydrolyse.

Même à température ambiante, la condensation des fonctions -SiOH en groupes -SiO-Si- peut commencer. C'est 5 ainsi qu'il peut y avoir des réactions (A) + (A) ; (A) + (B) et (B) + (B) par les fonctions -SiOH, ces réactions pouvant dans certaines conditions participer à la formation d'un réseau tridimensionnel siloxane. Toutefois, on choisira avantageusement les constituants (A) et (B) et les 10 conditions opératoires pour que ce réseau ne se constitue que très partiellement en solution aqueuse.

Conformément à la présente invention, la composition est destinée à être appliquée sur le verre à traiter et à former une couche mince par polymérisation ou 15 polycondensation par réaction des fonctions  $f_{(A)}$  du constituant (A) sur les fonctions  $f_{(B)}$  du constituant (B).

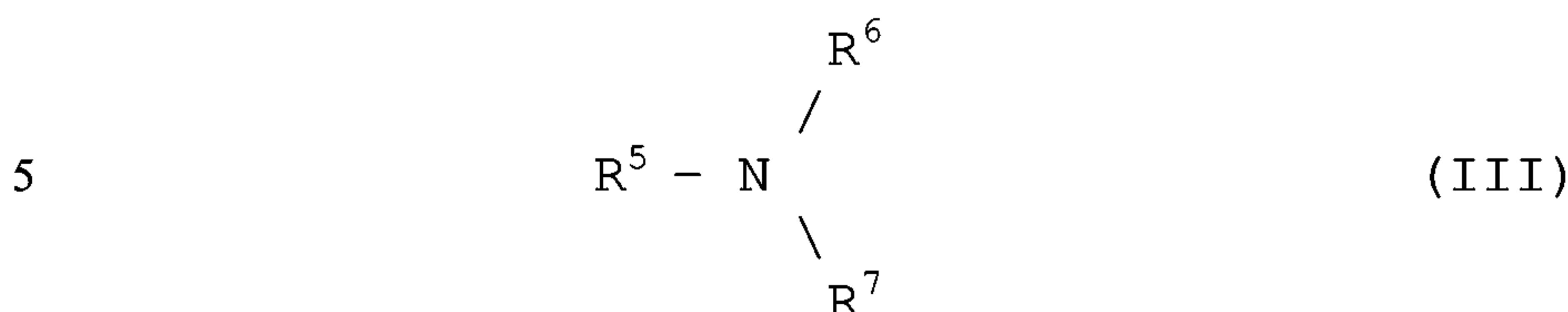
Par ailleurs, le produit de polycondensation réagit avec le verre par l'intermédiaire des radicaux SiOH et SiOR, permettant ainsi de guérir les défauts de surface 20 de ce dernier : glaçures, fissures, chocs, ... Le film ainsi formé est destiné à améliorer la résistance mécanique du verre.

La composition selon l'invention peut comprendre en outre :

25 (C1) au moins un catalyseur de polymérisation ou polycondensation des constituants (A) et (B) ; et/ou (C2) au moins un initiateur de polymérisation radicalaire UV ou thermique, ou cationique UV,

selon le mode de formation du revêtement dur utilisé.

30 Avantageusement, le constituant (C1) est ou comprend une amine tertiaire, telle que la triéthanolamine et la diéthanolamine propanediol. On peut d'une manière générale mentionner, comme exemples d'amines tertiaires, celles de formule (III) :



10 dans laquelle  $\text{R}^5$  à  $\text{R}^7$  représentent chacun indépendamment un groupe alkyle ou hydroxyalkyle. La présence d'au moins un catalyseur permet de diminuer la durée et la température de polymérisation, évitant, dans le cas du revêtement de flacons ou similaires, d'avoir recours à une arche supplémentaire de polymérisation et permettant de 15 travailler à la température des bouteilles sortant de l'arche de recuissage (à 150°C par exemple), comme cela sera décrit ci-après.

Les initiateurs de polymérisation radicalaire (C2) sont par exemple des mélanges comprenant de la 20 benzophénone, comme l'Irgacure®500 commercialisé par la Société « CIBA SPECIALTY CHEMICALS ».

La composition de l'invention peut comprendre en outre :

- (D) au moins un agent de protection contre les rayures et 25 les frottements choisi parmi les cires, les esters partiels d'acides gras et les acides gras, et les polyuréthanes et autres polymères connus pour leur fonction de protection tels que les polymères acryliques ; et/ou
- 30 (E) au moins un polymère en émulsion dont la Tg est comprise entre 0 et 100°C, en particulier entre 10 et 80°C ; et/ou
- (F) au moins un agent tensio-actif, tel qu'un agent tensio-actif anionique ou non-ionique.

35 A titre d'exemples de cires, on peut citer les cires de polyéthylène, oxydées ou non.

Les cires, esters partiels d'acides gras et acides gras peuvent être introduits dans la composition à l'état associé avec un agent tensio-actif.

Les agents de protection (D) sont 5 thermoplastiques et possèdent des propriétés de glissement élastiques. Leur inclusion dans le film mince formé contribue à la protection contre les rayures et les frottements d'usage et de manipulation.

Les polymères en émulsion (E) sont en particulier 10 choisis parmi les copolymères acryliques en émulsion, tels que ceux de la série « Hycar® » commercialisés par la Société « NOVEON ».

A titre d'exemples d'agent tensio-actif (F), on peut citer les éthers gras de polyoxyéthylène, tels que 15  $C_{18}H_{35}(OCH_2CH_2)_{10}OH$ , connu sous la dénomination de « Brij®97 » ainsi que les copolymères triblocs poly(oxyde d'éthylène)-poly(oxyde de propylène)-poly(oxyde d'éthylène). On mentionne également les agents tensio-actifs utilisés dans les Exemples ci-après.

20 La composition selon l'invention peut ainsi comprendre, en milieu aqueux, pour un total de 100 parties en poids :

- jusqu'à 25 parties en poids de constituant (A) ;
  - jusqu'à 25 parties en poids de constituant (B) ;
  - 25 - 0 à 25 parties en poids de constituant (C1) tel que défini ci-dessus ;
  - 0 à 25 parties en poids du constituant (C2) tel que défini ci-dessus ;
  - 0 à 25 parties en poids de constituant (D) tel que défini ci-dessus ; et
  - 30 - 0 à 25 parties en poids de constituant (E) tel que défini ci-dessus ; et
  - 0 à 25 parties en poids de constituant (F) tel que défini ci-dessus,
- 35 les quantités précitées étant indiquées en matières sèches, et, lorsqu'un agent est introduit sous la forme d'une

solution ou émulsion aqueuse, la quantité d'eau de cette solution ou émulsion faisant alors partie du milieu aqueux de la composition.

La composition selon l'invention présente 5 avantageusement une viscosité à la température ambiante comprise entre 1 et 3 centipoises selon la méthode du cylindre tournant (viscosimètre Brookield Rhéovisco LV ; vitesse = 60 tpm ; accessoire basse viscosité).

La présente invention a également pour objet un 10 procédé de traitement de la surface verre pour en améliorer la résistance mécanique par guérison des défauts de surface, caractérisé par le fait qu'on applique sur les parties de verre à traiter un film mince de la composition telle que définie à l'une des revendications 1 à 15 en une 15 épaisseur pouvant aller jusqu'à 3 microns, et qu'on conduit une polymérisation ou polycondensation de ladite composition.

La composition selon l'invention peut être 20 préparée en vue de son application par mélange de ses constituants, généralement au moment de l'emploi, de diverses manières :

Lorsque la composition selon l'invention contient 25 les constituants (A) + (B) + eau, on peut la préparer en mélangeant d'abord (A) + (B), puis en combinant ce mélange avec l'eau au moment de l'emploi.

On peut également préhydrolyser (A) et/ou (B).

Dans le cas où des catalyseurs et/ou additifs sont présents, on peut les mélanger à l'eau, avant mélange avec (A) + (B) au moment de l'emploi.

30 On peut également, dans le cas où l'on a procédé à une hydrolyse de l'un des constituants (A) ou (B), incorporer les additifs au constituant non hydrolysé.

L'application de la composition s'effectue 35 avantageusement par pulvérisation ou par immersion (« dip coating »).

Pour former la couche mince, dure, on peut conduire un séchage, par exemple de quelques secondes, puis un passage sous des lampes UV, le traitement UV ayant une durée par exemple de quelques secondes à 30 secondes.

5 La polymérisation ou polycondensation par voie thermique peut être conduite à une température par exemple de 100 à 200°C, pendant 5 à 20 minutes. Toutefois la température et la durée du traitement dépendent du système utilisé. Ainsi, il peut y avoir des systèmes qui 10 permettent une formation de la couche mince dure par voie thermique à la température ambiante en une durée quasi-instantanée.

Dans le cas où le verre à revêtir est un verre creux, on peut procéder en déposant la composition par 15 pulvérisation sur le verre creux après l'arche de recuissage, la température du verre creux lors de la pulvérisation étant de 10-150°C, et

- lorsque la composition ne contient pas de catalyseur, en faisant passer le verre creux dans une arche de 20 polymérisation à une température de 100 à 220°C pendant un laps de temps de quelques secondes à 10 minutes ; et
- lorsque la composition contient un catalyseur, en laissant se dérouler la polymérisation sans passage dans une arche de polymérisation.

25 La présente invention porte également sur un verre plat ou verre creux traité par une composition telle que définie ci-dessus, selon le procédé tel que défini ci-dessus, ainsi que sur des fibres de verre, notamment des fibres optiques (par exemples utiles pour des lampes de 30 dentistes) traitées par une composition telle que définie ci-dessus, selon le procédé tel que défini ci-dessus.

La présente invention porte également sur l'utilisation d'une composition telle que définie ci-dessus, pour améliorer la résistance mécanique du verre 35 creux par guérison des défauts de surface du verre.

Les exemples suivants illustrent la présente invention sans toutefois en limiter la portée. Dans ces exemples, les parties et pourcentages sont en poids sauf indication contraire.

