

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①① N° de publication : **3 142 384**

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : **22 12350**

⑤① Int Cl⁸ : **B 32 B 33/00 (2023.01), B 32 B 17/06**

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 25.11.22.

③① Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 31.05.24 Bulletin 24/22.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE
Société par actions simplifiée — FR.

⑦② Inventeur(s) : BRUDIEU Barbara et PERROT
Vincent.

⑦③ Titulaire(s) : SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE
Société par actions simplifiée.

⑦④ Mandataire(s) : SAINT-GOBAIN RECHERCHE.

⑤④ Procédé d'hydrophobisation d'un substrat en verre.

⑤⑦ L'invention concerne un procédé d'hydrophobisation
d'un substrat verrier comprenant les étapes successives
suivantes : - formation d'une couche primaire, de préfé-
rence en silice, sur une des surfaces principales du substrat
verrier, - greffage d'une couche de trialkoxy-(alkyle en C8-
C16)-silane et/ou de trichloro-(alkyle en C8-C16)-silane sur
la couche primaire.

Elle concerne également un substrat verrier hydrophobe
obtenu par ce procédé et comportant un substrat verrier
transparent, couvert, sur une de ces faces principales,
d'une couche de primaire de silice, ladite couche primaire
de silice étant greffée de groupes alkylsilyle en C8-16..

FR 3 142 384 - A1



Description

Titre de l'invention : Procédé d'hydrophobisation d'un substrat en verre

- [0001] La présente invention concerne un substrat verrier dont la surface a été rendue hydrophobe par greffage d'alkylsilanes non-fluorés et un procédé de fabrication d'un tel substrat.
- [0002] Les propriétés hydrophobes sont recherchées pour les vitres latérales et pare-brise dans le domaine du transport, en particulier pour les véhicules automobiles, où il est essentiel, pour des raisons de sécurité évidentes, d'optimiser la transparence des vitrages même en cas de pluie. Les gouttes de pluie doivent s'accrocher le moins possible à la surface extérieure du vitrage et, au contraire, s'écouler facilement sous l'effet de la gravité ou des flux aérodynamiques.
- [0003] Les deux paramètres utilisés pour caractériser le caractère hydrophobe de la surface d'un vitrage sont l'angle de contact (θ) d'une goutte d'eau et l'hystérèse de l'angle de contact ($\Delta\theta$).
- [0004] L'hydrophobie des vitres doit bien entendu résister le plus longtemps possible à l'abrasion et à l'attaque chimique par l'environnement (eau, rayonnement UV).
- [0005] Il est connu d'augmenter l'hydrophobie des vitrages de véhicules en greffant à la surface de la feuille de verre une des alkylsilanes perfluorés, généralement après création préalable d'une couche de primaire en silice par un procédé sol-gel, par pulvérisation cathodique magnétron ou par dépôt chimique en phase vapeur (CVD).
- [0006] Les composés perfluorés sont toutefois considérés comme nocifs pour l'environnement et la santé humaine. Le caractère persistant de ces composés dans l'environnement et dans le corps humain, associé aux effets sanitaires néfastes, a récemment augmenté la pression réglementaire concernant leur usage, notamment via les règlements européens REACH et POP. Cela pourrait entraîner une interdiction massive de ces composés à l'horizon de 2025 ou, au plus tard, de 2030.
- [0007] La présente invention vise à proposer un procédé d'hydrophobisation de substrats verriers, notamment destinés à l'industrie automobile, qui permet l'obtention de vitrages ayant un caractère hydrophobe satisfaisant et persistant sans utilisation de composés perfluorés.
- [0008] Dans le cadre de ses recherches visant à trouver des molécules non toxiques, susceptibles de remplacer les alkylsilanes perfluorés utilisés jusqu'ici pour l'hydrophobisation de substrats verriers, la Demanderesse a testé un grand nombre de silanes fonctionnels hydrophobes à chaîne grasse hydrocarbonée.
- [0009] Presque tous les alkylsilanes testés ont permis d'obtenir des angles de contact d'une

goutte d'eau (θ) satisfaisants, c'est-à-dire supérieurs à 90° , voire supérieurs à 95° , et même pour certains supérieurs à 100° , une hystérèse ($\Delta\theta$) inférieure à celle obtenue après greffage du 1H,1H,2H,2H-perfluoroalkyltriéthoxysilane (SiF5E), une résistance aux rayonnements ultraviolets et une résistance à la corrosion satisfaisantes.

