

(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
23 mai 2013 (23.05.2013)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2013/072622 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C03C 17/42 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2012/052621

(22) Date de dépôt international :
14 novembre 2012 (14.11.2012)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1160419 16 novembre 2011 (16.11.2011) FR

(71) Déposant : SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE
[FR/FR]; 18 Avenue d'Alsace, F-COURBEVOIE 92400 (FR).

(72) Inventeurs : THOUMAZET, Claire; 25 rue de Cléry, F-75002 Paris (FR). MELCHER, Martin; Auf der Pief 16, 52134 Herzogenrath (DE). HUIGNARD, Arnaud; 10 rue Philippe Auguste, F-60200 Huignard (FR). LANTE, Raphaël; Brabantstr. 10-18, 52134 Herzogenrath (DE).

(74) Mandataire : SAINT-GOBAIN RECHERCHE; 39 Quai Lucien Lefranc, F-93300 Aubervilliers (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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))

(54) Title : HYDROPHOBIC GLAZING

(54) Titre : VITRAGE HYDROPHOBE

(57) Abstract : The invention relates to a method for manufacturing a hydrophobic glazing comprising the following consecutive steps: (a) formation of a layer of carbon-rich silicon oxycarbide (SiO_xC_y) at the surface of a substrate made of mineral glass via chemical deposit in the vaporous phase (CVD) on at least one portion of the surface of said substrate whereby said surface is exposed to a flow of reactive gases containing ethylene (C_2H_4), silane (SiH_4), and carbon dioxide (CO_2), at a temperature between 600°C and 680°C, the volume ratio of ethylene to silane ($\text{C}_2\text{H}_4:\text{SiH}_4$) during step (a) being lesser than or equal to 3.3, (b) formation of a layer of SiO_2 on the layer of silicon oxycarbide deposited in step (a), or (b') formation of a layer of silicon oxycarbide having low carbon content, presenting an average C:Si ratio lower than 0.2, (c) annealing and/or shaping of the substrate resulting from step (b) or (b'), at a temperature between 580°C and 700°C, (d) activation of the layer of silica formed in step (b) or activation of the layer of silicon oxycarbide formed in step (b') via plasma treatment or acid or basic chemical treatment, and (e) grafting, via covalent bond, of a fluorinated hydrophobe. The invention also relates to a hydrophobic glazing, preferably a windscreen, capable of being obtained by such a method.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de fabrication d'un vitrage hydrophobe comprenant les étapes successives suivantes : (a) formation d'une couche d'oxycarbure de silicium (SiO_xC_y) riche en carbone à la surface d'un substrat en verre minéral, par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) sur au moins une partie de la surface dudit substrat par mise en contact de ladite surface avec un flux de gaz réactifs contenant de l'éthylène (C_2H_4), du silane (SiH_4) et du dioxyde de carbone (CO_2), à une température comprise entre 600 °C et 680 °C, le rapport volumique d'éthylène/silane ($\text{C}_2\text{H}_4/\text{SiH}_4$) au cours de l'étape (a) étant inférieur ou égal à 3,3, (b) formation d'une couche de SiO_2 sur la couche d'oxycarbure de silicium déposée à l'étape (a), ou (b') formation d'une couche d'oxycarbure de silicium pauvre en carbone, présentant un rapport moyen C/Si inférieur à 0,2, (c) recuit et/ou mise en forme du substrat obtenu à l'issue de l'étape (b) ou (b'), à une température comprise entre 580 °C et 700 °C, (d) activation de la couche de silice formée à l'étape (b) ou de la couche d'oxycarbure de silicium formée à l'étape (b') par traitement plasma ou traitement chimique acide ou basique, et (e) greffage, par liaison covalente, d'un agent hydrophobe fluoré. Elle concerne également un vitrage hydrophobe, de préférence un pare-brise, susceptible d'être obtenu par un tel procédé.

WO 2013/072622 A1

VITRAGE HYDROPHOBE

La présente invention concerne un procédé de préparation d'un vitrage hydrophobe ainsi qu'un vitrage hydrophobe, en particulier un pare-
5 brise, obtenu par ce procédé.