5                   Dans ces exemples :

- le « SR610 » est un diacrylate de polyéthylèneglycol 600 commercialisé par la Société « CRAY VALLEY » ;
- le mélange « CRAY VALLEY » est un mélange constitué par 67% de « SR610 » tel que défini ci-dessus et de 10 33% d'un oligomère aliphatique diacrylate commercialisé sous la dénomination « CN132 » par la Société CRAY VALLEY. Le « CN132 » étant peu miscible dans l'eau, une prédissolution de celui-ci dans le « SR610 » est nécessaire ;
- 15 - la cire « GK6006 » est une cire de polyéthylène à 25% de matières sèches, commercialisée par la Société « MORELLS » ;
- la cire « OG25 » est une cire de polyéthylène à 25% de matières sèches, commercialisée par la Société « TRÜB 20 EMULSION CHEMIE AG » ;
- l' « Irgacure<sup>®</sup> 500 » est la dénomination commerciale d'un amorceur de polymérisation radicalaire commercialisé par la Société « CIBA », constitué par 50% de benzophénone et 50% de 1-hydroxycyclohexylphénylcétone.

25

—

EXAMPLE 1a : Verres plats dotés d'une couche de revêtement formée par séchage puis réticulation UV.

30 (a) Préparation de la composition de revêtement

On a utilisé la formulation suivante, les quantités étant données en partie en poids :

Méthacryloxypropyltriméthoxysilane	1,5
Diacrylate de polyéthylène glycol 600 « SR610 »	0,5
Cire « GK6006 »	1,5
Tensio-actif de la famille des polysiloxanes modifiés, commercialisé par la Société BYK sous la dénomination « Byk 341 »	0,1
Irgacure 500	0,15
Eau	complément à 100

On a préparé une composition de revêtement du verre en hydrolysant le silane de la formulation dans l'eau pendant 24 heures, puis en ajoutant les autres constituants de la formulation.

10 (b) Formation de la couche de revêtement sur verres plats indentés

10

On a déposé la composition ainsi obtenue sur un lot de 10 verres plats (70 x 70 x 3,8 mm) sur lesquels on avait créé des défauts par une indentation Vickers avec une pointe pyramidale diamant et une force appliquée de 50N.

15

Le dépôt a été effectué par immersion (« dip-coating ») à une vitesse contrôlée de 500 mm/min pour assurer une épaisseur homogène. Ce dépôt a été effectué 24 heures après l'indentation pour que la propagation des fissures soit stabilisée et que les contraintes autour du défaut créé soient relaxées.

20 Les verres ont ensuite été séchés pendant 10 minutes à 100°C, puis la couche appliquée en revêtement a été soumise à une polymérisation UV pendant 25 secondes, les caractéristiques de l'émetteur UV étant les suivantes :

25

- distance de la surface du substrat par rapport à la lampe : 5 cm ;

- lampe à mercure dopée fer (lampe UVH Strahler type F) ;
- puissance : 150 W/cm.

5 (c) Essai de casse en flexion tripode

On a procédé à la casse en flexion tripode des verres ainsi revêtus, mettant en extension le défaut créé. Cet essai a été réalisé sans vieillissement aux UV et 10 climatique des revêtements formés

Un lot de 10 verres plats n'a pas été revêtu et a servi de témoin.

Les résultats de casse tripode expriment le module de rupture (MOR) (MPa) et servent d'évaluation sur 15 les performances en renforcement de la composition. Les résultats de renforcement pour le revêtement représentent la différence des modules de rupture au test de flexion entre les verres plats témoins et les verres plats traités.

Les résultats sont rapportés dans le Tableau 1 20 ci-après.

Tableau 1

	Témoins non revêtus	Verre traité par la formulation de cet exemple
Moyenne des contraintes de rupture (MPa)	38,9	80,9
Ecart-type (MPa)	2,9	20
Renforcement		107,8%

La formulation de cet exemple montre un très net 25 effet de renforcement des verres fragilisés, ce renforcement étant en effet de 107,8% comparé à des verres plats indentés sans revêtement.

Le graphique de la Figure 1 exprime le pourcentage de rupture cumulée en fonction des modules de 30 rupture en MPa. La courbe représentant les 10 échantillons de verres plats revêtus est décalée vers les plus hauts

modules de rupture par rapport à la courbe des dix échantillons de verres plats sans revêtement.

Le revêtement formé à partir de la composition de cet exemple confère donc une plus grande résistance 5 mécanique au verre.

EXEMPLES 1b et 1c : Verres plats dotés d'une couche de revêtement formée par séchage puis réticulation UV.

10 On a utilisé les formulations suivantes, les quantités étant données en parties en poids :

Exemple 1b

Aminopropyltriéthoxysilane	1
Mélange « CRAY VALLEY »	10
Dodécylsulfate de sodium (tensio-actif)	0,3
Irgacure 500	0,25
Eau	complément à 100

15

Exemple 1c

Méthacryloxypropyltriméthoxysilane	1
Mélange « CRAY VALLEY »	10
Tensio-actif acrylé commercialisé par la Société « BYK » sous la dénomination « BYK 3500 UV »	1
Tensio-actif copolymérique commercialisé sous la dénomination « Gantrez »	0,2
Dodécylsulfate de sodium (tensio-actif)	0,5
Eau	complément à 100

Pour chacune des formulations des Exemples 1b et 1c, on a procédé comme à l'Exemple 1a, excepté que les temps de réticulation sont de l'ordre de 20 secondes.

Les résultats sont exprimés par le graphique de 5 la Figure 2 du dessin annexé. Chaque traitement doit être comparé à son témoin respectif. Les deux formulations apparaissent présenter des renforcements de l'ordre de 100%.

10 EXEMPLE 2 : Verres plats dotés d'une couche de revêtement formée par réticulation thermique

(a) Préparation de la composition de revêtement

15 On a utilisé la formulation suivante, les quantités étant données en parties en poids :

Méthacryloxypropyltriméthoxysilane	1
Glycidoxypyropylméthyldiéthoxysilane	1
Cire « GK6006 »	1,5
Eau	complément à 100

On a préparé une composition de revêtement du verre par le mode opératoire suivant :

20 On a prémixé les deux silanes pendant 5 minutes, puis on a ajouté l'eau et effectué l'hydrolyse des silanes sous forte agitation pendant 30 minutes. Puis on a ajouté la cire.

25 (b) Formation de la couche de revêtement sur verres plats indentés

On a ensuite procédé comme à l'Exemple 1(b), excepté qu'à la place du séchage suivi de la polymérisation 30 UV, on a effectué un traitement thermique pendant 25 minutes à 240 °C.

(c) Essai de casse en flexion tripode

On a conduit le même essai qu'à l'Exemple 1(c) sur les verres ainsi revêtus.

5 Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 2 ci-après ainsi que sur la Figure 3.

Tableau 2

	Témoin non revêtus	Verre traité par la formulation de cet exemple
Moyenne des contraintes de rupture (MPa)	39,7	86,4
Ecart-type (MPa)	2,3	16,7
Renforcement		117,8%

10

EXEMPLES 3a à 3d : Verres plats dotés d'une couche de revêtement formée par réticulation thermique

15 (a) Préparation des compositions de revêtement

On a utilisé les formulations suivantes, les quantités étant données en parties en poids :

Exemple	3a	3b	3c	3d
3-Aminopropyltriéthoxysilane .....	0,5	1	0,3	0,5
Glycidoxypropylméthyldiéthoxysilane ...	1	2	1	1
Cire « OG25 » .....	1,5	1,5	1,5	
Cire « GK6006 » .....				1,5
Polyuréthane à 25% de matières sèches, commercialisé par la Société « DIEGEL » sous la dénomination « BG 49300 » .....	1,5	1,5	1,5	1,5
Eau permutée ..... complément à .....	100	100	100	100

20

On a préparé, d'une part, un premier bidon contenant l'aminopropyltriéthoxysilane et le glycidoxypropylméthyldiéthoxysilane que l'on a mélangés pendant 5 à 7 minutes (Exemple 3a) ou 10 minutes (Exemples 5 3b, 3c, 3d), et, d'autre part, un deuxième bidon contenant la cire de polyéthylène, le polyuréthane et l'eau, puis on a mélangé le contenu des deux bidons 30 minutes avant l'application.

10 (b) Formation de la couche de revêtement sur verres plats indentés

On a ensuite procédé comme à l'Exemple 2(b), excepté que le traitement (polymérisation) thermique a été 15 effectué à 200°C pendant 20 minutes.

(c) Essai de casse en flexion tripode

On a conduit le même essai qu'à l'Exemple 1(c) 20 sur les verres ainsi revêtus à partir de la composition de l'Exemple 3b.

Les résultats sont rapportés dans le Tableau 3 ci-après ainsi que sur la Figure 4 :

25

Tableau 3

Revêtement sur indentation à 50 N	Verre de Référence	Verre traité par la formulation de l'Exemple 3b
Moyenne des contraintes de rupture (MPa)	40,1	111,2
Ecart type (MPa)	5,2	16,1
Renforcement (%)		177,3

Sur le graphique de la Figure 4, la courbe représentant les dix échantillons de verres plats revêtus 30 est décalée vers les plus hauts modules de rupture par

rapport à la courbe des dix échantillons de verres plats sans revêtement.

Le revêtement formé à partir de la composition de l'Exemple 3b confère donc une plus grande résistance 5 mécanique au verre.

(d) Essai de flexion tripode sur verres plats indentés avec vieillissement aux UV et climatique du revêtement formé à partir de la composition de l'Exemple 3b

10

Deux tests de vieillissement sont utilisés, à savoir le test WOM (Weather-O-Meter), suivant lequel les échantillons de verres plats subissent une exposition aux UV de 540 h, et le test CV (Climat Variable), suivant 15 lequel les échantillons de verres plats subissent des cycles pendant 15 jours de -10°C/+90°C, un cycle durant 8h, à 95% RH.