- [0010] Le problème technique rencontré a été la faible durée de vie des revêtements hydrophobes ainsi préparés. Certains d'entre eux présentaient une résistance à l'abrasion mécanique insuffisante.
- [0011] La présente invention est basée sur la découverte que les alkylsilanes à chaîne grasse en C_8 à C_{16} permettaient, contrairement aux alkylsilanes à chaîne hydrocarbonée plus courte ou plus longue, de produire sur des substrats verriers des revêtements hydrophobes durables, c'est-à-dire présentant à la fois une résistance à l'abrasion mécanique, une résistance aux UV et une résistance à la corrosion satisfaisantes.
- [0012] La présente demande a ainsi pour objet un procédé d'hydrophobisation d'un substrat verrier comprenant les étapes successives suivantes :
- formation d'une couche primaire de préférence en silice sur une des surfaces principales du substrat verrier,
 - greffage d'une couche de trialcoxy-(alkyle en C_8 - C_{16})-silanes et/ou de trichloro-(alkyle en C_8 - C_{16})-silanes sur la couche primaire.
- [0013] La présente demande a également pour objet un substrat verrier obtenu par le procédé ci-dessus. Ce substrat verrier hydrophobe comporte un substrat verrier transparent, couvert, sur une de ces faces principales, d'une couche primaire, de préférence en silice, ladite couche primaire étant greffée de groupes (alkyle en C_{8-16})-silyle, de préférence de groupes (alkyle linéaire en C_8 - C_{16})-silyle.
- [0014] Le substrat verrier obtenu par le procédé de l'invention est de préférence un vitrage latéral automobile.
- [0015] Dans un mode de réalisation préféré, le trialcoxy-(alkyle en C_8 - C_{16})-silane est un trialcoxyalkylsilane à chaîne alkyle linéaire de formule $CH_3(CH_2)_nSiR_3$ où $n = 7 - 15$, de préférence $n = 7 - 11$, et chaque R représente un groupe alcoxy en C_{1-3} , de préférence un groupe méthoxy ou éthoxy.
- [0016] Le trichloro-(alkyle en C_8 - C_{16})-silanes est de préférence un trichloroalkylsilane de formule $CH_3(CH_2)_nSiR_3$ où $n = 7 - 15$, de préférence $n = 7 - 11$, et chaque R représente un atome de chlore.
- [0017] Les meilleurs résultats, notamment la meilleure résistance aux UV et la meilleure résistance à la corrosion saline, ont été obtenus avec une chaîne alkyle linéaire en C_{10} ($n = 9$).
- [0018] Pour obtenir une bonne durabilité du revêtement hydrophobe sur le substrat verrier, il est indispensable de former au préalable sur la surface à traiter une couche primaire, de préférence en silice. Pour que cette couche primaire soit efficace pour ancrer le re-

vêtement hydrophobe d'alkylsilanes sur le substrat, il est important qu'elle comporte le plus possible de groupes silanol (Si-OH) actifs, c'est-à-dire capables de réagir avec les groupes silanol libérés par l'hydrolyse des fonctions alcoxy de l'alkyl-trialcoxy-silane ou des atomes de chlore des alkyltrichlorosilanes. Il est également important de veiller à ce que la couche primaire en silice soit suffisamment condensée avant le dépôt de la solution hydroalcoolique acide contenant l'alkyltrialcoxysilane et/ou l'alkyltrichlorosilane. Si la couche de silice était insuffisamment condensée elle risquerait en effet d'être éliminée ou endommagée lors de la création de la couche fonctionnelle hydrophobe.

