

(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
14 juillet 2011 (14.07.2011)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2011/083262 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C09D 7/12 (2006.01) **D21H 19/38** (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2011/000006

(22) Date de dépôt international :
5 janvier 2011 (05.01.2011)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
10 00046 6 janvier 2010 (06.01.2010) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
**COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET
AUX ENERGIES ALTERNATIVES** [FR/FR]; 25, rue
Leblanc, Bâtiment « Le Ponant D », F-75015 Paris (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) :
PONCELET, Olivier [FR/FR]; 5 rue de Narvik, F-38000
Grenoble (FR).

(74) Mandataires : **NOËL, Chantal** et al.; CABINET ORES,
36, rue de St Pétersbourg, F-75008 Paris (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,

AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ,
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU,
LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont
reçues (règle 48.2.h))

(54) Title : PROCESS FOR FORMING THIN FILMS

(54) Titre : PROCEDE DE FORMATION DE COUCHES MINCES DE NANOPARTICULES EN OXYDE MINERAL

(57) Abstract : The present invention relates to a process for forming thin films of mineral oxide nanoparticles on a substrate, to a mixture of mineral oxide nanoparticles that can be used in this process, and to the use of this mixture. The process of the invention comprises the following steps: a) preparation of a suspension of a mixture of mineral oxide nanoparticles and a binder in a solvent (nanoparticle/binder/solvent system); b) deposition of said suspension on at least one surface of said substrate; c) elimination of the solvent, and is characterized in that, in step a), the binder/mineral oxide nanoparticle mass ratio is between 25/100 and 70/100 inclusive; the binder has no chemical interaction with the nanoparticles in the solvent; the nanoparticles and the binder have a strong affinity for the solvent; and the nanoparticles have a size between 3 and 150 nm inclusive. The invention is particularly applicable in the field of the production of coatings.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé de formation de couches minces de nanoparticules en oxyde minéral sur un support, et un mélange de nanoparticules en oxyde minéral utilisable dans ce procédé ainsi que l'utilisation de ce mélange. Le procédé de l'invention comprend les étapes suivantes : a) préparation d'une suspension d'un mélange de nanoparticules en oxyde minéral et d'un liant dans un solvant (système nanoparticules/liant/solvant); b) dépôt de ladite suspension sur ladite au moins une surface du support; c) élimination du solvant, et est caractérisé en ce qu'à l'étape a) le rapport en masse liant/nanoparticules en oxyde minéral est compris entre 25/100 et 70/100 inclus; le liant n'a aucune interaction chimique avec les nanoparticules dans le solvant, les nanoparticules et le liant ont une forte affinité pour le solvant, et les nanoparticules ont une taille comprise entre 3 et 150 nm inclus. L'invention trouve application dans le domaine de la fabrication de revêtements, en particulier.

WO 2011/083262 A1

PROCEDE DE FORMATION DE COUCHES MINCES DE NANOPARTICULES EN OXYDE MINERAL

La présente invention concerne un procédé de formation de couches minces de nanoparticules en oxyde minéral sur un support. Elle concerne également un mélange de nanoparticules en oxyde minéral utilisable dans ce procédé ainsi que
5 l'utilisation de ce mélange.

Les nanoparticules inorganiques, en particulier en oxyde minéral, sont couramment utilisées dans les compositions permettant de déposer des couches minces par revêtement par trempage (dip-coating), couchage à la tournette, couchage à la cuvette, au couteau ou au rideau ou bien par un dépôt par cylindre report. Ces
10 quatre dernières techniques présentent une grande attractivité économique du fait de leur facilité de mise en œuvre et de l'importance de la surface sur laquelle la couche est déposée (roll to roll). Très souvent, ces nanoparticules inorganiques confèrent à la couche obtenue ses propriétés physiques. On peut citer parmi ces nanoparticules : les nanoparticules d' Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , $\text{SnO}_2(\text{Sb})$, $\text{Sb}_2\text{O}_3(\text{Sn})$, BaTiO_3 , V_2O_5 ,
15 $\text{Al}(\text{OH})_3$, AlOOH , et d'aluminosilicates tels que l'allophane et l'imogolite. Parmi les propriétés physiques recherchées, on peut citer la brillance, la transparence, l'indice optique, voire la conductivité de la couche formée, sa réflectance, son effet barrière par rapport à certains réactifs gazeux tels que CO_2 ou O_2 .

Pour la formation de couches minces, ces nanoparticules sont mises
20 en suspension. Elles sont les premiers composants essentiels de cette suspension.

