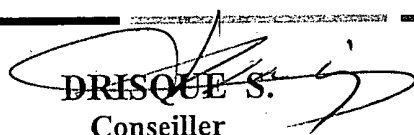


ROYAUME DE BELGIQUE**SPF ECONOMIE, P.M.E.,
CLASSES MOYENNES & ENERGIE****Office de la Propriété intellectuelle****NUMERO DE PUBLICATION : 1020749A3****NUMERO DE DEPOT : 2012/0390****Classif. Internat. : C03C C01B C09D****Date de délivrance le : 01 Avril 2014****Le Ministre de l'Economie,****Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;****Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;****Vu le procès verbal dressé le 13 Juin 2012 à 14H20 à l'Office de la Propriété Intellectuelle****ARRETE:****Article unique.-Il est délivré à : ETABLISSEMENTS DETANDT-SIMON
Rue d'Herchies 37, B-7011 GHILIN(BELGIQUE)****représenté(e)(s) par : POWIS de TENBOSSCHE Roland, CABINET BEDE, Boulevard Général
Wahis 15 - B 1030 BRUXELLES.****un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes
annuelles, pour : REVETEMENT SUPERHYDROPHOBE.****INVENTEUR(S) : De Coninck Joël, Rue d'Hyon 9, B-7022 Mesvin (BE); Duvivier Damien,
Rue de Châtelet 98, B-6120 Nalinnes (BE)****ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité
de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de
la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).****Pour expédition certifiée conforme****Bruxelles, le 01 Avril 2014
PAR DELEGATION SPECIALE :**
DRISQUE S.
Conseiller
S. DRISQUE
Conseiller**be**

Revêtement superhydrophobe

La présente invention a pour objet un revêtement superhydrophobe.

- 5 Dans le présent mémoire, on entend par revêtement super hydrophobe, un revêtement présentant une surface extérieure pour laquelle une goutte d'eau (10µl) placée sur cette surface extérieure en position horizontale définit un angle de contact statique de recul de plus de 135°, avantageusement de plus de 140°, de préférence de plus de 145°, par exemple de 145° à 160°, et/ou un angle de contact
10 statique d'avancement de plus de 135°, avantageusement de plus de 140°, de préférence de plus de 145°, par exemple de 145° à 160°.

De nombreuses recherches ont déjà été effectuées pour obtenir un revêtement hydrophobe, voire super hydrophobe.

15

Ainsi pour obtenir un verre hydrophobe, il est connu de traiter la face du verre avec une composition alcoolique contenant des composés perfluorés en présence d'acides et de solvants organiques.

- Bien que cette couche présente de bonnes propriétés, on a encore recherché à les
20 améliorer à la fois d'un point de vue adhésion, durabilité et hydrophobicité.

- Le demandeur a ainsi remarqué après des recherches qu'en déposant une couche extérieure de nanoparticules de silice de granulométrie de 70 à 300 nanomètres en présence de composé silane sur une sous couche de nanoparticules de silice de granulométrie inférieure aux nanoparticules de la couche extérieure présentant une
25 rugosité appropriée, il était possible d'obtenir une face extérieure superhydrophobe, durable, résistante à la fois à l'abrasion et aux agents chimiques, mais surtout présentant de bonnes propriétés contre le détachement des poussières et débris. L'inconvénient de cette technologie est d'un point de vue coût et temps de réalisation.

30

Le demandeur a alors cherché une solution pour obtenir, de manière simple, une face superhydrophobe à un coût très économique, mais surtout qui puisse être

réalisée en un temps très court. L'épaisseur de la sous couche et de la couche extérieure est très faible, puisque l'on recherche à obtenir sensiblement une couche unique.

- 5 Le demandeur a donc recherché à obtenir un revêtement superhydrophobe qui puisse déjà être obtenu par le dépôt d'une seule couche de particules de SiO_2 , couche qui peut être épaisse et qui ne nécessite pas de fusion de particules sur le support. Cette couche peut être déposée en une seule étape, sans nécessité de déposer une précouche de particules de SiO_2 . Ce revêtement est donc plus facile à
10 déposer et présente une plus grande fiabilité de sa performance super hydrophobe.

Différents objets selon l'invention sont décrits de manière générale dans les revendications ci-jointes. La description qui suit n'est pas donnée pour limiter la portée générale définie par les revendications, mais donnée pour décrire des modes
15 de réalisation préférentiels.

Le revêtement selon l'invention est un revêtement superhydrophobe comprenant au moins une couche extérieure d'épaisseur inférieure à $500\mu\text{m}$, avantageusement de moins de $300\mu\text{m}$, par exemple de moins de $250\mu\text{m}$, en particulier de moins de
20 $200\mu\text{m}$, voire moins de $100\mu\text{m}$ (cette couche extérieure ayant de préférence une épaisseur de plus de 500nm , en particulier de plus de $1\mu\text{m}$, par exemple de plus de $5\mu\text{m}$, plus spécifiquement de plus de $10\mu\text{m}$) obtenue ou pouvant être obtenue en appliquant sur un support au moins une suspension acide fraîche constituée au moins à 97% en poids (avantageusement au moins 98% en poids, de préférence au
25 moins 99% en poids) par :

- des particules solides de granulométrie inférieure à $500\mu\text{m}$, avantageusement inférieure à $300\mu\text{m}$, de préférence inférieure à $100\mu\text{m}$, lesdites particules solides étant constituées à plus de 80% en poids, avantageusement à plus de 85% en poids, de préférence à plus de 90% en poids, en particulier à plus de 95% en poids, plus
30 spécifiquement à plus de 98% en poids d'agglomérats de nanoparticules primaires de SiO_2 , lesdites nanoparticules primaires de SiO_2 desdits agglomérats présentant une granulométrie moyenne en nombre inférieure à 70nm , avantageusement

- inférieure à 60nm, en particulier inférieure à 50nm, lesdits agglomérats de particules de SiO₂ et/ou des nanoparticules de ceux-ci étant fonctionnalisés avec des groupements choisis parmi le groupe constitué de dimethyloxy, trimethyloxy et leur mélange de manière à présenter une teneur résiduelle relative en groupe SiOH
- 5 comprise entre 40% et 60% de la teneur résiduelle en SiOH de particule de silice pyrogénique contenant environ 2 groupes SiOH par nm², lesdites particules représentant de 0,6% à 6% en poids, avantageusement de 1% en poids à 6% en poids, de préférence de 2% à 5% en poids, en particulier 2% à 4% en poids de la suspension;
- 10 - un alcool ou un mélange d'alcools, ledit ou lesdits alcools comprenant avantageusement de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone,
- du TEOS représentant de 2 à 20% en poids, avantageusement de 3% à 15% en poids, de préférence de 5% à 15% en poids, plus spécifiquement de 8% à 14% en
- 15 poids de la suspension,
- un acide, et
- de l'eau ;
- ladite suspension acide fraîche étant appliquée sur un support pour former le revêtement moins de 12 heures, avantageusement moins de 6 heures après le
- 20 mélange de l'acide au TEOS en présence d'eau lorsque ce mélange est opéré et maintenu à 20°C ou moins de 20°C, pour former après séchage ledit revêtement superhydrophobe, ladite suspension acide fraîche étant en outre caractérisée :
- (a) en ce qu'elle contient une quantité d'eau telle que le rapport molaire eau/TEOS soit compris entre 0,5 et 1,5,
- 25 (b) en ce qu'elle contient une quantité de TEOS telle que le rapport en poids TEOS/particules solides soit compris entre 1 et 10, avantageusement compris entre 2 et 10, de préférence compris entre 2 et 5, et
- (c) en ce qu'elle contient une quantité d'acide pour que le pH de la suspension acide fraîche mesuré à 20°C soit inférieur à 3, avantageusement à 2, en particulier
- 30 inférieur à 1.

La mesure du pH peut être déterminée en utilisant un appareil "Multiline P4" de WTM avec une électrode LiCl de Hamilton. Une telle mesure de pH est décrite dans le document PCT/BE2008/000065. Dans le présent mémoire, lorsqu'il est fait référence à un pH, ce pH est mesuré à 20°C

5

On a remarqué qu'un revêtement préparée à partir d'une telle composition acide fraîche, c'est-à-dire préparée à partir d'une composition où les particules solides, l'alcool, le TEOS et l'acide sont mis en contact entre eux moins de 12 heures, avantageusement moins de 6 heures, de préférence moins de 3 heures, composition
10 préparée et maintenue à 20°C ou à une température inférieure à 20°C, il était possible d'obtenir un revêtement superhydrophobe, même en l'absence de composés fluorés, présentant une excellente résistance aux acides et autres produits chimiques, mais également une bonne résistance à l'abrasion et une excellente adhésion au support. De plus, le revêtement avait une bonne résistance mécanique,
15 en particulier quant à son écrasement, à son décollement. Elle avait également une bonne résistance chimique, ce même pour des pH acides, par exemple à des pH de 4 ou moins de 4, par exemple à des pluies acides. Même après avoir été salie avec de l'huile d'olive et lavée à l'éthanol, la couche était toujours superhydrophobe. On a également remarqué un excellent rebond des gouttes d'eau sur le revêtement
20 selon l'invention, un tel rebond permettant d'assurer un dégrassement aisé ou élimination aisée de crasses par la pluie, permettant ainsi de garder les faces plus propres. Des tests ont ainsi montré que les poussières, déchets végétaux, feuilles, etc. étaient plus facilement éliminés sur le revêtement selon l'invention, en particulier avec des angles d'inclinaison du revêtement inférieurs à 10°.
25 Le revêtement présentait en outre une très bonne glissance pour les gouttes d'eau.

Le revêtement selon l'invention, même s'il est constitué sensiblement d'une seule couche relativement épaisse, s'est avéré être excellent pour donner une meilleure résistance à la fissuration du support.

30

Selon une forme de réalisation avantageuse du revêtement selon l'invention, les nanoparticules primaires de SiO₂ desdits agglomérats présent dans la couche

extérieure et présentant une granulométrie moyenne en nombre inférieure à 70nm ont une dispersion granulométrique comportant une fraction de nanoparticules de moins de 40nm, voire même de moins de 20nm et une fraction de nanoparticules de plus de 80nm, voire de plus de 100nm.

