



**CONFÉDÉRATION SUISSE**  
INSTITUT FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

(11) **CH** **720 265 A2**

(51) Int. Cl.: **C04B 41/48** (2006.01)  
**C08G 83/00** (2006.01)  
**C08G 77/60** (2006.01)

**Demande de brevet pour la Suisse et le Liechtenstein**

Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

(12) **DEMANDE DE BREVET**

(21) Numéro de la demande: 001410/2022

(71) Requérant:  
ETA SA Manufacture Horlogère Suisse,  
Schild-Rust-Strasse 17  
2540 Grenchen (CH)

(22) Date de dépôt: 24.11.2022

(72) Inventeur(s):  
Raheleh Partovi Nia, 2540 Grenchen (CH)

(43) Demande publiée: 31.05.2024

(74) Mandataire:  
ICB Ingénieurs Conseils en Brevets SA,  
Faubourg de l'Hôpital 3  
2001 Neuchâtel (CH)

(54) **Procédé de production d'un article comprenant un revêtement anti-statique, et article comprenant un tel revêtement**

(57) La présente invention divulgue un article comprenant un substrat comprenant une céramique et/ou un polymère, et un revêtement anti-statique présent sur au moins une partie d'une surface du substrat. Le revêtement anti-statique est un revêtement hybride organique-inorganique réticulé comprenant au moins un groupe fonctionnel époxy, dans lequel le revêtement comprend en outre un sel d'ammonium et/ou de l'acide phosphorique, dans lequel le revêtement anti-statique possède une résistivité de surface d'au plus  $10^{10}$   $\Omega/cm$  telle que mesurée au moyen d'un multimètre à électrodes de type ponctuelles, et dans lequel le revêtement hybride organique-inorganique comprend du silicium et/ou du titane. L'invention divulgue en outre un procédé pour produire un tel article.

## Description

### Domaine technique de l'invention

[0001] La présente invention concerne des articles comprenant un substrat et un revêtement anti-statique sur au moins une portion de la surface du substrat. La présente invention concerne en outre un procédé pour produire de tels articles, et l'utilisation de tels articles.

### Contexte de l'invention

[0002] Il est bien connu que les matériaux polymères et les céramiques sont de bons isolants électriques. Par conséquent, l'une des conséquences est que des charges électriques sur la surface des polymères et des céramiques ne sont pas aisées à retirer de la surface, conduisant à une accumulation des charges électrostatiques.

[0003] Des charges électrostatiques peuvent être obtenues par le frottement ou l'abrasion de la surface avec une autre surface, par exemple par le frottement d'une étoffe contre une surface en polyester. Des charges électrostatiques peuvent également être générées dans plusieurs processus industriels, en particulier les processus réalisés dans des environnements secs. Des exemples de tels processus comprennent, sans être limités, le moulage par injection, le moulage par soufflage, le thermoformage, le rotomoulage, le transport de pièces et les processus de collecte et d'assemblage.

[0004] L'un des effets de ces charges électrostatiques présentes sur la surface est que des objets se trouvant au voisinage (de la surface) du substrat, tel qu'à quelques centimètres, sont attirés vers et fixés à la surface. Ceci est en particulier le cas pour les particules de petite taille et légères, telles que la poussière ou les débris. Ceci occasionne typiquement un effet esthétique souvent indésirable, c'est-à-dire que la surface semble sale. Ceci peut également occasionner dans l'industrie des contaminations et des problèmes de qualité (par exemple, les produits étant rejetés car ils présentent une qualité inférieure aux normes), et même des risques pour la sécurité, ce qui peut conduire à des problèmes de production et même des explosions.

[0005] Afin de diminuer voire supprimer l'attraction de telles particules, il est nécessaire de diminuer l'intensité du champ électrostatique, c'est-à-dire de diminuer le nombre de charges statiques qui sont présentes à la surface du substrat.

[0006] Le terme „anti-statique“ (ou antistatique) fait généralement référence au fait de comprendre une propriété de ne pas retenir ni/ou développer une charge électrostatique appréciable. De nombreux articles sont considérés comme ayant une propriété anti-statique acceptable lorsqu'une surface qui a été frottée avec une étoffe appropriée n'attire ni ne fixe de poussière ni de petites particules. Une surface ou un matériau antistatique est généralement capable de dissiper rapidement des charges électrostatiques accumulées. La capacité à évacuer une charge statique peut être quantifiée par la mesure du temps requis pour qu'une telle charge soit dissipée (dénommé „temps de déclin de charge“). Des temps de déclin de charge typiques préférés pour un article anti-statique sont de 400 millisecondes ou moins, et de manière davantage préférée de 200 millisecondes ou moins, ce qui est bien inférieur comparativement à des articles statiques, qui possèdent typiquement des temps de déclin de charge de l'ordre de plusieurs dizaines de secondes, parfois jusqu'à plusieurs minutes.

[0007] Plusieurs manières de réduire l'accumulation de charges électrostatiques existent de nos jours, et comprennent, sans s'y limiter, les dénommés „agents anti-statiques internes“ et „composés anti-statiques externes“.

[0008] Les agents anti-statiques internes font référence à des additifs mélangés avec les matières premières, telles que les polymères ou les monomères, pendant le traitement du matériau polymère ou de l'article polymère. Les agents anti-statiques internes migrent typiquement vers la surface du polymère et, par cela, forment une surface anti-statiquement active. Des exemples non limitatifs de tels agents comprennent les alcools polyvalents, les esters d'acides gras à longue chaîne, les polyalcools et les aminoalcools.