- [0019] Il est par conséquent recommandé de mettre en œuvre le greffage du trialcoxy-(alkyle en C₈-C₁₆)-silane ou trichloro-(alkyle en C₈-C₁₆)-silane après au moins 5 minutes de séchage de la couche primaire à température ambiante, de préférence 15. L'étape de greffage du trialcoxy-(alkyle en C₈-C₁₆)-silane et/ou du trichloro-(alkyle en C₈-C₁₆)-silane sur la couche de primaire en silice intervient avantageusement moins de deux heures, de préférence moins d'une heure après cette étape de séchage de la couche de primaire.
- [0020] Par ailleurs, il est recommandé de faire précéder l'étape de formation de la couche primaire d'une étape de polissage du substrat, par exemple au moyen d'un feutre imprégné d'une suspension aqueuse de fines particules abrasives, suivie d'un rinçage à l'eau et d'un séchage.
- [0021] La formation de la couche primaire en silice se fait par une étape sol-gel dans laquelle un tétrachlorosilane et/ou un tétraalcoxysilane, de préférence le tétraéthoxysilane, est hydrolysé en milieu hydro-alcoolique acide.
- [0022] Pour mettre en œuvre cette étape, on dissout une quantité appropriée de tétrachlorosilane ou de tétraalcoxysilane dans un mélange eau/alcool, typiquement un mélange eau/isopropanol, le pH de l'eau ayant été préalablement ajusté à une valeur comprise entre 1 et 3. La teneur en tétrachlorosilane et/ou en tétraalcoxysilane de cette solution hydroalcoolique est avantageusement comprise entre 0,1 et 1% en poids, de préférence entre 0,15 et 0,8 % en poids. Le rapport molaire de l'eau au précurseur de silice, c'est-à-dire au tétrachlorosilane ou tétraalcoxysilane, est généralement compris entre 400 et 600, de préférence entre 450 et 550 et en particulier entre 480 et 520.
- [0023] Il est préférable de ne pas appliquer la solution hydro-alcoolique immédiatement après dissolution du tétrachlorosilane et/ou tétraalcoxysilane, mais de laisser l'hydrolyse se dérouler à température ambiante (20 – 25 °C) pendant une durée comprise entre 30 minutes et 4 heures, de préférence entre 40 minutes et 3,5 heures, en particulier entre 45 minutes et 3 heures. Pendant cette durée, il est recommandé d'agiter la solution afin d'assurer une bonne homogénéité du milieu réactionnel. Il n'est généralement pas nécessaire d'apporter de l'énergie thermique à la solution

pendant cette étape d'hydrolyse.

- [0024] La solution hydroalcoolique acide du tétraalcoxysilane ou tétrachlorosilane peut être appliquée en principe par n'importe quelle technique permettant la formation d'un mince film liquide à la surface du substrat. On peut citer, à titre d'exemple, l'application par immersion, par rideau de liquide, par pulvérisation (*spray*) ou par chiffonnage. De préférence on utilisera la pulvérisation, ou nébulisation, et l'application au moyen d'un chiffon imbibé de la solution hydro-alcoolique de tétraalcoxysilane ou de tétrachlorosilane.
- [0025] Après application sur la surface du substrat verrier, on laisse sécher le film liquide formé pendant une durée d'au moins 5 minutes, de préférence d'au moins 15 minutes.
- [0026] Après séchage du premier dépôt, il est possible de renouveler l'application de la solution hydro-alcoolique jusqu'à obtention de l'épaisseur de couche primaire en silice souhaitée.
- [0027] La couche de primaire en silice présente avantageusement une épaisseur comprise entre 5 nm et 250 nm, de préférence entre 10 nm et 100 nm, en particulier entre 15 nm et 75 nm.
- [0028] L'étape de greffage de l'alkyltrialcoxysilane et/ou de l'alkyltrichlorosilane se fait, comme la formation de la couche primaire en silice, par une étape sol-gel dans laquelle l'alkyltrialcoxysilane et/ou l'alkyltrichlorosilane est hydrolysé en milieu hydro-alcoolique acide. Elle peut être mise en œuvre de manière similaire à celle utilisée pour la formation de la couche primaire, à ceci près que le greffage de l'alkyltrialcoxysilane ou de l'alkyltrichlorosilane se fait de préférence en une seule étape d'application.
- [0029] La composition de greffage est une solution hydroalcoolique (eau/isopropanol) acide de l'(alkyle en C₈-C₁₆)-trialcoxysilane et/ou de l'(alkyle en C₈-C₁₆)-trichlorosilane. La teneur en (alkyle en C₈-C₁₆)-trialcoxysilane et/ou en (alkyle en C₈-C₁₆)-trichlorosilane de la solution hydroalcoolique acide est de préférence comprise entre 1 et 4 % en poids et en particulier entre 2,5 et 3,5 % en poids, de préférence de trialcoxy-(alkyle en C₈-C₁₆)-silane linéaire de formule CH₃(CH₂)_nSiR₃ où n = 7 – 11, et R représente un groupe alcoxy en C₁₋₃.
- [0030] Le rapport molaire H₂O/(alkyle en C₈-C₁₆)-trialcoxysilane ou H₂O/(alkyle en C₈-C₁₆)-trichlorosilane de la solution hydroalcoolique acide utilisée pour le greffage est compris entre 70 et 200, de préférence entre 80 et 150, en particulier entre 90 et 140.
- [0031] La solution hydro-alcoolique d'(alkyle en C₈-C₁₆)-trialcoxysilane ou d'(alkyle en C₈-C₁₆)-trialcoxysilane est avantageusement laissée à température ambiante pendant une durée d'environ 30 minutes à environ 3 heures, de préférence sous agitation, pour permettre l'hydrolyse de l'(alkyle en C₈-C₁₆)-trialcoxysilane ou de l'(alkyle en C₈-C₁₆)-trialcoxysilane, avant d'être appliquée par pulvérisation (*spray*), arrosage ou chiffonnage sur le substrat verrier recouvert sur une de ses faces principales de la

