

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
COURBEVOIE

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

**3 034 343**

②1 N° d'enregistrement national : **15 52656**

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : **B 32 B 27/08 (2016.01), B 05 D 5/00, F 21 V 19/00,  
F 21 W 101/02**

⑫

**DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

②2 Date de dépôt : 30.03.15.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 07.10.16 Bulletin 16/40.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : *RENAULT S.A.S Société par actions  
simplifiée* — FR.

⑦2 Inventeur(s) : RUSU MARIUS CIPRIAN.

⑦3 Titulaire(s) : *RENAULT S.A.S Société par actions sim-  
plifiée.*

⑦4 Mandataire(s) : *RENAULT SAS.*

⑤4 **PROCEDE DE REVETEMENT D'UN SUPPORT TRANSLUCIDE OU TRANSPARENT EN MATIERE  
THERMOPLASTIQUE.**

⑤7 L'invention concerne un procédé de revêtement d'un support translucide ou transparent, pour obtenir une surface hydrophobe, comprenant les étapes suivantes: une étape de fourniture d'un support translucide ou transparent en matière thermoplastique présentant au moins une surface, une étape d'application d'une première couche sur la surface, la première couche comprenant un premier solvant, des particules de silice, et au moins un liant, lesdites particules de silice présentant un diamètre inférieur ou égal à 400nm; une étape de premier séchage de la première couche; une étape d'application d'une deuxième couche sur ladite première couche, la deuxième couche comprenant un deuxième solvant et au moins un organosilane fluoré; une étape de deuxième séchage de la deuxième couche. Selon l'invention, ce procédé comprend en outre une étape d'application d'une troisième couche sur ladite deuxième couche, la troisième couche comprenant un troisième solvant et au moins un organosilane fluoré; et une étape de troisième séchage de la troisième couche.

**FR 3 034 343 - A1**



Procédé de revêtement d'un support translucide ou transparent  
en matière thermoplastique

La présente invention se rapporte à un procédé de revêtement d'un support transparent en matière thermoplastique notamment d'un support en polycarbonate.

Il est de plus en plus courant d'utiliser des diodes électroluminescentes (LEDs) comme source de lumière pour des projecteurs de véhicule automobile. De tels projecteurs comprennent habituellement un boîtier dont au moins une face est translucide ou transparente pour la sortie du faisceau lumineux émis par la source de lumière. Les LEDs convertissent directement l'énergie électrique en lumière visible à l'œil humain, sans libérer une certaine quantité de chaleur comme les ampoules classiques. Toutefois, puisque leur portée d'éclairage est inférieure à celle des ampoules classiques, il est nécessaire que la face translucide du projecteur n'empêche pas le passage des rayons de lumière et permette d'assurer la fonction optimale des LEDs.

Pour ce faire, les présents inventeurs ont imaginé d'appliquer une couche de revêtement hydrophobe afin d'éviter une accumulation de résidu d'eau, notamment de pluie. On connaît du document américain US 5 238 768 une couche de revêtement de ce type. Ce document divulgue un support sur lequel est appliquée une couche de revêtement hydrophobe comprenant du perfluoroalkylsiane. Toutefois, l'adhérence et la capacité hydrophobe de ce revêtement sur le support ne semblent pas suffisantes. De plus, ce document ne décrit pas l'utilisation de ce support pour une face translucide ou transparente de projecteur de véhicule automobile.

Aussi, un problème qui se pose et que vise à résoudre la présente invention, est de fournir un procédé de revêtement permettant de réaliser une couche hydrophobe qui soit suffisamment transparente pour laisser passer des rayons lumineux, tout en présentant une bonne adhérence.

A cet effet, un objet de l'invention concerne un procédé de revêtement d'un support translucide ou transparent pour obtenir une surface hydrophobe

comprenant les étapes suivantes : une étape de fourniture d'un support en matière thermoplastique présentant au moins une surface; une étape d'application d'une première couche sur la surface, la première couche comprenant un premier solvant, des particules de silice, et au moins un liant;

5 une étape de premier séchage de la première couche; une étape d'application d'une deuxième couche sur ladite première couche, la deuxième couche comprenant un deuxième solvant et au moins un organosilane fluoré; une étape de deuxième séchage de la deuxième couche. Ce procédé comprend en outre une étape d'application d'une troisième couche sur ladite deuxième

10 couche, la troisième couche comprenant au moins un troisième solvant et un organosilane fluoré ; et une étape de troisième séchage. Selon l'invention, les particules de silice présentent un diamètre inférieur ou égal à 400nm.