5

En particulier, la dispersion granulométrique des nanoparticules primaires de SiO₂ desdits agglomérats présente un degré de polydispersité en nombre à 90% supérieur à 0,2, avantageusement supérieur à 0,5, de préférence supérieur à 0,7, plus spécifiquement supérieur à 1.

10

La taille des nano particules de SiO₂ est déterminée microscope électronique à transmission (TEM Transmission Electronic Microscope) ou par des techniques de diffraction laser. Dans le présent mémoire, les mesures de tailles nanométriques ont été mesurées par analyse d'images prise par microscope électronique à transmission TEM (Philips, CM200) équipé du programme de traitement d'images apte à déterminer pour une suspension alcoolique de particules un diamètre moyen pour chaque nanoparticule analysé, la distribution en nombre des nanoparticules de l'échantillon, et donc le diamètre moyen en nombre des particules de l'échantillon. Le nombre de particules mesurées pour un échantillon est par exemple supérieur à 100, en particulier supérieur à 300. Le graphe de distribution en nombre des nanoparticules permet alors de déterminer le degré de polydispersité en nombre, appelé également facteur de polydispersité en nombre. Le degré de polydispersité en nombre à 90% est déterminé par la formule suivante :

25 diamètre de la fraction 90% - diamètre de la fraction 10%

$$((\text{diamètre de la fraction 90\%} + \text{diamètre de la fraction 10\%}) : 2)$$

dans laquelle :

30 diamètre de la fraction 10% correspond au diamètre maximal des particules de la fraction représentant 10% en nombre des particules; et

diamètre de la fraction 90% correspond au diamètre maximal des particules de la fraction représentant 90% en nombre des particules.

5 Au plus le degré de dispersion est grand, au plus grande sera la dispersion des particules.

Selon une forme de réalisation avantageuse, le revêtement selon l'invention est préparée à partir d'une suspension acide fraîche dont le rapport molaire eau/Teos est compris entre 0,8 et 1,2, tandis que la quantité de Teos est telle que le rapport en
10 poids Teos/ particules solides soit compris entre 2 et 5.

Des caractéristiques avantageuses ou préférentielles de revêtement selon l'invention sont décrites dans l'une quelconque des revendications ci-annexées, ces caractéristiques avantageuses ou préférentielles étant par exemple une ou plusieurs
15 des suivantes, avantageusement une combinaison de plusieurs des suivantes :

- le revêtement superhydrophobe comporte au moins une couche intérieure (située entre le support et la couche extérieure), cette couche intérieure étant située sous la couche extérieure et comportant au moins des atomes de silicium, en particulier du SiO_2 , cette couche intérieure étant une couche primaire résistant au milieu acide ;
20 et/ou
- la suspension acide fraîche présente un pH (mesuré à 20°C) inférieur ou égal à 1, avantageusement inférieur ou égal à 0,5, et/ou
- le mélange eau et acide présent dans la suspension acide fraîche présente un pH inférieur à 1, avantageusement inférieur à 0,5; et/ou
- 25 - pour la suspension acide fraîche, le rapport molaire particules de SiO_2 / TEOS est compris entre 0,8 et 1,2; et/ou
- les particules solides de la suspension acide fraîche, en particulier au moins les agglomérats de nanoparticules de SiO_2 , présentent une surface spécifique (BET) comprise entre $50\text{m}^2/\text{g}$ et $150\text{m}^2/\text{g}$, en particulier entre $75\text{m}^2/\text{g}$ et $125\text{m}^2/\text{g}$; et/ou
- 30 - pour au moins 95% de sa surface, il est constitué essentiellement d'une seule couche de particules solides reliées entre elles par des liens SiO_2 ; et/ou

- le revêtement a une surface supérieure ou extérieure présentant avec un facteur d'agrandissement de 50, c'est-à-dire à l'échelle d'environ 2,2mm, une moyenne quadratique de la rugosité (root mean square surface roughness) mesurée comprise entre 1,1µm et 20µm, et/ou un facteur de rugosité de Wenzel supérieur à
- 5 1,2. La rugosité est déterminée par microscope à force atomique (AFM - Atomic Force Microscopy), en particulier un appareil Park Systems XE-70 de ST Instruments (Nederland), utilisant le logiciel SPIP

L'invention a encore pour objet un produit dont une face ou une couche primaire

10 recouvrant cette face présente une résistance au milieu acide de la suspension décrite ci-dessus, pendant au moins 1 minute, ladite face ou couche primaire étant munie d'un revêtement selon l'invention, tel que décrit ci-dessus, en particulier tel que décrit dans l'une quelconque des revendications ci-jointes.

- 15 Le produit peut être un produit quelconque. Si la face du produit à recouvrir avec le revêtement super hydrophobe selon l'invention ne contient pas d'atome de Silicium ou pas assez d'atomes de Si, il est préférable de munir ladite face d'une couche primaire comprenant du Si, en particulier sous forme de SiO₂, couche primaire présentant une résistance au milieu acide de la suspension acide fraîche
- 20 pour former le revêtement selon l'invention.

Selon une forme de réalisation avantageuse, avant d'appliquer la suspension sur une face du produit, ladite face est munie d'une couche primaire présentant une

résistance au milieu acide de la suspension, cette couche primaire comprenant des

25 atomes de silicium, en particulier des particules de SiO₂.

- L'invention a encore pour objet une méthode pour appliquer un revêtement superhydrophobe suivant l'invention, le long d'une face d'un produit ou d'un support contenant avantageusement des atomes de silice, cette méthode comprenant
- 30 les étapes suivantes :
- traitement de la face à recouvrir pour en éliminer au moins des corps gras et/ou des poussières;

- au moins si ladite face ne présente pas une résistance au milieu aqueux acide de la suspension acide fraîche pendant au moins 1 minute, application d'une couche primaire résistante audit milieu acide sur ladite face,
- application sur ladite face ou sur la couche primaire résistante audit milieu acide,
- 5 éventuellement après mouillage de ladite face ou couche résistante au moyen d'un milieu aqueux acide, d'une composition constituée au moins à 97% en poids par :
 - des particules solides constituées à plus de 80% en poids, avantageusement plus de 85% en poids, de préférence à plus de 90% en poids d'agglomérats de nanoparticules primaires de SiO_2 , lesdites
 - 10 nanoparticules primaires de SiO_2 desdits agglomérats présentant une granulométrie moyenne en nombre inférieure à 70nm, lesdits agglomérats de nanoparticules de SiO_2 et/ou des nanoparticules de ceux-ci étant fonctionnalisés avec des groupements choisis parmi le groupe constitué de dimethyloxy, trimethyloxy et leur mélange de manière à présenter une
 - 15 teneur résiduelle relative en groupe SiOH comprise entre 40% et 60% de la teneur résiduelle en SiOH de particule de silice pyrogénique contenant 2 groupes SiOH par nm^2 , lesdites particules représentant de 0,6 à 6% en poids de la suspension;
 - un alcool ou un mélange d'alcools,
 - 20 - du TEOS, et
 - optionnellement d'acide et d'eau;
- de manière à appliquer sur ladite face ou sur ladite couche primaire résistante audit milieu acide une suspension telle que définie à la revendication 1, ladite suspension telle que définie à la revendication 1
- 25 étant appliquée sur ladite face ou couche primaire résistante au milieu acide moins de 12 heures après le mélange ou la mise en contact de l'acide avec le TEOS en présence d'eau lorsque ce mélange ou cette mise en contact est opéré et maintenu à une température de 20°C ou moins;
- élimination de la quantité excédentaire éventuelle de suspension présente sur
- 30 ladite face et/ou la couche primaire résistante au milieu acide, et
- séchage du revêtement. Le séchage peut être opéré à température ambiante, mais est de préférence opéré au moins partiellement à une température supérieure à

50°C. La durée de séchage sera fonction de la température, de la pression ou du vide, de l'épaisseur de la couche de suspension, mais également du type d'alcool. Le séchage sera naturellement opéré à une température inférieure à la température de ramollissement des agglomérats, mais également à une température en fonction de la durée de séchage qui ne soit pas apte à dégrader le support ou la couche primaire éventuelle.

Si la suspension est maintenue à une température inférieure à 20°C, il est possible de l'appliquer plus de 12 heures après sa préparation. Si la suspension est maintenue à une température supérieure à 30°C, il est préférable d'utiliser la suspension moins de 3 heures, en particulier moins d'une heure après le mélange Teos avec l'acide en présence d'eau.

Avantageusement, la suspension telle que définie dans les revendications est préparée par mélange (a) d'une composition constituée au moins à 97% en poids par :

- des particules solides constituées à plus de 90% en poids d'agglomérats de particules primaires de SiO₂, lesdites particules primaires de SiO₂ présentant une granulométrie moyenne en nombre inférieure à 70nm, avantageusement de moins de 60nm, de préférence de moins de 50nm, en particulier d'environ 40nm, lesdits agglomérats de particules de SiO₂ étant fonctionnalisés avec des groupements choisis parmi le groupe constitué de dimethyloxy, trimethyloxy et leur mélange de manière à présenter une teneur résiduelle relative en groupe SiOH comprise entre 40% et 60% de la teneur résiduelle en SiOH de particule de silice pyrogénique contenant 2 groupes SiOH par nm²,
 - un alcool ou un mélange d'alcools,
 - du TEOS, avec
- (b) un milieu aqueux acide moins de 12 heures, avantageusement moins de 8 heures, de préférence moins de 6 heures avant l'application de la suspension sur ladite face et/ou couche primaire résistante au milieu acide, lorsque la suspension est préparée et maintenue à 20°C ou moins.

On a de plus remarqué que la préparation de la suspension à froid combiné avec un mode de mélange par ultrason assurait une bonne homogénéisation du mélange et donc de la suspension. Le revêtement obtenu par une telle suspension acide fraîche mélangée par ultrason présentait une face extérieure très homogène.