[0009] Les composés anti-statiques externes font référence à des composés hygroscopiques qui sont appliqués sous la forme de revêtements sur la surface du polymère. En raison de leur caractère hygroscopique, ils absorbent l'eau et diminuent ainsi la résistance de surface. Des exemples non limitatifs de tels agents comprennent les sels d'ammonium, de sulfonium ou de phosphate.

[0010] WO01/55752 divulgue un revêtement transparent anti-statique anti-reflet pour un substrat transparent, tel que des verres, par exemple des verres ophtalmiques. Le revêtement comprend au moins une couche électriquement conductrice, et possède une résistance de feuille d'au plus  $10^{10}$  Ohms/carré. Les revêtements comprennent de multiples couches, dans lesquels la couche anti-statique (une couche électriquement conductrice) peut être située n'importe où dans les multiples couches du revêtement. La couche électriquement conductrice est de préférence de l'oxyde d'indiumétain.

[0011] Le document WO2016/005782 divulgue une composition (de revêtement) anti-statique qui est un revêtement dur transparent formé sur un substrat transparent. La composition de revêtement anti-statique possède un temps de déclin de charge de moins de 400 ms, une capacité de transmission de lumière d'au moins 90 % et une valeur de voile d'au plus 0,50 %. La composition anti-statique comprend un sel comprenant un cation alcalin (par ex., un cation lithium) ou un ion des terres rares et un contre-ion, un composé organique comprenant des groupes fonctionnels éther et facultativement hydroxyle, et un liant. La composition peut en outre comprendre une charge ou un agent de réticulation.

[0012] L'un des inconvénients des agents anti-statiques internes et des agents anti-statiques externes est leur compatibilité avec plusieurs polymères ou céramiques. Un autre inconvénient est que l'effet anti-statique fourni est typiquement temporaire, ce qui limite la durée de vie des articles. Par conséquent, afin de posséder un effet anti-statique à long terme, des composés anti-statiques externes doivent être réappliqués après une certaine durée, ce qui vient s'ajouter au coût et à la complexité de fabrication.

### Résumé de l'invention

[0013] La présente invention vise à pallier un ou plusieurs des inconvénients ci-dessus. Un objet de l'invention est de fournir un article comprenant un substrat comprenant un revêtement anti-statique, ce qui fournit une protection de la surface contre les dommages, tels que les rayures ou les indentations. Un autre objet est de fournir un article comprenant un substrat et un revêtement anti-statique transparent. Un autre objet est de fournir un article comprenant un substrat et un revêtement anti-statique présentant une excellente adhérence au substrat.

[0014] Un autre objet de l'invention est de fournir un procédé pour produire un tel article, le procédé ne nécessitant pas l'utilisation de composés corrosifs ou toxiques, étant réalisé à des températures modérées et ne nécessitant pas de longs temps de traitement.

[0015] Selon un premier aspect de l'invention, il est divulgué un article comprenant un substrat et un revêtement anti-statique présent sur au moins une partie d'une surface du substrat comme mentionné dans les revendications annexées.

[0016] Le substrat comprend ou consiste essentiellement en une céramique et/ou un polymère. Avantagusement, le polymère est un polyuréthane, de préférence un polyuréthane thermoplastique.

[0017] On entend par „consistant essentiellement en“, dans la présente invention, que la quantité d'impuretés ou d'autres composés présents dans le substrat est avantagusement inférieure à 1 % en poids, de préférence inférieure à 0,5 % en poids, de manière davantage préférée inférieure à 0,1 % en poids, telle qu'inférieure à la limite de détection des techniques d'analyse utilisées pour déterminer la composition, telles que la spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS).

[0018] Avantagusement, l'article est un composant de montre. Des exemples non limitatifs de composants de montre comprennent les boîtes de montre et les bracelets.

[0019] Le revêtement anti-statique est un revêtement hybride organique-inorganique réticulé comprenant au moins un groupe fonctionnel époxy R<sup>1</sup>. Facultativement, le groupe fonctionnel époxy comprend au moins un atome d'halogène. Avantagusement, l'atome d'halogène est un fluor, un chlore, un brome, ou un iode. Quand R<sup>1</sup> comprend deux atomes d'halogène ou plus, ils peuvent être identiques ou différents, c'est-à-dire une combinaison de deux ou plus de deux parmi un fluor, un chlore, un brome, et un iode.

[0020] Le revêtement anti-statique, en d'autres termes le revêtement hybride organique-inorganique réticulé, comprend en outre du silicium et/ou du titane. Avantagusement, le revêtement hybride organique-inorganique réticulé est lié à la céramique et/ou au polymère au moyen d'une interaction polaire entre le revêtement et le substrat.

[0021] Le revêtement hybride organique-inorganique réticulé comprend en outre un composé d'ammonium et/ou de l'acide phosphorique (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>). Avantagusement, le revêtement comprend un composé d'ammonium et de l'acide phosphorique.

[0022] Avantagusement, le composé d'ammonium est un composé de ou un groupe trialkylammonium. Avantagusement, chaque groupe alkyle est, individuellement, un alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>20</sub>, de préférence un alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>12</sub>, par exemple un alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>8</sub>, un alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>, de manière davantage préférée un alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>, tel qu'un méthyle, un éthyle, un propyle ou un butyle.

[0023] Facultativement, le composé d'ammonium est lié à un composé de silane. Avantagusement, le composé d'ammonium est lié de manière covalente au composé de silane.