L'autre composant essentiel des suspensions permettant de déposer de couches minces est le liant qui va conférer à la couche mince ses propriétés mécaniques et donc sa résistance mécanique en utilisation (résistance à la rayure, au décollement (peeling), etc.).

25 Toutefois, l'utilisation de liant dégrade toujours les propriétés physiques (électriques et optiques) qu'on pouvait espérer obtenir en utilisant des nanoparticules en oxyde minéral. Cela reste particulièrement vrai si l'on effectue une comparaison avec des couches minces obtenues par dépôt sous vide (technique plus coûteuse mise en œuvre pour traiter de petites surfaces).

30 On comprend à la lecture de ce qui précède l'importance de disposer de moyens pour la formation de couches minces ayant de bonnes propriétés à la fois physiques et mécaniques.

Le but de la présente invention est donc de mettre à disposition un procédé de formation de couches minces de nanoparticules en oxyde minéral présentant à la fois de bonnes propriétés physiques et une importante résistance mécanique.

5 Pour atteindre ce but, la présente invention propose un procédé de formation de couches minces de nanoparticules en oxyde minéral sur au moins une surface d'un support comprenant les étapes suivantes : a) préparation d'une suspension d'un mélange de nanoparticules en oxyde minéral et d'un liant dans un solvant (système nanoparticules/liant/solvant), b) dépôt de ladite suspension sur ladite
10 au moins une surface d'un support et c) élimination du solvant. Dans le procédé de l'invention à l'étape a) le rapport en masse liant/nanoparticules en oxyde minéral est compris entre 25/100 et 70/100 inclus, le liant n'a aucune interaction chimique avec les nanoparticules dans le solvant, les nanoparticules et le liant ont une forte affinité pour le solvant et les nanoparticules ont une taille comprise entre 3 et 150 nm inclus.

15 De préférence dans le procédé selon l'invention, le support peut être en verre, en métal, en particulier en inox ou aluminium, et/ou être constitué d'une âme de cellulose entre deux couches de polymère (resin-coated paper), tel qu'un polyamide, un nylon, un polycarbonate, un polyétherimide, un polyéthylène téréphtalate, un polyméthylmétacrylate, un polypropylène et une polysulfone, ou
20 encore en un tel polymère.

Egalement de préférence, les nanoparticules sont choisies parmi les nanoparticules d'alumine, ou de ses dérivés tels que les aluminosilicates, de silice, et d'oxyhydroxyfluorures des terres rares ou d'alcalino-terreux, ou d'espèces mixtes alcalino-terreux/terres rares et leurs mélanges.

25 Toujours de préférence, le liant est choisi parmi l'alcool polyvinylique (PVA), l'acide polyacrylique (PAA), la polyvinylpyrrolidone (PVP), la polyoxazoline et les mélanges de ceux-ci.

Encore de préférence, le solvant utilisé est choisi parmi les solvants polaires capables de générer des sols colloïdaux stables avec les nanoparticules en
30 oxyde minéral ou hydroxyde et de solubiliser les liants organiques, tels que l'eau, le méthanol (MeOH), le diméthylformamide (DMF), le diméthylsulfoxyde (DMSO) et le cyanure de méthyle (MeCN).

Dans des modes de mises en œuvre préférés du procédé selon l'invention le système nanoparticules/liant/solvant utilisé est choisi parmi les systèmes alumine/PVA/eau, silice/PAA/eau, allophane/PVA/eau et silice/PVP/eau.

Quant aux nanoparticules, de préférence elles ont une taille comprise
5 entre 5 et 10 nm inclus.

Dans encore un mode de mise en oeuvre préféré, le procédé selon la présente invention peut comprendre, de plus, après l'étape c), au moins une étape de dépôt d'une suspension des nanoparticules identiques à, ou différentes de celles, utilisées à l'étape a) et un liant identique ou différent de celui utilisé à l'étape a), sur la
10 couche obtenue à l'étape c), cette étape de dépôt étant suivie d'une étape d'élimination du solvant, afin d'obtenir une structure multicouches.

La présente invention propose également un mélange de nanoparticules en oxyde minéral et d'un liant dans un solvant. Dans ledit mélange le rapport en masse liant/nanoparticules en oxyde minéral est compris entre 25/100 et
15 70/100 inclus, le liant n'a aucune interaction chimique avec les nanoparticules dans le solvant, les nanoparticules et le liant ont une forte affinité pour le solvant et les nanoparticules ont une taille comprise entre 3 et 150 nm inclus

De préférence, les nanoparticules contenues dans le mélange selon la présente invention sont choisies parmi des nanoparticules d'alumine ou de ses dérivés
20 tels que les aluminosilicates, de silice, de fluorures ou d'oxyhydroxyfluorures de terres rares, ou d'alcalino-terreux, ou d'espèces mixtes d'alcalino-terreux/terres rares et leurs mélanges.