couche primaire de silice.

- [0032] Dans certains cas, les inventeurs ont rencontré un problème technique consistant en l'aspect laiteux des dépôts d'alkylsilanes obtenus. Ce problème optique a été observé plus particulièrement en cas d'application par chiffonnage. La surface traitée des vitrages était légèrement diffusante, réduisant ainsi de manière inacceptable la transparence et la brillance du vitrage. Ce problème a pu être surmonté grâce à une étape de lustrage, mise en œuvre après l'étape de greffage de la couche de trialkoxy-(alkyle en C₈-C₁₆)-silanes et/ou de trichloro-(alkyle en C₈-C₁₆)-silanes. Cette étape de lustrage est réalisée avantageusement par frottement de la surface au moyen d'une étoffe imbibée d'un solvant, avantageusement d'un mélange d'eau et d'alcool, jusqu'à rétablissement d'une réflexion spéculaire de la lumière par toute la surface traitée. Le mélange eau/alcool est de préférence un mélange eau/isopropanol et contient de 30 % à 90 % en poids d'eau, de préférence de 50 % à 80 % en poids d'eau.
- [0033] Pour évaluer l'hydrophobie des dépôts on utilise des procédures normalisées connues dans le domaine technique des revêtements hydrophobes :
- [0034] **Mesure de l'angle de contact :**
- [0035] La mesure de l'angle de contact d'une goutte d'eau (θ) à l'équilibre est effectuée au moyen d'un goniomètre Krüss DSA-100 (Drop Shape Analyzer) sur une goutte de 3 μ l. L'observation de la goutte se fait au moyen d'une caméra rapide qui prend les photos sur lesquelles on relève ensuite l'angle de contact. Plus la valeur de l'angle de contact est élevée, plus la surface de l'échantillon testé est hydrophobe.
- [0036] **Mesure de l'hystérèse d'angle de contact :**
- [0037] L'hystérèse d'angle de contact est également réalisée au moyen d'un goniomètre Krüss DSA. L'appareil dépose une goutte d'eau d'un volume de 5 μ l sur la surface hydrophobe de l'échantillon à tester. De l'eau est ensuite injectée (à une vitesse de 0,5 μ l/min) dans la goutte de manière à augmenter son volume. L'augmentation du volume s'accompagne d'une augmentation de l'angle de contact. L'augmentation du volume est poursuivie jusqu'à obtention d'un plateau de l'angle de contact. On appelle angle d'avancée (θ_a) la valeur (moyenne sur au moins 3 répétitions) de l'angle de contact au plateau. L'appareil aspire ensuite progressivement l'eau de la goutte de manière à revenir à un volume plus petit. L'aspiration est poursuivie jusqu'à obtention d'un plateau d'angle de contact. On appelle l'angle de reculée (θ_r) la valeur (moyenne sur au moins trois répétitions) de l'angle de contact au plateau.
- [0038] L'hystérèse ($\Delta\theta$) est la différence entre l'angle d'avancée et l'angle de reculée :
- [0039] $\Delta\theta = \theta_a - \theta_r$
- [0040] On recherche généralement à obtenir une hystérèse de l'angle de contact de la goutte d'eau la plus faible possible.
- [0041] **Test Opel** : norme EN 1096-2 ou DIN61200

[0042] Test de friction Opel® consiste à frotter la surface hydrophobe de l'échantillon avec un feutre de laine de mouton de dureté H1 soumis à une charge de pression de 0,397 kg/cm², sur une surface de 1,5 cm², à une vitesse de 50 cycles de va-et-vient par minute et une vitesse de rotation de 6 tours par minute. Un échantillon est jugé satisfaisant lorsque, après 5000 cycles de va-et-vient, l'angle de contact θ est toujours supérieur à 90° et l'échantillon est dépourvu de défauts optiques.