Selon un détail avantageux d'une forme de réalisation, on applique sur ladite face ou sur la couche résistante un milieu aqueux acide avantageusement exempt de TEOS, avant d'appliquer sur cette face ou couche au moins une composition constituée au moins à 97% en poids par :

- 10 - des particules solides constituées à plus de 80% en poids, avantageusement à plus de 85% en poids, de préférence à plus de 90% en poids d'agglomérats de nanoparticules primaires de SiO_2 , lesdites particules primaires de SiO_2 présentant une granulométrie moyenne en nombre inférieure à 70nm, avantageusement de moins de 60nm, de
- 15 préférence de moins de 50nm, en particulier d'environ 40nm, lesdits agglomérats de nanoparticules de SiO_2 et/ou des nanoparticules de ceux-ci étant fonctionnalisés avec des groupements choisis parmi le groupe constitué de diméthoxy, triméthoxy et leur mélange de manière à présenter une teneur résiduelle relative en groupe SiOH comprise entre
- 20 40% et 60% de la teneur résiduelle en SiOH de particule de silice pyrogénique contenant 2 groupes SiOH par nm^2 ,
- un alcool ou un mélange d'alcools,
- du TEOS,

cette composition étant sensiblement exempte d'eau et d'acide,

- 25 pour former sur ladite face ou couche une suspension telle que définie plus haut ou dans les revendications.

Selon une autre forme de réalisation, on applique sur ladite face ou sur la couche primaire résistante un milieu aqueux acide, avant d'appliquer sur cette face ou

- 30 couche (a) une composition constituée au moins à 97% en poids par :

- des particules solides constituées à plus de 80% en poids, avantageusement à plus de 85% en poids, de préférence à plus de 90% en

- 5 poids d'agglomérats de particules primaires de SiO_2 , lesdites particules primaires de SiO_2 présentant une granulométrie moyenne en nombre inférieure à 70nm, avantageusement de moins de 60nm, de préférence de moins de 50nm, en particulier d'environ 40nm, lesdits agglomérats de particules de SiO_2 étant fonctionnalisés avec des groupements choisis parmi le groupe constitué de diméthoxy, triméthoxy et leur mélange de manière à présenter une teneur résiduelle relative en groupe SiOH comprise entre 40% et 60% de la teneur résiduelle en SiOH de particule de silice pyrogénique contenant 2 groupes SiOH par nm^2 ;
- 10 - un alcool ou un mélange d'alcools,
- du TEOS,

cette composition étant sensiblement exempte d'eau et d'acide, et ensuite (b) un milieu aqueux acide,
pour former sur ladite face ou couche une suspension telle que définie plus haut ou
15 dans les revendications.

Selon une particularité d'une forme de réalisation, on projette ladite composition et ledit milieu aqueux acide simultanément vers ladite face, de manière à assurer le mélange de ladite composition avec ledit milieu acide pour former une suspension
20 telle que définie à la revendication 1 au moins sur ladite face.

Selon des caractéristiques de formes de réalisation,

- on applique ladite suspension et/ou ladite composition et/ou ledit milieu acide sur ladite face ou couche à une température inférieure à 30°C , de préférence comprise
25 entre -10°C et 20°C , et/ou

- le séchage du revêtement est au moins partiellement opéré à une température supérieure à 50°C pendant au moins 1 minutes, mais à une température inférieure à la température de ramollissement des agglomérats de nanoparticules, et/ou

- après élimination de la quantité excédentaire éventuelle de suspension présente
30 sur ladite face et/ou sur la couche résistante, on traite le revêtement, avantageusement avant son séchage, avec un milieu aqueux acide (présentant

avantageusement un pH inférieur à 3, par exemple inférieur à 2, en particulier inférieur à 1, en présence d'au moins un tensioactif, et/ou

- ladite suspension déposée sur ladite face ou sur ladite couche primaire résistant au milieu acide est adaptée pour présenter une ou plusieurs des caractéristiques de la suspension décrite ci-dessus ou dans les revendications ci-jointes.

La méthode suivant l'invention comprend avantageusement une ou plusieurs des caractéristiques du revêtement selon l'invention telles que donné ci-dessus et/ou telles que revendiquées.

- 10 L'application de la suspension sur la face ou sur la couche primaire peut être opérée au pinceau, à la brosse, au rouleau, en plongeant le support dans un bain, en laissant la suspension coulée le long de la face ou couche primaire, par pulvérisation, par exemple au moyen d'un appareil de pulvérisation Air Brush, modèle 360 de Badger.
- 15 Dans le cas d'une application par pulvérisation, on peut utiliser des compositions distinctes, par exemple une première composition non acide comprenant du TEOS et une deuxième composition aqueuse acide ne contenant pas de TEOS, qui sont soit mélangées ensemble juste avant d'être pulvérisées, soit pulvérisées séparément pour former un mélange pendant l'étape de pulvérisation (par exemple avant le
- 20 contact des compositions avec la face à munir d'un revêtement, ou lors du ou après le contact des compositions avec la face à munir d'un revêtement.

Des particularités et détails de l'invention ressortiront de la description détaillée suivante dans laquelle il est fait référence aux figures 1 à 4 qui montrent

25 schématiquement des étapes de méthodes pour appliquer un revêtement selon l'invention sur une face d'un support.

Des compositions ou des suspensions ont été préparées à partir des composés ou produits suivants:

30

TEOS : Tétra-éthyl-orththo-silicate ou orthosilicate de tétraéthyl

Alcool 1 : éthanol à 99,8% (en poids) d'alcool contenant 20ppm de bitrex (R)

Alcool 2 : éthanol à 99,8% (en poids) contenant environ 0,5% de phthalate de diéthyle

5

Alcool 3 : éthanol à 99,8% (en poids) contenant 0,1% (en poids) d'alcool tertiaire et 20ppm de bitrex (R)

Alcool 4 : méthanol à plus de 99,8% en poids

10

Acide chlorhydrique : HCl à 37% (pourcentage massique)

Silice 1 : silice amorphe synthétique hydrophobe de granulométrie moyenne en nombre égale à environ 40nm (granulométrie des particules primaires mesurée par microscope électronique à transmission, TEM, Phillips, CM360). Les particules sont de couleur blanche et sont traitées en surface pour présenter des fonctions diméthyl siloxy. La surface spécifique BET des particules est comprise entre 110 et 140m²/g (méthode décrite au paragraphe 0051 de US2010/0196811 - DIN EN ISO 9277/DIN 66132). La teneur résiduelle relative en surface de groupe SiOH (par rapport à la teneur en silanol de la silice pyrogénique hydrophile, qui est d'environ 2 groupes SiOH par nm²) est d'environ 50%, c'est-à-dire que la teneur relative en silanol pour la silice hydrophobe est d'environ 1 groupe SiOH par nm². La teneur résiduelle relative en surface de groupe SiOH est par exemple déterminée par la méthode dont il est fait référence au paragraphe 0047 de US2010/0196811 publié le 5 août 2010 ou au paragraphe 0161 de US2007/0281878, à savoir par une titration acide-base par G.W. Sears, Anal. Chem., 1956, 28, 1981 et 12, 1950. La teneur en carbone des particules est de moins de 2% (teneur mesurée par la méthode décrite au paragraphe 0162 de US2007/281878, à savoir par analyse élémentaire du carbone, par combustion d'un échantillon à plus de 1000°C dans un courant d'oxygène, et par détection et quantification du CO₂ produit en utilisant des détecteurs infra rouge, par exemple de l'appareil LECO 244 commercialisé par Leco Corporation, MI, USA.. Une dispersion à 4% en poids de particules

30

dispersées dans un milieu liquide constitué de 50% en poids d'eau et de 50% en poids de méthanol présente un pH d'environ 4,5. De telles particules sont commercialisées sous le nom HDK H13L - Pyrogenic Silica par Wacker-Chemie, Allemagne. Les particules utilisées présentaient un degré de polydispersité mesuré de 0,5.

Silice 2 : silice amorphe synthétique hydrophobe de granulométrie moyenne en nombre égale à environ 40nm (granulométrie des particules primaires mesurée par microscope électronique à transmission, TEM, Phillips, CM360). Les particules sont de couleur blanche et sont traitées en surface pour présenter des fonctions diméthyl siloxy. La surface spécifique BET des particules est comprise entre 170 et 230m²/g. La teneur résiduelle relative en surface de groupe SiOH (par rapport à la teneur en silanol de la silice pyrogénique hydrophile, qui est d'environ 2 groupes SiOH par nm²) est d'environ 25%, c'est-à-dire que la teneur relative en silanol pour la silice hydrophobe est d'environ 0,5 groupe SiOH par nm².

La teneur en carbone des particules est de moins de 2%. Une dispersion à 4% en poids de particules dispersées dans un milieu liquide constitué de 50% en poids d'eau et de 50% en poids de méthanol présente un pH d'environ 4,5. De telles particules sont commercialisées sous le nom HDK H20 - Pyrogenic Silica par Wacker-Chemie, Allemagne. Les particules utilisées présentaient un degré de polydispersité mesuré de 0,7.

Silice 3 avec charge négative: silice amorphe synthétique hydrophile de granulométrie moyenne en nombre égale à environ 40nm (granulométrie des particules primaires mesurée par microscope électronique en transmission - Transmission Electron Microscope TEM, Philipps, CM200). Les particules sont de couleur blanche et présentent une surface BET d'environ 125m²/g. En surface, les particules sont traitées avec du polydiméthylsiloxane. La teneur résiduelle relative en surface de groupe SiOH (par rapport à la teneur en silanol de la silice pyrogénique hydrophile, qui est d'environ 2 groupes SiOH par nm²) est de moins de 25%, c'est-à-dire que la teneur relative en silanol pour la silice hydrophobe est de moins de 0,5 groupe SiOH par nm². La teneur en carbone des particules est de

moins de 3%. Une dispersion à 4% en poids de particules dispersées dans un milieu liquide constitué de 50% en poids d'eau et de 50% en poids de méthanol présente un pH d'environ 4 - 5. De telles particules sont commercialisées sous le nom HDK H13TD - Pyrogenic Silica par Wacker-Chemie, Allemagne. Les
5 particules utilisées présentaient un degré de polydispersité mesuré de 0,5.

