(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) **N° de publication :** **2 765 211**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) **N° d'enregistrement national :** **98 08143**

(51) Int Cl^6 : **C 03 C 17/34,** C 03 C 17/30, C 09 D 183/04

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 26.06.98.

(30) **Priorité :** 26.06.97 KR 09727532.

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 31.12.98 Bulletin 98/53.

(56) **Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire :** *Ce dernier n'a pas été établi à la date de publication de la demande.*

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

(71) **Demandeur(s) :** *SAMSUNG CORNING CO LTD* — KR.

(72) **Inventeur(s) :** HAN JOO HUN et HONG HYUNG SUN.

(73) **Titulaire(s) :**

(74) **Mandataire(s) :** NONY.

(54) VERRE HYDROFUGE AYANT UNE EXCELLENTE DURABILITE ET SON PROCEDE DE FABRICATION.

(57) Verre hydrofuge ayant une excellente durabilité, et son procédé de fabrication.

Selon ce procédé, divers substrats en verre, tels que des verres de sécurité pour automobiles, des verres pour le bâtiment et des miroirs sont revêtus, afin d'augmenter leur durabilité, en présence de catalyseurs basiques et acides, d'une solution de silice qui a été soumise à un procédé de vieillissement. Sur le substrat en verre, une sous-couche de silice à surface rugueuse est formée contenant des particules de silice microcristallines. Sur cette surface, on applique un fluoroalkylsilane (FAS), formant une couche hydrofuge. L'invention a pour objet un tel verre ayant une propriété hydrofuge et une durabilité supérieures, dont l'utilisation pendant une longue durée ne provoque ni altération de l'aspect, ni détérioration de la propriété hydrofuge du verre.

FR 2 765 211 - A1

La présente invention a pour objet un verre hydrofuge ayant une excellente durabilité, et son procédé de fabrication. Selon ce procédé, divers substrats en verre, tels que des verres de sécurité pour automobiles, des verres pour le bâtiment et des miroirs, sont revêtus, afin d'augmenter leur durabilité, avec une solution de silice qui a été soumise à un procédé de vieillissement en présence de catalyseurs basiques et acides. Il en résulte la formation à la surface du substrat en verre d'une couche de silice à surface rugueuse, comprenant des particules de silice microcristallines. Au-dessus de cette surface, on applique un fluoroalkylsilane (FAS) formant une couche hydrofuge.

En particulier, la présente invention a pour objet un verre hydrofuge dont la durabilité et la propriété hydrofuge sont excellentes, et son procédé de fabrication, l'utilisation prolongée de ce verre ne provoquant ni déformation de son aspect, ni détérioration de sa propriété hydrofuge.

Dans le cas de divers types de verres exposés à l'environnement extérieur, tels que des verres de sécurité pour automobiles, des verres pour le bâtiment et des miroirs, la surface de ces verres est souvent souillée par la pluie ou l'humidité, ce qui rend la visibilité médiocre. Pour résoudre ce problème, on confère à la surface du verre conventionnel une propriété hydrofuge.

Généralement, pour rendre une surface de verre hydrofuge, on doit abaisser l'énergie superficielle du verre. A cet effet, on doit revêtir la surface du verre avec une substance ayant une faible énergie superficielle (appelée ci-après "agent hydrofuge"). A titre d'exemple, une plaque de verre ordinaire à base de chaux sodée présente un angle de contact avec l'eau d'environ 20°, tandis qu'un échantillon de verre ayant subi un excellent traitement hydrofuge présente un angle de contact supérieur à 100°.

Le procédé industriel "RAIN-X" (Unelko Corp. USA, brevet US 3579540), de l'état de la technique, couramment utilisé pour revêtir un agent hydrofuge à base de silicium, est le procédé le plus connu pour conférer à un verre des propriétés hydrofuges par revêtement d'un agent hydrofuge. Généralement, on utilise des composés à base d'hydrocarbure, de silicium, de chlore ou de fluor en tant qu'agents hydrofuges. Parmi ceux-ci, les composés à base d'hydrocarbure et de silicium présentent une tension superficielle critique d'environ 30 dyne/cm, et un composé de type fluoroalkyle (appelé ci-après "composé Rf"), dont la molécule contient des groupes CF3 et CF2, présente une tension superficielle critique inférieure à 20 dyne/cm, repoussant ainsi de manière efficace l'eau, les solvants polaires ou même les huiles.

Jusqu'à présent, les agents à base de fluoroalkylsilanes présentaient les meilleures propriétés hydrofuges parmi les agents hydrofuges classiques, puisqu'ils contiennent une proportion importante de CF3 ou CF2, une substance conférant l'énergie de surface la plus faible. Par ailleurs, la structure linéaire correspondante est assez avantageuse pour augmenter la densité du groupe hydrofuge.