Il existe sur le marché de nombreux produits en verre minéral présentant une surface hydrophobe obtenue par greffage covalent d'agents hydrophobes présentant généralement une chaîne siliconée ou perfluoroalkylée.

10 Ces produits en verre à caractère hydrophobe sont utilisés par exemple en tant que vitrages pour fenêtres, pour cabines de douche, ou pour vitrages automobiles.

La plupart des produits perdent toutefois progressivement leur caractère hydrophobe au bout d'un certain temps qui peut aller de quelques
15 mois à quelques années. Cette perte d'hydrophobie est particulièrement rapide pour des vitrages, tels que des pare-brise, soumis à des sollicitations chimiques et physiques importantes, comme l'essuyage par des essuie-glaces, les changements de température, la pollution atmosphérique, la lumière du soleil, etc.

20 La demande internationale WO2010/125964 divulgue un vitrage hydrophobe constitué d'un substrat en verre minéral, d'une sous-couche d'accrochage à base d'un composé organométallique pouvant contenir de 0,3 à 50 % d'atomes de carbone, d'azote, de chlore et/ou de fluor. La sous-couche présente des fonctions capables de réagir avec les fonctions silyle
25 d'un agent hydrophobe de type éther fluoré.

La demande internationale WO2010/079299 au nom de la Demanderesse, divulgue un procédé d'obtention d'un revêtement hydrophobe sur un substrat en verre comprenant la formation d'une sous-couche à base d'oxycarbure de silicium. Le paramètre déterminant pour la
30 durabilité est la rugosité de la sous-couche d'accrochage, qui doit être au moins égale à 4 nm (rugosité RMS).

La société Central Glass Co. propose actuellement sous la dénomination commerciale Aquasplash® des pare-brise hydrophobes avec une couche de surface constituée d'un mélange de fluorosilanes et de silicone. La Demanderesse a toutefois constaté que la durabilité de ces vitrages était inférieure à 3 ans.

Il n'existe ainsi jusqu'à présent aucune solution permettant de proposer des pare-brise conservant un caractère hydrophobe satisfaisant pendant au moins 3 ans.

Dans le cadre de ses recherches visant à améliorer le caractère hydrophobe des pare-brise et à le prolonger même au-delà de ces trois ans, la Demanderesse a constaté, avec une certaine surprise, que la composition chimique d'une couche d'accrochage en oxycarbure de silicium, et notamment la richesse en carbone d'une telle couche, utilisée ensuite pour le greffage covalent d'un agent hydrophobe, avait une influence significative et imprévue sur la longévité du revêtement hydrophobe greffé.

La Demanderesse a observé en particulier que, lorsque le rapport carbone/silicium (C/Si) dans une couche mince en SiO_xC_y était supérieur à 0,4 sur une profondeur importante de ladite couche, la perte de l'angle de contact d'une goutte d'eau désionisée était considérablement réduite par rapport à des couches n'atteignant pas ce rapport C/Si ou atteignant ce rapport de façon trop localisée, c'est-à-dire sur une petite fraction de leur profondeur seulement.

La Demanderesse a en outre constaté que l'on obtenait une proportion élevée de carbone sur une profondeur importante de la couche de SiO_xC_y , non pas en augmentant mais, de manière surprenante, en réduisant le flux d'éthylène (C_2H_4) par rapport au flux de silane (SiH_4) dans le procédé de dépôt chimique en phase vapeur (CVD, *chemical vapour deposition*) de la couche d'oxycarbure de silicium.

L'ensemble de ces découvertes a fait l'objet d'une demande de brevet séparée, déposée le même jour que la présente demande.

Les vitrages hydrophobes portant des sous-couches d'accrochage riches en carbone ainsi obtenus présentaient toutefois une sensibilité aux

rayures élevée ce qui représente un inconvénient gênant, en particulier dans le cas de vitrages exposés à une abrasion assez importantes, comme par exemple des pare-brise.

Dans le cadre de ses recherches visant à optimiser encore davantage les vitrages hydrophobes, la Demanderesse a découvert qu'il était possible d'augmenter considérablement la résistance aux rayures de vitrages hydrophobes, en déposant, sur la première sous-couche en oxycarbure de silicium riche en carbone, une deuxième sous-couche de SiOC, plus pauvre en carbone ou exempte de carbone (autrement dit une couche de silice), sans que cela ne réduise de manière significative la longévité du revêtement hydrophobe greffé.