Aussi, ce procédé permet d'obtenir un revêtement suffisamment transparent n'empêchant pas la transmission des rayons de lumière. De

15 surcroît, ce revêtement confère une excellente propriété hydrophobe à la surface du support en matière thermoplastique.

Pour ce qui est du diamètre des particules de silice, les particules de silice peuvent présenter un diamètre inférieur ou égal à 50nm, de préférence inférieur ou égal à 20nm. Les particules de silice peuvent présenter un

20 diamètre supérieur ou égal à 1nm. Bien qu'il soit préférable que le diamètre de toutes les particules de silice soit compris dans ces plages, quelques particules de silice dont le diamètre dépasse ces seuils peuvent être introduites. Dans ce cas, la quantité de ces particules ne doit pas dépasser 5% en poids par rapport à la totalité des particules.

25 Les particules ne sont bien évidemment pas des sphères parfaites. Par conséquent, le diamètre de particules, au sens de l'invention, est le diamètre équivalent. Il correspond au diamètre de la sphère qui se comporterait de manière identique à une particule lors de l'analyse granulométrique retenue.

De manière avantageuse, la première couche comprend de 0,01% à 5%

30 en poids de particules de silice. De préférence, la première couche comprend de 0,1% à 1% en poids de particules de silice. Ainsi, on obtient un revêtement présentant non seulement une excellente capacité hydrophobe mais aussi une

transparence suffisante pour permettre d'assurer le passage des rayons de lumière.

Selon l'invention, le liant peut être choisi parmi les liants à base de silicone permettant une meilleure résistance à l'eau. De préférence, le liant est un liant  
5 du type polysiloxane. Ainsi, on peut obtenir une bonne adhérence des couches au support en matière thermoplastique.

De manière avantageuse, la première couche comprend de 0,01% à 5% en poids, de préférence de 0,3% à 2% en poids de liant.

De préférence, la première couche comprend de 93 % à 99, 8% en poids  
10 de solvant.

Avantageusement, le premier solvant peut être un mélange de tétrahydrofurane et de propan-2-ol. Le mélange de ces deux solvants permet une excellente activation du support en matière thermoplastique. Le premier solvant peut comprendre de 30% à 70% en poids de tétrahydrofurane et de  
15 30% à 70% de propan-2-ol, de préférence, le premier solvant comprend de 35% à 45% de tétrahydrofurane et de 55% à 65% en poids de propan-2-ol. Ainsi, on obtient un revêtement avec une transparence satisfaisante.

Avant d'appliquer la première couche sur le support en matière thermoplastique, les particules de silice et les liants peuvent avantageusement  
20 être dispersés de manière homogène dans le premier solvant. Ainsi, on obtient un revêtement avec une transparence satisfaisante.

Au sens de la présente invention, le terme « matière thermoplastique » signifie : les matières polymères ramollissent et fondent sous l'effet de la chaleur, et durcissent en se refroidissant de manière réversible. Le choix de  
25 matière n'est pas limité tant que la matière présente des propriétés adaptées (transparent, rigide, etc.) à une face translucide ou transparente de projecteur montée à l'extérieur d'un véhicule. De manière avantageuse, la matière thermoplastique est le polycarbonate puisqu'il présente non seulement une  
30 transparence suffisante sans atténuer la luminosité mais aussi une excellente rigidité pour résister aux conditions extérieures sévères. Le support en matière thermoplastique selon l'invention présente au moins une surface apte à recevoir plusieurs couches de revêtement protecteur.

De préférence, la composition des deuxième et troisième couches est identique.

Avantageusement, chacune des deuxième et troisième couches peut comprendre de 0,1% à 5% en poids d'organosilane fluoré et de 95% à 99,9% en poids de solvant.

De manière avantageuse, les deuxième et troisième solvants sont le propan-2-ol.