Cependant, l'agent hydrofuge, conférant au verre la propriété hydrofuge, comprend un site moléculaire qui a tendance à induire une forte liaison siloxane (Si-O-Si) par réaction avec un groupe silanol (OH) à la surface du verre, et le groupe Rf avec le groupe fluorocarboné

conférant la propriété hydrofuge sur l'autre face qui est au contact de l'air. Avec de telles caractéristiques de structure, divers procédés ont été mis au point pour conférer à la surface de verre une propriété hydrofuge à l'aide de composés Rf, cette approche paraissant la plus pratique. Toutefois, lorsque ces composés fluorés sont appliqués à la surface d'un verre à base de chaux sodée, la dissolution des substances alcalines à l'intérieur du verre provoque la dégradation de la propriété hydrofuge en cours d'usage.

Par conséquent, il est nécessaire qu'un film mince et solide de silice soit appliqué avant l'application du film hydrofuge, pour empêcher la dissolution des substances alcalines du verre. En particulier, dans le cas des verres pour automobiles vulnérables à l'environnement extérieur en raison de la friction de surface et des salissures incessantes, la propriété hydrofuge due au traitement direct avec l'agent hydrofuge est insuffisante. Il faut donc prendre en considération d'autres facteurs de durabilité. Dans le présent contexte, le terme "durabilité" désigne la résistance à l'abrasion, aux rayures, à la pluie, au vent, aux produits chimiques, au rayonnement solaire, aux rayons ultraviolets et à la température, etc. Notamment, la durabilité permet de conserver la propriété hydrofuge du verre pendant une longue durée.

De nombreux inventeurs ont tenté par le passé d'améliorer la durabilité des verres hydrofuges de différentes manières. Les brevets japonais non-examinés Hei n°4-325446 et Hei n°5-24885 décrivent des procédés destinés à augmenter la durabilité en conférant à la couche de silice une fine porosité, par mélange de polyéthylèneglycol et triéthylèneglycol monoéthylèneéther pendant la formation de la couche de silice. De plus, les brevets japonais non-examinés Hei n°4-124047 et Hei n°6-116430 décrivent un procédé formant au moins une couche transparente d'oxyde métallique à la surface du verre et conférant ensuite à la surface une rugosité fine, par décapage humide

ou décapage par décharge de plasma, et enfin, formant la couche hydrofuge par-dessus la précédente.

Toutefois, les pores fins à l'intérieur de la couche de silice formée par les procédés selon les brevets japonais non-examinés Hei n°4-325446 et Hei n°5-24885 ne sont pas stables pendant le procédé de traitement thermique à une température supérieure à 400°C, ce qui limite le traitement thermique de façon défavorable. D'autre part, les procédés décrits dans les brevets japonais non-examinés Hei n°4-124047 et Hei n°6-116430 présentent l'inconvénient d'exiger une opération de décapage supplémentaire après la formation de la couche de silice.

Par ailleurs, le brevet japonais non-examiné Hei n°5-147976 décrit un procédé de fabrication, par le procédé sol-gel, d'oxydes métalliques ayant en surface une proportion élevée de grains fins, résultant du mélange de deux sols ayant des poids moléculaires différents, un alcoxyde métallique ou l'acétylacétonate de méthyle.

Cependant, ces procédés présentent des inconvénients et demandent des améliorations, car a) l'effet de durabilité n'est pas satisfaisant et b) les procédés sont complexes et par suite, ne sont pas économiques.

L'objet de la présente invention est de fournir un verre hydrofuge ayant une durabilité supérieure, y compris une résistance à l'abrasion, qui est susceptible de résoudre les problèmes mentionnés ci-dessus. Dans le procédé de formation d'une couche de silice sur un substrat en verre, les fines particules granulaires des cristaux de silice sont distribuées uniformément dans cette couche. Ensuite, la couche hydrophobe est formée sur la précédente. Par conséquent, un tel film, appliqué, de manière plus économique et efficace, sur le verre, empêche la détérioration des propriétés et l'altération de l'aspect extérieur.

La figure 1 est une vue en coupe schématique de la structure du verre hydrofuge durable selon la présente invention.

La figure 2 est un cliché pris au microscope électronique à transmission (agrandissement $1x10^5$), représentant la section transversale de la couche de silice formée après revêtement d'un substrat en verre avec une solution de silice, pendant le procédé de production du verre hydrofuge durable de l'invention.

La présente invention sera décrite en détail en regard des dessins annexés.

Le verre hydrofuge durable de l'invention est caractérisé par le fait que la couche de silice 2 est formée sur un substrate en verre 1 par application d'une solution vieillie d'un composé de type silane. En particulier, une proportion élevée de fines particules cristallines de silice 4 est distribuée de manière homogène à l'intérieur de la couche de silice 2, ce qui confère une bonne durabilité à la couche de silice 2 et à la couche hydrofuge 3.

Comme illustré par la vue schématique en coupe transversale de la figure 1, la présente invention a pour objet un verre hydrofuge obtenu par la formation d'une couche de silice 2 sur le substrat en verre 1 afin de lui conférer une durabilité. Un fluoroalkylsilane (FAS) est appliqué sur la couche précédente, formant la couche hydrofuge 3. Ensuite, afin de renforcer la durabilité, y compris la résistance à l'abrasion, de la couche de silice 2 et de la couche hydrofuge 3, les fines particules granulaires des cristaux de silice 4 sont distribuées uniformément à l'intérieur de la couche de silice 2.