La conservation de cette longévité du revêtement hydrophobe n'était en effet nullement prévisible au vu des résultats antérieurs qui avaient montré qu'elle dépendait de la composition chimique, et notamment de la teneur en carbone, de la couche d'accrochage. L'homme du métier avait donc toutes les raisons de penser qu'en interposant une couche mince entre la couche de SiOC riche en carbone et l'agent hydrophobe, il réduirait la longévité du revêtement hydrophobe.

La présente invention a par conséquent pour objet un procédé de fabrication d'un vitrage hydrophobe comprenant les étapes successives suivantes :

(a) formation d'une couche d'oxycarbure de silicium (SiO_xC_y) riche en carbone à la surface d'un substrat en verre minéral, par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) sur au moins une partie de la surface dudit substrat par mise en contact de ladite surface avec un flux de gaz réactifs contenant de l'éthylène (C_2H_4), du silane (SiH_4) et du dioxyde de carbone (CO_2), à une température comprise entre 600 °C et 680 °C, de préférence entre 610 °C et 660 °C, le rapport volumique d'éthylène/silane ($\text{C}_2\text{H}_4/\text{SiH}_4$) au cours de l'étape (a) étant inférieur ou égal à 3,3,

(b) formation d'une couche de SiO_2 sur la couche d'oxycarbure de silicium déposée à l'étape (a), ou

(b') formation d'une couche d'oxycarbure de silicium pauvre en carbone, présentant un rapport moyen C/Si inférieur à 0,2, de préférence

inférieur à 0,1, sur la couche de SiO_xC_y déposée à l'étape (a),

(c) recuit et/ou mise en forme du substrat obtenu à l'issue de l'étape (b) ou (b'), à une température comprise entre 580 °C et 700 °C, de préférence entre 600 °C et 680 °C,

5 (d) activation de la couche de silice ou de la couche d'oxycarbure de silicium par traitement plasma ou traitement chimique acide ou basique, et

(e) greffage, par liaison covalente, d'un agent hydrophobe fluoré à la surface de la couche de silice ou de SiO_xC_y .

10 La présente invention a en outre pour objet un vitrage hydrophobe susceptible d'être obtenu par un tel procédé.

Le procédé selon l'invention existe donc sous forme de deux variantes, la première comprenant les étapes successives (a), (b), (c), (d) et (e) et la deuxième comprenant les étapes successives (a), (b'), (c), (d) et (e).

15 La première variante n'est en fait qu'un cas limite de la deuxième variante. En effet, la silice (SiO_2) peut-être considérée comme une couche d'oxycarbure de silicium (SiO_xC_y) pauvre en carbone dans laquelle la concentration en carbone est nulle ($y = 0$).

La première étape du procédé selon l'invention (étape (a)) est de préférence mise en œuvre sur du verre *float* à l'intérieur du four sur bain d'étain ou immédiatement après la sortie du four. Un mode de réalisation particulièrement avantageux consiste à effectuer le dépôt par CVD à l'intérieur du four, où il est relativement facile de créer une atmosphère confinée indispensable à un contrôle satisfaisant de la composition chimique du mélange réactif et de la couche déposée.

25 Le mélange de gaz réactifs est introduit dans le four par une buse dont la largeur couvre de préférence au moins 90 % de la largeur du ruban de verre défilant dans le four. Les gaz réactifs (C_2H_4 , SiH_4 , CO_2) sont généralement mélangés avec un gaz porteur, ou gaz diluant, inerte tel que l'azote (N_2).

30 Le dépôt de couches minces d'oxycarbure de silicium par CVD est connu et l'homme du métier saura ajuster les débits des gaz réactifs en fonction de la vitesse de défilement du verre, des températures du four, et de l'épaisseur des couches qu'il souhaite obtenir.

Dans la présente invention, les conditions expérimentales de l'étape (a) (vitesse de défilement du ruban, débit des gaz réactifs etc.) sont ajustées de préférence de manière à ce que l'épaisseur de la couche de SiO_xC_y déposée soit comprise entre 10 et 200 nm, en particulier entre 20 et 100 nm, et de manière particulièrement préférée entre 40 et 70 nm.