[0043] **Résistance à la corrosion saline**, mesurée par un test appelé test au Brouillard Salin Neutre (test BSN) tel que décrit dans la norme NF ISO 9227. Ce test consiste à pulvériser de fines gouttelettes d'eau salée (solution NaCl à 50 g/l) neutre (pH 7) à une température de 35 °C et 100 % d'humidité relative, pendant une durée de 14 jours, sur des substrats inclinés à 20 ° par rapport à la verticale. Après 7 jours, et mieux encore à la fin du test de 14 jours, l'angle de contact doit toujours être supérieur à 90° et l'hystérèse inférieure à 30 °.

Résistance aux UV :

[0044] Mesure effectuée à l'aide d'un appareil appelé Weather-O-meter® muni d'une lampe à arc au xénon d'une puissance de 4000 W (dans les conditions de la norme SAEJ 1885 ou SAE-J 2527(2004))

[0045] L'échantillon est exposé en continu à un rayonnement dont le spectre est semblable au spectre solaire au sol. L'irradiance à la longueur d'onde de 340 nm est de 0,55 W/m²/nm

[0046] Dans le cadre de la présente demande un échantillon est jugé satisfaisant lorsqu'après 1000 heures d'exposition au rayonnement UV l'angle de contact est toujours supérieur à 70° et l'hystérèse inférieure à 30 °.

Exemple

[0047] On fonctionnalise des échantillons de substrats verriers avec différents alkyltrialcoxysilanes en procédant de la manière suivante :

[0048] Un échantillon de 10 cm x 10 cm est nettoyé par polissage au moyen d'un feutre imprégné d'une suspension aqueuse contenant 20 % de particules d'oxyde de cérium. L'échantillon poli est rincé avec de l'eau distillée et séchée avec de l'air comprimé.

[0049] Pour la formation de la couche de primaire en silice, on prépare une solution de 0,3 % de tétraéthoxysilane (TEOS) dans un mélange d'isopropanol et d'eau à pH=1 (0,1 N HCl dans de l'eau déminéralisée). Le rapport H₂O/TEOS est de 500. On agite pendant une heure à température ambiante. La solution ainsi préparée peut être utilisée pendant environ 4 heures.

[0050] Après une heure d'agitation à température ambiante, on pulvérise la solution sur l'échantillon de verre nettoyé et on laisse sécher pendant environ 15 minutes.

[0051] Immédiatement après on applique par pulvérisation sur la couche de primaire en

silice ainsi obtenue, une solution d'alkyltriéthoxysilane à 3 % dans un mélange d'isopropanol/eau acide (HCl 0,1 N, pH=1) avec un rapport molaire H₂O/alkyltriéthoxysilane de 94,5, préparée une heure plus tôt et maintenu sous agitation mécanique.

[0052] On laisse sécher pendant 15 minutes à température ambiante et on élimine l'excès (traces blanchâtres) par essuyage avec une étoffe imprégnée d'isopropanol.

[0053] Le tableau 1 montre l'angle de contact d'une goutte d'eau (θ), l'hystérésis ($\Delta\theta$), la résistance à la corrosion saline, la résistance aux ultraviolets (UV) et la résistance à l'abrasion (test Opel) de l'ensemble des échantillons ainsi préparés, en comparaison d'un échantillon selon l'état de la technique utilisant un perfluoroalkyltrialcoxysilane.