Conformément à l'invention, la formation des particules de cristaux de silice 4 est due au fait que le procédé de vieillissement est conduit en présence de catalyseurs acides et basiques pendant la préparation du sol de silice. Par conséquent, une grande proportion de fines particules de cristaux de silice 4 est générée à l'intérieur de ladite couche 2, renforçant les propriétés mécaniques et la résistance

à l'abrasion du verre. Les particules de cristaux de silice ainsi formées sont donc de type granulaire, et certaines particules granulaires, dont la partie intérieure est creuse, peuvent se former.

La couche de silice 2 est formée à partir d'une solution de silice qui est soumise à un procédé de vieillissement, et grâce au traitement thermique du substrat, la rugosité de la surface est également réalisée sur la couche de silice 2.

Le procédé de préparation du verre hydrofuge de la présente invention sera décrit ci-après en détail.

Le procédé de préparation du verre hydrofuge ayant une couche de silice durable, comprenant un composé à base de silice sur un substrat en verre, est le suivant : en tant que composé à base de silice, le composé silane à base d'alcoxyde métallique est soumis au procédé de vieillissement pour la préparation de la solution de silice, dans laquelle deux polymères sont réticulés. Ensuite, la surface du substrat de verre est revêtue avec cette solution, puis le substrat est soumis à un traitement thermique pour la formation de la couche de silice contenant les particules de silice cristallines. Ensuite, la surface supérieure de ce substrat est revêtue avec l'agent hydrofuge pour ainsi former la couche hydrofuge.

Conformément à l'invention, afin que la solution de sol de silice destinée à la préparation de la couche de silice puisse présenter une structure réticulée dans laquelle la solution colloïdale de silice granulaire et la solution de polysiloxane linéaire sont mélangées, la solution de sol de silice est soumise au premier procédé de vieillissement en présence d'un catalyseur basique et ensuite, au second procédé de vieillissement en présence d'un catalyseur acide. Ce procédé est réalisé de façon à conférer à la couche de silice une rugosité de surface et à distribuer dans le film de fines particules de cristaux de silice après le traitement thermique. Ensuite, la solution de silice est formée par addition d'un solvant (par exemple l'éthanol)

au tétraéthoxysilane (TEOS). Par ailleurs, pour faciliter l'hydrolyse, on utilise de l'eau distillée (H_2O). L'ammoniaque (NH_4OH) peut être choisie comme catalyseur basique utilisé dans le premier procédé de vieillissement, et l'acide chlorhydrique (HCl) peut être choisi comme catalyseur acide utilisé dans le second procédé de vieillissement.

De plus, selon la présente invention, un procédé de durcissement thermique doit être réalisé pour la préparation de la couche de silice, en utilisant la présente solution de silice de vieillissement. Il est préférable qu'une petite quantité de sel inorganique soit ajoutée à la solution de silice afin d'abaisser la température de durcissement thermique. Il est avantageux d'utiliser le sel inorganique en solution aqueuse lors du mélange. Il est également préférable d'utiliser un tel sel inorganique en une proportion de 0,1~3,0 % en poids par rapport à l'eau. Les sels inorganiques utilisés pour cette réaction comprennent NaCl, NH_4Cl, KNO_3, $NaNO_3$ ou CH_3COONa, mais KNO_3 est particulièrement préféré.

Conformément à la présente invention, le premier procédé de vieillissement de la solution de silice comprend l'addition au solvant de tétraéthoxysilane, puis le mélange est agité à la température ambiante. Un catalyseur basique est ajouté et la solution réactionnelle est agitée jusqu'à ce que le pH soit supérieur à 9,0. Ensuite, le premier vieillissement est réalisé à une température comprise entre la température ambiante et 80°C pendant 12-24 heures. Si la première étape de vieillissement dure plus de 24 heures, il en résulte une durabilité médiocre de la propriété hydrofuge, car le développement excessif de particules granulaires (particules granulaires de silice cristallisée) empêche la formation de la densité de structure requise. Par ailleurs, si la quantité de catalyseur basique utilisée pour le premier vieillissement est supérieure à 1 % en poids par rapport à la solution de silice, le revêtement peut présenter une certaine opacité. Il est donc préférable d'utiliser moins de 1 % en poids du catalyseur basique. Par hydrolyse et polycondensation associées au premier

vieillissement en présence d'un catalyseur basique, la silice colloïdale, qui est un polymère de silice granulaire, est formée par suite du caractère nucléophile de Si. Dans le procédé de cette réaction, le présent vieillissement est réalisé avec addition du catalyseur acide en plus de 2 heures, jusqu'à ce que le pH soit d'environ 1,2~2,7. Ensuite, $Si(OR)_4$ non hydrolysé est soumis à une hydrolyse et à une polymérisation, ce qui confère la forme du polysiloxane qui est un polymère linéaire par suite de l'attaque électrophile. Par conséquent, le sol formé par le présent procédé de vieillissement présente une forme réticulée, dans laquelle coexistent des polymères granulaires et linéaires. La solution de silice de vieillissement, ayant ces caractéristiques morphologiques, est revêtue sur le substrat de verre et soumise au traitement thermique. Ensuite, la rugosité à la surface du verre peut se former naturellement, sans procédé distinct.