Les résultats sont rapportés sur la Figure 5 et dans le Tableau 4 ci-après :

20

Tableau 4

Renforcement (%)	Sans vieillissement	Après WOM	Après CV
à base de la composition de l' <u>Exemple 3b</u>	161%	161%	160%

25 Le renforcement apporté par le revêtement à base de la composition de l'Exemple 3b n'est pas modifié après les tests de vieillissement WOM et CV.

(e) Visualisation à l'œil nu de l'aspect du revêtement à base de la composition de l'Exemple 3b (après WOM et CV)

Le verre comportant le revêtement à base de la composition de l'Exemple 3b n'a pas subi de dégradation après une exposition de 540 heures aux UV. Il n'a pas été altéré par l'humidité dans les conditions du test CV décrit 5 ci-dessus.

EXEMPLES 4a et 4b : Préparation de compositions selon l'invention avec pré-hydrolyse d'au moins un silane

10 On prépare une composition comme à l'Exemple 3a, excepté que l'on conduit une pré-hydrolyse des deux silanes (Exemple 4a) ou du glycidoxypropylméthyldiéthoxysilane (Exemple 4b) avec toute l'eau pendant 15 minutes.

15 EXEMPLES 5a et 5b : Préparation de compositions selon l'invention avec introduction de catalyseurs

On a préparé une composition comme à l'Exemple 20 3a, excepté que l'on a ajouté au deuxième bidon 0,15 partie de triéthanolamine (Exemple 5a).

On a également préparé une composition comme à l'Exemple 3c, excepté que l'on a ajouté au deuxième bidon, 0,075 partie de triéthanolamine et 0,075 partie de 25 diéthanolamine propanediol (Exemple 5b).

EXEMPLE 6 : Influence de la pré-hydrolyse du glycidoxypropylméthyldiéthoxysilane

30 Les spectrogrammes IRTF de la formulation de l'Exemple 3a avec hydrolyse simultanée à 23°C des deux silanes sont identiques avec ou sans pré-hydrolyse du glycidoxypropylméthyldiéthoxysilane après 23 minutes de mélange.

35 A partir de 23 minutes, l'hydrolyse du 3-aminopropyltriéthoxysilane et du glycidoxypropylméthyl-

diéthoxysilane est achevée. La pré-hydrolyse du glycidoxypropylméthyldiéthoxysilane n'affecte pas la cinétique de réaction d'hydrolyse des deux silanes. En revanche, la pré-hydrolyse du glycidoxypropylméthyldiéthoxysilane 5 influence le renforcement au cours du temps.

Les résultats de renforcement sur verres plats en fonction du temps de maturation (1h, 3h et 6h ou 8h) pour la formulation des Exemples 3a et 4b sont illustrés sur les Figures respectivement 6 et 7.

10

Tableau 5 : Tableau récapitulatif des renforcements avec la formulation des Exemples 3a et 4b au test tripode sur verres plats indentés à 50N

15

Pourcentage de renforcement pour différents temps de maturation	1h	3h	3h 45	6h 30	8h
Avec formulation de l'Exemple 3a Hydrolyse simultanée des deux silanes	80% $\sigma = 22,2$	-	17% $\sigma = 7,4$	14% $\sigma = 4,3$	-
Avec formulation de l'Exemple 4b Pré-hydrolyse du glycidoxypropylméthyl-diéthoxysilane	101% $\sigma = 17,4$	79% $\sigma = 22$	-	-	46% $\sigma = 15$

$\sigma$  = écart-type

Le renforcement sur les échantillons de verres plats indentés à 50 N se dégrade au cours du temps. A partir de 3 heures de durée de vie du mélange, le renforcement sans pré-hydrolyse du glycidoxypropylméthyl-diéthoxysilane (= hydrolyse simultanée) et avec pré-hydrolyse du glycidoxypropylméthyldiéthoxysilane chute. 20 Néanmoins une pré-hydrolyse semble atténuer cette diminution des propriétés de renforcement : on reste à 46% 25 après 8 heures de vieillissement de la formulation alors

que le renforcement avec la formulation de l'Exemple 3a (sans pré-hydrolyse préalable du glycidoxypropylméthyl-diéthoxysilane n'est plus que de 14% après 6h30 de maturation du mélange.

5 On préconise donc un mode opératoire qui consiste à d'abord hydrolyser le glycidoxypropylméthyl-diéthoxysilane quelques minutes, 5 à 10 minutes, pour obtenir un renforcement stable en intensité et durable.

10 EXEMPLE 7 : Evolution de la viscosité

La viscosité de la formulation des Exemples 3 et 4 avec ou sans pré-hydrolyse du glycidoxypropylméthyl-diéthoxysilane est dépendante de la température à laquelle 15 est soumis le mélange (20°C ou 40°C). Elle change d'autant plus rapidement que la température est élevée. La viscosité de la formulation est aussi dépendante de la nature de la cire de polyéthylène utilisée (OG25 ou GK6006). En présence de GK6006 (Exemple 3d), le mélange 20 semble stable au cours du temps alors que l'on observe une augmentation de la viscosité lorsque la formulation contient de l'OG25.

EXEMPLE 8 : Optimisation de la polymérisation (temps et 25 température) avec des catalyseurs amines tertiaires

L'utilisation d'une amine tertiaire triéthylamine permet de raccourcir le temps de polymérisation de moitié (10 minutes contre 20 minutes) et de diminuer la 30 température de polymérisation de 50°C (150°C contre 200°C) tout en préservant un niveau de renforcement d'environ 90%.

L'optimisation de la formulation vers une formulation moins consommatrice d'énergie est favorable à une utilisation plus économique de l'arche de 35 polymérisation installée en ligne après le bout froid.

22

Le Tableau 6 ci-après est un tableau récapitulatif des résultats obtenus.

Tableau 6

Revêtement sur indentation à 50N	Témoins	Formulation de l'Exemple			
		3b	4a		4b
		200 °C, 20 min	200 °C, 20 min	150 °C, 10 min	150 °C, 20 min
Moyenne (MPa)	41,5	107	75	59	75
Ecart-type (MPa)	4,3	21	8	18	16
Renforcement (%)		161	112	66	90

5

EXAMPLE 9 : Renforcement mécanique des bords de vitrages.  
Essais sur verres plats pour les applications de  
l'automobile et du bâtiment

10

Les défauts sur les bords sont moins sévères que les défauts créés avec une indentation de 50 N. La découpe et le façonnage du verre créent des plus petits défauts sur les bords. Pour simuler les petits défauts du bord, on applique une force de 5 N lors de l'indentation. La taille (indentation à 50 N ou 5 N) et la nature du défaut (indentation ou façonnage) conduisent à différentes valeurs de renforcement pour le revêtement de l'Exemple 3a.

En effet, le renforcement des bords après revêtement des verres plats et flexion 4 points, est de 17,1%, alors que, pour une indentation à 5 N et 50 N, on obtient respectivement 55,3 et 177,3%.

Le Tableau 7 ci-après est un tableau récapitulatif des résultats obtenus.

25

Tableau 7

Renforcement des bords flexion 4 points	Référence	Formulation de l'Exemple 3a
Moyenne (MPa)	83,2	97,4
Ecart-type (MPa)	7,1	4,7
Renforcement (%)		17,1
Tripode		
Revêtement sur indentation à 50 N		
Moyenne (MPa)	40,1	111,2
Ecart-type (MPa)	5,2	16,1
Renforcement (%)		177,3
Tripode		
Revêtement sur indentation à 5 N		
Moyenne (MPa)	81,8	127,0
Ecart-type (MPa)	5,9	21,4
Renforcement (%)		55,3

5

Exemples 10a et 10b : Renforcement mécanique obtenu sur des bouteilles

On a utilisé les formulations suivantes :

10

Formulation de l'Exemple	10a	10b
- Aminopropyltriéthoxysilane .....	0,3	0,3
- Glycidoxypyropyltriéthoxysilane	1	1
- Cire GK 6006 .....	1,5	0,4
- Eau ... complément à .....	100	100

On a préparé les compositions de revêtement du verre par le mode opératoire suivant.

On a hydrolysé l'époxy silane 10 minutes dans 15 l'eau, puis on a ajouté l'aminosilane et hydrolysé pendant 20 minutes avant d'ajouter la cire GK 6006.

L'essai a été conduit sur une ligne de production de bouteilles utilisant une machine IS 16 sections, 32 moules, Bourgogne 300 et 410 g.

Les bouteilles sont prélevées en sortie d'arche avant le traitement à froid, puis traitées par pulvérisation à froid dans les conditions suivantes : bouteilles tête en bas sur tournettes, deux buses pour 5 traiter respectivement le fond et le fût des bouteilles : la buse de pulvérisation spécifique pour le fût était à 16 cm de la bouteille ; son axe de pulvérisation se situait à 11 cm du fond de cette même bouteille.

La buse pour le fond était située à 16 cm de la 10 bouteille ; elle pulvérisait le fût jusqu'à 3 cm par rapport au fond.

La vitesse de rotation de la tournette était de 120 tours/min. ; les temps de pulvérisation ont été choisis pour faire des tours complets.

15 La pression d'air d'atomisation était de 5,5 bars.

Les paramètres ont été fixés pour obtenir un angle de glisse d'environ 8° avec la formulation de l'Exemple 11a :

20 - Buse fût : 4 litres/h ;  
- Buse fond : 4 litres/h ;  
- Pulvérisation pendant 2 secondes

Une partie des bouteilles prélevées est traitée 25 par pulvérisation (bouteilles froides), séchée pendant 15 minutes, puis subit un traitement thermique en étude de 20 minutes à 200°C. Les autres bouteilles servent de témoin. Chaque série est constituée de 320 bouteilles (10 bouteilles par moule). Toute la surface des bouteilles est 30 traitée, ainsi que le fond. L'épaisseur du revêtement est de 150 à 300 nm.

Les bouteilles traitées avec la formulation de l'Exemple 10a présentent un angle de glisse de 8° ; celles traitées avec la formulation de l'Exemple 10b présentent un 35 angle de glisse de 20°.

La résistance des bouteilles est évaluée au test de pression interne (appareil AGR). Les histogrammes de ruptures sont présentés sur les Figures 8 et 9 et les moyennes des pressions de rupture, dans le Tableau 8 ci-après.