[0024] Avantagusement, le revêtement anti-statique possède une résistivité de surface d'au plus 10<sup>10</sup> Ω/cm, de préférence d'au plus 10<sup>9</sup> Ω/cm, de manière encore davantage préférée d'au plus 10<sup>8</sup> Ω/cm, mesurée au moyen d'un multimètre à électrodes de type ponctuelles.

[0025] Avantagusement, le revêtement anti-statique possède une capacité de transmission optique dans la lumière visible d'au moins 90 %, de préférence d'au moins 92 %, de manière davantage préférée d'au moins 95 %. Un revêtement ayant une capacité de transmission optique dans la lumière visible d'au moins 90 % est considéré comme un revêtement transparent dans le cadre de la présente divulgation. En d'autres termes, les revêtements anti-statiques de la présente invention sont avantagusement transparents.

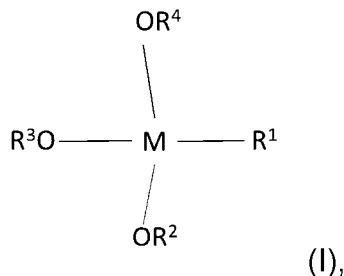
[0026] Avantagusement, le revêtement anti-statique possède une absorption lumineuse de moins de 5 %, de préférence de moins de 4 %, par exemple de moins de 3 %, de manière davantage préférée de moins de 2 %.

[0027] Avantagusement, lorsque le revêtement anti-statique comprend du silicium, le revêtement hybride organique-inorganique réticulé comprend en outre des liaisons carbone-silicium. Avantagusement, lorsque le revêtement anti-statique comprend du titane, le revêtement hybride organique-inorganique réticulé comprend en outre des liaisons carbone-titane. Avantagusement, lorsque le revêtement anti-statique comprend du silicium et du titane, le revêtement hybride organique-inorganique réticulé comprend en outre des liaisons carbone-silicium et des liaisons carbone-titane.

**[0028]** Selon un deuxième aspect de l'invention, il est divulgué un procédé pour produire un article comprenant un substrat et un revêtement anti-statique présent sur au moins une partie d'une surface du substrat comme mentionné dans les revendications annexées.

**[0029]** Le procédé comprend la fourniture d'un substrat. Le substrat est avantageusement tel que décrit ci-dessus.

**[0030]** Le procédé comprend en outre la fourniture d'un premier composé selon la formule (I)



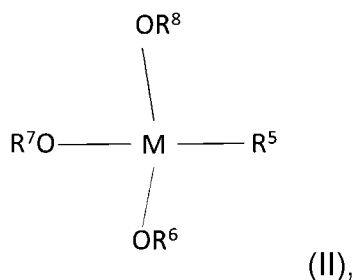
dans laquelle

M est un silicium ou un titane,

R<sup>1</sup> est un groupe fonctionnel époxy, et

R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, et R<sup>4</sup> sont chacun indépendamment les uns des autres H, un alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>20</sub>, un aryle en C<sub>3</sub> à C<sub>10</sub>, un alcényle en C<sub>2</sub> à C<sub>20</sub>, un alkylaryle en C<sub>4</sub> à C<sub>20</sub>, ou un arylalkyle en C<sub>4</sub> à C<sub>20</sub>.

**[0031]** Le procédé comprend en outre la fourniture d'un second composé selon la formule (II)



dans laquelle

M est un silicium ou un titane,

R<sup>5</sup> est un groupe fonctionnel pouvant être réticulé, et

R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, et R<sup>8</sup> sont chacun indépendamment les uns des autres H, un alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>20</sub>, un aryle en C<sub>3</sub> à C<sub>10</sub>, un alcényle en C<sub>2</sub> à C<sub>20</sub>, un alkylaryle en C<sub>4</sub> à C<sub>20</sub>, ou un arylalkyle en C<sub>4</sub> à C<sub>20</sub>.

**[0032]** On entend par „groupe fonctionnel pouvant être réticulé“, dans le cadre de la présente divulgation, un groupe fonctionnel qui est capable de réagir avec d'autres groupes fonctionnels. Lors de la réaction, des liaisons covalentes sont formées, ce qui permet d'obtenir un polymère réticulé. Un polymère réticulé peut être considéré comme un polymère présentant une structure tridimensionnelle.

**[0033]** Avantageusement, R<sup>5</sup> est un groupe pouvant être thermo-réticulé et/ou un groupe pouvant être photo-réticulé. En d'autres termes, R<sup>5</sup> peut être thermo-réticulé, photo-réticulé, ou les deux.

**[0034]** On entend par „groupe pouvant être thermo-réticulé“, dans le cadre de la présente divulgation, que la réticulation de R<sup>5</sup> est induite et/ou a lieu par réticulation thermique, également appelée durcissement thermique. Un durcissement thermique est effectué par exposition du groupe pouvant être (thermo-)réticulé et donc, dans la présente divulgation, du prépolymère comprenant un tel groupe pouvant être réticulé, à une température élevée, c'est-à-dire par chauffage du prépolymère.

**[0035]** On entend par „groupe pouvant être photo-réticulé“, dans le cadre de la présente divulgation, que la réticulation de R<sup>5</sup> est induite et/ou a lieu par réticulation photochimique, également appelée durcissement photochimique. Un durcissement photochimique est effectué par exposition du groupe pouvant être (photo-)réticulé et donc, dans la présente divulgation, du prépolymère comprenant un tel groupe pouvant être réticulé, à un rayonnement. Avantageusement, le rayonnement comprend un ou plusieurs parmi un rayonnement infrarouge (IR), un rayonnement ultraviolet (UV), ou un rayonnement avec une lumière présentant une longueur d'onde dans la gamme de longueurs d'onde de la lumière visible (VIS).