Conformément à la présente invention, le revêtement avec la solution de silice peut être réalisé par des procédés d'immersion et de pulvérisation. En plus de ces procédés, d'autres procédés de revêtement connus peuvent être également utilisés. Si l'on applique le procédé d'immersion, on immerge une plaque de verre à base de chaux sodée de dimension 2,5x7 cm dans une solution de sol de silice qui a subi le présent procédé de vieillissement, de sorte que le film de revêtement soit formé naturellement avec une lente élévation.

La vitesse d'élévation est de l'ordre de 10~30 cm par minute. Si la vitesse est rapide, il en résulte une épaisseur accrue du film de revêtement, ce qui conduit à un film hétérogène et à une transparence médiocre du verre. Cependant, si la vitesse est trop lente, le film extrêmement mince obtenu ne présente pas une durabilité suffisante.

Selon le procédé de revêtement par pulvérisation, le sol de silice est pulvérisé sur le substrat de verre à base de chaux sodée de dimension 30x30 cm. La pulvérisation doit être réalisée avec

précaution. L'épaisseur du film de revêtement augmente si l'on pulvérise un volume trop élevé, et si la distance entre la buse et la plaque est trop faible. Dans le procédé de pulvérisation, permettant de revêtir la surface totale de la plaque, la buse est d'abord déplacée de gauche à droite, puis elle est abaissée d'environ 3 cm, après quoi elle est déplacée de droite à gauche, et ainsi de suite. Toutefois, au cours du déplacement de la buse, certaines zones de la plaque sont pulvérisées deux fois.

Lorsque la solution de silice est appliquée à la surface du verre selon le mode opératoire décrit ci-dessus, il est préférable que l'épaisseur du film de revêtement soit de l'ordre de 600~1500 Å, de préférence de l'ordre de 600~1000 Å. Si le film de revêtement est excessivement mince, l'amélioration de la durabilité sera insuffisante. Par ailleurs, s'il est excessivement épais, le film sera hétérogène et de qualité médiocre.

Le verre revêtu avec la solution de sol de silice subit ensuite un traitement thermique à une température de 180~550°C, de préférence 180~350°C, pendant plus de 30 minutes. Si la température du traitement thermique est supérieure à 550°C, la propriété hydrofuge ne sera pas affectée du point de vue de la durée de vieillissement en présence du catalyseur basique. Toutefois, en ce qui concerne la durée de vieillissement en présence du catalyseur acide, on va constater une diminution significative du pouvoir hydrofuge après trois jours d'un tel traitement. De même, si la température du traitement thermique est inférieure à 180°C, la densité et la dureté du film vont être détériorées. Conformément à la présente invention, lorsque le sol de silice, qui est soumis au procédé de vieillissement d'un jour avec addition de NH_4OH en tant que catalyseur basique et au procédé de vieillissement de 3 jours avec addition de HCl en tant que catalyseur acide, subit un traitement thermique à environ 200~300°C, la durabilité de sa propriété hydrofuge se révèle supérieure à celle obtenue à une température supérieure.

Par suite du traitement thermique mentionné ci-dessus, ladite silice forme la couche de siloxane réticulée, avec de fortes liaisons Si-O-Si avec le verre.

La figure 2 est un cliché représentant la couche de silice formée à la surface du verre mentionné, en coupe transversale au microscope électronique à transmission. En se référant à la figure 2, il est confirmé que l'épaisseur du film de la couche de silice est de l'ordre de 600~1500 Å, selon la solution et les conditions de revêtement, et de fines particules granulaires de silice cristallisée sont distribuées uniformément à l'intérieur de la couche de silice. Le spectre de diffraction aux rayons X confirme que les particules de la figure 2 sont des particules de cristaux de silice. Le diamètre de ces particules est de l'ordre de 100~300 Å, pour le type granulaire avec la partie intérieure creuse ou pleine. Généralement, il apparaît qu'elles se trouvent dans la phase de la matrice de silice, dans un état amorphe et chimiquement cohérent.

Conformément à la présente invention, si de telles particules de cristaux de silice, qui sont entourées de façon cohérente par la matrice de silice, diffusent comme représenté à la figure 2, l'effet produit peut renforcer les propriétés mécaniques et la durabilité du film, y compris sa résistance à l'abrasion. Etant donné que la formation de telles particules est due à une réaction chimique et thermodynamique, celle-ci peut être réalisée par la préparation d'une solution de sol de silice basée sur un vieillissement en deux étapes selon la présente invention.

Cependant, une solution hydrofuge couramment disponible peut être utilisée pour appliquer la couche de silice formée à la surface du substrat de verre selon l'invention. Par exemple, du fluorométhoxysilane ($CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$), des alcools, de l'acide chlorhydrique (HCl) et de l'eau distillée sont mélangés dans un certain rapport chimique et soumis à une hydrolyse pendant un certain temps

avant l'utilisation. HCl ou un acide similaire est utilisé comme catalyseur pour faciliter l'hydrolyse, et de l'alcool éthylique est ajouté comme solvant. L'agent hydrofuge est soumis à une hydrolyse et une polycondensation afin de rendre optimale la réaction du siloxane (Si-O-Si) en facilitant la réaction entre le groupe Rf et le groupe silanol (OH) à la surface de la couche de silice.