Les températures indiquées ci-avant pour l'étape (a) sont celles du bain d'étain à proximité immédiate (moins de 20 cm) de la buse de dépôt par laquelle arrive le mélange de gaz réactifs.

Le rapport du gaz oxydant (CO_2) au silane (SiH_4) est généralement compris entre 1 et 50, de préférence entre 1,5 et 10 et en particulier entre 2 et 6.

Comme expliqué ci-avant la Demanderesse a découvert que, de manière assez surprenante, on obtenait des couches d'oxycarbure de silicium riches en carbone en utilisant pour l'étape (a) un rapport volumique d'éthylène/silane ($\text{C}_2\text{H}_4/\text{SiH}_4$) relativement bas, à savoir inférieur ou égal à 3,3. Ce rapport est de préférence compris entre 1 et 3,3 et en particulier entre 1,5 et 3,3.

En effet, pour des rapports volumiques $\text{C}_2\text{H}_4/\text{SiH}_4$ plus élevés, en particulier supérieurs à 3,4, la teneur en carbone de la sous-couche d'oxycarbure de silicium n'est plus suffisante pour aboutir, après greffage d'un agent hydrophobe, à des propriétés hydrophobes durables. La découverte du lien entre le rapport volumique $\text{C}_2\text{H}_4/\text{SiH}_4$ et la teneur en carbone des couches SiOC obtenues, ainsi que l'incidence sur la durabilité des couches hydrophobes greffées a fait l'objet d'une demande séparée, déposée le même jour que la présente demande.

Il existe de nombreuses méthodes pour déposer des couches minces de silice à la surface d'un substrat en verre. On peut citer à titre d'exemple le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) utilisant en tant que précurseur le tétraéthoxysilane (TEOS), le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD), la pulvérisation cathodique sous vide soutenue par un champ magnétique (pulvérisation magnétron) ou une combinaison de ces deux dernières techniques (PECVD-magnétron).

Pour l'étape (b'), on peut mettre à profit la découverte de la Demanderesse que le dépôt d'une couche de SiOC par CVD utilisant un

rapport volumique C_2H_4/SiH_4 élevé aboutit à des couches relativement pauvres en carbone. L'étape (b') comprend par conséquent de préférence la mise en contact de la couche d'oxycarbure de silicium, formée à l'étape (a), à une température comprise entre 600 °C et 680 °C, de préférence entre
5 610 et 660 °C, avec un flux de gaz réactifs contenant de l'éthylène (C_2H_4), du silane (SiH_4) et du dioxyde de carbone (CO_2), où le rapport volumique d'éthylène/silane (C_2H_4/SiH_4) au cours de l'étape (b') est supérieur à 3,4, de préférence compris entre 3,5 et 6, en particulier entre 3,7 et 5,5.

Dans un mode de réalisation avantageux, car très simple, de cette
10 variante du procédé selon l'invention, les étapes (a) et (b') sont mises en œuvre à l'intérieur du four *float*. Deux mélanges de gaz réactifs contenant de l'éthylène (C_2H_4), du silane (SiH_4) et du dioxyde de carbone (CO_2) sont introduits dans le four par deux buses distinctes, la buse introduisant le mélange de l'étape (a) étant située en amont (par rapport à la direction de
15 défilement du ruban de verre) de la buse introduisant le mélange de l'étape (b').

La couche de silice, déposée à l'étape (b), ou la couche d'oxycarbure de silicium, déposée à l'étape (b'), ont de préférence une épaisseur comprise entre 3 et 100 nm, en particulier entre 5 et 50 nm.

20 Les couches formées aux étapes (a), (b) et (b') sont des couches denses, non poreuses, ayant un indice de réfraction compris entre 1,45 et 1,9.

Après dépôt de la couche de silice (étape (b)) ou de la couche d'oxycarbure de silicium pauvre en carbone (étape (b')), le substrat couvert
25 des deux couches minces est refroidi, généralement jusqu'à température ambiante, puis il est soumis à une étape de recuit et/ou de mise en forme, par exemple un bombage.