Au sens de la présente invention, le terme « organosilane fluoré » signifie un composé organique comprenant au moins un lien carbone-silice et un lien carbone-fluor. De préférence, l'organosilane fluoré selon l'invention est le perfluorooctyltriethoxysilane (no° CAS 51851-37-7) ou le perfluorodecyltriethoxysilane (no° CAS 10947-16-4).

Avant d'appliquer les deuxième et troisième couches respectivement sur la première et la deuxième couches, l'organosilane fluoré et le solvant peuvent avantageusement être mélangés de manière homogène.

De préférence, la température de troisième séchage est sensiblement supérieure à la température des premier et deuxième séchages. Selon l'invention, chacune des première et deuxième étapes de séchage peut s'effectuer en deux parties. La première partie de chaque étape de séchage peut s'effectuer par exemple à une température comprise de 60 à 90 °C, de préférence de 70 à 80°C, et pendant 0,5 à 3 heures, de préférence pendant 1,5 à 2,5 heures. La deuxième partie de chaque étape de séchage peut s'effectuer à une température ambiante comprise de 15 à 30°C pendant 12 à 36 heures, de préférence pendant 20 à 30 heures. La troisième étape de séchage s'effectue par exemple à une température comprise de 100 à 200°C, de préférence de 130 à 170°C pendant 1 à 2 heures. De manière avantageuse, chaque étape de séchage s'effectue dans une étuve.

La quantité de chaque couche peut être choisie de manière à pouvoir obtenir une surface hydrophobe homogène et présentant une bonne transparence pour maintenir la transparence du support, par exemple plus de 80%, de préférence 90% de transmittance par rapport à la surface non traitée

selon la méthode de caractérisation par UV-VIS (spectre dans le domaine de longueurs d'onde de 400-800 nm).

À titre d'exemple, l'épaisseur totale de trois couches ne doit pas dépasser 1  $\mu\text{m}$ , de préférence, elle présente de 0,5 à 0,7  $\mu\text{m}$ , par exemple environ 0,6  $\mu\text{m}$  (épaisseurs mesurées par ellipsométrie spectroscopique dans le domaine de longueurs d'onde 400 – 1000 nm à une résolution de 10 nm et 6 angles d'incidence : 50°, 55°, 60°, 65°, 70° et 75°). De manière avantageuse, la première couche présente une épaisseur de 0,1 à 0,4  $\mu\text{m}$ , par exemple 0,3  $\mu\text{m}$ , de préférence environ 0,2  $\mu\text{m}$ . La deuxième couche peut présenter une épaisseur de 0,1 à 0,4  $\mu\text{m}$ , par exemple 0,3  $\mu\text{m}$ , de préférence environ 0,2  $\mu\text{m}$ . La troisième couche peut également présenter une épaisseur de 0,1 à 0,4  $\mu\text{m}$ , par exemple 0,3  $\mu\text{m}$ , de préférence environ 0,2  $\mu\text{m}$ .

De manière avantageuse, la surface hydrophobe obtenue présente un angle de contact de l'eau supérieur ou égal à 100°, de préférence supérieur ou égal à 120° lorsqu'on mesure selon une méthode connue de l'homme du métier, par exemple, par la mesure de l'angle de contact statique de goutte d'eau sur la surface de polycarbonate.

La présente invention concerne en outre un support en matière thermoplastique présentant au moins une surface hydrophobe obtenue par le procédé décrit ci-dessus. De manière avantageuse, le support en matière thermoplastique est formé en polycarbonate.

La présente invention concerne également un dispositif d'éclairage notamment pour véhicule automobile. Ce dispositif comprend au moins un moyen d'éclairage et au moins une face translucide ou transparente à travers laquelle le moyen d'éclairage est destiné à projeter des rayons de lumière. Selon l'invention, cette face translucide ou transparente est formée, au moins en partie, d'un support en matière thermoplastique. Ce support en matière thermoplastique présente au moins une surface hydrophobe obtenue par un procédé ci-dessus décrit.

Le support en matière plastique présentant le revêtement selon l'invention peut être utilisé dans plusieurs domaines d'activité où il est nécessaire

d'utiliser des pièces présentant une surface de faible mouillabilité, tels que le transport, l'industrie chimique, l'industrie textile et la santé.