[0054] [Tableaux 1]

Longueur chaîne alkyle	θ	$\Delta\theta$	Corrosion saline	UV	Test Opel
-C ₁	91°	17°	< 2 jours	-	-
-C ₅	91°	28°	> 7 jours	>1300 h	< 5000 h
-C ₆ (ramifié)	103°	29°	> 7 jours	>1000 h	< 5000 h
-C ₈	108 °	25°	> 7 jours	>1000 h	>10000 h
-C ₁₀	105°	20°	> 14 jours	>1000 h	>10000 h
-C ₁₆	103°	24°	> 7 jours	>1000 h	>10000 h
1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl-triethoxysilane	103°	36°	> 7 jours	>2000 h	>10000 h

[0055] On constate que seules les feuilles de verre greffées d'une couche de trialcoxy-(alkyle en C₈-C₁₆)-silanes, sur une couche primaire en silice, présentent un caractère hydrophobe suffisamment durable. Pour des trialcoxyalkylsilanes à chaîne plus courte (C₅ et C₆ ramifié) la résistance à l'abrasion est insuffisante.

[0056] On peut remarquer que l'(alkyle en C₁₀)-trialcoxysilane permet d'obtenir des substrats en verre hydrophobes présentant une durabilité des propriétés hydrophobes particulièrement élevée : résistance à la corrosion saline supérieure à 14 jours et résistance aux UV supérieure à 1000 heures.

Revendications

- [Revendication 1] Procédé d'hydrophobisation d'un substrat verrier comprenant les étapes successives suivantes :
- formation d'une couche primaire, de préférence en silice, sur une des surfaces principales du substrat verrier,
 - greffage d'une couche de trialcoxy-(alkyle en C₈-C₁₆)-silane et/ou de trichloro-(alkyle en C₈-C₁₆)-silane sur la couche primaire,
 - éventuellement une étape de lustrage au moyen d'une étoffe imbibée d'un mélange eau/alcool contenant de 30 % à 90 % en poids d'eau.
- [Revendication 2] Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le trialcoxy(alkyle en C₈-C₁₆)-silane est un trialcoxyalkylsilane linéaire de formule CH₃(CH₂)_nSiR₃ où n = 7 – 11, et chaque R représente un groupe alcoxy en C₁₋₃, de préférence un groupe méthoxy ou éthoxy.
- [Revendication 3] Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le trichloro(alkyle en C₈-C₁₆)-silane est un trichloroalkylsilane linéaire de formule CH₃(CH₂)_nSiR₃ où n = 7 – 11, et chaque R représente un atome de chlore.
- [Revendication 4] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la couche primaire est en silice et que la formation de la couche primaire en silice se fait par une étape sol-gel dans laquelle un tétrachlorosilane et/ou tétraalcoxysilane, de préférence un tétraéthoxysilane, est hydrolysé en milieu hydro-alcoolique acide.
- [Revendication 5] Procédé selon la revendication 4, caractérisé par le fait que l'étape sol-gel pour la formation de la couche primaire en silice est mise en œuvre avec une solution hydroalcoolique acide contenant de 0,1 % à 1 % en poids de tétraalcoxysilane et/ou de tétrachlorosilane.
- [Revendication 6] Procédé selon la revendication 5, dans lequel le rapport molaire H₂O/ tétraalcoxysilane ou H₂O/tétrachlorosilane de la solution hydroalcoolique acide est compris entre 400 et 600, de préférence entre 450 et 550, en particulier entre 480 et 520.
- [Revendication 7] Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 6, caractérisé par le fait que la solution hydro-alcoolique de tétraalcoxysilane et/ou de tétrachlorosilane est laissée à température ambiante pendant une durée d'environ 30 minutes à environ 4 heures, avant d'être appliquée sur le substrat verrier par immersion, rideau de liquide, pulvérisation ou chiffonnage.
- [Revendication 8] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, ca-

ractérisé par le fait que l'étape de greffage de trialcoxy-(alkyle en C₈-C₁₆) -silane et/ou de trichloro-(alkyle en C₈-C₁₆)-silane se fait par une étape sol-gel dans laquelle le trialcoxy-(alkyle en C₈-C₁₆)-silane et/ou le trichloro-(alkyle en C₈-C₁₆)-silane est hydrolysé en milieu hydro-alcoolique acide.