Tableau 8

	300 g		410 g		
	Témoins	Formulation Ex. 10b	Témoins	Formulation Ex. 10a	Formulation Ex. 10b
Pression moyenne de rupture	14,9 ± 0,4	16,6 ± 0,5	22,6 ± 0,8	27,3 ± 1,1	27,4 ± 1,10
Ecart-type	3,5	4,2	7,7	9,4	9,2
% < 12 bars	19,5	14,5	6,0	1,6	2,8
% < 15 bars	49,1	34,4	19,4	12,3	11,2

EXEMPLE 11 : Ajout d'un polymère en émulsion à la composition ; revêtement formé par réticulation thermique

(a) Préparation de la composition de revêtement

On a utilisé la formulation suivante, les quantités étant données en parties en poids :

Glycidoxyprométhyléthoxysilane	1,0
3-Aminopropyltriéthoxysilane	0,3
Emulsion d'un copolymère ayant une Tg de +36°C, commercialisée par la Société « Noveon » sous la marque Hycar® 26391	2,6
Eau	complément à 100

Pour préparer la composition de revêtement, on solubilise l'époxysilane pendant 5 minutes dans l'eau. Puis on ajoute l'aminosilane et l'on mélange pendant 15 minutes. Enfin, on ajoute l'émulsion de copolymère et l'on mélange pendant 3 minutes.

On a également préparé la même formulation sans l'émulsion.

(b) Dépôt du revêtement sur des verres plats indentés

5

On dépose les compositions de revêtement ainsi préparées sur des échantillons de verres indentés à 10N par trempage de ces verres dans lesdites compositions à raison de  $50 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ , en faisant suivre par un séchage à l'air 10 des échantillons pendant 10 min., puis par un traitement thermique à  $200^\circ\text{C}$  pendant 20 min.

(c) Essai de casse en flexion tripode

15 On a procédé comme à l'Exemple 1a paragraphe (c), les résultats obtenus étant présentés dans le Tableau 9 ci-après ainsi que sur la Figure 10.

Tableau 9

20

	Témoins non revêtus	Formulations de l'Exemple 11	Même formulation sans l'émulsion
Moyenne des contraintes de rupture (MPa)	68	157	95
Ecart-type (MPa)	2,1	17,9	19,4
Renforcement (%)	-	131	40

## REVENDICATIONS

- 1 - Composition de traitement de la surface d'un verre, en particulier d'un verre plat ou d'un verre creux, 5 ou encore d'un verre sous forme de fibres, ladite composition étant apte à être appliquée en couche mince sur ledit verre, caractérisée par le fait qu'elle comprend, en milieu aqueux, les constituants (A) et (B) suivants :
- 10 (A) au moins un composé comportant au moins une fonction  $f_{(A)}$  ; et
- (B) au moins un composé comportant au moins une fonction  $f_{(B)}$  susceptible de réagir avec la ou les fonctions  $f_{(A)}$  15 du constituant (A) au sein de la couche mince appliquée sur le verre afin de transformer celle-ci par polycondensation et/ou polymérisation en une couche solide,
- 20 - au moins l'un des composés entrant dans la définition de (A) et de (B) comportant au moins une fonction R-O- rattachée à un atome de silicium, R représentant un reste alkyle, et
- 25 - au moins une partie des composés comportant au moins une fonction R-O- rattachée à un atome de silicium pouvant être sous une forme hydrolysée résultant d'une préhydrolyse ou d'une hydrolyse spontanée ayant lieu lors du contact du ou des composés avec le milieu 30 aqueux.
- 2 - Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le reste alkyle R est un reste alkyle en  $C_1-C_8$ , linéaire ou ramifié.
- 3 - Composition selon l'une des revendications 1 35 et 2, caractérisée par le fait que les fonctions  $f_{(A)}$  et  $f_{(B)}$

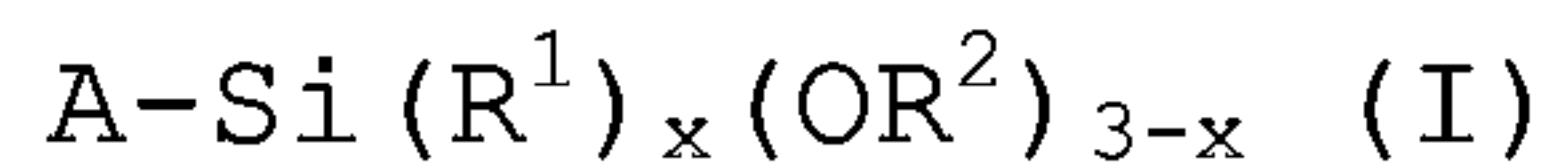
sont choisies parmi les fonctions  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NH}-$ , époxy, vinyle, (méth)acrylate, isocyanate et alcool.

4 - Composition selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que les fonctions  $f_{(A)}/f_{(B)}$  des 5 constituants respectivement (A) et (B) sont choisies parmi les familles suivantes :

- amine / époxy ;
- amine / (méth)acrylate ;
- époxy / (méth)acrylate ;
- 10 - (méth)acrylate / (méth)acrylate ;
- vinyle / (méth)acrylate ;
- vinyle / vinyle ;
- époxy / époxy ;
- isocyanate / alcool.

15 5 - Composition selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait que les constituants (A) et (B) sont choisis parmi :

- la mélamine, l'éthylènediamine et le 2-(2-aminoéthylamino)éthanol ;
- 20 • les dérivés de bisphénol (A) ;
- les (méth)acrylates monomères ou oligomères ;
- les composés de formule (I) :



25 dans laquelle :

- A est un radical hydrocarboné qui possède au moins un groupe choisi parmi les groupes amino, alkylamino, dialkylamino, époxy, acryloxy, méthacryloxy, vinyle, aryle, cyano, isocyanato, uréido, thiocyanato, mercapto, sulfane ou halogène lié au silicium directement ou par l'intermédiaire d'un reste hydrocarboné aliphatique ou aromatique ;
- $\text{R}^1$  représente un groupe alkyle, en particulier en  $\text{C}_1-\text{C}_3$ , ou A tel que défini ci-dessus ;
- 30 -  $\text{R}^2$  représente un groupe alkyle en  $\text{C}_1-\text{C}_8$  pouvant être substitué par un reste alkyl[polyéthylèneglycol] ;

- x = 0 ou 1 ou 2.

6 - Composition selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait que les combinaisons (A) / (B) sont choisies parmi :

- 5 • méthacryloxypropyltriméthoxysilane/diacrylate de polyéthylène glycol ;
- méthacryloxypropyltriméthoxysilane/glycidoxypropyldiéthoxysilane ; et
- 3-aminopropyltriéthoxysilane/glycidoxypropylméthyl-diéthoxysilane.
- 10

7 - Composition selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre :

(C1) au moins un catalyseur de polymérisation ou polycondensation des constituants (A) et (B) ; et/ou

- 15 (C2) au moins un initiateur de polymérisation radicalaire UV ou thermique, ou cationique UV.

8 - Composition selon la revendication 7, caractérisée par le fait que le constituant (C1) est ou comprend une amine tertiaire, telle que la triéthanolamine et la diéthanolamine propanediol.

9 - Composition selon l'une des revendications 7 et 8, caractérisée par le fait que les initiateurs de polymérisation radicalaire sont des mélanges comprenant de la benzophénone.

25 10 - Composition selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre :

- (D) au moins un agent de protection contre les rayures et les frottements choisi parmi les cires, les esters d'acides gras partiels et les acides gras, et les 30 polyuréthanes et autres polymères connus pour leur fonction de protection tels que les polymères acryliques.

11 - Composition selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre :

(E) au moins un polymère en émulsion dont la Tg est comprise entre 0 et 100°C, en particulier entre 10 et 80°C.

12 - Composition selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisée par le fait qu'elle comprend :

(F) au moins un agent tensio-actif.

13 - Composition selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisée par le fait qu'elle comprend, en milieu aqueux, pour un total de 100 parties en poids :

- 10 - jusqu'à 25 parties en poids de constituant (A) ;
- jusqu'à 25 parties en poids de constituant (B) ;
- 0 à 25 parties en poids de constituant (C1) tel que défini à la revendication 7 ;
- 0 à 25 parties en poids de constituant (C2) tel que défini à la revendication 7 ;
- 0 à 25 parties en poids de constituant (D) tel que défini à la revendication 10 ; et
- 0 à 25 parties en poids de constituant (E) tel que défini à la revendication 11 ;
- 20 - 0 à 25 parties en poids du constituant (F) tel que défini à la revendication 12 .

les quantités précitées étant indiquées en matières sèches et, lorsqu'un agent est introduit sous la forme d'une solution ou émulsion aqueuse, la quantité d'eau de cette 25 solution ou émulsion faisant alors partie du milieu aqueux de la composition.

14 - Composition selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisée par le fait que les fonctions  $f_{(A)}$  du constituant (A) sont des fonctions  $-\text{NH}_2$  et/ou  $-\text{NH}-$ , et les 30 fonctions  $f_{(B)}$  du constituant (B) sont des fonctions époxy, le rapport du nombre de fonctions  $-\text{N}-\text{H}$  du constituant (A) au nombre de fonctions époxy est compris entre 0,3:1 et 3:1, bornes incluses, notamment entre 0,5:1 et 1,5:1, bornes incluses.

35 15 - Composition selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisée par le fait qu'elle présente une

viscosité à la température ambiante comprise entre 1 et 3 centipoises selon la méthode du cylindre tournant.

16 - Procédé de traitement de la surface verre pour en améliorer la résistance mécanique par guérison des 5 défauts de surface, caractérisé par le fait qu'on applique sur les parties de verre à traiter un film mince de la composition telle que définie à l'une des revendications 1 à 15 en une épaisseur pouvant aller jusqu'à 3 microns, et qu'on conduit une polymérisation ou polycondensation de 10 ladite composition.