Selon la présente invention, certains composés Rf utilisés dans la solution de l'agent hydrofuge comprennent $CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2SiCH_3(Cl)_2$, $CF_3CH_2CH_2SiCl_3$ et $CF_3CH_2CH_2Si(OC_2H_5)_3$), en plus du fluorométhylsilane ($CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$). De plus, on peut utiliser de l'acide nitrique et de l'acide acétique en tant que catalyseur en plus de l'acide chlorhydrique.

Le revêtement hydrofuge, basé sur la solution de l'agent hydrofuge, peut être appliqué dans les mêmes conditions que le revêtement pour la formation de la couche de silice. Ensuite, le substrat de verre revêtu avec l'agent hydrofuge est chauffé et séché à 120~170°C pendant plus de 30 minutes, ce qui permet de former la couche hydrofuge.

L'invention sera expliquée en détail à l'aide des exemples décrits ci-après.

Exemple 1

Préparation d'un verre hydrofuge, basé sur le présent procédé de vieillissement de solution de silice et le procédé de revêtement par immersion

A. Synthèse de la solution formant la couche de silice

Un mélange de 52 g de tétraéthoxysilane (TEOS) et de 448 g d'éthanol est agité pendant 30 minutes, puis 2,5 g de NH_4OH sont ajoutés et la solution réactionnelle est agitée pendant encore 1 heure. Ensuite, 16 g d'une solution aqueuse de KNO_3 à 1 % en poids sont ajoutés à la solution réactionnelle qui est agitée pendant 2 heures, le récipient qui la contient est clos hermétiquement et la solution est

soumise au vieillissement dans un bain thermostaté, à 30°C pendant 24 heures.

On ajoute à la solution 5 g d'acide chlorhydrique, et on agite pendant 2 heures. Après cela, la synthèse de la solution formatrice de la couche de silice est terminée.

B. Préparation de la couche de silice

On découpe une plaque de verre à base de chaux sodée de 2,5x7 cm (épaisseur : 0,1 cm) et on la soumet à un premier lavage en présence d'un tensioactif. Après immersion de la plaque de verre dans de l'eau distillée, on la soumet à un second lavage pendant 15 minutes dans un dispositif de nettoyage à ultrasons. Ensuite, on soumet la plaque de verre à un troisième lavage avec de l'acétone et on la sèche dans un séchoir à 120°C. On immerge la plaque dans la solution de sol de silice formant la couche de silice pendant 30 secondes, à l'aide d'un dispositif de revêtement par immersion motorisé, en élevant la vitesse à raison de 11 cm/min. La plaque est soumise au traitement thermique à 300°C **en augmentant la vitesse de la température de 7°C/min.**

C. Préparation de la couche hydrofuge

Le revêtement hydrofuge est appliqué sur le substrat de verre portant la couche de silice. Du fluorométhoxysilane ($CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$), de l'éthanol, de l'acide chlorhydrique (HCl) et de l'eau distillée sont mélangés, en tant que solution hydrofuge, dans les proportions respectives de 3 g, 150 g, 1 g et 0,3 g. Ensuite, on agite le mélange à la température ambiante pendant 5 heures, et on le soumet au vieillissement pendant 1 journée. La plaque portant la couche de silice est revêtue avec l'agent hydrofuge dans les mêmes conditions que ci-dessus, à l'aide du dispositif de revêtement par immersion. La plaque revêtue avec ledit agent hydrofuge est chauffée et séchée à 150°C pendant 1 heure pour former la couche hydrofuge.

D. Evaluation et analyse de diverses propriétés physiques

L'angle de contact sur la plaque de verre formée avec la couche de silice et la couche hydrofuge mentionnées ci-dessus est mesuré, ainsi que la résistance à l'abrasion/aux alcalis, aux acides et la résistance à la chaleur. L'angle de contact est mesuré par la méthode de la goutte sessile, à l'aide d'un instrument d'angle de contact (modèle CA-X, Kyowa Interface Science Co., Ltd.). Après mesure de l'angle de contact 5 fois en différents endroits, on calcule la valeur moyenne.

La résistance à l'abrasion a été mesurée en découpant une lame d'essuie-glace automobile en une pièce de 1 cm de long. En appliquant au fragment une charge de 300 g/cm, il a été soumis à des tests à double cycle 5000 fois, à une vitesse de double cycle d'environ 2 secondes et ensuite, on a mesuré l'angle de contact pour l'évaluation.

Le test de la résistance aux alcalis a été réalisé en immergeant la plaque dans une solution de NaOH 1N pendant 6 heures, puis en la retirant pour effectuer la mesure de l'angle de contact. Le test de la résistance aux acides a été réalisé en immergeant la plaque dans une solution de HCl 1N pendant 6 heures et en le retirant ensuite pour mesurer l'angle de contact.

Pour évaluer la résistance à la chaleur, on immerge la plaque dans de l'eau bouillante pendant 2 heures et on la retire pour mesurer l'angle de contact, c'est-à-dire la diminution de celui-ci.