- [Revendication 9] Procédé selon la revendication 8, caractérisé par le fait que l'étape de greffage de trialcoxy-(alkyle en C₈-C₁₆)-silane et/ou de trichloro-(alkyle en C₈-C₁₆)-silane est mise en œuvre avec une solution hydroalcoolique acide contenant de 1 % à 4 % en poids de trialcoxy-(alkyle en C₈-C₁₆) -silane et/ou trichloro-(alkyle en C₈-C₁₆)-silane, de préférence de trialcoxy-(alkyle en C₈-C₁₆)-silane linéaire de formule CH₃(CH₂)_nSiR₃ où n = 7 – 11, et R représente un groupe alcoxy en C₁₋₃.
- [Revendication 10] Procédé selon la revendication 9, dans lequel le rapport molaire H₂O/ trialcoxyalkylsilane ou H₂O/trichloroalkylsilane de la solution hydroalcoolique acide est compris entre 70 et 200, de préférence entre 80 et 150, en particulier entre 90 et 140.
- [Revendication 11] Procédé selon la revendication 9 ou 10, dans lequel la solution hydroalcoolique de trialcoxy-(alkyle en C₈-C₁₆)-silane et/ou de trichloro-(alkyle en C₈-C₁₆)-silane est laissée à température ambiante pendant une durée d'environ 30 minutes à environ 3 heures, avant d'être appliquée par pulvérisation ou chiffonnage sur le substrat verrier recouvert sur une de ses faces principales de la couche primaire de silice.
- [Revendication 12] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le greffage de trialcoxy-(alkyle en C₈-C₁₆)-silane et/ou de trichloro-(alkyle en C₈-C₁₆)-silane est mis en œuvre après au moins 5 minutes de séchage de la couche primaire de silice à température ambiante.
- [Revendication 13] Substrat verrier hydrophobe obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, comportant un substrat verrier transparent, couvert, sur une de ces faces principales, d'une couche primaire de silice, ladite couche primaire de silice étant greffée de groupes (alkyle en C₈₋₁₆)silyle, de préférence de groupes (alkyle linéaire en C₈-C₁₆)-silyle.
- [Revendication 14] Substrat verrier hydrophobe selon la revendication 13, caractérisé par le fait que la couche primaire en silice a une épaisseur comprise entre 5 nm et 250 nm, de préférence entre 10 nm et 100 nm, en particulier entre 15 nm et 75 nm.
- [Revendication 15] Substrat verrier hydrophobe selon la revendication 13 ou 14, caractérisé

par le fait qu'il s'agit d'un vitrage latéral automobile.

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FA 914927
FR 2212350

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 2009/075092 A1 (VARAPRASAD DESARAJU V [US]) 19 mars 2009 (2009-03-19) * revendications 1,5 *	1-13	B32B 17/06 B32B 33/00
X	US 8 822 018 B2 (THOUMAZET CLAIRE [FR]; NGHIEM BERNARD [FR] ET AL.) 2 septembre 2014 (2014-09-02) * les exemples, les étapes a-c; colonnes 6-7 *	1-15	
X	US 2010/304086 A1 (CARRE ALAIN ROBERT EMILE [FR] ET AL.) 2 décembre 2010 (2010-12-02) * revendications 9,10 *	1-13	
X	JP H08 26774 A (NIPPON SHEET GLASS CO LTD) 30 janvier 1996 (1996-01-30) * alinéa [0021]; exemple 1 *	1-13,15	
X	CN 114 164 499 A (UNIV ELECTRONIC SCI & TECH CHINA ET AL.) 11 mars 2022 (2022-03-11) * revendication 1 *	1-13	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C03C C09G C09D
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
11 juillet 2023		Saldamli, Saltuk	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2212350 FA 914927**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **11-07-2023**
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2009075092 A1	19-03-2009	BR PI0816870 A2	17-03-2015
		EP 2197804 A1	23-06-2010
		ES 2389026 T3	22-10-2012
		PL 2197804 T3	31-10-2012
		SA 08290584 B1	03-10-2011
		US 2009075092 A1	19-03-2009
		WO 2009038903 A1	26-03-2009

US 8822018 B2	02-09-2014	BR PI1006103 A2	16-02-2016
		CN 102272066 A	07-12-2011
		EP 2385932 A1	16-11-2011
		FR 2940966 A1	16-07-2010
		JP 5677978 B2	25-02-2015
		JP 2012514572 A	28-06-2012
		KR 20110102440 A	16-09-2011
		US 2011305874 A1	15-12-2011
		WO 2010079299 A1	15-07-2010

US 2010304086 A1	02-12-2010	TW 201119966 A	16-06-2011
		US 2010304086 A1	02-12-2010
		WO 2010147738 A1	23-12-2010

JP H0826774 A	30-01-1996	AUCUN	

CN 114164499 A	11-03-2022	AUCUN	