En particulier, lorsque le support en matière thermoplastique présentant une surface hydrophobe ci-dessus décrite est utilisé en tant que face  
5 translucide ou transparente d'un dispositif d'éclairage monté sur la carrosserie d'un véhicule automobile, on peut éviter une accumulation de résidus de pluie, tout en maintenant la transparence de cette face. Aussi, la fonction optimale du moyen d'éclairage est assurée.

Il est particulièrement intéressant d'utiliser une telle face translucide ou  
10 transparente lorsque le moyen d'éclairage présente une portée d'éclairage faible comparée aux projecteurs classiques, tel qu'une ou plusieurs diodes électroluminescente. Par conséquent, on peut réduire non seulement la consommation d'énergie liée à l'éclairage mais aussi la fréquence de changement de l'ampoule, ce qui permet un moindre coût d'entretien.

15 Au surplus, ce dispositif d'éclairage peut être utilisé en tant que projecteur d'un véhicule automobile, notamment en tant que feu avant ou arrière.

D'autres particularités et avantages de l'invention ressortiront à la lecture de la description faite ci-après des modes de réalisation particuliers de l'invention, donnés à titre indicatif mais non limitatif.

20

### **Exemple 1 : Procédé de revêtement selon un premier mode de l'invention**

a) Préparation de la première couche

0,5% en poids de poudre contenant des particules de silice (Silica nanopoudre, CAS : 7631-86-9, Aldrich) présentant un diamètre moyen de 200-  
25 300 nm est dispersé dans 98.7% en poids de mélange de deux solvants (40% en poids de tétrahydrofurane et 60% en poids de propan-2-ol). 0,8% en poids de polysiloxane (SILFORT UVHC3000, Momentive) par rapport au solvant est ajouté. Le mélange des deux solvants, les particules de silice et le liant ont été mélangé pendant 5 minutes à l'aide d'une sonde à ultrasons (amplitude 40%).

30

b) Préparation de la deuxième couche et de la troisième couche

On ajoute puis disperse 2% en poids de perfluorooctyle triéthoxysilane dans 98% en poids de propan-2-ol.

c) Procédé d'application des couches

5 Tout d'abord, on applique la première couche sur une surface d'un support en polycarbonate. Ensuite on place le support dans une étuve et on le sèche pendant 2 heures à 70 - 80°C puis pendant 24 heures à température ambiante.

10 On applique la deuxième couche sur la première couche séchée puis on place le support à nouveau dans l'étuve. On sèche la deuxième couche pendant 2 heures à 70 - 80 °C puis pendant 24 heures à température ambiante.

15 Ensuite, on applique la deuxième couche sur la première couche séchée puis on place le support dans l'étuve. On chauffe et sèche à nouveau pendant 1 heure et demie à 150°C.

20 La surface obtenue présente un angle de contact de l'eau, selon la méthode de mesure de l'angle de contact statique de goutte d'eau sur la surface de polycarbonate, compris entre 120° et environ 170°, ce qui représente d'excellentes propriétés hydrophobes de la surface. Au surplus, la transparence est suffisamment maintenue (plus de 90 % de transmittance par rapport à la surface non traitée).

**Exemple 2 : Procédé de revêtement selon un deuxième mode de l'invention**

25 a) Préparation de la première couche

0,5% en poids de poudre contenant des particules de silice (silice, silice fumé, CAS 112945-52-5, Sigma) présentant un diamètre moyen de 200-300 nm est dispersé dans 98.7% en poids de mélange de deux solvants (40% en poids de tetrahydrofurane et 60% en poids de propan-2-ol). 0,8 % en poids de polysiloxane (SILFORT UVHC3000, Momentive) par rapport au solvant est

30



ajouté. Le mélange des deux solvants, les particules de silice et le liant ont été agité pendant 5 minutes à l'aide d'une sonde à ultrasons (amplitude 40%).

b) Préparation de la deuxième couche et de la troisième couche

5 On ajoute puis disperse 2% en poids de perfluorodecyltriethoxysilane dans 98% en poids de propan-2-ol.

c) Procédé d'application des couches

10 Tout d'abord, on applique la première couche sur une surface d'un support en polycarbonate. Ensuite on place le support dans une étuve et sèche pendant 2 heures à 70 - 80°C puis pendant 24 heures à température ambiante.