17 - Procédé selon la revendication 16, caractérisé par le fait que l'on conduit un séchage du film mince appliqué, puis un passage sous des lampes UV, le traitement ayant une durée par exemple de quelques secondes 15 à 30 secondes.

18 - Procédé selon la revendication 16, caractérisé par le fait que l'on conduit une polymérisation ou polycondensation par voie thermique.

19 - Procédé selon la revendication 16, dans 20 lequel le verre à revêtir est un verre creux, caractérisé par le fait que l'on procède en déposant la composition par pulvérisation sur le verre creux après l'arche de recuissage, la température du verre creux lors de la pulvérisation étant de 10-150°C, et

25 - lorsque la composition ne contient pas de catalyseur, en faisant passer le verre creux dans une arche de polymérisation à une température de 100 à 220°C pendant un laps de temps de quelques secondes à 10 minutes ; et - lorsque la composition contient un catalyseur, en 30 laissant se dérouler la polymérisation sans passage dans une arche de polymérisation.

20 - Verre plat ou verre creux traité par une composition telle que définie à l'une des revendications 1 à 15, selon le procédé tel que défini à l'une des 35 revendications 16 à 19.

21 - Fibres de verre, notamment fibres optiques, traitées par une composition telle que définie à l'une des revendications 1 à 15, selon le procédé tel que défini à l'une des revendications 16 à 19.

5 22 - Utilisation d'une composition telle que définie à l'une des revendications 1 à 15, pour améliorer la résistance mécanique du verre par guérison des défauts de surface du verre.

