

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **201890651** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки
2018.07.31

(22) Дата подачи заявки
2016.09.06

(51) Int. Cl. **C03C 17/00** (2006.01)
B60J 1/00 (2006.01)
B60J 1/02 (2006.01)
C03C 17/42 (2006.01)

(54) **СТЕКЛО ДЛЯ ТРАНСПОРТНОГО СРЕДСТВА С ВОДООТТАЛКИВАЮЩИМ И ПРОТИВОПЫЛЕВЫМ ПОКРЫТИЕМ, АССОЦИИРОВАННОЕ С ДЕТЕКТИРУЮЩИМ УСТРОЙСТВОМ**

(31) **1558264**

(32) **2015.09.07**

(33) **FR**

(86) **PCT/FR2016/052208**

(87) **WO 2017/042469 2017.03.16**

(71) Заявитель:
СЭН-ГОБЭН ГЛАСС ФРАНС (FR)

(72) Изобретатель:
**Брюдье Барбара, Гийемо Франсуа,
Тессер Жереми (FR)**

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(57) Изобретение относится к стеклу для транспортного средства, содержащему на его поверхности, предназначенной для восприятия воздействия внешней атмосферы, по меньшей мере, в зоне, не сканируемой стеклоочистителями, слой минерального оксида толщиной от 0,1 до 20 мкм, 30-90 об. % которого состоят из открытых пор размером от 20 до 300 нм, гомогенно распределенных по всей толщине слоя, и которые почти по всей его толщине соединены друг с другом, при этом внешняя и внутренняя поверхности слоя функционализированы соединением с перфторалкильной или алкильной группой, затем насыщенный гидрофобным маслом, которое пропитывает функционализированный пористый слой и образует пленку на его поверхности, причем указанная по меньшей мере одна зона расположена напротив детектирующего устройства, такого как камера безопасности/детектирования препятствий/противоударная, или подобного, размещенного внутри транспортного средства на поверхности стекла. Изобретение относится также к способу изготовления стекла и к применению в качестве ветрового стекла транспортного средства.

201890651
A1

201890651
A1

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

2420-548418EA/019

СТЕКЛО ДЛЯ ТРАНСПОРТНОГО СРЕДСТВА С ВОДООТТАЛКИВАЮЩИМ И ПРОТИВОПЫЛЕВЫМ ПОКРЫТИЕМ, АССОЦИИРОВАННОЕ С ДЕТЕКТИРУЮЩИМ УСТРОЙСТВОМ

Описание

Изобретение касается стекла для транспортного средства, через которое действует устройство для детектирования, такое как камера безопасности/детектирования препятствий/противоударная или аналогичное, размещенное внутри транспортного средства в частности, на поверхности стекла.

Авторы изобретения обнаружили, как гарантировать максимальное свойство и долговечность поверхности стекла, предназначенной для восприятия воздействия внешней атмосферы в его зоне, расположенной напротив устройства детектирования. Они нашли функциональные системы с водоотталкивающими свойствами (слабый гистерезис, то есть малая разность между углом падения и углом стекания капли воды на наклонной поверхности и большой угол контакта), благодаря совершенно плоскому гидрофобному покрытию. Таким образом, задачей изобретения является получение стекла с высокой и долговременной прозрачностью, на внешней поверхности которого скользят жидкости, как вода, что придает ему противопылевые и противотуманные свойства.

Эта задача достигается изобретением, объектом которого является стекло для транспортного средства, содержащее на его поверхности, предназначенной для восприятия воздействия внешней атмосферы, по меньшей мере, в зоне, не сканируемой стеклоочистителями, слой минерального оксида толщиной от 0,1 до 20 мкм, от 30 до 90% объема которого составляют открытые поры размером от 20 до 300 нм, гомогенно распределенные по всей толщине слоя, и которые почти все соединены друг с другом, при этом внешняя и внутренняя поверхности слоя функционализированы соединением с перфторалкильной или алкильной функциональной группой, затем насыщенный гидрофобным маслом, которое пропитывает функционализированный пористый слой в форме пленки на его поверхности, при этом указанная, по меньшей мере, одна

зона расположена напротив устройства детектирования, такого как камера безопасности/детектирования препятствий/противоударная или аналогичное, размещенного внутри транспортного средства в частности, на поверхности стекла.

Под «внутренней поверхностью» слоя здесь подразумевают поверхность пор.

Гидрофобное масло содержит фторированное масло или нефторированный силикон. Оно пропитывает пористый слой диоксида кремния и образует пленку на его поверхности, благодаря средству (нековалентные связи) с соединением с перфторалкильной или алкильной группой, привитой на поверхность пор (эта прививка модифицирует поверхностное натяжение (внутреннее и внешнее) слоя минерального оксида). Это приводит к плоскому гидрофобному слою жидкой природы и/или полу-жидкой полу-твердой. Пористый слой позволяет длительное время удерживать гидрофобное масло, благодаря его впитыванию в пористый слой (гидрофобное масло на стекле не является также эффективным как материал со скользящими свойствами). Удивительно, комплексное покрытие стекла согласно изобретению является прочным и совместимым с условиями, существующими при применении ветрового стекла автомобильного транспортного средства, например, обеспечивающим долговечность оптимального функционирования камеры детектирования препятствий или аналогов.