On a préparé différentes compositions que l'on a ensuite appliquées en une seule opération sur une surface en verre préalablement nettoyée. Deux minutes après application de la composition sur la surface en verre, on a rincé la surface traitée au
10 moyen d'éthanol et on a séché la surface traitée à 60°C pendant 10 minutes.

On a ensuite mesuré pour chacune des surfaces traitées et séchées l'angle de contact statique de recul et l'angle de contact statique d'avancement pour déterminer s'il est bien supérieur à 135°. On a également mesuré l'angle de glissance en déterminant
15 l'inclinaison à donner à la surface du revêtement par rapport à un plan horizontal, pour qu'une goutte d'eau de 10µl coule vers le bas.

Pour la préparation des compositions on a préparé d'une part une dispersion de silice en mélangeant la silice dans l'alcool. On a ensuite ajouté à cette dispersion le
20 TEOS. Enfin on a ajouté l'acide, éventuellement prémélangé à une quantité d'éthanol et/ou de méthanol. Cette dispersion a été soumise à une phase d'homogénéisation par ultrasons pendant 5 minutes après l'ajout du milieu acide.

Le tableau suivant reprend la composition des dispersions préparées, le temps T
25 écoulé entre l'ajout du milieu acide au mélange et l'application de la dispersion ou suspension sur la surface en verre, ainsi que les angles de contact statique de recul et d'avancement (α recul; α avancement), et l'angle de glissance.

Avec les revêtements selon l'invention, l'angle de glissance était très faible. Pour ces revêtements, on a indiqué moins de 5°, même si l'angle mesuré était plus
30 proche de 1 à 2°. Pour les revêtements non selon l'invention, l'angle de glissance est supérieur à 20°.

Dispersion	Silice	alcool	acide	TEOS	pH	Temps T (minutes ou heures)	α recul supérieur à 135°	angle de glissance °	α avancement supérieur à 135°
1	2g Silice 1	50 ml alcool 1	1ml HCl	6ml	inférieur à 1	10 minutes	oui, supérieur à 145°	inférieur à 5°	oui, supérieur à 145°
2	2g Silice 1	50 ml alcool 1	1ml HCl	6ml	inférieur à 1	16heures	non	supérieur à 20°	non
3	10g Silice 1	50 ml alcool 1	1 ml HCl	6ml	inférieur à 1	10 minutes	non	supérieur à 20°	non
4	1g Silice 1	50ml alcool 1	1 ml HCl	6ml	inférieur à 1	10 minutes	oui inférieur à 145°	inférieur à 5°	oui inférieur à 145°
5	1g Silice 1	50ml alcool 1	1 ml HCl	6ml	inférieur à 1	13 heures	non	supérieur à 20°	non
6	2g Silice 1	50 ml alcool 1	3 ml HCl	6ml	inférieur à 1	15 minutes	non	supérieur à 20°	non
7	2g Silice 1	50 ml alcool 1	0,2ml HCl	6ml	inférieur à 1	15 minutes	non	supérieur à 20°	non

8	2g Silice 2	50 ml alcool 1	1 ml HCl	6ml	inférieur à 1	15 minutes	non	supérieur à 20°	non
9	6 g Silice 1	30ml alcool 1	1 ml HCl	6ml	inférieur à 1	15 minutes	non	supérieur à 20°	non
10	2 g Silice 1	50 ml alcool 2	1ml HCl	6ml	inférieur à 1	10 minutes	oui	inférieur à 5°	oui
11	2 g Silice 1	50 ml alcool 3	1ml HCl	6ml	inférieur à 1	20 minutes	oui	inférieur à 5°	oui
12	2 g Silice 1	50 ml alcool 4	1ml HCl	6ml	inférieur à 1	10 minutes	oui	inférieur à 5°	oui
13	1,8 g Silice 1 0,2 g Silice 2	50ml Alcool 1	1 ml HCl	6ml	inférieur à 1	10 minutes	oui	inférieur à 5°	oui
14	2g Silice 1	50ml Alcool 1	1ml HCl dilué avec 2ml d'eau	6ml	inférieur à 1	15 minutes	non	supérieur à 20°	non
15	2g Silice 3	50 ml Alcool 1	1ml HCl	6ml	inférieur à 1	15 minutes	non	supérieur à 20°	non
16	2g Silice 3	50 ml Alcool 1	1ml HCl	6ml	inférieur à 1	40 minutes	non	supérieur	non

17	1g Silice 1	50ml Alcool 1	0,5ml HCl	2ml	inférieur à 1	20minutes	oui	à 20°	oui
18	0,3g Silice1	50ml Alcool 1	0,5ml HCl	1ml	inférieur à 1	30minutes	non	supérieur à 20°	non

Ce tableau montre donc clairement que la sélection des composés utilisés pour la suspension et le temps écoulé depuis le mélange du milieu aqueux acide à la composition formée par TEOS, particules de SiO_2 et alcool sont des paramètres importants.

5

Sans être limité à une quelconque théorie, on suppose que le TEOS va former une couche autour des particules de SiO_2 , cette couche adhérant aux particules via les sites silanol encore existant. Des liens SiO_2 vont ainsi se former entre des atomes de silice de particules adjacentes, mais également entre les particules et des atomes de silice du support en verre.

10

Pour le revêtement correspondant à la dispersion ou suspension 1, on a déterminé si le revêtement présentait une porosité pour l'humidité ambiante. Cette détermination a été effectuée au moyen d'un ellipsomètre porosimètre atmosphérique (EPA commercialisé par Semilab Sopra, Courbevoie, France) qui donne une courbe d'adsorption-désorption de l'humidité à 20°C , courbe définie par l'angle Φ de la tangente. Pour ce faire, le revêtement est placé dans une atmosphère dont le taux d'humidité varie. Les courbes d'adsorption - désorption se chevauchent, indiquant dès lors que le revêtement superhydrophobe selon l'invention n'absorbe pas d'humidité.

15

20

La rugosité du revêtement correspondant à la dispersion ou suspension 1 était caractérisé par un facteur de Wenzel de 1,28 mesuré avec un grossissement de 50, par un appareil AFM utilisant le logiciel SPIP.

25

L'épaisseur de ce revêtement correspondant à la suspension ou dispersion 1 était d'environ $1\mu\text{m}$.

La dispersion 1 a été préparée à nouveau, mais le mélange a été opéré à 15°C par ultrason. La dispersion était très homogène. Le revêtement obtenu au moyen de cette dispersion 1 plus homogène (par application 20 minutes après le début de la

30

phase de mélange) était un revêtement similaire au revêtement selon l'invention du tableau ci-dessus, mais présentant une plus grande homogénéité.

Les revêtements selon l'invention présentaient une bonne résistance à l'abrasion,
5 mais également aux agents chimiques divers.

Exemple 2

La figure 1 montre schématiquement des étapes pour munir une face d'un support
10 d'un revêtement suivant l'invention.

Etape 0 : nettoyage et dégraissage de la face à munir d'un revêtement
superhydrophobe.

15 Etape 1 : la face à munir d'un revêtement superhydrophobe est testée pour évaluer sa résistance au milieu acide de la suspension.

Etape 2 : contrôle de la résistance au milieu acide et/ou d'autres propriétés de la face

20 Si la résistance au milieu acide n'est pas suffisante, la face du support est munie d'une couche primaire résistante au milieu acide au moins pendant 5 minutes.

Même si la face a une résistance suffisante au milieu acide, il peut être intéressant
25 de prévoir la pose d'une couche primaire, par exemple pour assurer un meilleur accrochage du revêtement ou pour assurer d'autres propriétés.

Etape 3 : couche primaire

30 Une telle couche primaire peut être déposée sur ladite face en utilisant de nombreuses compositions, en particulier des compositions contenant du silicone

ou du siloxane, avec des procédés tels que la pulvérisation, le brossage, en plongeant le matériau dans un bain, par déposition en phase vapeur, etc.

A titre d'exemple uniquement, on peut faire référence à la demande de brevet
5 US2004/0175579 qui enseigne une méthode de passivation de surface, par exemple métallique, en traitant la surface au moyen de gaz d'hydru de silicium, ou encore à des peintures organiques et/ou inorganiques, en particulier des peintures contenant des composés polysiloxane, par exemple des peintures epoxy siloxane ou epoxy polysiloxane ou acrylique(ou méthacrylique) siloxane. (voir par
10 exemple l'article "Polysiloxane coatings innovations" par Norman R. Mowrer, <http://www.corrdefense.org/Academia%20Government%20and%20Industry/T-63.pdf>.) A titre d'exemple particulier, on peut utiliser un liant hybride silicone époxy SILIKOPON EF commercialisé par Evonik Tego Chemie GmbH, Allemagne. Ce liant hybride est avantageusement appliqué après addition d'agent
15 dispersant et d'agent de réticulation ou de durcissement (Dynasilan Ameo (R)). Des détails de telles formulations sont donnés sur le site de la société EVONIK TEGO CHEMIE.

Cette couche primaire est par exemple appliquée à température ambiante.

20

Etape 4 : application d'une suspension sur la face résistant au milieu acide ou sur la couche primaire

On applique par exemple au pinceau ou à la brosse la suspension 1 ou 4 du tableau
25 précédent sur la face ou la couche primaire.

Etape 5 : élimination de la suspension en excès

5minutes après l'application de la suspension sur la face ou la couche primaire, on
30 retire la quantité excédentaire de suspension avec une raclette.

Etape 6 : lavage

On lave la face recouverte de la suspension avec une solution alcoolique, avantageusement acide, pour retirer les particules n'adhérant pas suffisamment au support. Cette étape de lavage peut également être effectuée par jet de vapeur
5 d'eau.

Etape 7 : séchage

Bien que ce séchage puisse être effectué à température ambiante, le séchage est
10 avantageusement effectué à une température de 30 à 60°C, par exemple dans une chambre inerte par rayonnement.

Au cas où le lavage comporte un traitement à la vapeur d'eau, le séchage peut consister seulement en un traitement au moyen d'une peau de chamois.