Concernant la résistance à l'abrasion et le voile, ce dernier a été évalué (méthode de test standard KS L 2007) à l'aide de l'appareil Hazemeter (BYK Gardner, Allemagne) après une rotation de la plaque 100-500 fois à l'aide d'un dispositif d'abrasion Taber (5150 Taber Abraser, USA).

Pour la rugosité de la surface du verre revêtu, l'indice Ra (rugosité moyenne arithmétique), un critère de la forme de la surface

et de la rugosité de surface, a été calculé en utilisant l'appareil "Atomic Force Microscopy" (AFM) (DI 3000, USA).

Ensuite, on observe la section transversale de la plaque revêtue au Microscope Electronique à Transmission (Transmission Electron Microscopy).

Les mesures et résultats d'observation mentionnés ci-dessus sont représentés dans les tableaux 1 et 2 suivants.

Exemple 2

Préparation d'un verre hydrofuge, basé sur le présent procédé de vieillissement de solution de silice et le procédé de revêtement par pulvérisation

La préparation et l'évaluation de la solution de sol de silice, soumise au second vieillissement destinée à la formation d'une couche de silice, ont été réalisées de la même manière que dans l'exemple 1.

Afin d'appliquer un revêtement sur la solution de sol de silice ayant subi le présent procédé de vieillissement, la plaque de verre de dimension 30x30 cm a été lavée. La distance entre la buse de pulvérisation et la plaque était de 15 cm, et la vitesse de déplacement de la buse était de 40 cm/sec. Le revêtement a été appliqué à la température ambiante, et la pression de l'air ainsi que celle de la solution à pulvériser ont été ajustées respectivement à 0,7 bar et 0,5 bar. Le revêtement par pulvérisation de la surface totale de la plaque a été réalisé comme suit. La buse est d'abord déplacée à 40 cm/sec depuis la partie supérieure gauche de la plaque vers la droite, puis elle est déplacée de 3 cm vers le bas. Ensuite, la buse est déplacée de la droite vers la gauche à la même vitesse que ci-dessus, puis elle est déplacée à nouveau de 3 cm vers le bas, et ainsi de suite. Ensuite, on soumet la plaque de verre revêtue à un traitement thermique à 300°C pendant 30 minutes, en élevant la température à raison de 7°C/min. L'épaisseur de la couche de silice formée par le procédé décrit ci-dessus est de 850 Å.

En opérant comme dans l'exemple 1, la plaque portant la couche de silice a été revêtue par l'agent hydrofuge pour former la couche hydrofuge.

L'évaluation des diverses propriétés physiques de la plaque de verre hydrofuge ainsi préparée est présentée dans les tableaux 1 et 2 suivants.

Exemples comparatifs 1-2 :

Préparation d'un verre hydrofuge en utilisant un sol de silice ayant une structure de polysiloxane

Un mélange de TEOS, d'éthanol, d'eau distillée et d'acide chlorhydrique catalytique, dans les proportions de mélange respectives de 72,8 g, 601,9 g, 25,2 g et 0,14 g est ajouté à la solution formatrice de silice et celle-ci est agitée à la température ambiante pendant 3 heures. Ensuite, on soumet à nouveau la solution réactionnelle au procédé de vieillissement à la température ambiante pendant 4 jours pour obtenir la solution de sol de silice à structure de polysiloxane. Les propriétés du verre hydrofuge ainsi préparé ont été évaluées comme dans l'exemple 1. Chaque plaque portant une couche de silice a été préparée par un procédé de revêtement par immersion (exemple comparatif 1) et un procédé de revêtement par pulvérisation (exemple comparatif 2). La formation de la couche hydrofuge est également réalisée selon le mode opératoire de l'exemple 1.

L'évaluation des diverses propriétés physiques du verre hydrofuge ainsi obtenu est présentée dans les tableaux 1 et 2 suivants.

Tableau 1.

Comparaison de l'angle de contact initial, de la durabilité de la propriété hydrofuge et des propriétés fondamentales

Classification	Exemple		Exemple comparatif	
	1	2	1	2
Aspect	Excellent	Excellent	Excellent	Excellent
Fines particules	Présence	Présence	Absence	Absence
Rugosité de surface (Ra, Å)	42	110	15	19
Angle de contact initial (°)	122	123	106	105
Résistance à l'abrasion (°) (méthode à la lame d'essuie-glace)	108	109	98	97
Résistance aux acides (°)	118	119	102	102
Résistance aux alcalis (°)	109	108	97	96
Résistance à la chaleur (°)	119	118	105	103

Comme le montre le tableau 1, on n'observe pas de particules de cristaux diffusées dans la couche de silice des exemples comparatifs 1 et 2.

Tableau 2.