Toujours de préférence, le liant contenu dans le mélange selon la présente invention est choisi parmi l'alcool polyvinylique (PVA), l'acide
25 polyacrylique (PAA), la polyvinylpyrrolidone (PVP), la polyoxazoline et les mélanges de ceux-ci.

Encore de préférence, le solvant utilisé pour le mélange selon la présente invention est choisi parmi les solvants polaires capables de générer des sols colloïdaux stables avec les nanoparticules et de solubiliser les liants organiques, tels
30 que l'eau, le MeOH, le DMF, le DMSO et le MeCN.

De manière préférée, pour le mélange selon la présente invention, le système nanoparticules/liant/solvant est choisi parmi les systèmes : alumine/PVA/eau, silice/PAA/eau, allophane/PVA/eau et silice/PVP/eau.

Les nanoparticules contenues dans le mélange selon la présente invention ont de préférence une taille comprise entre 5 et 10 nm inclus.

La présente invention propose aussi l'utilisation dudit mélange pour la fabrication de vernis optiques, de vernis antistatiques transparents et incolores, de vernis dépolluants atmosphériques ou assainisseurs et/ou des couches conductrices transparentes sur support souple.

L'invention propose enfin un dispositif comprenant au moins un support revêtu obtenu par le procédé de l'invention ou par l'utilisation du mélange de l'invention.

L'invention sera mieux comprise et d'autres caractéristiques et avantages de celle-ci apparaîtront plus clairement à la lecture de la description explicative et des exemples qui suivent.

Le procédé objet de l'invention permet la formation de couches minces de nanoparticules en oxyde minéral sur au moins une surface d'un support.

Par oxyde minéral, on entend, dans la présente invention, un oxyde ou un hydroxyde d'un composé ne contenant pas d'atomes de carbone.

Le support utilisé dans le procédé selon la présente invention peut être en verre, en métal, en particulier en inox ou aluminium, et/ou être constitué d'une âme de cellulose entre deux couches de polymère (resin-coated paper), tel qu'un polyamide, par exemple, un nylon, un polycarbonate, un polyétherimide, un polyéthylène téréphtalate, un polyméthylmétacrylate, un polypropylène et une polysulfone, ou encore en un tel polymère.

Le procédé de l'invention comprend trois étapes.

La première étape est une étape de préparation d'une suspension comprenant les nanoparticules en oxyde minéral, le liant et un solvant.

Les nanoparticules, dans cette étape, sont des nanoparticules en oxyde minéral et peuvent être choisies parmi les nanoparticules d'alumine ou de ses dérivés tels que les aluminosilicates, de silice, des fluorures et d'oxyhydroxyfluorures

de terres rares ou d'alcalino-terreux, ou d'espèces mixtes alcalino-terreux/terres rares de nanoparticules, et les mélanges de deux au moins de ces types de nanoparticules.

Par nanoparticules on entend, dans l'invention, des particules dont la taille est comprise entre 3 et 20 nm inclus, de préférence entre 5 et 10 nm inclus. La
5 taille réelle des nanoparticules est déterminée par des mesures par microscopie électronique à balayage haute résolution ou par microscopie électronique en transmission. En général, il s'agit du diamètre moyen pour les sphères (silice, allophane, alumine), de la plus grande dimension pour les objets plats (certains types d'alumine (boehmite, gibbsite, TiO_2 , ZrO_2)). On extrapole en considérant que les
10 objets sont en mouvement et que l'on peut les considérer comme des particules sphériques dont le diamètre moyen est la plus grande dimension de l'objet plat. Pour les objets tubulaires (imogolite) il faut considérer le rapport longueur sur diamètre, avec la plus grande dimension inférieure ou égale à 20 nm, de préférence inférieure à 10 nm.

15 Le liant est également choisi de façon à ne présenter aucune interaction chimique avec les nanoparticules à disperser. Ceci est vérifié par des mesures de viscosité de mélanges à taux constant de liant, en faisant varier uniquement le pourcentage volumique de nanoparticules. Pour cela on prépare une solution du liant dans le solvant puis on ajoute une quantité de plus en plus grande de
20 nanoparticules dans la solution.