Le produit obtenu à l'issue de l'étape (c) de recuit ne présente bien entendu pas encore de propriétés hydrophobes. Pour le rendre hydrophobe,
30 il est nécessaire d'activer la surface au moyen d'un traitement plasma ou d'une hydrolyse basique ou acide - de manière à rendre accessible un grand nombre de groupements SiOH à la surface de la couche d'accrochage - puis d'appliquer dans un délai court, ne dépassant de préférence pas quelques minutes, un agent hydrophobe capable de réagir avec les

fonctions silanol activées.

L'activation peut être mise en œuvre dans des installations sous vide ou à pression atmosphérique, par exemple dans un réacteur RF capacitif à plaques parallèles. Le traitement plasma ne modifie que très peu, voire pas du tout, la morphologie physique de la surface qui conserve notamment sa rugosité. Le gaz utilisé est généralement choisi dans le groupe constitué de N₂, O₂, H₂O et d'un mélange de ces gaz. La Demanderesse a obtenu de bons résultats en utilisant pour l'étape d'activation par plasma un mélange de N₂ et de H₂O obtenu par barbotage d'un flux d'azote dans de l'eau désionisée à température ambiante. Le mélange eau/azote contient jusqu'à 3 % en volume d'eau. La pression de travail est réglée à une valeur comprise entre 75 et 300 mtorr, la puissance du réacteur entre 150 et 5000 W et la durée de l'étape d'activation est généralement comprise entre 1 minute et environ 15 minutes, typiquement entre 5 et 10 minutes.

Lorsque l'activation est mise en œuvre par voie liquide, on met la surface de la couche pendant au moins quelques secondes, voire quelques minutes, en contact avec une solution d'une base forte à un pH > 10 ou une solution d'un acide fort présentant un pH < 4.

L'étape d'activation est de préférence effectuée immédiatement avant l'étape (e) de greffage covalent d'un agent hydrophobe. En effet, les fonctions silanol créées par l'activation sont susceptibles de réagir entre elles ou avec des composants de l'atmosphère et deviennent alors de nouveau indisponibles pour la fixation de l'agent hydrophobe.

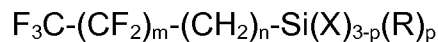
Dans un mode de réalisation préféré du procédé de l'invention, l'étape (e) est mise en œuvre moins de 30 minutes, de préférence moins de 15 minutes et en particulier moins de 5 minutes après la fin de l'étape d'activation (étape (d)).

L'étape d'hydrophobisation peut en principe se faire par n'importe quelle technique connue, telle que l'immersion, la pulvérisation, la centrifugation, le dépôt par plasma atmosphérique ou sous vide, ou le chiffonnage (application d'une solution de l'agent hydrophobe au moyen d'un chiffon imbibé).

On peut utiliser dans la présente invention en principe n'importe

quel agent hydrophobe capable de former des liaisons covalentes avec les groupes silanol de la couche d'oxycarbure de silicium. De tels agents sont connus et sont décrits notamment dans les demandes EP 0 492 417, EP 0 492 545, EP 0 672 779 et WO 2007/012779. Ces documents décrivent par ailleurs différents procédés d'application de ces réactifs d'hydrophobisation.

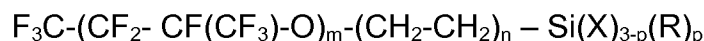
Les agents hydrophobes utilisés dans la présente invention sont de préférence choisis parmi les fluoroalkylsilanes de formule



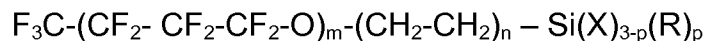
où

- 10 $m = 0$ à 15, de préférence 5 à 9,
- $n = 1$ à 5, de préférence $n = 2$,
- $p = 0, 1$ ou 2, de préférence 0 ou 1, en particulier 0,
- R est un groupe alkyle en C_{1-8} ou un atome d'hydrogène,
- X est un groupement hydrolysable, de préférence un atome d'halogène ou
- 15 un groupe alcoxy en C_{1-4} .

On peut également envisager l'utilisation de composés de formule



ou de formule



- 20 où $m = 2$ à 30, et $n = 1$ à 3, de préférence $n = 1$ et p, X et R ont la signification indiquée ci-dessus.