Etape 8 : Contrôle de qualité

Les angles de contact statiques de recul et d'avancement ont été déterminés par la méthode décrite dans l'article de R. Rioboo, B. Delattre, D. Duivivier, A. Vaillant et J. De Coninck, "Superhydrophobicity and liquid repellency of solutions on
20 polypropylene", Adv. Colloid Interface Sci., 2012, 175, 1-10..

Exemple 3

Le procédé selon cet exemple est représenté schématiquement à la figure 2.
25

Pour la réalisation de ce procédé on prépare d'une part, une première composition alcoolique comprenant les particules de silice et le TEOS, cette première composition I étant sensiblement exempte d'eau, et d'autre part une deuxième composition II alcoolique comprenant l'acide et l'eau .

30

Les compositions I et II une fois mélangées forment alors une suspension selon l'invention, par exemple la suspension 1 ou 4.

Des exemples de compositions I et II destinées à être mélangées entre elles pour former une suspension 1 ou 4 sont donnés dans le tableau suivant.

suspension	composition I	Composition II
1	2g silice 1 50ml alcool 1 6ml TEOS	1 ml HCl à 37% (solution aqueuse)
1	2g Silice 1 40ml alcool 1 6ml TEOS	1ml HCl à 37% 10ml alcool 1
1	2g Silice 1 30ml Alcool 1 6ml TEOS	1ml HCl à 37% 20ml alcool 1
4	1g Silice 1 50ml alcool 1 6ml TEOS	1ml HCl à 37%
4	1g Silice 1 30ml alcool 1 6ml TEOS	1ml HCl à 37% 20ml alcool
4	1g Silice 1 20ml alcool 1 6ml TEOS	1ml HCl à 37% 30ml alcool 1

- 5 Selon ce procédé, on effectue les étapes de l'exemple 2, si ce n'est que l'étape 4 est remplacée par les étapes suivantes :

Etape 4A : application du milieu acide (composition II) sur la face ou couche primaire, par exemple par pulvérisation ou brossage

10

Etape 4B : application de la composition I sur la face ou couche primaire humidifiée par la composition II.

Selon une variante de cette méthode, lors de l'étape 4A on utilise qu'une partie de la composition II, l'autre partie de la composition II étant pulvérisée sur la face après application de la composition I.

5

Exemple 4 (voir figure 3)

Cette méthode est similaire à la méthode de l'exemple 3, si ce n'est que l'application du milieu acide (étape 4A) (éventuellement avec une partie de composition II) est effectuée sur la face ou couche primaire sur laquelle la composition II est appliquée (Etape 4B).

10

Exemple 5 (voir figure 4)

Dans cet exemple, la méthode de l'exemple 3 est répétée, si ce n'est que les compositions I et II sont pulvérisées simultanément sur ladite face ou couche primaire de manière à ce que les compositions I et II soient en contact l'une avec l'autre avant de toucher ladite face ou couche primaire. Selon une variante avantageuse, la face ou couche primaire est d'abord traitée avec une partie de la composition II (Etape 4bis) avant que la composition I et le reste de la composition II ne soient projetés simultanément sur la face ou couche primaire.

20

25

Revendications

1. Revêtement superhydrophobe comprenant au moins une couche extérieure d'épaisseur inférieure à 500µm apte à être obtenue, en particulier obtenue, en
- 5 appliquant sur un support au moins une suspension acide fraîche constituée au moins à 97% en poids par :
- des particules solides de granulométrie inférieure à 500µm, avantageusement inférieure à 300µm, lesdites particules solides étant constituées à plus de 80% en poids, avantageusement à plus de 85% en poids, de préférence à plus de 90% en
 - 10 poids d'agglomérats de nanoparticules primaires de SiO₂, lesdites nanoparticules primaires de SiO₂ desdits agglomérats présentant une granulométrie moyenne en nombre inférieure à 70nm, avantageusement inférieure à 60nm, de préférence inférieure à 50nm, lesdits agglomérats de particules de SiO₂ et/ou des nanoparticules de SiO₂ de ceux-ci étant fonctionnalisés avec des groupements
 - 15 choisis parmi le groupe constitué de diméthylsiloxy, triméthylsiloxy et leur mélange de manière à présenter une teneur résiduelle relative en groupe SiOH comprise entre 40% et 60% de la teneur résiduelle en SiOH de particule de silice pyrogénique contenant environ 2 groupes SiOH par nm², lesdites particules représentant de 0,6% à 6% en poids, avantageusement de 1% à 6% en poids, de préférence de 2%
 - 20 à 4% en poids de la suspension;
 - un alcool ou un mélange d'alcools, ledit alcool ou lesdits alcools comprenant avantageusement de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone,
 - du TEOS représentant de 2 à 20% en poids, en particulier de 3 à 15% en poids de
 - 25 la suspension,
 - un acide, et
 - de l'eau ;
- ladite suspension acide fraîche étant appliquée sur un support pour former le revêtement moins de 12 heures, avantageusement moins de 6 heures après
- 30 mélange de l'acide au TEOS en présence d'eau lorsque ce mélange est opéré et maintenu à 20°C ou moins , pour former après séchage ledit revêtement superhydrophobe,

ladite suspension acide fraîche étant caractérisée :

- (a) en ce qu'elle contient une quantité d'eau telle que le rapport molaire eau/TEOS soit compris entre 0,5 et 2,5, avantageusement entre 0,5 et 2, de préférence entre 0,5 et 1,5,
 - 5 (b) en ce qu'elle contient une quantité de TEOS telle que le rapport en poids TEOS/ particules solides soit compris entre 1 et 10, et
 - (c) en ce qu'elle contient une quantité d'acide pour que le pH de la suspension fraîche mesuré à 20°C soit inférieur à 3.
- 10 3. Revêtement superhydrophobe selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'elle contient une quantité de TEOS telle que le rapport en poids TEOS/ particules solides soit compris entre 2 et 10, de préférence entre 2 et 5, et/ou, de préférence et,
- en ce qu'elle contient une quantité d'acide pour que le pH de la suspension fraîche
- 15 mesuré à 20°C soit inférieur à 2, en particulier inférieur à 1.
4. Revêtement superhydrophobe suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que pour la suspension acide fraîche, le rapport molaire eau/TEOS est compris entre 0,8 et 1,2, tandis que la quantité de TEOS est telle que
- 20 le rapport en poids TEOS/ particules solides soit compris entre 2 et 5.
5. Revêtement superhydrophobe selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les nanoparticules primaires de SiO₂ desdits agglomérats présentant une granulométrie moyenne en nombre inférieure à 70nm
- 25 ont une dispersion granulométrique comportant une fraction de nanoparticules de moins de 40nm, en particulier de moins de 20nm, et une autre fraction de nanoparticules de plus de 80nm, voire de plus de 100nm.
6. Revêtement superhydrophobe selon l'une quelconque des revendications
- 30 précédentes, caractérisé en ce que les nanoparticules primaires de SiO₂ desdits agglomérats ont une dispersion granulométrique des nanoparticules primaires de

SiO₂ présentant un degré de polydispersité en nombre à 90% supérieur à 0,2, avantageusement supérieur à 0,5.

7. Revêtement superhydrophobe selon la revendication 6, caractérisé en ce que la dispersion granulométrique des nanoparticules primaires de SiO₂ desdits agglomérats présente un degré de polydispersité en nombre à 90% supérieur à 0,7, avantageusement supérieur à 1.

8. Revêtement superhydrophobe selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les particules solides de la suspension acide fraîche sont constituées à plus de 95% en poids, avantageusement à plus de 97% en poids, de préférence à plus de 99% en poids d'agglomérats de nanoparticules primaires de SiO₂, lesdites nanoparticules présentant granulométrie moyenne en nombre inférieure à 40nm, lesdits agglomérats de nanoparticules de SiO₂ et/ou des nanoparticules de SiO₂ de ceux-ci étant fonctionnalisés avec des groupements choisis parmi le groupe constitué de diméthoxy, triméthoxy et leur mélange, lesdites particules représentant de 1 à 6% en poids de la suspension acide fraîche, avantageusement de 2 à 5% en poids de la suspension acide fraîche.

9. Revêtement superhydrophobe suivant l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le revêtement comprend au moins une couche extérieure présentant une épaisseur de moins de 200µm, en particulier de moins de 100µm, et constituée sensiblement d'une couche de particules de SiO₂, cette couche extérieure ayant de préférence une épaisseur d'au moins 500nm, de préférence d'au moins 1µm, en particulier d'au moins 10µm.

10. Revêtement superhydrophobe suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend au moins une couche intérieure située sous la couche extérieure, ladite couche intérieure étant une couche comportant au moins des atomes de silicium, en particulier du SiO₂.

11. Revêtement superhydrophobe selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que la suspension acide fraîche présente un pH inférieur ou égal à 1 mesurée à 20°C.
- 5 12. Revêtement superhydrophobe selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que pour la suspension acide fraîche, le rapport molaire particules de SiO_2 / TEOS est compris entre 0,8 et 1,2.
- 10 13. Revêtement superhydrophobe selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que les agglomérats de nanoparticules de SiO_2 de la suspension acide fraîche présentent une surface spécifique comprise entre $50\text{m}^2/\text{g}$ et $150\text{m}^2/\text{g}$.
- 15 14. Revêtement superhydrophobe selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce qu'au moins 95% de la couche extérieure est constitué essentiellement d'une couche de particules de SiO_2 reliées entre elles par des liens -O-Si-O-.
- 20 15. Revêtement superhydrophobe selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que ladite couche extérieure présente avec un facteur d'agrandissement de 50, c'est-à-dire à l'échelle d'environ 2,2mm, comprise entre $1,1\mu\text{m}$ et $20\mu\text{m}$ une face extérieure présentant une moyenne quadratique de la rugosité (root mean square surface roughness) comprise entre $1,1\mu\text{m}$ et $20\mu\text{m}$, et/ou un facteur de rugosité de Wenzel supérieur à 1,2.
- 25 16. Produit dont une face ou couche primaire recouvrant cette face présente une résistance au milieu acide de la suspension acide fraîche pendant au moins 1 minute, ladite face ou couche primaire recouvrant cette face étant munie d'un revêtement superhydrophobe selon l'une quelconque des revendications
- 30 précédentes.