Evaluation de l'angle de contact et du voile après le test d'abrasion TABER

Classification		Evaluation de l'angle de contact et du voile après le test d'abrasion Taber (100-500 rotations)					
		100 rotations		300 rotations		500 rotations	
		Angle de contact (°)	Voile (ΔH %)	Angle de contact (°)	Voile (ΔH %)	Angle de contact (°)	Voile (ΔH %)
Ex-	1	104	0,6	98	0,7	90	0,9
emple	2	106	0,5	99	0,7	92	0,9
Ex.	1	97	0,7	87	0,8	78	1,1
compar.	2	95	0,7	85	0,8	75	1,8

Comme on peut le voir d'après le tableau 1 ci-dessus, diverses propriétés physiques des plaques (par exemple, l'angle de contact initial et la durabilité de la propriété hydrofuge) indiquent que le verre hydrofuge revêtu de la couche de silice, préparé selon le présent procédé de vieillissement des exemples 1 et 2, se révèle supérieur à ceux des exemples comparatifs 1 et 2, qui ont été préparés avec une simple couche de silice, du point de vue de la durabilité de la propriété hydrofuge, y compris la résistance à l'abrasion, aussi bien que du point de vue de l'angle de contact initial. De plus, le fait que les plaques des exemples 1 et 2 présentent toutes deux une valeur élevée, supérieure à 120 pour l'angle de contact initial, **ceci est dû à la surface rugueuse du verre hydrofuge.**

Comme indiqué plus haut, le cliché obtenu avec l'appareil "Atomic Force Microscopy" (AFM) permet d'observer la rugosité de surface de la plaque préparée selon l'exemple 1. L'indice Ra de cette dernière était d'environ 42 Å. Le test de résistance à l'abrasion et de résistance aux alcalis, mesuré par la méthode de la lame d'essuie-

glace, indique que les valeurs obtenues avec le verre hydrofuge préparé selon le présent procédé de vieillissement sont de plus de 10° supérieures à celles obtenues avec le verre hydrofuge portant un simple film de silice.

Le tableau 2 ci-dessus présente les résultats des mesures de l'angle de contact et du voile après le test d'abrasion Taber. Dans les exemples 1 et 2, le pouvoir hydrofuge est maintenu à plus de 90° après 500 rotations, alors qu'avec le simple film de silice, l'angle de contact devient inférieur à 90° après 300 rotations, et inférieur à 80° après 500 rotations. Par ailleurs, d'après les mesures du voile, toutes les plaques présentent un excellent pouvoir hydrofuge, avec moins de 2,0 % de ΔH. En particulier, dans les exemples 1 et 2, on observe une variation du voile inférieure à 1,0 % après 500 rotations. De plus, étant donné que la variation du voile notée dans le test d'abrasion Taber est négligeable, la durabilité dans les exemples 1 et 2 est nettement améliorée.

Comme mentionné précédemment, conformément à la présente invention, divers substrats de verre, tels que des verres de sécurité pour automobiles, des verres pour le bâtiment et des miroirs sont revêtus, afin d'augmenter leur durabilité, en présence de catalyseurs basiques et acides, avec une solution de silice qui a été soumise au présent procédé de vieillissement. Comme résultat, une sous-couche de silice à surface rugueuse, contenant des particules de silice microcristallines, se forme sur le substrat en verre. Par-dessus cette surface, on applique un fluoroalkylsilane (FAS), formant une couche hydrofuge. Le verre hydrofuge ainsi préparé selon la présente invention a une excellente propriété hydrofuge et une meilleure durabilité, y compris la résistance à l'abrasion, que celui préparé par des procédés classiques. Son utilisation pendant une longue durée ne provoque pas d'altération de son aspect ni de détérioration de sa propriété hydrofuge.

En particulier, ledit procédé de fabrication de verre hydrofuge se révèle tout à fait efficace pour conférer au verre, de manière simple et économique, une durabilité supérieure à celle obtenue par le procédé classique. La couche de silice, formée à l'aide de la solution de silice qui subit le présent procédé de vieillissement, en présence de catalyseurs basiques et acides, afin d'améliorer la durabilité, présente naturellement une proportion importante de particules de silice microcristallines, avec la formation d'une rugosité de surface.

Comme mentionné précédemment, la présente invention a pour objet un verre hydrofuge ayant une durabilité et une propriété hydrofuge supérieures, et son procédé de fabrication, dont l'utilisation sur une longue durée ne provoque pas d'altération de son aspect ni de détérioration de sa propriété hydrofuge.

Revendications

1. Verre hydrofuge durable, comprenant une couche de silice et une couche hydrofuge, caractérisé par le fait que de fines particules de silice sont distribuées uniformément à l'intérieur de ladite couche de silice.

2. Verre hydrofuge durable selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'épaisseur de ladite couche de silice est de 600~1000 Å.

3. Verre hydrofuge durable selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ladite couche de silice est formée par application d'une solution vieillie d'un composé silane à base d'alcoxyde métallique, qui est soumise à un premier procédé de vieillissement dans des conditions basiques, et ensuite, à un second vieillissement dans des conditions acides, dont la solution est appliquée sur le substrat en verre, puis soumise à un traitement thermique.

4. Verre hydrofuge durable selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la taille desdites particules de cristaux de silice est de 100~300 Å de diamètre.