Внешняя поверхность стекла обладает отличными характеристиками скольжения воды, а также удаления пыли при скольжении воды, и водостойкости.

Изготовление комплексного покрытия согласно изобретению осуществляют на больших поверхностях, и их параметры, такие как объемная доля пор, сцепление... легко регулируются.

Согласно другим предпочтительным характеристикам стекла согласно изобретению:

- слой изготовлен из диоксида кремния; пористый слой нешероховатый и изготовлен из диоксида кремния, его показатель преломления низкий (приблизительно, от 1,15 до 1,30 на длине волны 600 нм), что позволяет иметь прозрачную систему на стекле

(нет дифракции или рассеяния света);

- по меньшей мере, 40, предпочтительно, 50% об. слоя состоят из пор;
- по меньшей мере, 80% об. слоя состоят из пор;
- размеры пор составляют, по меньшей мере, 30, предпочтительно, 40 и, весьма предпочтительно, 50 нм;
- размеры пор составляют самое большее 200 нм;
- гидрофобное масло выбрано среди перфторированных углеводородов или органических силиконов, например, эластомеров простых перфторполиэфиров, простых перфторалкиловых эфиров и перфторциклоэфиров, третичных перфторалкиламинов, перфторалкилсульфидов и перфторалкилсульфоксидов, перфторалкилфосфинов и продуктов их окисления, перфторированных карбоновых кислот, сульфоновых кислот и фторированных фосфоновых кислот, фторированных силанов, одних или в смеси нескольких из них.

Равным образом, объектом изобретения является способ изготовления стекла, такого, как описанное перед этим, отличающийся тем, что он содержит операции, заключающиеся в последовательном

- нанесении на стеклянную подложку жидкой композиции на основе порогенного агента и предшественника(ов) минерального оксида,
- обжиге полученной системы таким образом, чтобы удалить порогенный агент и образовать на подложке конденсированный пористый слой,
- прививке на внешнюю и внутреннюю поверхность пористого слоя соединение с перфторалкильной или алкильной функциональной группой, затем
- поливе гидрофобного масла в избытке на поверхность, поддерживаемую в наклонном положении, чтобы удалить избыток масла с подложки.

Согласно предпочтительным характеристикам этого способа:

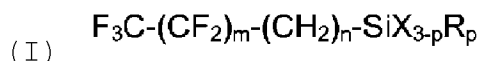
- минеральный оксид представляет собой диоксид кремния, а предшественниками оксида кремния, применяемыми совместно, являются глицидоксипропилтриметоксисилан (GLYMO) ГЛИМО и

тетраэтоксисилан (TEOS) (TEOC); использование ГЛИМО в качестве предшественника позволяет получать относительно толстые слои (толщиной больше 1,5 мкм), свободные от трещин с относительно большим объемом пор, больше 50%;

- порогенный агент выбран среди латекса акриловых частиц, таких как полиметилметакрилат (PMMA) (ПММА), или эмульсия (мет)акрилового полимера;

- жидкую композицию порогенного агента и предшественника(ов) минерального оксида наносят на подложку валиком, распылением, маканием, сериграфически (с регулированием реологии) или печатью, например, струей краски;

- соединение с перфторалкильной функциональной группой имеет общую формулу:



в которой:

- m=0-15, предпочтительно, 5-11, весьма предпочтительно, не более 9;

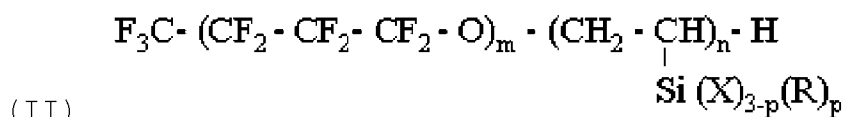
- n=1-5, предпочтительно, n=2;

- p=0, 1 или 2, предпочтительно, 0 или 1, весьма предпочтительно, 0;

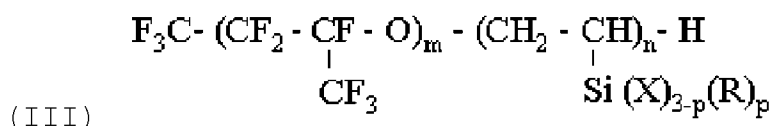
- R представляет собой алкильную группу или атом водорода;

и
- X представляет собой или гидролизующуюся группу, такую, как гидроксид или алкокси, в частности, этокси, метокси или галогенид;

или состоит из перфторполиэфирсилана, типа представленного общей формулой



или общей формулой



в которых:

- $m=2-30$;
 - $n=1-3$, предпочтительно, $n=1$;
 - $p=0, 1$ или 2 , предпочтительно, 0 или 1 , весьма предпочтительно, 0 ;
 - R представляет собой алкильную группу или атом водорода;
- и
- X представляет собой или гидролизующуюся группу, такую, как гидроксид или алкокси, в частности, этокси, метокси или галогенид;

или состоит из перфторполиэфира, несущего алкоксисилановую группу с двумя концами, в частности, такую как поставляемую в продажу под зарегистрированной маркой Fluorolink® фирмой Solvay;

- перед прививкой соединения с перфторалкильной или алкильной группой, внешняя и внутренняя поверхности пористого слоя являются гидрофильными, и предшественник прививки с перфторалкильной или алкильной группой гидролизуют таким образом, чтобы сконденсировать с поверхностью слоя с получением прививки.