17. Méthode pour appliquer un revêtement superhydrophobe suivant l'une quelconque des revendications 1 à 13, le long d'une face d'un produit, cette méthode comprenant les étapes suivantes :

- traitement de la face à recouvrir pour en éliminer au moins des corps gras et/ou
5 des poussières;
- au moins si ladite face ne présente pas une résistance au milieu aqueux acide de la suspension acide fraîche pendant au moins 1 minute, application d'une couche primaire résistante audit milieu acide sur ladite face,
- application sur ladite face ou sur la couche primaire résistante audit milieu acide,
10 éventuellement après mouillage de ladite face ou couche résistante au moyen d'un milieu aqueux acide, d'une composition constituée au moins à 97% en poids par :
 - des particules solides constituées à plus de 80% en poids, avantageusement à plus de 85% en poids, de préférence à plus de 90% en poids d'agglomérats de nanoparticules primaires de SiO_2 , lesdites
15 nanoparticules primaires de SiO_2 desdits agglomérats présentant une granulométrie moyenne en nombre inférieure à 70 nm, lesdits agglomérats de particules de SiO_2 et/ou des nanoparticules de SiO_2 de ceux-ci étant fonctionnalisés avec des groupements choisis parmi le groupe constitué de dimethyloxy, trimethyloxy et leur mélange de
20 manière à présenter une teneur résiduelle relative en groupe SiOH comprise entre 40% et 60% de la teneur résiduelle en SiOH de particule de silice pyrogénique contenant environ 2 groupes SiOH par nm^2 , lesdites particules représentant de 0,6% à 6% en poids de la suspension;
 - un alcool ou un mélange d'alcools, ledit alcool ou lesdits alcools
25 comprenant avantageusement de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone;
 - du TEOS, et
 - optionnellement d'acide(s) et d'eau;
- de manière à appliquer sur ladite face ou sur ladite couche primaire
30 résistante audit milieu acide une suspension telle que définie à la revendication 1, ladite suspension telle que définie à la revendication 1 étant appliquée sur ladite face ou couche primaire moins de 12heures

après le mélange ou la mise en contact de l'acide avec le TEOS en présence d'eau, lorsque ce mélange ou cette mise en contact est opéré et maintenu à une température de 20°C ou moins ;

- élimination de la quantité excédentaire éventuelle de suspension présente sur ladite face et/ou couche primaire , et
- séchage du revêtement.

18. Méthode suivant la revendication précédente, caractérisée en ce que la suspension telle que définie à la revendication 1 est préparée par mélange d'une composition constituée au moins à 97% en poids par :

- des particules solides constituées à plus de 80% en poids, avantageusement à plus de 85% en poids, de préférence à plus de 90% en poids d'agglomérats de nanoparticules primaires de SiO₂, lesdites nanoparticules primaires de SiO₂ présentant une granulométrie moyenne en nombre inférieure à 70nm, lesdits agglomérats de nanoparticules de SiO₂ et/ou des nanoparticules de ceux-ci étant fonctionnalisés avec des groupements choisis parmi le groupe constitué de dimethyloxy, trimethyloxy et leur mélange de manière à présenter une teneur résiduelle relative en groupe SiOH comprise entre 40% et 60% de la teneur résiduelle en SiOH de particule de silice pyrogénique contenant environ 2 groupes SiOH par nm²,
- un alcool ou un mélange d'alcools,
- du TEOS, avec un milieu aqueux acide moins de 12 heures, avantageusement moins de 6 heures, de préférence moins de 2 heures avant l'application de la suspension sur ladite face et/ou couche primaire résistante au milieu acide, lorsque ce mélange est opéré et maintenu à 20°C ou moins.

19. Méthode suivant la revendication 17 ou 18, caractérisée en ce qu'on applique sur ladite face ou couche primaire résistante un milieu aqueux acide, avantageusement exempt de TEOS, avant d'appliquer sur cette face ou couche au moins une composition constituée au moins à 97% en poids par :

- des particules solides constituées à plus de 80% en poids, avantageusement à plus de 85% en poids, de préférence à plus de 90% en poids d'agglomérats de nanoparticules primaires de SiO_2 , lesdites nanoparticules primaires de SiO_2 présentant une granulométrie inférieure à 70nm, lesdits agglomérats de nanoparticules de SiO_2 et/ou des nanoparticules de ceux-ci étant fonctionnalisés avec des groupements choisis parmi le groupe constitué de dimethyloxy, trimethyloxy et leur mélange de manière à présenter une teneur résiduelle relative en groupe SiOH comprise entre 40% et 60% de la teneur résiduelle en SiOH de particule de silice pyrogénique contenant environ 2 groupes SiOH par nm^2 ,
 - un alcool ou un mélange d'alcools,
 - du TEOS,

cette composition étant sensiblement exempte d'eau et d'acide,

- ledit milieu aqueux acide et ladite composition étant adaptés en quantité et en contenu pour former sur ladite face ou couche une suspension telle que définie à la revendication 1.

- 20 Méthode suivant la revendication 17 ou 18, caractérisée en ce qu'on applique sur ladite face ou sur la couche résistante un premier milieu aqueux acide, avantageusement exempt de TEOS, avant d'appliquer sur cette face ou couche (a) une composition constituée au moins à 97% en poids par :

- des particules solides constituées à plus de 80% en poids, avantageusement à plus de 85% en poids, de préférence à plus de 90% en poids d'agglomérats de particules primaires de SiO_2 , lesdites particules primaires de SiO_2 présentant une granulométrie inférieure à 70nm, lesdits agglomérats de nanoparticules de SiO_2 étant fonctionnalisés avec des groupements choisis parmi le groupe constitué de dimethyloxy, trimethyloxy et leur mélange de manière à présenter une teneur résiduelle relative en groupe SiOH comprise entre 40% et 60% de la teneur résiduelle en SiOH de particule de silice pyrogénique contenant environ 2 groupes SiOH par nm^2 ;

- un alcool ou un mélange d'alcools,
- du TEOS,

cette composition étant sensiblement exempte d'eau et d'acide, et ensuite (b) un deuxième milieu aqueux acide,

- 5 lesdits premier et deuxième milieux aqueux acides et ladite composition étant adaptés en quantité et en contenu pour former sur ladite face ou couche une suspension telle que définie à la revendication 1.

21. Méthode suivant la revendication 17 ou 18, caractérisée en ce qu'on projette
10 ladite composition et ledit milieu aqueux acide simultanément vers ladite face, de manière à assurer le mélange de ladite composition avec ledit milieu acide pour former une suspension telle que définie à la revendication 1 au moins sur ladite face.

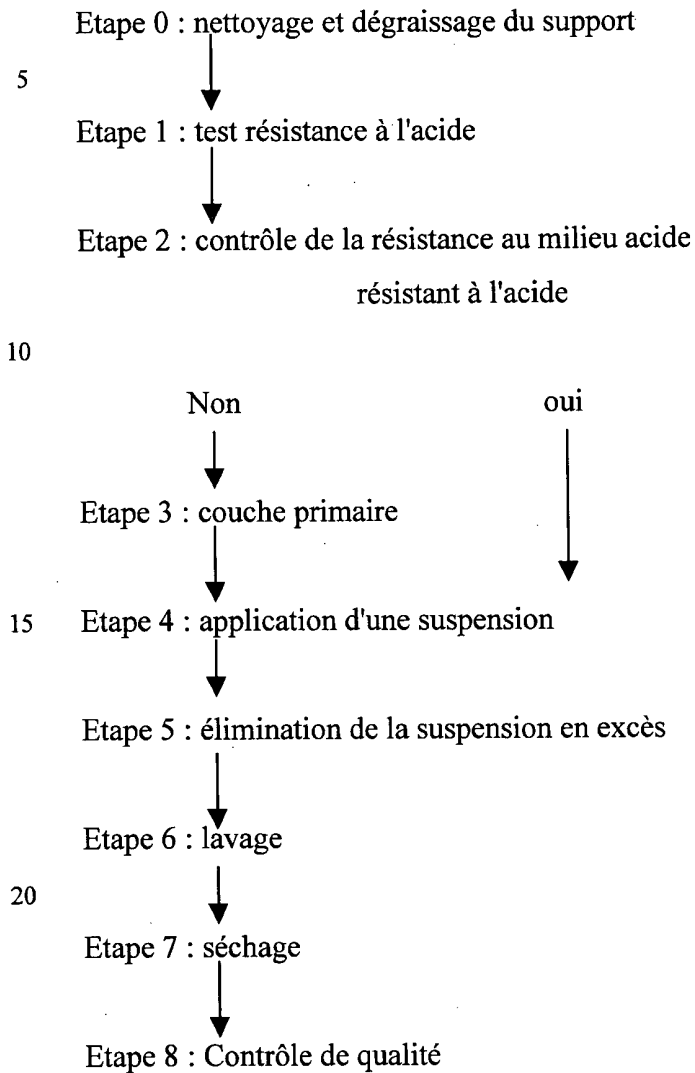
- 15 22. Méthode suivant l'une quelconque des revendications 17 à 21, caractérisée en ce qu'on applique ladite suspension et/ou ladite composition et/ou ledit milieu acide sur ladite face ou couche à une température inférieure à 30°C, de préférence comprise entre -10°C et 20°C.