Les réactifs hydrophobes sont appliqués de préférence sous forme d'une solution hydro-alcoolique acide préparée extemporanément, par exemple une solution dans l'éthanol ou l'isopropanol contenant généralement moins de 15 % d'eau acidifiée, par exemple, par de l'acide chlorhydrique.

Cette solution d'hydrophobisation a de préférence une concentration en agent hydrophobe comprise entre 1 et 5 % en poids. Elle est appliquée sur le produit semi-fini activé au moyen d'un chiffon imbibé de ladite solution. La durée de cette mise en contact de l'agent d'hydrophobe avec la surface activée est de préférence comprise entre 5 et 60 minutes, de préférence entre 10 et 30 minutes. L'excédent d'agent hydrophobe peut ensuite être éliminé par un rinçage à l'alcool.

Le vitrage hydrophobe de la présente invention est de préférence

un vitrage de véhicule automobile, en particulier un pare-brise.

Ses propriétés hydrophobes durables peuvent toutefois également être intéressantes dans d'autres domaines d'utilisation, par exemple, dans le domaine de l'aviation (pare-brise d'avions), du bâtiment (fenêtres, portes vitrées), du mobilier (miroirs, tablettes de rangements, tablettes pour appareils électroménagers, éléments de cabine de douche, cloisons), du mobilier urbain (arrêts d'autobus), des écrans d'affichage (télévision, ordinateurs, écrans tactiles), etc.

Les exemples ci-après illustrent la présente invention sans toutefois en limiter la portée qui est définie uniquement par les revendications.

Exemples

On prépare deux vitrages hydrophobes selon l'invention par le procédé suivant :

- a) dépôt d'une couche d'oxycarbure de silicium riche en carbone par CVD (C_2H_2 , SiH_4 , CO_2 , diluant N_2) utilisant une buse d'une largeur de 3,3 m sur un substrat en verre *float* clair à une température de 650 °C (température du bain d'étain à proximité immédiate de la buse) ; la largeur du ruban est de 3,6 m, son épaisseur de 2,8 mm et sa vitesse de défilement de 16,7m/min ; les débits des gaz réactifs sont les suivants : SiH_4 (20,2 nL/min), C_2H_4 (35 nL/min), CO_2 (30 nL/min) dans un diluant N_2 ; rapport volumique $C_2H_2/SiH_4 = 1,73$;
- b) dépôt d'une couche de silice par pulvérisation magnétron ayant une épaisseur de 5 nm ou 15 nm ;
- c) recuit à une température de 640 °C pendant 8 minutes,
- d) activation par un plasma H_2O/N_2 , et
- e) greffage d'un agent hydrophobe par chiffonnage d'une solution contenant 2 % de $CF_3-(CF_2)_7-(CH_2)_2-Si(OEt)$ dans un mélange d'isopropanol et d'eau acidifiée (0,3 NHCl) (90/10).

On prépare par ailleurs un vitrage hydrophobe comparatif par un procédé comportant les étapes (a), (c), (d) et (f), mais qui ne comprend pas le dépôt d'une couche de silice (étape (b)).

L'évaluation du caractère hydrophobe des produits finis se fait par mesure de l'angle de contact (θ_{initial}) d'une goutte d'eau déionisée au moyen d'un tensiomètre automatique KRÜSS. Plus l'angle de contact est élevé,
 5 plus le produit fini est hydrophobe.

L'ensemble des échantillons est ensuite soumis à un vieillissement accéléré au cours duquel l'échantillon est soumis à des cycles de pluie artificielle, séchage, illumination et essuyage par des balais d'essuie-glaces. La durée totale du vieillissement accéléré est de 32 000 minutes.

10 A la fin de ce vieillissement accéléré, on mesure de nouveau l'angle de contact (θ_{final}) qui diminue pour l'ensemble des échantillons. La perte de l'angle de contact est égale à $\theta_{\text{initial}} - \theta_{\text{final}}$.

Le tableau 1 présente en outre les résultats d'un essai de résistance aux rayures (*Erichsen Scratch Test*) qui consiste à appliquer une
 15 force constante (*via* une pointe normalisée) à un échantillon animé d'un mouvement de rotation. On note la force (F) exprimée en Newton (N) correspondant à l'apparition d'une rayure visible à l'œil nu.