Lorsqu'il n'y a pas d'interaction entre le liant et les nanoparticules, la viscosité à taux de cisaillement constant doit augmenter de façon linéaire en fonction du taux de charge en nanoparticules, jusqu'à la prise en gel du système. Ce gel est un gel physique dû à la compétition entre le solvant de solvation du liant et le
25 solvant de dissociation /stabilisation du sol colloïdale. Quand il n'y a plus assez de molécules de solvant libre pour satisfaire à ces deux fonctions la viscosité du système augmente. Toutefois, dès que l'on augmente le taux de cisaillement, la viscosité diminue fortement, preuve qu'il s'agit bien d'un gel physique.

Dans le cas où il y a une interaction chimique entre les particules et
30 le liant, la prise en gel intervient à taux de charge en nanoparticules très faible, et l'augmentation du taux de cisaillement ne permet pas de faire diminuer la viscosité.

Il est également possible de vérifier l'absence d'interaction chimique en vérifiant l'évolution des bandes de vibration des mélanges liant/nanoparticules par infrarouge. La mesure par infrarouge est de préférence mise en oeuvre sur la couche sèche et non sur la suspension de mélange avant l'enduction.

5 En réalité, le liant ne doit présenter aucune interaction chimique, c'est-à-dire ne pas réagir avec les nanoparticules ou avec un autre constituant de la suspension, à l'exception du solvant, lors des étapes a), b) et c) du procédé de l'invention.

10 En particulier, le liant ne doit pas polymériser ou réticuler lors de la mise en oeuvre des étapes a), b) et c) du procédé de l'invention.

Le liant est de préférence choisi parmi l'alcool polyvinylique (PVA), l'acide polyacrylique (PAA), la polyvinylpyrrolidone (PVP), la polyoxazoline et les mélanges de ceux-ci.

15 En principe, la suspension de l'étape a) peut être présentée comme une suspension statistique de deux composés, les nanoparticules et le liant, qui n'ont pas d'affinité entre eux et qui sont dispersés de manière aléatoire dans le solvant.

Ce rapport optimal liant/nanoparticules est un paramètre crucial. Le plus souvent, dans les procédés de formation de couches minces de nanoparticules de l'art antérieur le liant représente entre 5 et 10% en masse par rapport à la masse totale
20 de la composition à déposer. Cela garantit une bonne tenue mécanique de la couche déposée mais fait chuter de façon nette les performances qu'on pouvait attendre de la charge minérale.

A l'étape a) du procédé de la présente invention, pour la préparation de la suspension du mélange de nanoparticules et d'un liant, il faut que la quantité en
25 masse du liant varie entre 25 et 70 par rapport à une quantité en masse des nanoparticules de 100.

Ce mélange nanoparticules et liant est introduit dans un solvant en quantité suffisante pour obtenir une suspension du mélange pouvant être enduite. Cette suspension de mélange reste « enductible » et permet d'obtenir une couche
30 homogène et de bonne qualité si la masse de mélange nanoparticules/liant ne dépasse pas 15% de la masse totale de la suspension.

Les nanoparticules et le liant doivent avoir une forte affinité chimique avec le solvant.

Pour définir de manière objective l'affinité des nanoparticules avec le solvant, il faut préparer un sol stable de nanoparticules avec le solvant. Le sens du
5 terme « stable » dans le cas présent indique que les nanoparticules ne vont pas s'agréger entre elles pour former un objet plus gros qui finira par précipiter. Un sol stable signifie donc que les nanoparticules, à une certaine concentration massique, dans le solvant, ne décanteront jamais. Cette concentration est fonction de la taille des nanoparticules et de la polarité du solvant. Pour des sols colloïdaux de particules de
10 taille nanométrique et de type oxyde minéral, il ne faut pas que la taille des nanoparticules dépasse 150 nm. Au dessus de cette taille, il est nécessaire d'ajouter un tensio-actif, ce qui de façon inévitable entraînera des interactions des particules avec le liant et empêchera la séparation de phases. Dès lors, les nanoparticules doivent avoir une taille comprise entre 3 et 150 nm.

15 Quant à l'affinité du liant avec le solvant, le liant doit être infiniment soluble dans le solvant. La limitation haute (beaucoup de liant dans peu d'eau) étant la viscosité trop forte qui empêcherait la mise en œuvre par l'homme du métier.

Le solvant doit être un solvant polaire capable de générer des sols colloïdaux stables avec les nanoparticules minérales de type oxydes et hydroxydes et
20 qui est capable de solubiliser des liants organiques. Le solvant peut être choisi parmi l'eau, le MeOH, le DMSO, la DMF, et le MeCN.