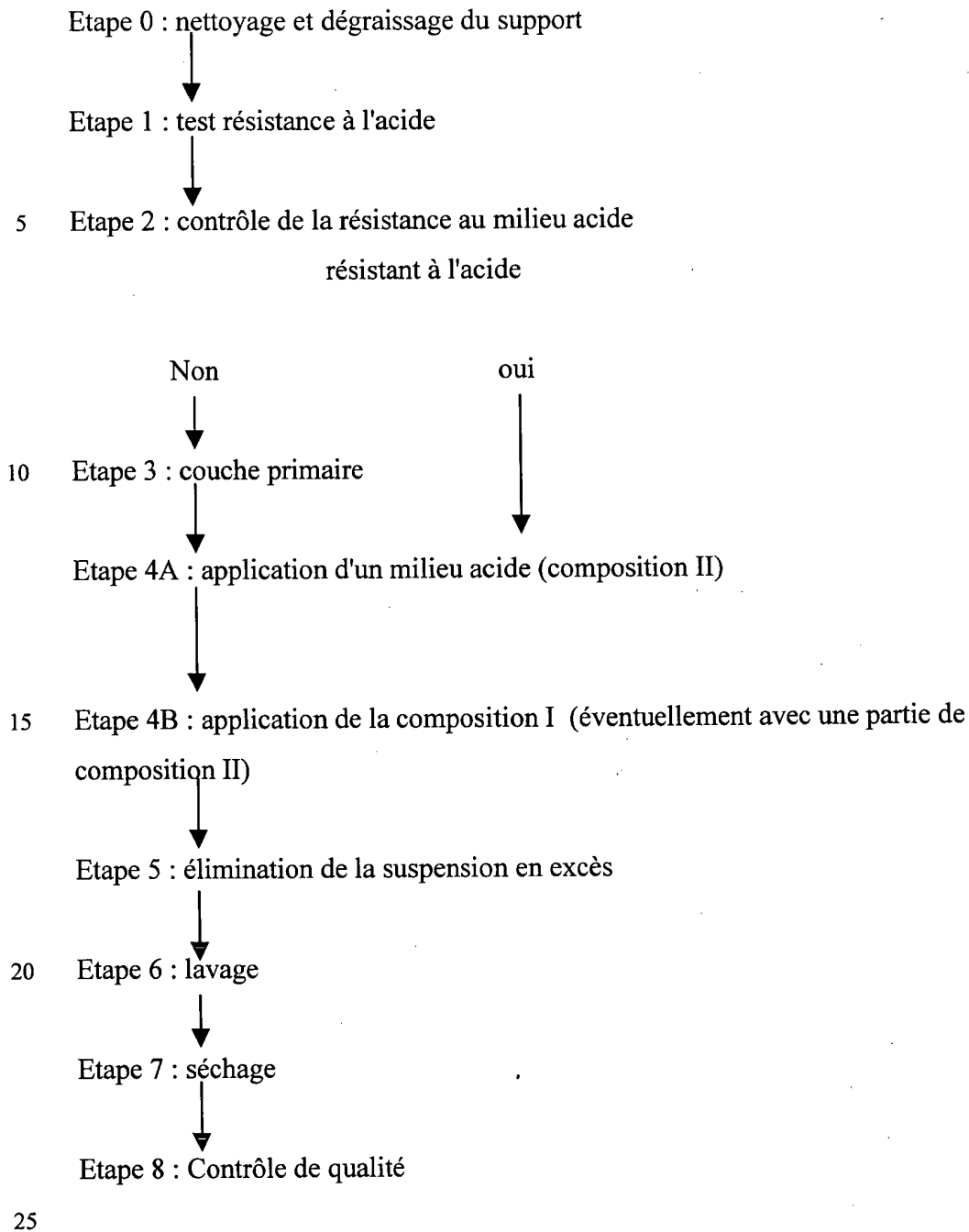
- 20 23. Méthode suivant l'une quelconque des revendications 17 à 22, caractérisée en ce que le séchage du revêtement est au moins partiellement opéré à une température supérieure à 50°C pendant au moins 1 minutes, mais à une température inférieure à la température de ramollissement des agglomérats de nanoparticules de SiO₂.

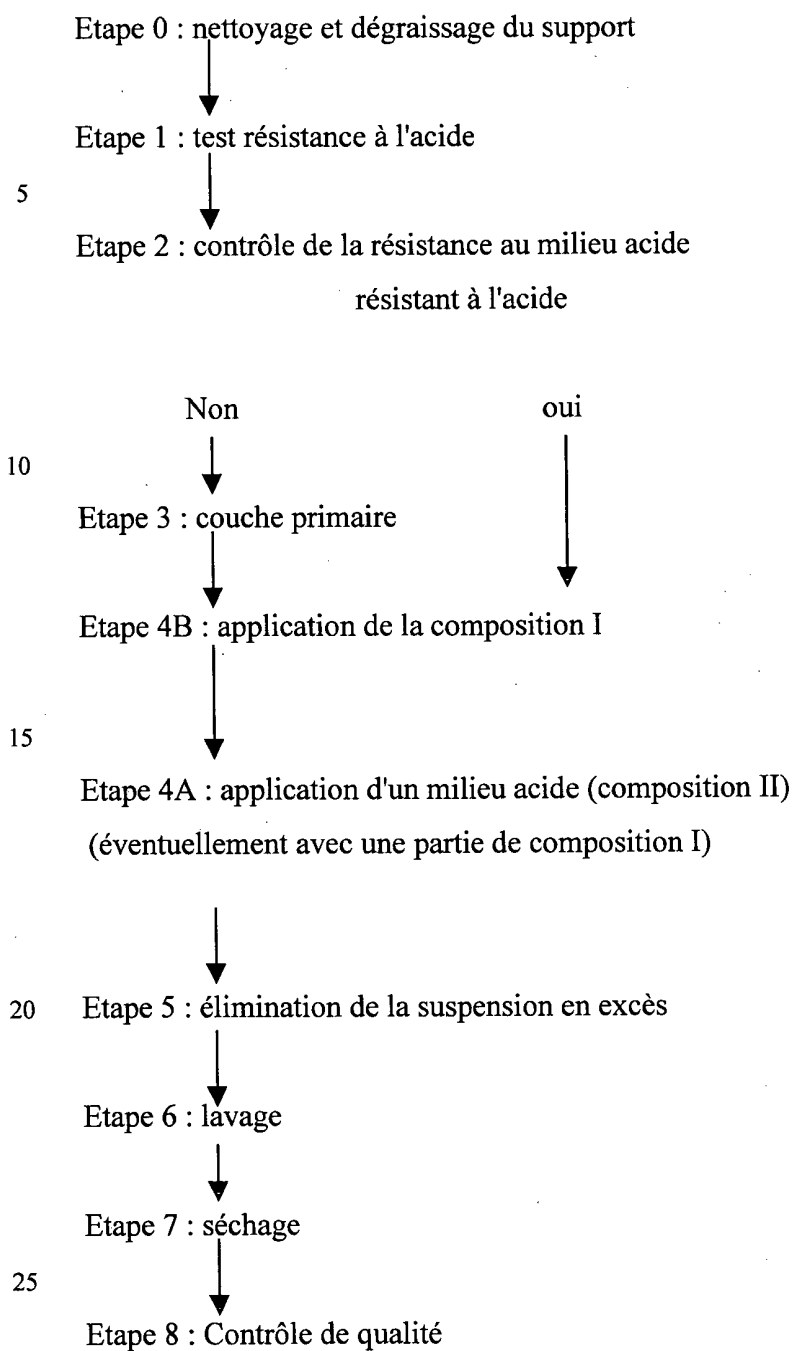
25

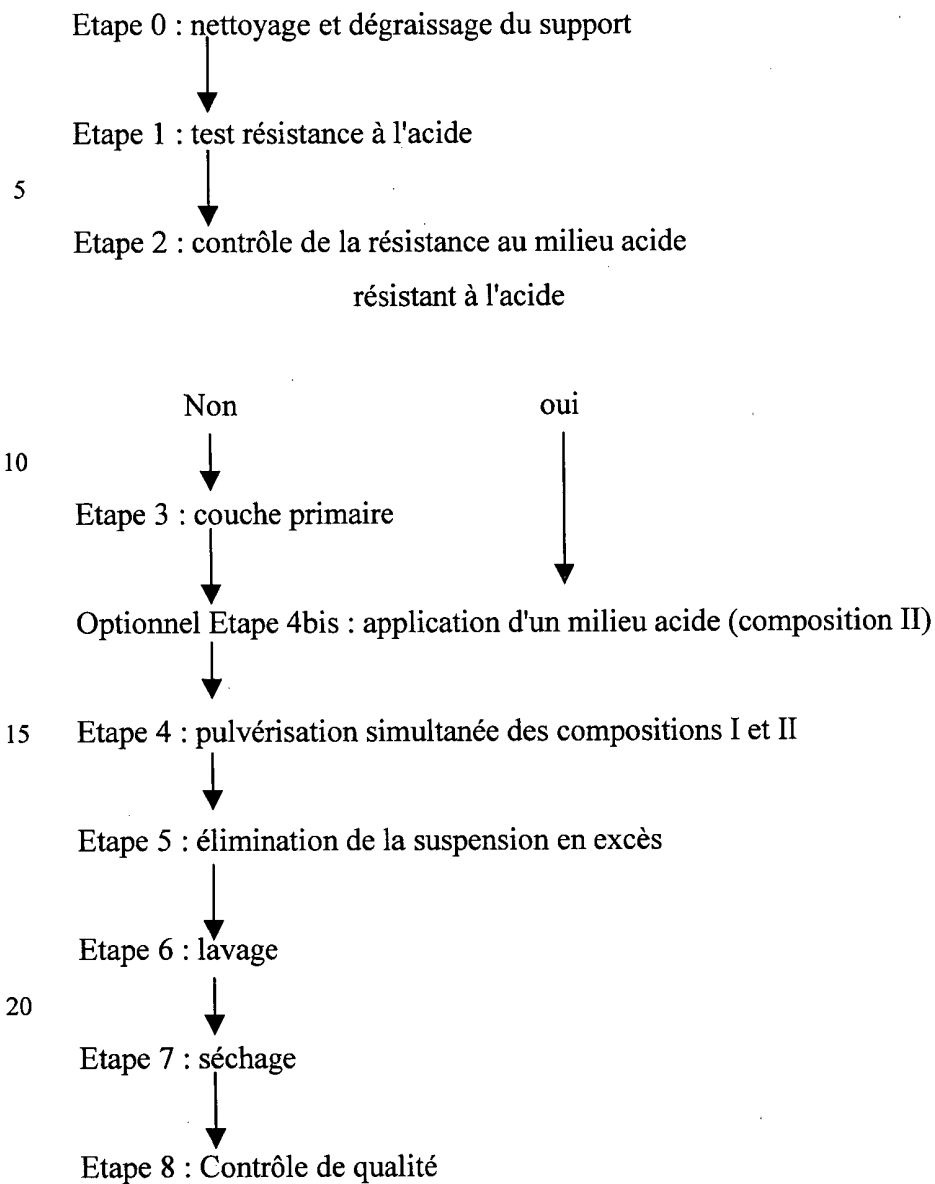
24. Méthode suivant l'une quelconque des revendications 17 à 23, caractérisée en ce qu'après élimination de la quantité excédentaire de suspension présente sur ladite face et/ou couche primaire résistante audit milieu acide, on traite le revêtement, avantageusement avant son séchage, avec un milieu aqueux acide en
30 présence d'au moins un tensioactif, ledit milieu aqueux acide ayant avantageusement un pH inférieur à 3.