15 On applique la deuxième couche sur la première couche séchée puis on place le support à nouveau dans l'étuve. On sèche la deuxième couche pendant 2 heures à 70 - 80 °C puis pendant 24 heures à température ambiante.

Ensuite, on applique abondamment la deuxième couche sur la troisième couche séchée puis on place le support dans l'étuve. On chauffe et sèche à nouveau pendant 1 heure et demie à 150°C.

20 La surface obtenue présente un angle de contact de l'eau, selon la méthode de mesure de l'angle de contact statique de goutte d'eau sur la surface de polycarbonate, compris entre 120° et environ 170°, ce qui représente d'excellentes propriétés hydrophobes de la surface. Au surplus, la transparence du support est suffisamment maintenue (plus de 90% de  
25 transmittance par rapport à la surface non traitée).

## REVENDEICATIONS

1. Procédé de revêtement d'un support translucide ou transparent, pour obtenir une surface hydrophobe, comprenant les étapes suivantes :
- 5           - une étape de fourniture d'un support translucide ou transparent en matière thermoplastique présentant au moins une surface ;
- une étape d'application d'une première couche sur la surface, la première couche comprenant un premier solvant, des particules de silice, et au moins un liant, lesdites particules de silice présentent un diamètre inférieur ou
- 10 égal à 400nm;
- une étape de premier séchage de la première couche;
- une étape d'application d'une deuxième couche sur ladite première couche, la deuxième couche comprenant un deuxième solvant et au moins un organosilane fluoré;
- 15           - une étape de deuxième séchage de la deuxième couche caractérisé en ce qu'il comprend en outre :
- une étape d'application d'une troisième couche sur ladite deuxième couche, la troisième couche comprenant un troisième solvant et au moins un organosilane fluoré; et
- 20           - une étape de troisième séchage de la troisième couche.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit premier solvant est un mélange de tétrahydrofurane et de propan-2-ol.
- 25           3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le deuxième solvant et le troisième solvant sont le propan-2-ol.
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le liant est un liant de polysiloxane.
- 30           5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la matière en thermoplastique est le polycarbonate.

6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la première couche comprend de 0,01% à 5% en poids de particules de silice.

5

7. Support translucide ou transparent en matière thermoplastique présentant au moins une surface hydrophobe obtenue par le procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes.

10

8. Dispositif d'éclairage notamment pour véhicule automobile, comprenant au moins un moyen d'éclairage et au moins une face translucide ou transparente à travers laquelle le moyen d'éclairage est destiné à projeter des rayons lumineux, caractérisé en ce que la face translucide ou transparente comprend un support translucide ou transparent en matière thermoplastique

15

selon la revendication 6.

9. Dispositif d'éclairage selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le moyen d'éclairage est au moins une diode électroluminescente.

20

10. Utilisation d'un support translucide ou transparent en matière thermoplastique pour une face translucide ou transparente d'un dispositif d'éclairage au travers de laquelle sont destinés à passer des rayons lumineux.



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FA 808357  
FR 1552656

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 2012/107558 A1 (KOVAL SHARI ELIZABETH [US] ET AL) 3 mai 2012 (2012-05-03) * alinéas [0001], [0024], [0025], [0031], [0044]; revendications 1,6,18,26,27,30-32,36; figure 1 * -----	1-10	C08J7/04 B05D5/00 F21V19/00 F21W101/02 C08J7/047 B82Y30/00
X	BHARATHIBAI J. BASU ET AL.: "Superhydrophobic oleophobic PDMS-silica nanocomposite coating", SURFACE MODIFICATIONS, vol. 1, no. 1, 14 janvier 2013 (2013-01-14), pages 40-51, XP002753616, * section 2. "Experimental" * -----	1-10	C08J7/065 F21S48/115 C08J2383/04 F21W2101/02
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C08J B82Y F21S F21W C03C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
29 janvier 2016		Pamies Olle, Silvia	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
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 bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1552656 FA 808357**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **29-01-2016**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2012107558 A1	03-05-2012	CN 103282321 A	04-09-2013
		EP 2635539 A1	11-09-2013
		JP 2014500163 A	09-01-2014
		KR 20140005166 A	14-01-2014
		TW 201228839 A	16-07-2012
		US 2012107558 A1	03-05-2012
		WO 2012061240 A1	10-05-2012
-----			