5. Procédé de fabrication d'un verre hydrofuge ayant une durabilité améliorée, caractérisé par le fait qu'il comprend la préparation d'une solution de revêtement d'un composé de silane à base d'alcoxyde métallique, vieillie en présence de catalyseurs basiques et acides, l'application de la solution sur un substrat en verre de façon à former sur celui-ci un film de silice, le chauffage du substrat en verre de façon à transformer le film de silice en une couche de silice comprenant de fines particules de cristaux de silice distribuées uniformément dans cette couche, et l'application d'un agent hydrofuge sur la couche de silice de façon à former une couche hydrofuge.

6. Procédé de fabrication d'un verre hydrofuge durable selon la revendication 5, dans lequel le procédé de vieillissement dudit composé de silane à base d'alcoxyde métallique se déroule de telle manière que le tétraéthoxysilane est hydrolysé dans des conditions basiques pour former un polymère granulaire de silice colloïdale, et ensuite, sa polycondensation est réalisée dans des conditions acides pour former un polymère linéaire de polysiloxane, effectuant ainsi la réticulation des deux polymères.

7. Procédé de fabrication d'un verre hydrofuge durable selon la revendication 5 ou 6, caractérisé par le fait que le procédé de vieillissement dudit composé de silane à base d'alcoxyde métallique est réalisé dans des conditions basiques à un pH supérieur à 9, et la polycondensation est effectuée dans des conditions acides, dans la gamme de pH 1,2 à pH 2,7.

8. Procédé de fabrication d'un verre hydrofuge durable selon la revendication 5, dans lequel ledit composé silane à base d'alcoxyde métallique présente au moins un ou plusieurs sels inorganiques choisis dans le groupe comprenant NaCl, NH_4Cl, KNO_3, $NaNO_3$ ou CH_3COONa.

Figure 1

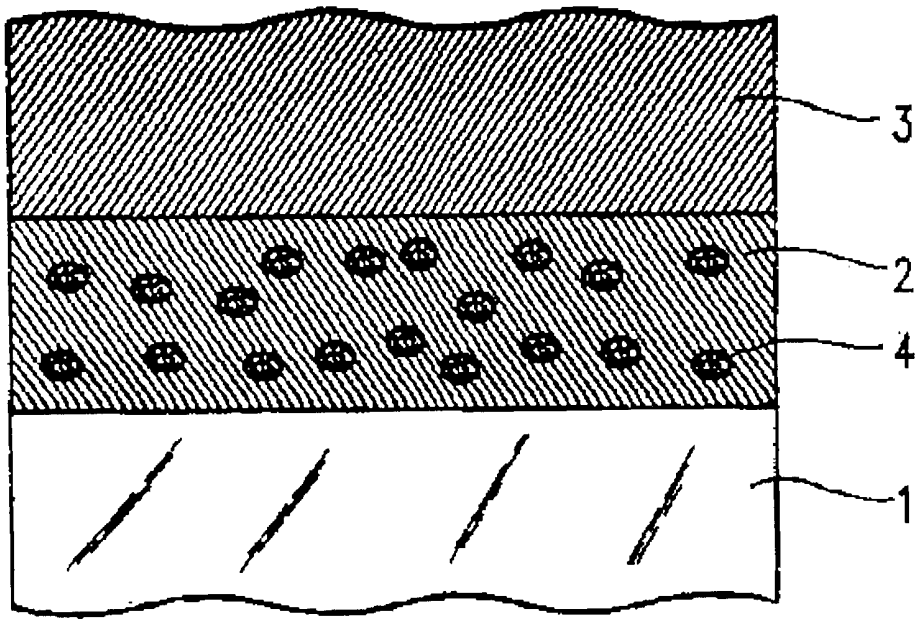
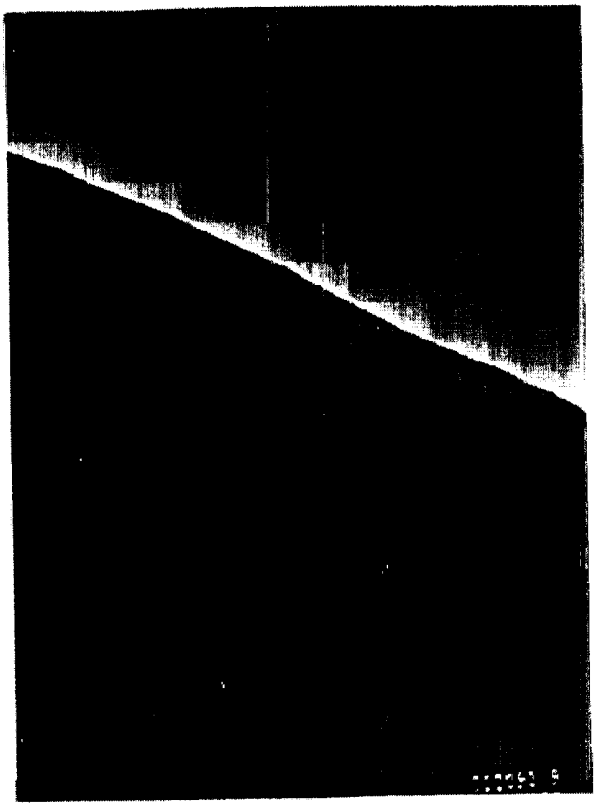
Figure 2