Toutefois tous les systèmes ne fonctionneront pas. Par exemple le système PVA/alumine/eau fonctionne tandis que le système PVA/alumine/MeOH ne fonctionnera pas car les alcools sont des mauvais solvants des alcools polyvinyliques.
25 Il appartiendra donc à l'homme du métier de déterminer si tel ou tel système peut fonctionner. Pour cela il faudra d'abord, choisir un solvant polaire capable de former des sols stables de nanoparticules oxydes ou hydroxydes, ensuite, choisir un liant qui soit soluble infiniment dans le solvant, et à la fin, vérifier par une étude rhéologique (ou comme décrit précédemment) qu'il n'y a pas d'interaction chimique entre les
30 nanoparticules et le liant.

Après l'obtention à l'étape a) de la suspension de mélange nanoparticules/liant/solvant, celle-ci est déposée (enduite) sur ladite au moins une surface à l'étape b).

Par la suite, à l'étape c) tout le solvant doit être éliminé de la suspension. L'élimination peut s'effectuer par séchage ou par étuvage. Dans les
5 exemples décrits dans la présente invention le solvant utilisé est l'eau. On peut donc soit laisser le substrat revêtu à température ambiante et dans ce cas le séchage sera long, soit augmenter la température pour réduire le temps. Le degré moyen d'hygrométrie de la zone de stockage déterminera le choix de l'Homme du métier
10 ainsi que, bien entendu, la présence ou non d'un produit sensible à la température dans la couche. L'étape de séchage est terminée quand la masse de solvant engagée a été retirée.

Lors de cette dernière étape, des réactions de séparation de phases vont avoir lieu, favorisées par l'absence d'interaction chimique entre le liant et les
15 nanoparticules. Les deux composants que sont le liant et les nanoparticules entrent en concurrence pour piéger les traces d'eau. Cette séparation de phase n'est jamais totale ce qui permet d'éviter la formation des fissures.

Pour que la séparation des phases se fasse dans un temps de séchage raisonnable, la taille des nanoparticules doit être petite, de 3 à 150 nm. Au dessus de
20 cette taille elles n'auront pas le temps de migrer car la viscosité augmente beaucoup avec le départ du solvant. La taille optimale est entre 5 et 10 nm pour avoir une surface présentant des propriétés physiques très proches de celles d'une couche pure de nanoparticules en oxyde minéral.

Ainsi, le procédé de l'invention permet d'atteindre, à la surface libre
25 de la couche obtenue, un rapport optimal nanoparticules/liant permettant d'avoir les propriétés physiques des particules et les qualités mécaniques apportées par le liant.

Une conséquence intéressante est qu'il est possible de redéposer sur la couche obtenue après l'étape d'élimination de solvant, une suspension d'un mélange de nanoparticules/liant identique ou différent de celui utilisé pour former la
30 « première couche », capable de « ségréger ». Ainsi, après une nouvelle étape d'élimination du solvant on obtiendra une structure multicouches, Ceci permet de réaliser des systèmes multicouches complexes.

Le mélange des nanoparticules en oxyde minéral et d'un liant dans un solvant tel que celui utilisé dans le procédé de l'invention décrit ci-dessus est également un objet de l'invention. Il a toutes les caractéristiques précédemment décrites concernant la suspension de mélange de nanoparticules et d'un liant dans un solvant, utilisée à l'étape a) du procédé de l'invention.

Le mélange ainsi que le procédé de l'invention peuvent être utilisés pour la formation des couches minces utilisables dans le domaine de vernis optiques, pour par exemple les pièges à O₂, CO₂, H₂O ou pour les écrans plats. Il peut être utilisé aussi dans le domaine de vernis antistatiques, transparents et incolores (la taille de la charge pouvant garantir une très bonne transmission de la lumière). D'autres domaines d'application sont le domaine des couches transparentes sur support souple (SnO₂) et celui des vernis dépolluants atmosphériques ou assainisseurs d'air (TiO₂, ZnO₂).

Un autre objectif de la présente invention est un dispositif comprenant un support revêtu obtenu par le procédé de l'invention ou par l'utilisation du mélange de l'invention.

Afin de mieux faire comprendre l'invention, on va maintenant en décrire plusieurs modes de mise en œuvre à titre d'exemples purement illustratifs et non limitatifs.

Exemple 1

Dans un premier temps les inventeurs ont testé l'évolution de l'aspect et la composition d'une couche mince obtenue par le dépôt d'un système allophane/PVA (Nippon Goshei) sur un support en fonction du temps et de la température.