**[0036]** Avantageusement,  $R^5$  est un groupe fonctionnel sélectionné dans le groupe consistant en un époxy, un (méth)acrylate, un ester, un mercapto, un vinyle, et un uréthane (méth)acrylé. On entend par „(méth)acrylate“, dans la présente divulgation, que le groupe fonctionnel peut être un acrylate ou un méthacrylate.

**[0037]** Avantageusement,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ , et  $R^8$  sont chacun indépendamment les uns des autres H ou un alkyle en  $C_1$  à  $C_{20}$ , de préférence un alkyle en  $C_1$  à  $C_8$ , de manière davantage préférée un alkyle en  $C_1$  à  $C_6$ , de manière préférée entre toutes un alkyle en  $C_1$  à  $C_4$ . En particulier,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ , et  $R^8$  sont chacun indépendamment un méthyle ( $-CH_3$ , c'est-à-dire un alkyle en  $C_1$ ), ou un éthyle ( $-C_2H_5$ , c'est-à-dire un alkyle en  $C_2$ ).

**[0038]** Le procédé comprend en outre l'hydrolyse du premier composé et du second composé en présence d'eau. Lors de l'hydrolyse, la chaîne alkyle en  $C_1$  à  $C_8$  de l'un quelconque parmi  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ , et  $R^8$  est convertie en un, ou réagit avec la formation d'un, atome d'hydrogène, ce qui forme des groupes hydroxyle. La réaction d'hydrolyse produit également des molécules d'alcool de formule  $C_xH_{2x+1}OH$ , dans laquelle  $x$  est le nombre d'atomes de carbone dans la chaîne alkyle en  $C_1$  à  $C_8$  de  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ , et  $R^8$  (c'est-à-dire que  $x$  est entre 1 et 8).

**[0039]** Le procédé comprend en outre la condensation du premier composé hydrolysé et du second composé hydrolysé. Lors de la condensation, des molécules d'eau se forment et sont éliminées. Un prépolymère est obtenu à partir du premier composé hydrolysé et du second composé hydrolysé. Le prépolymère comprend  $R^1$  et  $R^5$  comme groupes fonctionnels. Le prépolymère peut être considéré comme étant un dénommé „sol“.

**[0040]** Le procédé comprend en outre l'ajout d'un composé d'ammonium et/ou d'acide phosphorique au prépolymère. Avantageusement, le composé d'ammonium est tel que décrit ci-dessus. Avantageusement, le composé d'ammonium et/ou l'acide phosphorique se dissout ou se disperse au moins partiellement dans le prépolymère.

**[0041]** Avantageusement, le composé d'ammonium et/ou l'acide phosphorique est (sont) ajouté(s) de sorte que le prépolymère comprenant les un ou plusieurs sel d'ammonium et/ou acide phosphorique comprenne entre 5 % et 50 % en poids du composé d'ammonium et/ou d'acide phosphorique, de préférence entre 10 % et 45 % en poids, de manière davantage préférée entre 15 % et 40 % en poids, tel qu'entre 20 % et 30 % en poids, sur la base du poids total du prépolymère comprenant le composé d'ammonium et/ou l'acide phosphorique.

**[0042]** Le prépolymère comprenant le composé d'ammonium et/ou l'acide phosphorique est appliqué sur au moins une partie d'une surface du substrat. L'application peut être réalisée par des procédés connus dans la technique, par exemple par coulée ou trempage du substrat dans le prépolymère, pulvérisation ou électropulvérisation du prépolymère sur le substrat, revêtement par barre, ou revêtement rouleau à rouleau.

**[0043]** Le procédé comprend en outre l'induction de la réticulation du prépolymère comprenant le composé d'ammonium et/ou l'acide phosphorique appliqué sur au moins une partie de la surface du substrat. Avantageusement, le prépolymère est réticulé au moyen d'une réticulation du groupe fonctionnel  $R^5$  pouvant être réticulé.

**[0044]** Lorsque  $R^5$  est un groupe fonctionnel pouvant être thermo-réticulé, la réticulation est avantageusement induite et/ou réalisée par exposition du prépolymère à une température jusqu'à 250 °C, avantageusement une température entre 25 °C et 250 °C, de préférence entre 30 °C et 250 °C, tel qu'entre 40 °C et 225 °C, de manière davantage préférée entre 50 °C et 200 °C, ou de manière encore davantage préférée entre 100 °C et 175 °C.

**[0045]** Quand  $R^5$  est un groupe fonctionnel pouvant être photo-réticulé, la réticulation est avantageusement induite et/ou effectuée par exposition du prépolymère à un rayonnement. Avantageusement, le rayonnement est un rayonnement IR ou un rayonnement UV, ou une combinaison de ceux-ci.

**[0046]** Quand  $R^5$  est un groupe fonctionnel pouvant être thermo-réticulé et pouvant être photo-réticulé, la réticulation est avantageusement induite et/ou effectuée par exposition du prépolymère à une température allant jusqu'à 250 °C et à un rayonnement.