1/5

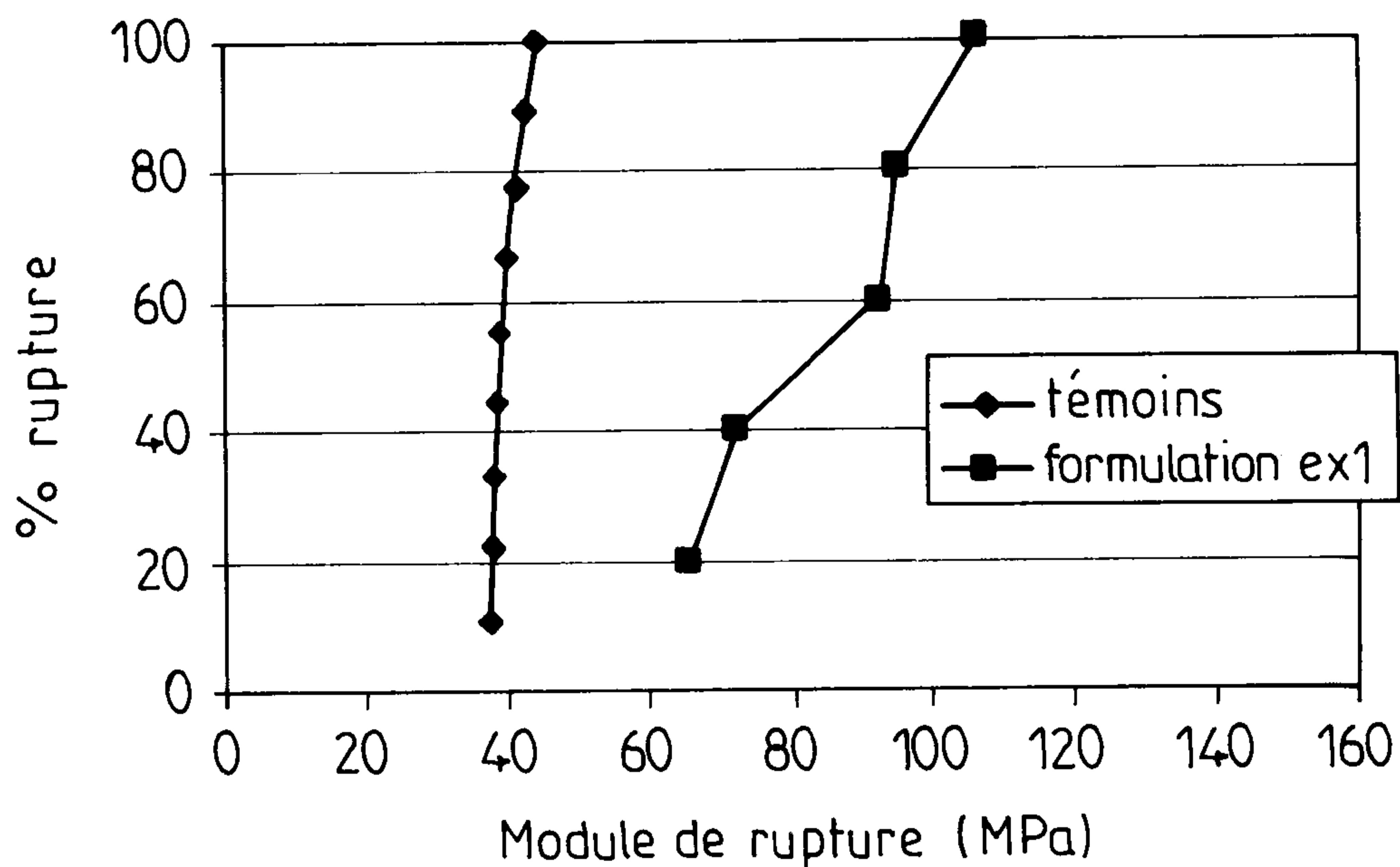


FIG.1

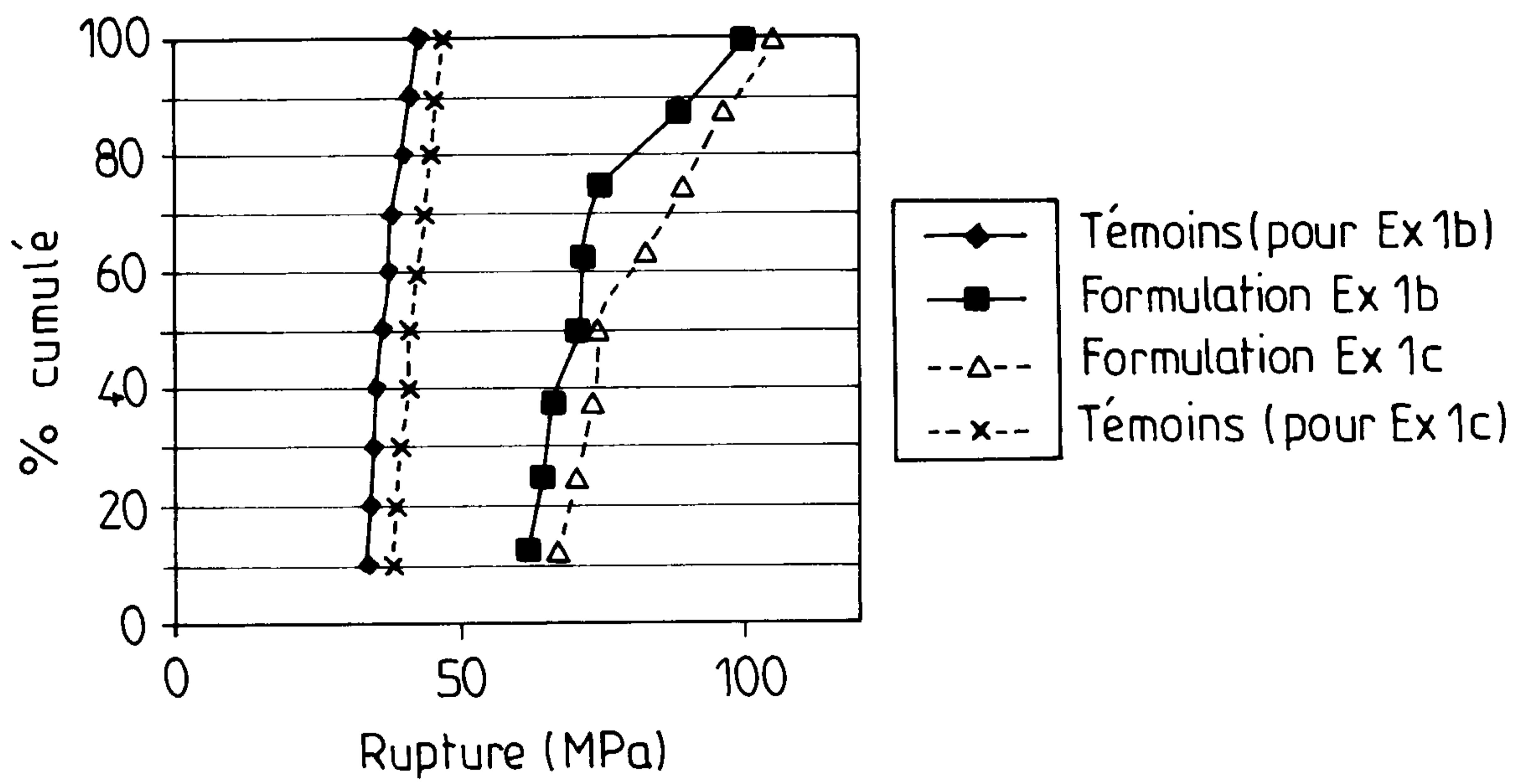


FIG.2

2/5

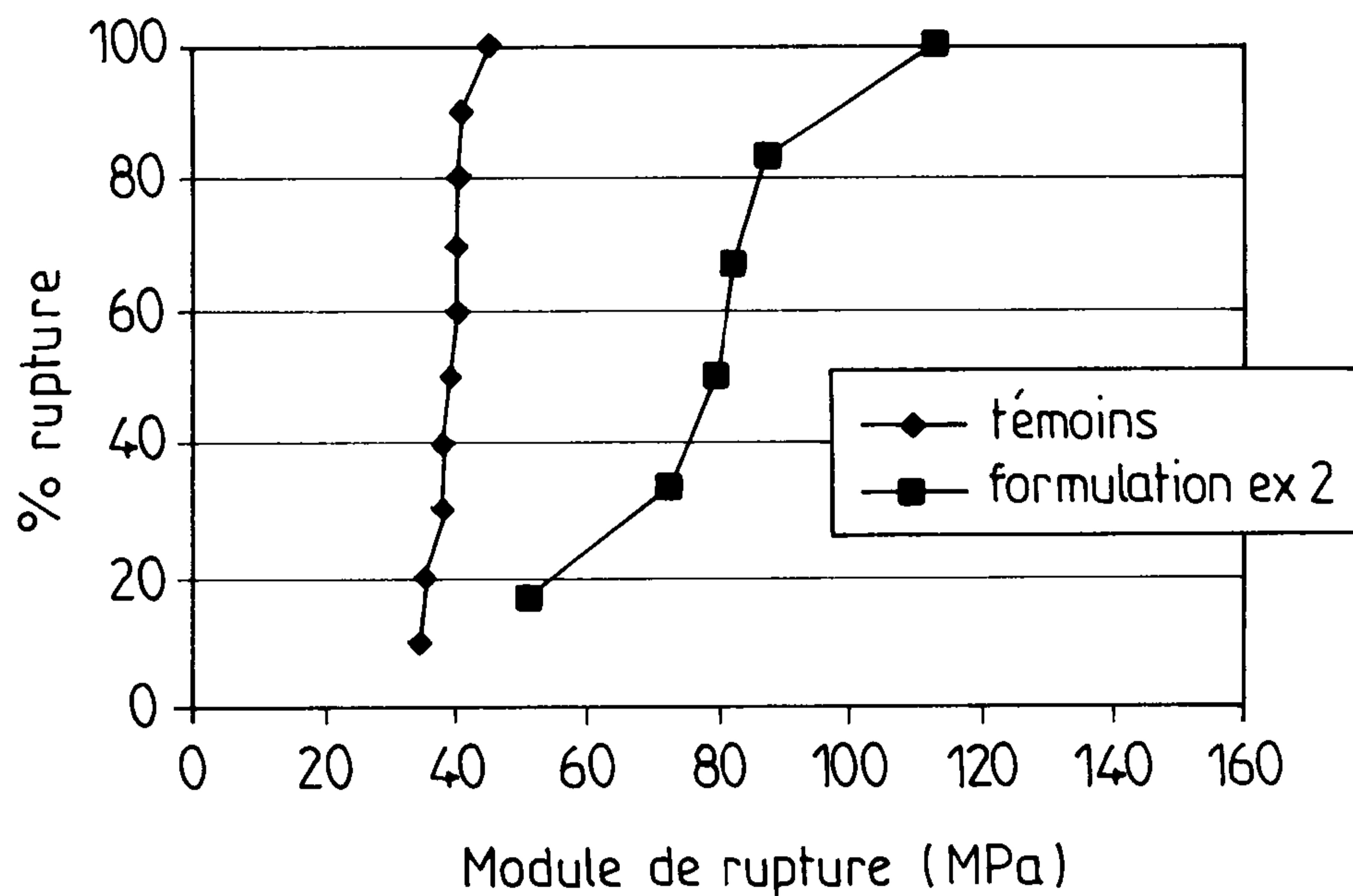


FIG. 3

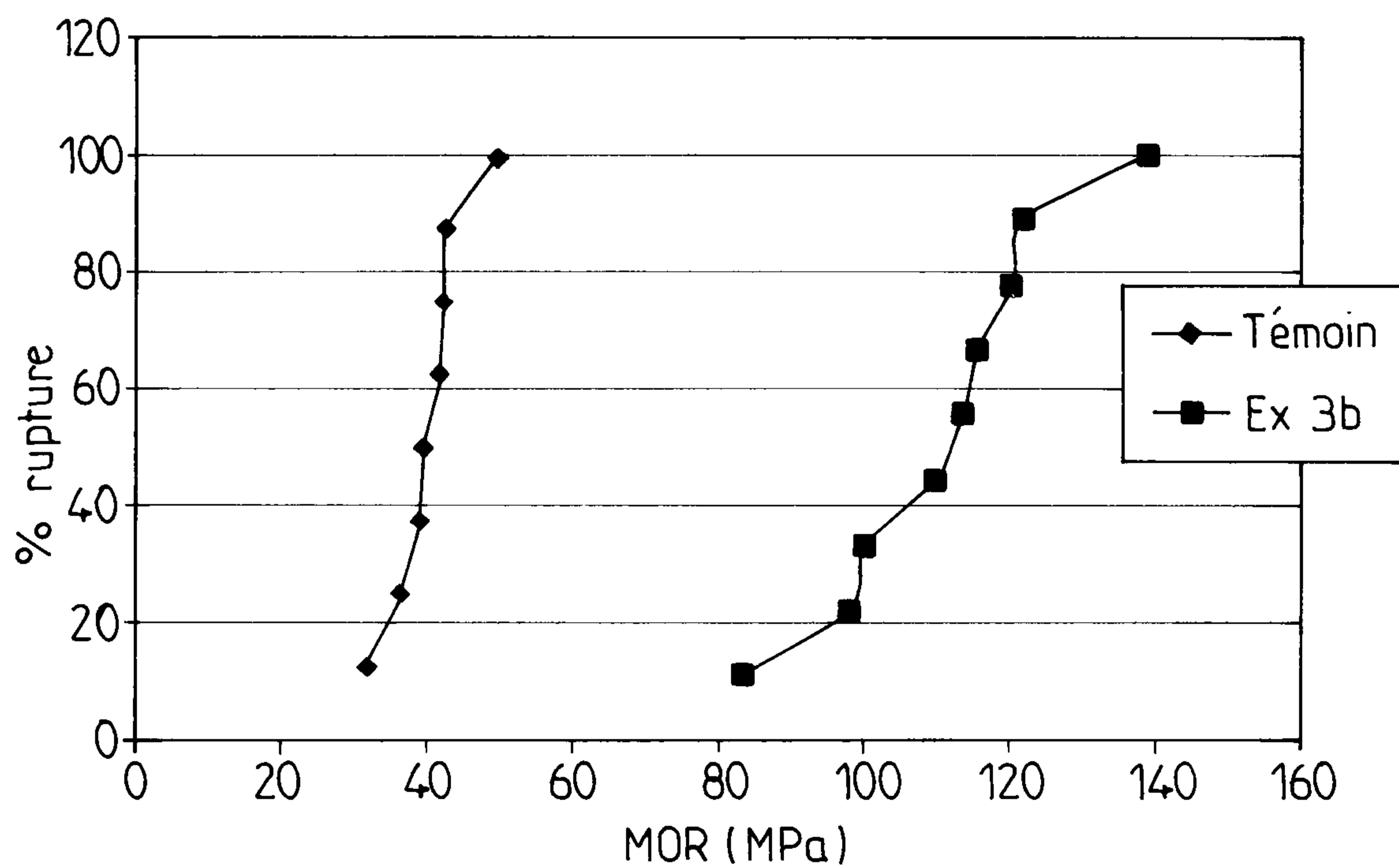