L'allophane est un aluminosilicate dont le rapport en masse Al/Si est toujours constant (entre 1,8 et 2). La suspension à déposer a été obtenue de la façon suivante : 10g d'un sol aqueux de nanoparticules d'allophane d'un diamètre de 5 nm à 9% en masse en solide sont mélangés à température ambiante à 10g d'une solution aqueuse d'alcool polyvinylique (PVA GH23, 4% solide) (9,6 g d'eau pour 0,4 g de PVA). Ainsi, dans cet exemple le rapport en masse liant /nanoparticules est de 0,30, ce qui signifie que le mélange utilisé contient 30% en masse de liant par rapport à la masse totale de nanoparticules mise en œuvre. Le mélange limpide est

agité 24H à température ambiante avant d'être enduit sur la surface d'un support pour obtenir une couche mince d'une épaisseur de 16,7 microns.

Le support utilisé dans cet exemple est une âme de cellulose prise en sandwich entre deux lames de polyéthylène (resin coated paper). Les mêmes
5 expériences ont été menées sur des films de polyéthylène téréphtalate (PET) ou de verre.

En général, le couteau utilisé pour faire les enductions mène à des couches de 200 micromètres d'épaisseur lorsque humides. Le liant et les nanoparticules représentent en poids sec entre 6,5% et 15% des mélanges enduits.
10 L'épaisseur du dépôt obtenu après l'étape d'élimination du solvant doit être au moins dans l'intervalle de 13 à 30 microns (valeurs correspondant à une couche 100% dense).

L'aspect et la composition (profil de composition fait à la sonde de Castaing) de la couche obtenue évoluent en fonction de la durée et de la température
15 de l'étape d'élimination du solvant. C'est ainsi qu'on note pour la couche obtenue séchée à température ambiante, qu'une variation d'épaisseur de 0,6 micron pour un temps de séchage allant de 24 heures à 168 heures, 0,6 micron représentant 3,6% de l'épaisseur totale de la couche. On peut donc en conclure que les variations des profils de concentration observées ne sont pas dépendantes du « mouvement » de l'eau
20 (séchage) mais de la ségrégation conjointe des nanoparticules et du liant. Les profils montrent qu'au cours du temps la composition change entre la surface et le fond de la couche, la surface s'enrichissant en nanoparticules.

Il a été également observé que la couche, même après un séchage en étuve ne montre pas des fissures (cracks).

25 L'évolution des propriétés physiques de la couche est également significative. La brillance (gloss) est mesurée à l'aide d'un appareil Picogloss 560 (géométrie de 60°). Comme on peut s'y attendre avec une formulation riche en liant et avec des particules de 5 nm de diamètre, la brillance très élevée est proche de celle d'un verre, c'est-à-dire supérieure à 90°, classiquement entre 92 et 96°.

30 Exemple comparatif 1

Un dépôt d'un solvant aqueux de PVA sans nanoparticules sur la surface d'un support identique à celui utilisé à l'exemple 1 mène à une couche dont la brillance est de 94°. Sa résistance de surface est de 10^{11} Ohm.

Exemple comparatif 2

- 5 Un dépôt d'une suspension de nanoparticules d'allophane sans liant sur la surface d'un support identique à celui utilisé à l'exemple 1, mène également à une couche dont la brillance est de 94°. Dans ce cas, la mesure doit être faite rapidement après le dépôt car la couche craque et se délamine.

Exemple 2

- 10 Dans un deuxième temps les inventeurs ont testé l'évolution de la résistance de la surface revêtue du support obtenu à l'exemple 1 dans le même type de système. Les mesures de résistance dans cet exemple sont faites à humidité relative, contrôlée et constante pour éviter les problèmes d'humidité résiduelle.

- 15 Pour ce faire, l'échantillon obtenu est disposé entre deux électrodes (les extrémités de l'échantillon reposant sur les deux électrodes), et on applique une tension entre ces deux électrodes. On lit sur Ohmmètre la résistance de la couche. Là encore on note que la résistance de surface évolue en même temps que la composition de surface de la couche change, plus la surface s'enrichit en nanoparticules d'allophane, qui est un conducteur protonique, plus celle-ci devient conductrice.
- 20 Après l'étape d'élimination du solvant la résistance de surface mesurée est située entre 10^3 - 10^4 Ohm, ce qui confirme que la composition chimique de surface est proche de celle de l'allophane pur.

Exemple comparatif 3

- 25 Une couche de nanoparticules d'allophane obtenue à l'exemple comparatif 2 qui a une durée de vie très brève (et qui est donc inutilisable) montre une résistance de 10^3 Ohm pour une épaisseur de 100 microns (en dessous de 100 microns, il est impossible d'avoir une couche homogène assez stable pour pouvoir obtenir un échantillon mesurable).

- 30 En conclusion, on a constaté que les couches obtenues selon l'invention ont des résistances du même ordre de grandeur qu'une couche de nanoparticules d'allophane pur mais sans problème de fissures. Ces mesures confirment les analyses de composition effectuées à la microsonde de Castaing.