**[0047]** Lors de la réticulation du prépolymère, un article comprenant le substrat et un revêtement anti-statique recouvrant au moins une partie d'une surface du substrat est obtenu. Le revêtement anti-statique comprend au moins un groupe fonctionnel  $R^1$  (un dénommé „gel“). Le revêtement antistatique est un revêtement hybride organique-inorganique réticulé. Le revêtement anti-statique possède une résistivité de surface d'au plus  $10^{10}$   $\Omega/cm$ , de préférence d'au plus  $10^9$   $\Omega/cm$ , de manière encore davantage préférée d'au plus  $10^8$   $\Omega/cm$ , mesurée au moyen d'un multimètre à électrodes de type ponctuelles.

**[0048]** Avantageusement, le revêtement hybride organique-inorganique réticulé est lié à la céramique et/ou au polymère du substrat au moyen d'une interaction polaire.

**[0049]** Selon un troisième aspect de l'invention, il est divulgué une utilisation d'un article du premier aspect tel que mentionné dans les revendications annexées. Avantageusement, l'article est utilisé dans une montre.

**[0050]** Selon un quatrième aspect de l'invention, il est divulgué une utilisation d'un procédé du deuxième aspect tel que mentionné dans les revendications annexées. Avantageusement, le procédé est utilisé pour obtenir un composant anti-statique de montre.

**[0051]** Les avantages des procédés de la présente divulgation comprennent, sans s'y limiter, la possibilité d'appliquer un revêtement antistatique sur une large plage de substrats, dans lequel le revêtement antistatique possède une excellente

adhérence au substrat. Un avantage supplémentaire est que les procédés sont particulièrement appropriés pour appliquer un revêtement anti-statique sur des substrats à géométrie complexe d'une manière homogène. L'épaisseur du revêtement peut être bien contrôlée afin que l'épaisseur reste dans les tolérances. De telles tolérances sont typiquement définies par l'utilisation de l'article obtenu.

### Brève description des figures

[0052] Des aspects de l'invention vont maintenant être décrits plus en détail en se référant aux dessins annexés, sur lesquels des numéros de référence identiques illustrent des éléments identiques et dans lesquels :

- la Figure 1 représente schématiquement les étapes d'un procédé selon la présente divulgation,
- la Figure 2 montre une plaque en céramique comprenant un revêtement anti-statique selon l'invention,
- la Figure 3 montre une boîte de montre en céramique comprenant un revêtement anti-statique selon l'invention,
- les Figures 4A et 4B montrent le comportement (anti-)statique d'une plaque en céramique non traitée et d'une plaque en céramique traitée, respectivement,
- la Figure 5 montre un bracelet de montre en TPU comprenant un revêtement anti-statique selon l'invention.

### Description détaillée de l'invention

[0053] La Figure 1 représente schématiquement les étapes d'un procédé selon la présente divulgation. Le procédé 10 comprend l'étape de fourniture d'un substrat 1. Avantageusement, le substrat comprend ou consiste essentiellement en un matériau céramique et/ou un polymère.

[0054] Avantageusement, le substrat comprend une céramique ou une combinaison de céramiques. Une céramique particulièrement appropriée est une biocéramique. Une biocéramique est, dans le cadre de la présente divulgation, une composition hybride d'un matériau ou composé céramique et d'un matériau biosourcé. Par exemple, le matériau biosourcé peut être issu d'huile de ricin.

[0055] En variante ou en plus, et avantageusement, le substrat comprend un polymère ou une combinaison de polymères, y compris des copolymères. Des exemples non limitatifs de polymères et de copolymères comprennent un polyuréthane, tel qu'un polyuréthane thermoplastique (TPU), un polyéthylène, un polypropylène, un polyester (par ex., un PBT ou un PET), un polyamide (par ex., PA6, PA6-6), un polyimide, un polyamide-imide, un polystyrène, un polytétrafluoroéthylène (PTFE), un polyméthacrylate de méthyle, un polycarbonate, et un méthacrylate-acrylonitrile-butadiène-styrène (MABS).

[0056] Facultativement, le substrat peut comprendre d'autres additifs. De tels additifs peuvent être des additifs connus dans la technique, tels que des charges ou des retardateurs de flamme.

[0057] Le procédé comprend en outre la fourniture d'un premier composé 3 selon la formule (I), la formule (I) étant telle que décrite ci-dessus.

[0058] Avantageusement,  $R^1$  comprend ou consiste essentiellement en un groupe fonctionnel époxy (c'est-à-dire un groupe fonctionnel oxirane). Par exemple,  $R^1$  peut être un alpha-époxy ou un 1,2-époxy, qui comprend une structure cyclique à trois chaînons.

[0059] Avantageusement, un „alkyle en  $C_1$  à  $C_{20}$ “ comprend des groupes fonctionnels alkyle comprenant entre 1 et 20 atomes de carbone dans la chaîne. Avantageusement, l'alkyle en  $C_1$  à  $C_{20}$  est un alkyle en  $C_1$  à  $C_{12}$ , de préférence un alkyle en  $C_1$  à  $C_{10}$ , tel qu'un alkyle en  $C_1$  à  $C_8$ , un alkyle en  $C_1$  à  $C_6$ , ou un alkyle en  $C_1$  à  $C_4$ .

[0060] Avantageusement, un „aryle en  $C_3$  à  $C_{10}$ “ comprend des groupes fonctionnels aryle comprenant entre 3 et 10 atomes de carbone dans la chaîne. Par exemple,  $R^1$  peut comprendre un groupe fonctionnel phényle, ou peut être un (alkyle en  $C_3$  à  $C_{20}$ )phényle.