FIG. 4

3/5

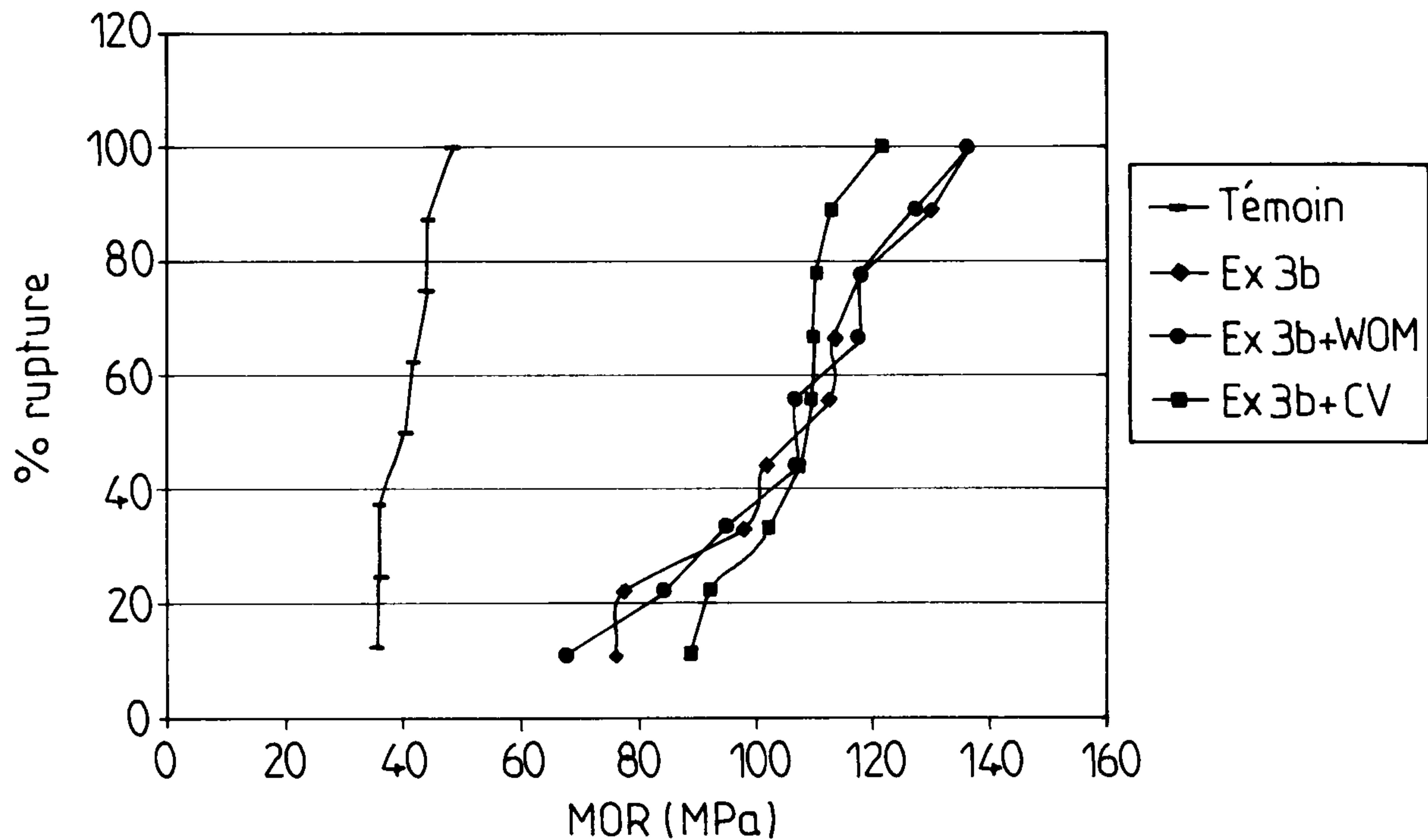


FIG.5

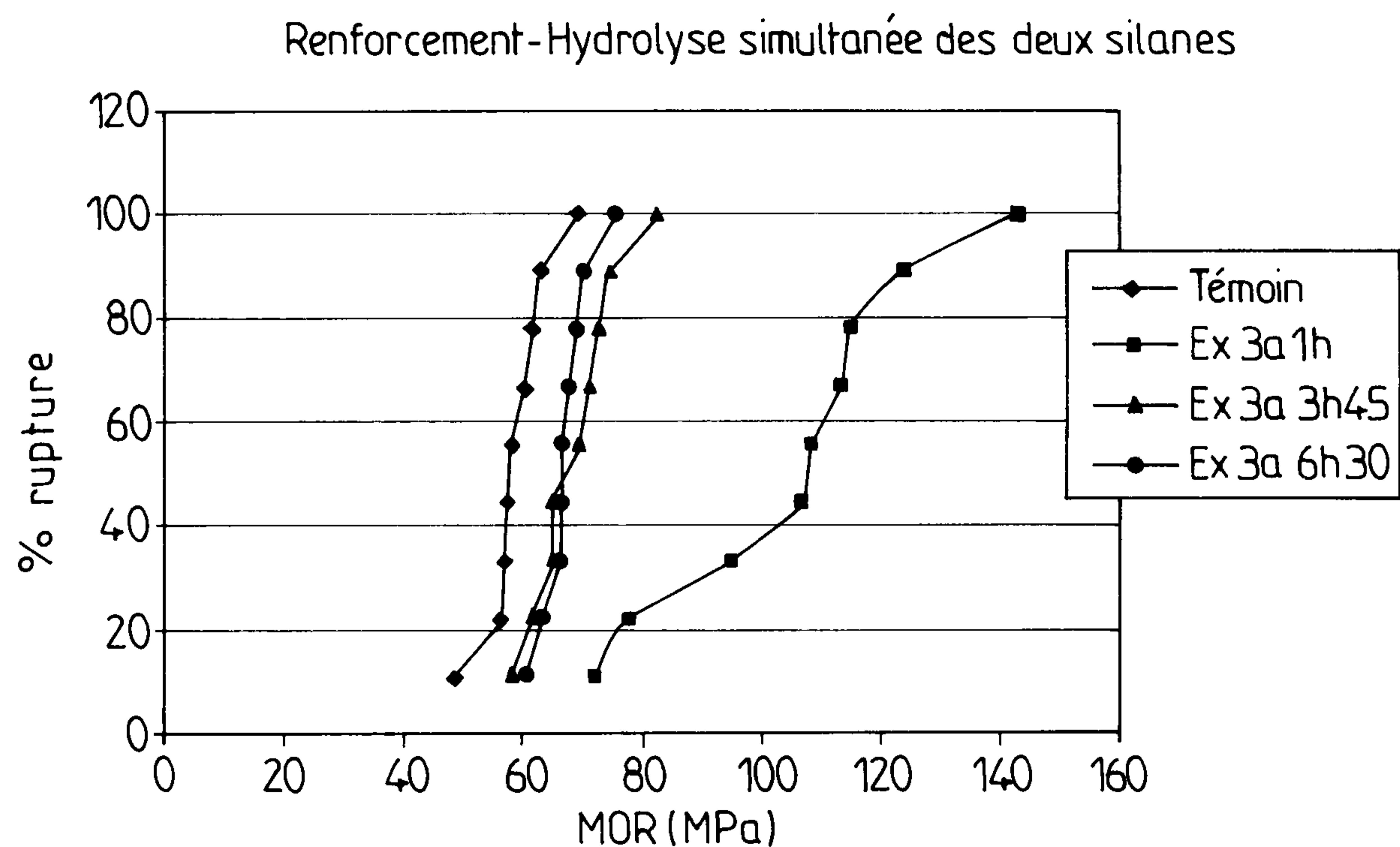


FIG.6

4/5

Renforcement- pré-hydrolyse du glycidoxypropylméthyl  
diéthoxysilane