Ainsi, avec le procédé et le mélange de l'invention il est possible d'obtenir des couches minces vitreuses à haute brillance. Ceci est dû à la taille des nanoparticules : plus la nanoparticule est petite, plus la brillance est élevée. De plus, les couches minces obtenues sont mécaniquement homogènes (sans fissures) sur de
5 grandes surfaces et présentent des caractéristiques physiques proches de celles que l'on pourrait attendre d'une couche mince uniquement constituée des nanoparticules concernées.

Des résultats identiques ont été obtenus sur des systèmes silice/acide
polyacrylique.

REVENDICATIONS

1. Procédé de formation de couches minces de nanoparticules en oxyde minéral sur au moins une surface d'un support comprenant les étapes
- 5 suivantes :
- a) préparation d'une suspension d'un mélange de nanoparticules en oxyde minéral et d'un liant dans un solvant (système nanoparticules/liant/solvant) ;
 - b) dépôt de ladite suspension sur ladite au moins une surface du support ;
 - 10 c) élimination du solvant, caractérisé en ce que :
 - à l'étape a) le rapport en masse liant/nanoparticules en oxyde minéral est compris entre 25/100 et 70/100 inclus;
 - le liant n'a aucune interaction chimique avec les nanoparticules
 - 15 dans le solvant,
 - les nanoparticules et le liant ont une forte affinité pour le solvant, et les nanoparticules ont une taille comprise entre 3 et 150 nm inclus, et
 - la masse du mélange nanoparticules plus liant ne dépasse pas 15% de la masse totale de la suspension.
- 20 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le support est en verre, en métal, en particulier en inox ou aluminium, et/ou être constitué d'une âme de cellulose entre deux couches de polymère, tel qu'un polyamide, par exemple un nylon, un polycarbonate, un polyétherimide, un polyéthylène téréphtalate, un polyméthylmétacrylate, un polypropylène et une polysulfone, ou en un tel polymère.
- 25 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que les nanoparticules sont choisies parmi des nanoparticules d'alumine ou de ses dérivés tels que les aluminosilicates, des nanoparticules de silice, des nanoparticules d'oxyhydroxyfluorure de terres rares ou d'alcalino-terreux, ou d'espèces mixtes d'alcalino-terreux/terres rares et les mélanges de deux au moins de ces types de
- 30 nanoparticules.

4. Procédé selon la revendication 1, 2 ou 3, caractérisé en ce que le liant est choisi parmi l'alcool polyvinylique (PVA), l'acide polyacrylique (PAA), la polyvinylpyrrolidone (PVP), la polyoxazoline et les mélanges de ceux-ci.

5 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le solvant est choisi parmi les solvants polaires capables de générer des sols colloïdaux stables avec les nanoparticules et de solubiliser les liants organiques, tels que l'eau, le MeOH, le DMF, le DMSO et le MeCN.

10 6 Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le système nanoparticules/liant/solvant est choisi parmi les systèmes : alumine/PVA/eau, silice/PAA/eau, allophane/PVA/eau et silice/PVP/eau.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les nanoparticules ont une taille comprise entre 5 et 10 nm inclus.

15 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend, de plus, après l'étape c), au moins une étape de dépôt d'une suspension de nanoparticules identiques ou différentes de celles de la suspension utilisée à l'étape a) et un liant identique ou différent de celui utilisé à l'étape a), sur la couche obtenue à l'étape c), suivie d'une étape d'élimination du solvant, afin d'obtenir une structure multicouches.

9. Mélange de nanoparticules en oxyde minéral et d'un liant dans un solvant, caractérisé en ce que :

- le rapport en masse liant/nanoparticules en oxyde minéral est compris entre 25/100 et 70/100 inclus,
- 25 - le liant n'a aucune interaction chimique avec les nanoparticules dans le solvant,
- les nanoparticules et le liant ont une forte affinité pour le solvant, et les nanoparticules ont une taille comprise entre 3 et 150 nm inclus, et
- la masse du mélange nanoparticules plus liant ne dépasse pas
- 30 15% de la masse totale de la suspension.

10. Mélange selon la revendication 9, caractérisé en ce que les nanoparticules sont choisies parmi des nanoparticules d'alumine ou de ses dérivés tels

que les aluminosilicates, des nanoparticules de silice, des nanoparticules d'oxyhydroxyfluorures de terres rares ou d'alcalino-terreux, ou d'espèces mixtes alcalino-terreux/terres rares et les mélanges de deux au moins de ces types de nanoparticules.