[0061] Avantageusement, un „alcényle en  $C_2$  à  $C_{20}$ “ comprend des groupes fonctionnels alcényle comprenant entre 2 et 20 atomes de carbone dans la chaîne. Avantageusement, l'alcényle en  $C_2$  à  $C_{20}$  est un alcényle en  $C_2$  à  $C_{12}$ , de préférence un alcényle en  $C_2$  à  $C_{10}$ , tel qu'un alcényle en  $C_2$  à  $C_8$ , un alkyle en  $C_2$  à  $C_6$ , ou un alcényle en  $C_2$  à  $C_4$ .

[0062] Le procédé comprend en outre la fourniture d'un second composé 4 selon la formule (II), la formule (II) étant telle que décrite ci-dessus.

[0063] Avantageusement, le premier composé et le second composé sont hydrolysés 5 comme expliqué ci-dessus. Avantageusement, le premier composé hydrolysé et le second composé hydrolysé sont condensés 6 comme expliqué ci-dessus, ce qui permet d'obtenir un prépolymère.

[0064] Le procédé comprend en outre l'ajout d'un composé d'ammonium et/ou d'acide phosphorique 7 au prépolymère. Avantageusement, le composé d'ammonium est tel que décrit ci-dessus. Avantageusement, le composé d'ammonium et/ou l'acide phosphorique est (sont) ajouté(s) au prépolymère en une quantité telle que décrite ci-dessus.

[0065] Facultativement, d'autres composés ou substances peuvent être ajoutés au prépolymère. Par exemple, un tensioactif peut être ajouté au prépolymère. Avantageusement, lorsqu'un tensioactif est ajouté, il est ajouté en une quantité entre 0,5 % et 30 % en poids, sur la base du poids total du prépolymère comprenant le composé d'ammonium et/ou l'acide phosphorique.

[0066] Avantageusement, le prépolymère comprenant le composé d'ammonium et/ou l'acide phosphorique est appliqué sur au moins une partie d'une surface du substrat comme expliqué ci-dessus. Divers procédés d'application connus dans la technique peuvent être utilisés. Un procédé préféré comprend l'immersion du substrat dans le prépolymère, ce qui met en contact (la partie de) la surface du substrat sur laquelle le prépolymère doit être appliqué avec le prépolymère. Le substrat peut être immergé dans le prépolymère au moyen d'un trempage du substrat dans le prépolymère.

[0067] Le procédé comprend en outre la réticulation 9 du prépolymère, ce qui permet d'obtenir un revêtement anti-statique sur le substrat. La réticulation 9 est avantageusement réalisée comme décrit ci-dessus.

[0068] Facultativement, le substrat peut être prétraité 2 avant d'appliquer 8 le prépolymère sur au moins une partie d'une surface du substrat (dénommé prétraitement). Des exemples appropriés de prétraitements comprennent un nettoyage d'au moins (une partie de) la surface du substrat (un dénommé prénettoyage). Le prénettoyage peut être réalisé par des procédés connus dans la technique. Des exemples non limitatifs comprennent un meulage et un polissage, un nettoyage chimique, un nettoyage par ultrasons, un sablage, un traitement par plasma à pression atmosphérique ou à pression réduite, un traitement corona (plasma à l'air), et un traitement alcalin.

[0069] Avantageusement, le revêtement anti-statique est un revêtement hybride organique-inorganique. Avantageusement, le revêtement antistatique est un revêtement hybride organique-inorganique réticulé. Avantageusement, le revêtement anti-statique est lié à la surface du substrat au moyen d'une ou d'interaction(s) polaire(s).

[0070] Avantageusement, le revêtement hybride organique-inorganique réticulé comprend un ou plusieurs parmi le silicium, le titane, le zirconium, l'aluminium, le fer, ou le bore, de préférence le silicium et/ou le titane.

[0071] Avantageusement, le revêtement hybride organique-inorganique réticulé comprend en outre des liaisons carbone-silicium.

[0072] Avantageusement, le revêtement présente une épaisseur entre 1 µm et 20 µm, de préférence entre 1,2 µm et 10 µm, comme entre 1,5 µm et 5 µm. Comme on le comprendra, l'épaisseur optimale du revêtement dépend, entre autres, du substrat, en particulier de sa composition et de sa forme, de la saturation et de la transparence requises du revêtement, et de l'utilisation prévue de l'article.

## Exemples

### Exemple 1

[0073] Une plaque en céramique et une boîte de montre en céramique ont été fournies comme substrats.

[0074] Un prépolymère a été préparé. Un composé de triméthylammonium, lié de manière covalente à un composé silane, et de l'acide phosphorique ont été ajoutés au prépolymère en une quantité telle que le prépolymère comprenant le triméthylammonium et l'acide phosphorique comprenne 30 % en poids du composé de triméthylammonium et d'acide phosphorique.

[0075] Le prépolymère, comprenant le composé de triméthylammonium et l'acide phosphorique, a été appliqué sur les substrats en céramique par l'immersion des substrats en céramique dans le prépolymère à une vitesse de 100 mm/min. Après avoir retiré les substrats en céramique du prépolymère, le prépolymère présent sur la céramique a été réticulé en soumettant le substrat à un durcissement thermique à 95 °C pendant 1 heure.

[0076] La Figure 2 montre le substrat en céramique plat après réticulation. La Figure 3 montre la boîte de montre après réticulation. Il est clair que le revêtement anti-statique recouvre de manière homogène les surfaces.