Tableau 1

Exemple	SiH ₄ (nL/min)	C ₂ H ₄ (nL/min)	CO ₂ (nL/min)	Epaisseur couche SiO ₂	C ₂ H ₄ /SiH ₄	θ_{initial}	θ_{initial} - θ_{final}	F (N)
1 (comp.)	20,2	35	30	-	1,73	116	14 °	0,5
2 (invention)	20,2	35	30	5 nm	1,73	117	11 °	> 2
3 (invention)	20,2	35	30	15 nm	1,73	119	13 °	> 2

20

Ces résultats montrent que la présence d'une mince couche de SiO₂ permet d'améliorer significativement la résistance aux rayures des vitrages hydrophobes sans que cela n'aboutisse à une dégradation de la
 25 durabilité du caractère hydrophobe des vitrages. La perte de l'angle de contact est en effet sensiblement identique pour les trois exemples.

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'un vitrage hydrophobe comprenant les
5 étapes successives suivantes :

(a) formation d'une couche d'oxycarbure de silicium (SiO_xC_y) riche en carbone à la surface d'un substrat en verre minéral, par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) sur au moins une partie de la surface dudit substrat par mise en contact de ladite surface avec un flux de gaz réactifs contenant
10 de l'éthylène (C_2H_4), du silane (SiH_4) et du dioxyde de carbone (CO_2), à une température comprise entre 600 °C et 680 °C, de préférence entre 610 °C et 660 °C, le rapport volumique d'éthylène/silane ($\text{C}_2\text{H}_4/\text{SiH}_4$) au cours de l'étape (a) étant inférieur ou égal à 3,3,

(b) formation d'une couche de SiO_2 sur la couche d'oxycarbure de
15 silicium déposée à l'étape (a), ou

(b') formation d'une couche d'oxycarbure de silicium pauvre en carbone, présentant un rapport moyen C/Si inférieur à 0,2, de préférence inférieur à 0,1, sur la couche de SiO_xC_y déposée à l'étape (a),

(c) recuit et/ou mise en forme du substrat obtenu à l'issue de
20 l'étape (b) ou (b'), à une température comprise entre 580 °C et 700 °C, de préférence entre 600 °C et 680 °C,

(d) activation de la couche de silice ou de la couche d'oxycarbure de silicium par traitement plasma ou traitement chimique acide ou basique, et

25 (e) greffage, par liaison covalente, d'un agent hydrophobe fluoré à la surface de la couche de silice ou de SiO_xC_y .

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'étape (a) est mise en œuvre sur du verre *float* à l'intérieur du four sur bain d'étain ou immédiatement après la sortie du four, de préférence à l'intérieur
30 du four.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé par le fait que la couche de SiO_2 à l'étape (b) est formée par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) utilisant en tant que précurseur le tétraéthoxysilane (TEOS), dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD), pulvérisation

cathodique sous vide soutenue par un champ magnétique (pulvérisation magnétron) ou une combinaison de ces deux dernières techniques (PECVD-magnétron).

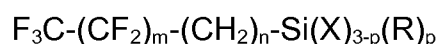
4. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé par le fait que l'étape (b') est une étape de CVD comprenant la mise en contact de la couche d'oxycarbure de silicium, formée à l'étape (a), avec un flux de gaz réactifs contenant de l'éthylène (C₂H₄), du silane (SiH₄) et du dioxyde de carbone (CO₂), à une température comprise entre 600 °C et 680 °C, de préférence entre 610 et 660 °C, le rapport volumique d'éthylène/silane (C₂H₄/SiH₄) au cours de l'étape (b') étant supérieur à 3,4.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé par le fait que les étapes (a) et (b') sont mises en œuvre à l'intérieur du four *float*, les mélanges de gaz réactifs contenant de l'éthylène (C₂H₄), du silane (SiH₄) et du dioxyde de carbone (CO₂), étant introduits dans le four par deux buses distinctes, la buse introduisant le mélange de l'étape (a) étant située en amont de la buse introduisant le mélange de l'étape (b').