5 11. Mélange selon la revendication 9 ou 10, caractérisé en ce que le liant est choisi parmi l'alcool polyvinylique (PVA), l'acide polyacrylique (PAA), la polyvinylpyrrolidone (PVP), la polyoxazoline et les mélanges de ceux-ci.

10 12. Mélange selon l'une quelconque des revendications 9 à 11, caractérisé en ce que le solvant est choisi parmi les solvants polaires capables de générer des sols colloïdaux stables avec les nanoparticules et de solubiliser les liants organiques, tels que l'eau, le MeOH, le DMF, le DMSO et le MeCN.

 13. Mélange selon l'une quelconque des revendications 9 à 12, caractérisé en ce que le système nanoparticules/liant/solvant est choisi parmi les systèmes : alumine/PVA/eau, silice/PAA/eau, l'allophane/PVA/eau et silice/PVP/eau.

15 14. Mélange selon l'une quelconque des revendications 9 à 13, caractérisé en ce que les nanoparticules ont une taille comprise entre 5 et 10 nm inclus.

 15. Utilisation d'un mélange selon l'une quelconque des revendications 9 à 14 pour la fabrication de vernis optiques, de vernis antistatiques
20 transparents et incolores, de vernis dépolluants atmosphériques ou assainisseurs et/ou de couches conductrices transparentes sur support souple.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2011/000006

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C09D7/12 D21H19/38
ADD.

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)

D21H B41M C09D G02B

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, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2009/087568 A1 (KOBAYASHI MASAMICHI [JP]) 2 April 2009 (2009-04-02) paragraphs [0017] - [0020], [0 24], [0 25], [0 32] - [0037] paragraphs [0051] - [0061], [0 65] paragraphs [0090] - [0103] example 1 claims 1-3	1-15
X	US 4 600 735 A (LARSSON BERNT [SE] ET AL) 15 July 1986 (1986-07-15) examples 2, sample 2 column 2, line 12 - column 4, line 2 table 6 claims 1, 10 ----- -/--	1-15

☒ 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

18 May 2011

Date of mailing of the international search report

25/05/2011

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Mayer, Anne

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2011/000006

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 478 909 A (TANIGUCHI TAKASHI [JP] ET AL) 23 October 1984 (1984-10-23) column 3, lines 19-60 column 5, lines 18-29 column 5, lines 63-66 column 6, line 67 - column 7, line 6 column 7, lines 61-68 column 8, lines 12-28 claims 1, 5-7 -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2011/000006

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2009087568 A1	02-04-2009	JP 2009083282 A	23-04-2009
US 4600735 A	15-07-1986	EP 0153289 A2	28-08-1985
		JP 60238379 A	27-11-1985
		SE 450771 B	27-07-1987
		SE 8400864 A	18-08-1985
US 4478909 A	23-10-1984	CA 1159730 A1	03-01-1984
		DE 3168671 D1	14-03-1985
		EP 0051405 A1	12-05-1982

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2011/000006

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C09D7/12 D21H19/38
ADD.

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)
D21H B41M C09D G02B

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, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2009/087568 A1 (KOBAYASHI MASAMICHI [JP]) 2 avril 2009 (2009-04-02) alinéas [0017] - [0020], [0 24], [0 25], [0 32] - [0037] alinéas [0051] - [0061], [0 65] alinéas [0090] - [0103] exemple 1 revendications 1-3	1-15
X	US 4 600 735 A (LARSSON BERNT [SE] ET AL) 15 juillet 1986 (1986-07-15) exemples 2, sample 2 colonne 2, ligne 12 - colonne 4, ligne 2 tableau 6 revendications 1, 10 ----- -/--	1-15

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ 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

18 mai 2011

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

25/05/2011

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Mayer, Anne

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2011/000006

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 4 478 909 A (TANIGUCHI TAKASHI [JP] ET AL) 23 octobre 1984 (1984-10-23) colonne 3, ligne 19-60 colonne 5, ligne 18-29 colonne 5, ligne 63-66 colonne 6, ligne 67 - colonne 7, ligne 6 colonne 7, ligne 61-68 colonne 8, ligne 12-28 revendications 1, 5-7 -----	1-15

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2011/000006

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2009087568 A1	02-04-2009	JP 2009083282 A	23-04-2009
US 4600735 A	15-07-1986	EP 0153289 A2	28-08-1985
		JP 60238379 A	27-11-1985
		SE 450771 B	27-07-1987
		SE 8400864 A	18-08-1985
US 4478909 A	23-10-1984	CA 1159730 A1	03-01-1984
		DE 3168671 D1	14-03-1985
		EP 0051405 A1	12-05-1982