[0077] Les propriétés anti-statiques ont été testées par le chargement de la surface par le frottement intensif de la surface avec un tissu textile, directement suivi par le positionnement de la surface frottée au-dessus d'un plateau comprenant des cendres. La distance entre la surface frottée et le plateau était entre 3 et 5 cm. Le même test a également été réalisé sur le substrat en céramique de référence sans aucun traitement anti-statique.

[0078] La Figure 4A montre que le substrat en céramique de référence a attiré une quantité significative de cendres, indiquant une attraction statique claire. La Figure 4B montre que le substrat en céramique ayant le revêtement anti-statique de l'invention n'a attiré aucune cendre, démontrant clairement les propriétés anti-statiques. Des résultats similaires ont été obtenus sur la boîte de montre en céramique.

[0079] L'adhérence des échantillons en céramique a été testée selon la norme ASTM 3359-95A, et a montré une adhérence de 100 % (aucun décollement constaté).

### Exemple 2

[0080] Un bracelet de montre en polyuréthane thermoplastique (TPU) a été fourni comme substrat.

[0081] Le prépolymère de l'exemple 1 a été appliqué sur le bracelet en TPU par l'immersion du bracelet dans le prépolymère à une vitesse de 100 mm/min. Après avoir retiré le bracelet en TPU du prépolymère, le prépolymère présent sur le bracelet a été réticulé en soumettant le substrat à un durcissement thermique à 95 °C pendant 1 heure.

[0082] La Figure 5 montre le bracelet en TPU après réticulation. Il est clair que le revêtement anti-statique recouvre de manière homogène les surfaces.

[0083] Les propriétés anti-statiques ont été testées comme décrit pour l'Exemple 1. Le TPU ayant le revêtement anti-statique de l'invention n'a attiré aucune cendre, démontrant clairement les propriétés anti-statiques, tandis que le TPU de référence, sans aucun traitement anti-statique, a attiré une quantité significative de cendres.

[0084] L'adhérence du bracelet en TPU traité a été testée selon la norme ASTM 3359-95A, et a montré une adhérence de 100 % (aucun décollement constaté).

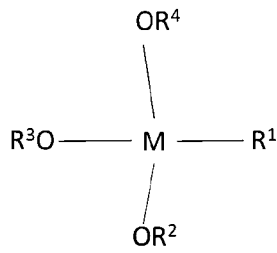
## Nomenclature

### [0085]

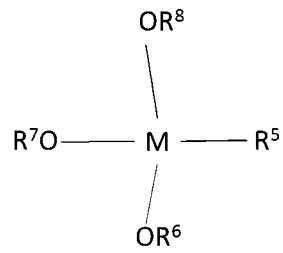
- 1 fourniture d'un substrat
- 2 prétraitement facultatif du substrat
- 3 fourniture d'un premier composé
- 4 fourniture d'un second composé
- 5 hydrolyse
- 6 condensation
- 7 ajouter un composé d'ammonium et/ou de l'acide phosphorique
- 8 appliquer sur le substrat
- 9 réticuler
- 10 procédé

## Revendications

1. Article comprenant un substrat et un revêtement anti-statique présent sur au moins une partie d'une surface du substrat, dans lequel le substrat comprend une céramique et/ou un polymère, dans lequel le revêtement anti-statique est un revêtement hybride organique-inorganique réticulé comprenant au moins un groupe fonctionnel époxy R1, caractérisé en ce que le revêtement hybride organique-inorganique réticulé comprend un composé d'ammonium et/ou de l'acide phosphorique, le revêtement anti-statique possède une résistivité de surface d'au plus  $10^{10} \Omega/\text{cm}$  telle que mesurée au moyen d'un multimètre à électrodes de type ponctuelles, et le revêtement hybride organique-inorganique réticulé comprend du silicium et/ou du titane.
2. Article selon la revendication 1, dans lequel le composé d'ammonium est un groupe trialkylammonium, facultativement lié à un composé silane.
3. Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le revêtement anti-statique possède une résistivité de surface d'au plus  $10^9 \Omega/\text{cm}$ , telle que mesurée au moyen d'un multimètre à électrodes de type ponctuelles.
4. Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le revêtement possède une capacité de transmission optique dans la lumière visible d'au moins 90 %, de préférence d'au moins 95 %.
5. Article selon la revendication 3, dans lequel le revêtement possède une absorption lumineuse de moins de 5 %, de préférence de moins de 2 %.
6. Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le revêtement hybride organique-inorganique réticulé comprend des liaisons carbone-silicium et/ou des liaisons carbone-titane, lorsque le revêtement comprend du silicium et/ou du titane, respectivement.
7. Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le substrat comprend une céramique, dans lequel la céramique est une composition hybride d'une céramique et d'un composé biosourcé.
8. Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le substrat comprend un polymère, dans lequel le polymère est un polyuréthane, de préférence un polyuréthane thermoplastique.
9. Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'article est un composant de montre.
10. Procédé (10) pour la production d'un article comprenant un substrat et un revêtement anti-statique présent sur au moins une partie d'une surface du substrat, dans lequel le substrat comprend une céramique et/ou un polymère, le procédé comprenant :
  - la fourniture d'un substrat (1) comprenant une céramique et/ou un polymère,
  - la fourniture d'un premier composé selon la formule (I) (3) et d'un second composé selon la formule (II) (4)



(I)