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que les conditions de l'étape (a) sont telles que la couche de SiO_xC_y déposée présente une épaisseur comprise entre 10 et 200 nm, de préférence entre 20 et 100 nm, en particulier entre 40 et 70 nm.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la couche de silice, déposée à l'étape (b), ou la couche d'oxycarbure de silicium déposée à l'étape (b'), a une épaisseur comprise entre 3 et 100 nm, de préférence entre 5 et 50 nm.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que l'agent hydrophobe fluoré greffé à l'étape (d) est choisi parmi les fluoroalkylsilanes de formule



où

m = 0 à 15, de préférence 5 à 9,

n = 1 à 5, de préférence n = 2,

p = 0, 1 ou 2, de préférence 0 ou 1, en particulier 0,

R est un groupe alkyle en C₁₋₈ ou un atome d'hydrogène,

X est un groupement hydrolysable, de préférence un atome d'halogène ou un groupe alcoxy en C₁₋₄.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que l'agent hydrophobe est appliqué
5 sous forme d'une solution hydro-alcoolique acide, de préférence au moyen d'un chiffon imbibé de ladite solution.

10. Vitrage hydrophobe susceptible d'être obtenu par un procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes.

11. Vitrage hydrophobe selon la revendication 10, caractérisé par
10 le fait qu'il s'agit d'un vitrage automobile, de préférence d'un pare-brise.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2012/052621

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C03C17/42
 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)
 C03C

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, 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	WO 2010/079299 A1 (SAINT GOBAIN [FR]; THOUMAZET CLAIRE [FR]; NGHIEM BERNARD [FR]; CORDIER) 15 July 2010 (2010-07-15) cited in the application the whole document	1-11
A	FR 2 866 643 A1 (SAINT GOBAIN [FR]) 26 August 2005 (2005-08-26) the whole document	1-11



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 application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 December 2012

Date of mailing of the international search report

10/01/2013

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

Wrba, Jürgen

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2012/052621

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2010079299	A1	15-07-2010	
		CN 102272066 A	07-12-2011
		EP 2385932 A1	16-11-2011
		FR 2940966 A1	16-07-2010
		JP 2012514572 A	28-06-2012
		KR 20110102440 A	16-09-2011
		US 2011305874 A1	15-12-2011
		WO 2010079299 A1	15-07-2010

FR 2866643	A1	26-08-2005	
		AT 476397 T	15-08-2010
		BR PI0507935 A	17-07-2007
		CN 1946646 A	11-04-2007
		EP 1720808 A2	15-11-2006
		ES 2349792 T3	11-01-2011
		FR 2866643 A1	26-08-2005
		JP 5015764 B2	29-08-2012
		JP 2007523776 A	23-08-2007
		US 2008241523 A1	02-10-2008
		WO 2005084943 A2	15-09-2005

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2012/052621

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C03C17/42
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)
C03C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, 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	WO 2010/079299 A1 (SAINT GOBAIN [FR]; THOUMAZET CLAIRE [FR]; NGHIEM BERNARD [FR]; CORDIER) 15 juillet 2010 (2010-07-15) cité dans la demande le document en entier	1-11
A	FR 2 866 643 A1 (SAINT GOBAIN [FR]) 26 août 2005 (2005-08-26) le document en entier	1-11



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

21 décembre 2012

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

10/01/2013

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

Wrba, Jürgen

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2012/052621

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2010079299	A1	15-07-2010	CN 102272066 A	07-12-2011
			EP 2385932 A1	16-11-2011
			FR 2940966 A1	16-07-2010
			JP 2012514572 A	28-06-2012
			KR 20110102440 A	16-09-2011
			US 2011305874 A1	15-12-2011
			WO 2010079299 A1	15-07-2010

FR 2866643	A1	26-08-2005	AT 476397 T	15-08-2010
			BR PI0507935 A	17-07-2007
			CN 1946646 A	11-04-2007
			EP 1720808 A2	15-11-2006
			ES 2349792 T3	11-01-2011
			FR 2866643 A1	26-08-2005
			JP 5015764 B2	29-08-2012
			JP 2007523776 A	23-08-2007
			US 2008241523 A1	02-10-2008
			WO 2005084943 A2	15-09-2005