25. Méthode suivant l'une quelconque des revendications 17 à 24, caractérisée en ce que ladite suspension déposée sur ladite face ou sur ladite couche primaire résistant audit milieu acide est adaptée pour présenter une ou plusieurs des caractéristiques des revendications 2 à 15.

**Fig 1**

**Fig 2**

**Fig 3**

**Fig 4**

Abrégé

Revêtement superhydrophobe

5

Revêtement superhydrophobe comprenant au moins une couche extérieure d'épaisseur inférieure à 500µm apte à être obtenue en appliquant sur un support une suspension acide fraîche de pH inférieur à 3 comprenant des agglomérats de nanoparticules de SiO₂, de l'alcool, un acide, de l'eau et du Teos, le rapport

10

molaire eau/TEOS étant compris entre 0,5 et 2,5, tandis que le rapport en poids TEOS/ particules solides est compris entre 1 et 10.



RAPPORT DE RECHERCHE
établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BO 10486
BE 201200390

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
A	WO 2007/102960 A2 (ASHLAND LICENSING & INTELLECTU [US]; BAUMGART RICHARD [US]; KANAGASABA) 13 septembre 2007 (2007-09-13) * abrégé * * page 9 - page 11, alinéa 1 * * exemple 1 * * revendication 1 * -----	1-25	INV. C03C17/00 C01B33/18 C09D1/00 C09D5/16 C09C1/30
A	EP 2 116 518 A1 (ASAHI GLASS CO LTD [JP]) 11 novembre 2009 (2009-11-11) * abrégé * * alinéa [0026] - alinéa [0027] * * tableau 4 *	1-25	
A	US 2012/021177 A1 (KAWAI YOHEI [JP] ET AL) 26 janvier 2012 (2012-01-26) * abrégé * * tableau 1 * * revendication 5 *	1-25	
A	US 2008/156224 A1 (SU YI-CHE [TW] ET AL) 3 juillet 2008 (2008-07-03) * revendication 7 * * abrégé * * tableau 2 * -----	1-25	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC) C03C C01B C09D C09C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
5 mars 2013		Picard, Sybille	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BO 10486
BE 201200390

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

05-03-2013

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2007102960 A2	13-09-2007	US 2009018249 A1 WO 2007102960 A2	15-01-2009 13-09-2007
EP 2116518 A1	11-11-2009	CN 101563301 A EP 2116518 A1 KR 20090089286 A US 2009304996 A1 WO 2008072707 A1	21-10-2009 11-11-2009 21-08-2009 10-12-2009 19-06-2008
US 2012021177 A1	26-01-2012	CN 102099310 A US 2012021177 A1 WO 2010007956 A1	15-06-2011 26-01-2012 21-01-2010
US 2008156224 A1	03-07-2008	TW 200827416 A US 2008156224 A1	01-07-2008 03-07-2008



OPINION ÉCRITE

Dossier N° BO10486	Date du dépôt (jour/mois/année) 13.06.2012	Date de priorité (jour/mois/année)	Demande n° BE201200390
Classification internationale des brevets (CIB) INV. C03C17/00 C01B33/18 C09D1/00 C09D5/16 C09C1/30			
Déposant ETABLISSEMENTS DETANDT-SIMON			

La présente opinion contient des indications et les pages correspondantes relatives aux points suivants :

- ☒ Cadre n° I Base de l'opinion
- ☐ Cadre n° II Priorité
- ☐ Cadre n° III Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle
- ☐ Cadre n° IV Absence d'unité de l'invention
- ☒ Cadre n° V Déclaration motivée quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
- ☐ Cadre n° VI Certains documents cités
- ☐ Cadre n° VII Irrégularités dans la demande
- ☒ Cadre n° VIII Observations relatives à la demande

	Examineur Picard, Sybille
--	------------------------------

OPINION ÉCRITE

Demande n°

BE201200390

Cadre n° I Base de l'opinion

1. Cette opinion a été établie sur la base des revendications déposées avant le commencement de la recherche.
2. En ce qui concerne **la ou les séquences de nucléotides ou d'acides aminés** divulguées dans la demande, le cas échéant, cette opinion a été effectuée sur la base des éléments suivants :
 - a. Nature de l'élément:
 - ☐ un listage de la ou des séquences
 - ☐ un ou des tableaux relatifs au listage de la ou des séquences
 - b. Type de support:
 - ☐ sur papier
 - ☐ sous forme électronique
 - c. Moment du dépôt ou de la remise:
 - ☐ contenu(s) dans la demande telle que déposée
 - ☐ déposé(s) avec la demande, sous forme électronique
 - ☐ remis ultérieurement
3. ☐ De plus, lorsque plus d'une version ou d'une copie d'un listage des séquences ou d'un ou plusieurs tableaux y relatifs a été déposée, les déclarations requises selon lesquelles les informations fournies ultérieurement ou au titre de copies supplémentaires sont identiques à celles initialement fournies et ne vont pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée initialement, selon le cas, ont été remises.
4. Commentaires complémentaires :

Cadre n° V Opinion motivée quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Déclaration

Nouveauté	Oui : Revendications	1-25
	Non : Revendications	
Activité inventive	Oui : Revendications	1-25
	Non : Revendications	
Possibilité d'application industrielle	Oui : Revendications	1-25
	Non : Revendications	

2. Citations et explications

voir feuille séparée

Cadre n° VIII Observations relatives à la demande

voir feuille séparée

Ad point V

Déclaration motivée quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle ; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1 Il est fait référence aux documents suivants :

- D1 WO 2007/102960 A2 (ASHLAND LICENSING & INTELLECTU [US]; BAUMGART RICHARD [US]; KANAGASABA) 13 septembre 2007 (2007-09-13)
- D2 EP 2 116 518 A1 (ASAHI GLASS CO LTD [JP]) 11 novembre 2009 (2009-11-11)
- D3 US 2012/021177 A1 (KAWAI YOHEI [JP] ET AL) 26 janvier 2012 (2012-01-26)
- D4 US 2008/156224 A1 (SU YI-CHE [TW] ET AL) 3 juillet 2008 (2008-07-03)

2 Nouveauté

D1, qui est considéré comme l'état de la technique le plus proche de l'objet de la revendication 1, divulgue un revêtement superhydrophobe dont l'angle de contact est $>165^\circ$. Le revêtement est composé de nanoparticules primaires de silice dont le diamètre est de 7-100 nm, la taille moyenne des particules est de 100-4.000 nm. Les particules de silice sont traitées avec un composé parmi les suivants: organosilanes, alkylsilanes, silanes fluorés, disilazane (* abrégé; page 9 - page 11, alinéa 1). Les particules traitées sont mélangées à un solvant et la solution est appliquée sur substrat (cf rev. 1).

Par conséquent, l'objet de la revendication 1 diffère de ce revêtement connu en ce que les particules de silice sont fonctionnalisées avec un groupe diméthoxy et/ou triméthoxy, de plus il n'est pas susceptible d'être obtenu par une solution qui comprend du TEOS, un acide et de l'eau ; il est donc nouveau.

L'objet de la revendication 17 est également nouveau car il s'agit de la méthode pour mettre en oeuvre le revêtement de la revendication 1.

3 Activité inventive

3.1 revendication 1

Aucun effet technique ne semble être obtenu par rapport à D1 car la demande vise à obtenir un revêtement super hydrophobe économique, de manière simple et en un temps court (cf bas p.1 et haut p.2), or toutes ces caractéristiques sont également obtenues dans D1 avec un revêtement en une seule étape, simple et économique (cf exemple 1).

Le problème que la présente invention se propose de résoudre peut donc être considéré comme de proposer un autre revêtement superhydrophobe simple à obtenir et peu coûteux.

La solution à ce problème, proposée dans la revendication 1 de la présente demande, est considérée comme impliquant une activité inventive pour les motifs suivants : aucun document de l'art antérieur n'incite la personne du métier à modifier les revêtements de D1 de la façon présentée dans la revendication 1 ; D2 et D3 utilisent 2 couches pour obtenir l'effet super hydrophobe (une couche inférieure rugueuse et une supérieure qui contient les particules hydrophobes, cf résumés de D2 et D3) ce qui n'est pas satisfaisant quant à la simplicité du procédé, D4 obtient un revêtement hydrophobe (angle maximum de 106 °) avec des nanoparticules de silice fonctionnalisées par un époxy, carboxy ou hydroxyl (cf résumé et rev. 7).

3.2 revendications 3-25

L'objet de la revendication 17 est également inventif car il s'agit de la méthode pour mettre en oeuvre le revêtement de la revendication 1, le même raisonnement s'applique mutatis mutandis.

Les revendications 3-16, 18-25 dépendent d'une ou de plusieurs revendications indépendantes dont l'objet est considéré nouveau et inventif, comme indiqué auparavant, et elles satisfont donc également, en tant que telles, aux exigences de nouveauté et d'activité inventive.

Ad point VIII

Le jeu de revendications ne comprend pas de revendication 2, ce qui conduit à un manque de clarté de la revendication 3 qui se réfère à la (non) revendication 2, ainsi qu'aux revendications 4-25, qui y font également référence.