(II),

dans laquelle

M est un silicium ou un titane,

R<sup>1</sup> est un groupe fonctionnel époxy,

R<sup>5</sup> est un groupe fonctionnel pouvant être réticulé,

R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, et R<sup>8</sup> sont chacun indépendamment les uns des autres H, un alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>20</sub>, un aryle en C<sub>3</sub> à C<sub>10</sub>, un alcényle en C<sub>2</sub> à C<sub>20</sub>, un alkylaryle en C<sub>4</sub> à C<sub>20</sub>, ou un arylalkyle en C<sub>4</sub> à C<sub>20</sub>,

– l'hydrolyse (5) du premier composé et du second composé en présence d'eau,

– la condensation (6) du premier composé hydrolysé et du second composé hydrolysé, ce qui permet d'obtenir un prépolymère comprenant R<sup>1</sup> et R<sup>5</sup> comme groupes fonctionnels,

– l'ajout (7) d'un composé d'ammonium et/ou d'acide phosphorique au prépolymère,

– l'application (8) du prépolymère comprenant le composé d'ammonium et/ou l'acide phosphorique sur au moins une partie d'une surface du substrat, et

– l'induction de la réticulation (9) du groupe fonctionnel R<sup>5</sup> pouvant être réticulé par l'exposition du prépolymère comprenant le composé d'ammonium et/ou l'acide phosphorique à un ou plusieurs parmi une température allant jusqu'à 250 °C, un rayonnement ultraviolet, UV, ou un rayonnement infrarouge, IR, ce qui permet d'obtenir un article comprenant un substrat et un revêtement anti-statique recouvrant au moins une partie d'une surface du substrat, caractérisé en ce que le revêtement anti-statique est un revêtement hybride organique-inorganique réticulé comprenant au moins un groupe fonctionnel R<sup>1</sup>, et en ce que le revêtement anti-statique possède une résistivité de surface d'au plus 10<sup>10</sup> Ω/cm telle que mesurée au moyen d'un multimètre à électrodes de type ponctuelles.

11. Procédé selon la revendication 10, dans lequel le composé d'ammonium est un groupe trialkylammonium, facultativement lié à un composé silane.
12. Procédé (10) selon l'une quelconque des revendications 10 à 11, dans lequel R<sup>5</sup> est un groupe fonctionnel sélectionné dans le groupe constitué par un époxy, un (méth)acrylate, un ester, un mercapto, un vinyle, et un uréthane (méth)acrylé.
13. Procédé selon la revendication 10 ou la revendication 12, dans lequel la réticulation est réalisée à une température entre 50 et 200 °C, de préférence entre 100 °C et 175 °C.
14. Utilisation d'un article selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 dans une montre.
15. Utilisation d'un procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 13, pour obtenir un composant anti-statique de montre.

Fig. 1

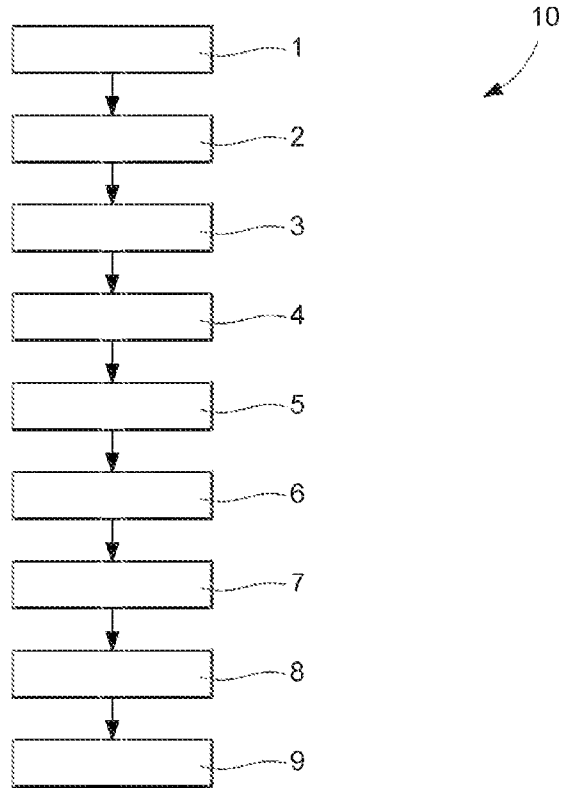


Fig. 2



Fig. 3



Fig. 4A

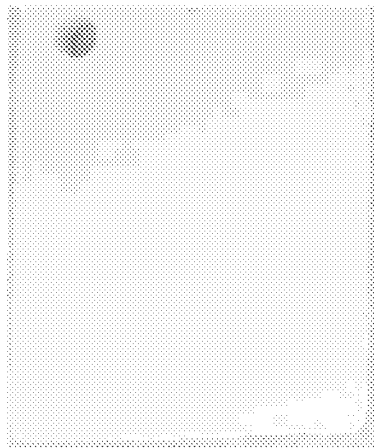


Fig. 4B

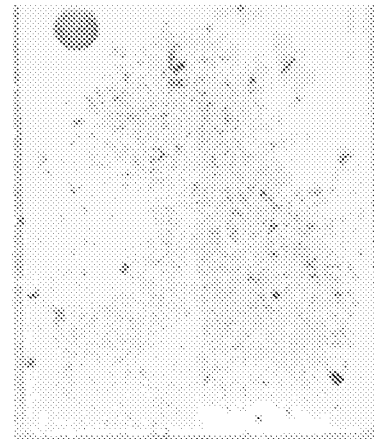


Fig. 5