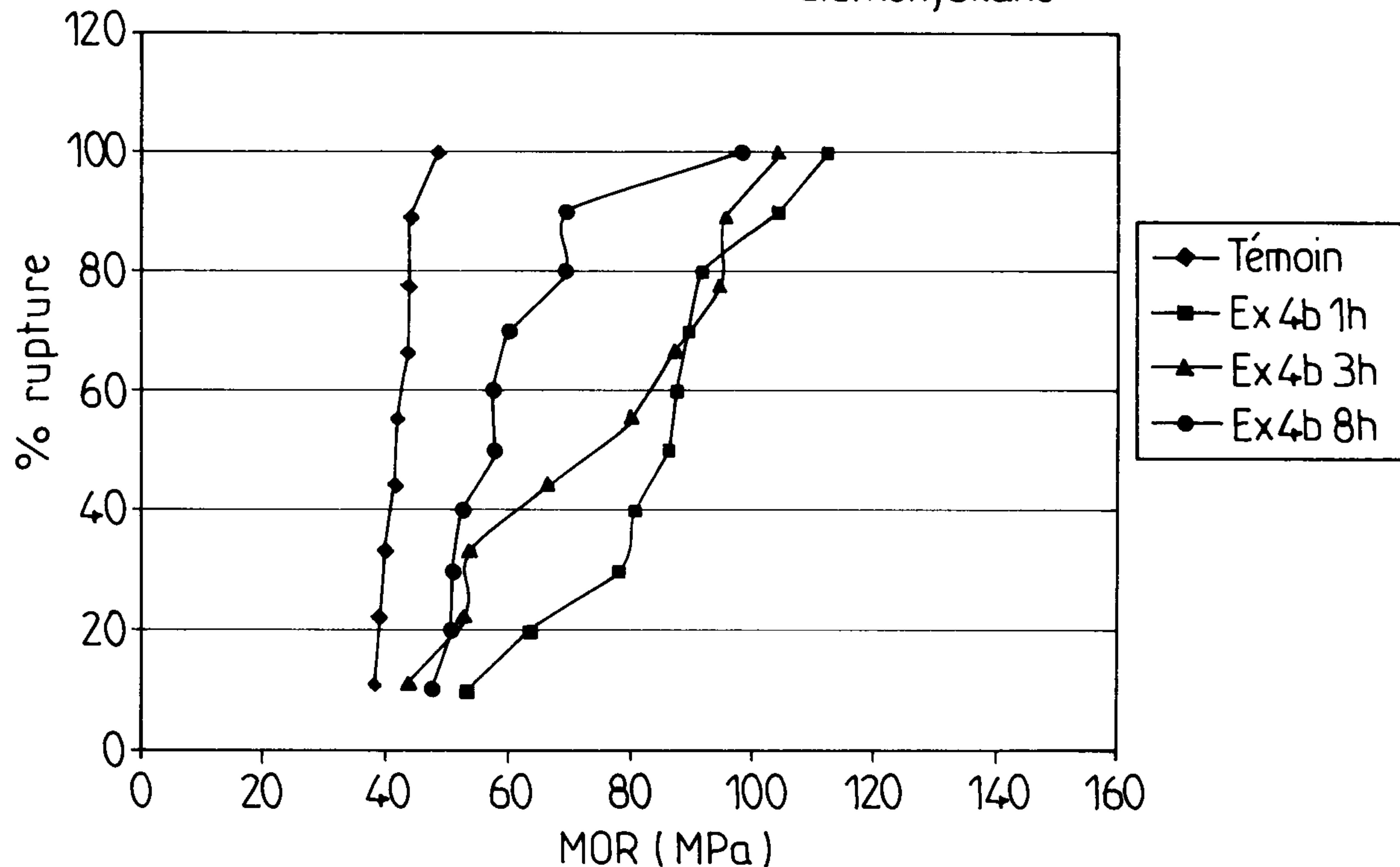


FIG.7

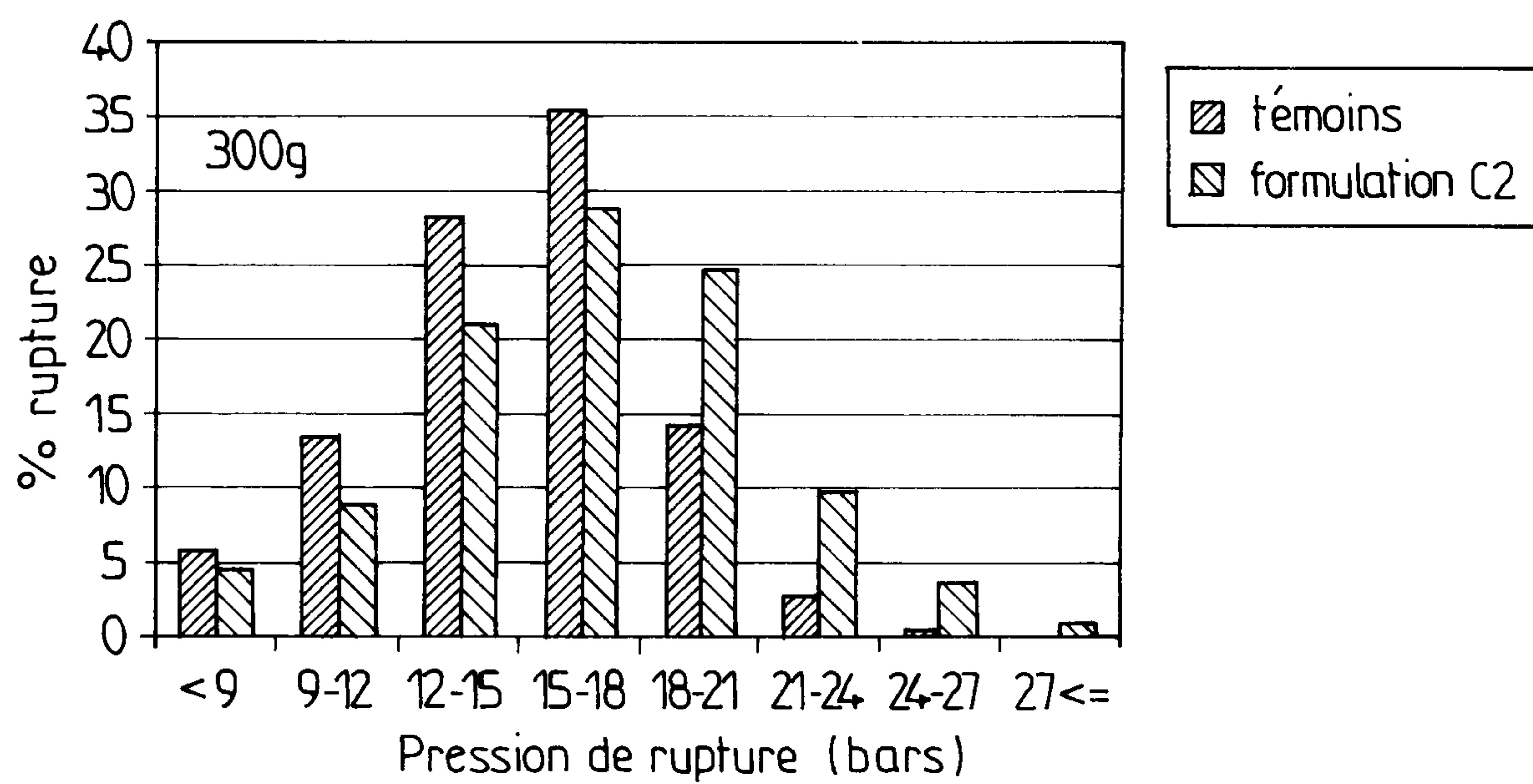


FIG.8

5/5

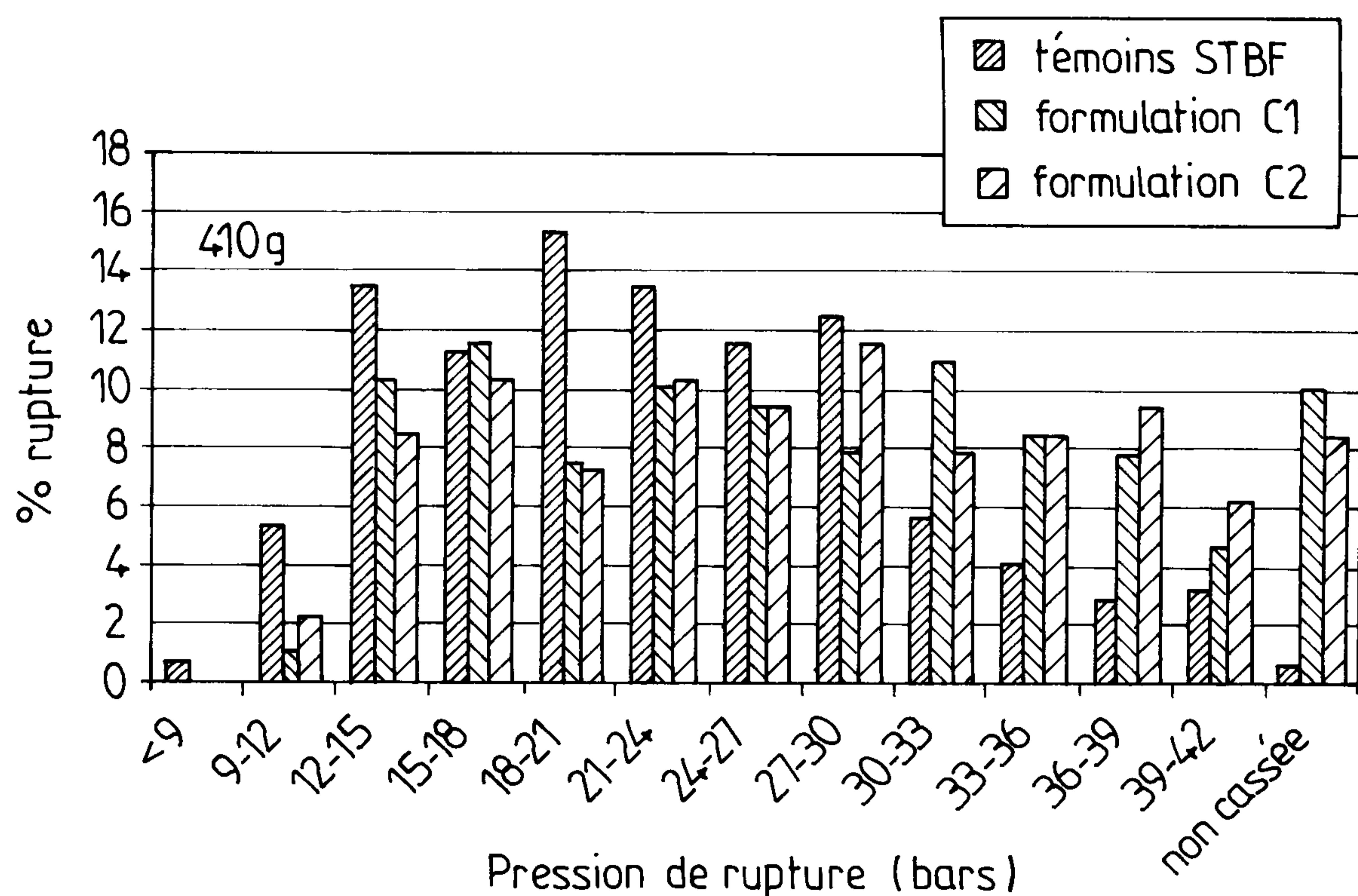


FIG.9

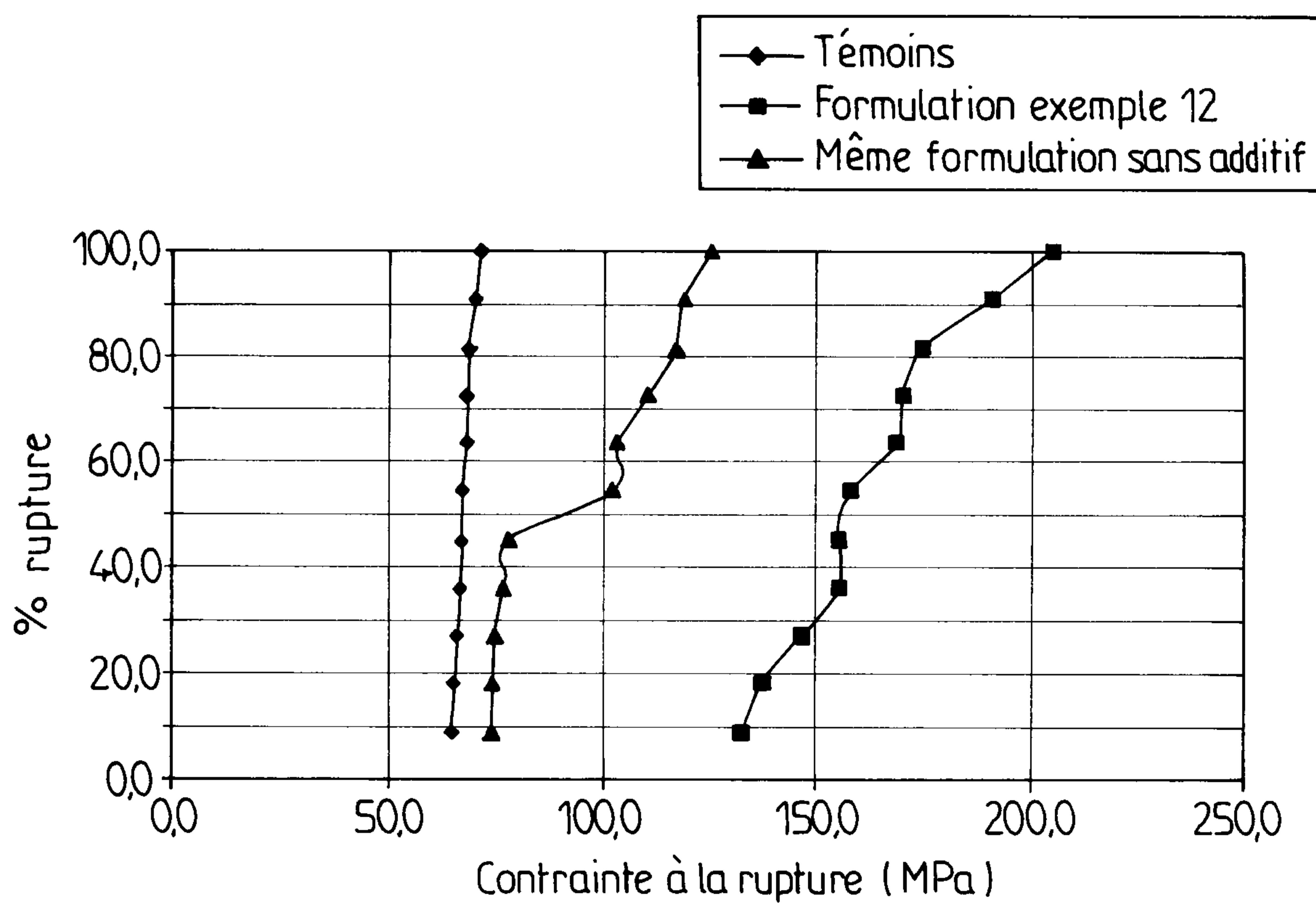


FIG.10