Другой объект изобретения заключается в применении стекла, такого, как описанное выше, в качестве ветрового стекла наземного транспортного средства, в частности, автомобильного или железнодорожного, воздушного или водного.

Изобретение станет более понятным при чтении следующего примера осуществления.

Пример

Готовят раствор глицидоксипропилтриметоксисилана (ГЛИМО), смешивая 10 г ГЛИМО и 2,25 г раствора HCl с pH=2 при перемешивании при комнатной температуре в течение приблизительно 2 часов.

Готовят раствор тетраэтоксисилана ТЕОС, смешивая 4 г ТЕОС и 6 г раствора HCl с pH=2 при перемешивании при комнатной температуре в течение приблизительно 2 часов.

Получают золь ГЛИМО-ТЕОС, смешивая 1 часть золя ГЛИМО с 2 частями золя ТЕОС (по массе).

Готовят раствор для нанесения, смешивая 0,98 г золя ГЛИМО-

ТЕОС, полученного перед этим, 0,59 г эмульсии метакрилового полимера, поставляемого в продажу под зарегистрированной маркой NeoCryl® ХК-52 фирмой DSM, 3,4 г раствора HCl с pH=2 и 0,5% масс. фторированного поверхностно-активного вещества, оставляемого в продажу под зарегистрированной маркой Noves® FC-4430 фирмой 3М.

Этот раствор наносят валиком на образец флотационного кремниево-натриево-кальциевого стекла размером 10 см x 10 см и 4 мм толщиной.

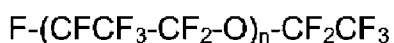
Образец прокаливают при 450°C в течение ... с целью разложения порожденного агента (NeoCryl® ХК-52). Получают слой конденсированного пористого диоксида кремния толщиной 1,7 мм, свободный от трещин или разрывов, с пористостью 60% с порами 60 нм, которые почти все соединены друг с другом по всей толщине покрытия.

Затем готовят смесь 213 мкл 1Н, 1Н, 2Н, 2Н перфтордецилтриэтоксисилана (обозначаемого ниже SiF7), отвечающего формуле $F_3C-(CF_2)_7-(CH_2)_2-Si(OC_2H_5)_3$, 9 г изопропанола (IPA) (ИПА) и 1г HCl 0,1N. Эта смесь имеет pH=1, SiF7 в ней гидролизован, то есть каждая из трех этокси групп в нем замещена гидроксильной группой OH.

Поверхность слоя конденсированного пористого диоксида кремния, полученного выше, делают гидрофильной обработкой УФ-озоном в течение 60 минут при 50°C, затем смесь гидролизованного SiF7, полученного выше, сминают (то есть наносят при помощи смоченной ветоши) на поверхности гидрофильного пористого слоя для того, чтобы сконденсировать группы SiOH SiF7 с гидроксильными группами пористого слоя, образуя связи Si-O-Si. Вместо сминания можно также применить распыление для нанесения смеси гидролизованного SiF7.

Образец затем отжигают при 150°C в течение 30-60 минут.

На пористый слой, функционализированный таким образом SiF7, наливают избыток перфторполиэфирного масла, отвечающего формуле



с n находящимся в интервале от 10 до 60.
вязкостью 12,6 сПз,
поставляемым в продажу фирмой Du Pont под
зарегистрированной маркой Krytox GL 100®. Образец поддерживают
наклонно, чтобы удалить избыток масла с подложки. Количество
масла, удерживаемое ей, по меньшей мере, равно 0,5 мл/см².

Капля воды на поверхности покрытия, состоящего из пористого
слоя+SiF₇+Krytox®, не растекается и скользит даже когда образец
является плоским. Покрытие является гидрофобным и фторированная
жидкость, несмешивающаяся с водой, предотвращает любое
связывание капли за счет капиллярной силы. Слабый наклон (5°)
служит для того, чтобы капля скользила за пределы образца, не
оставляя следа.

- Фторированное масло длительное время остается пропитанным
в пористом слое, хотя оно является жидким и несомненно будет
уноситься в небольшом количестве каплями воды, скользящими на
поверхности. Объем воды 200 мл, поливаемый по каплям в одну и ту
же точку поверхности образца, не ухудшает характеристики
скольжения.

- Чистка покрытия или очень длительное использование
приводит к постепенной утрате масла. Тем не менее, оно может
быть вновь легко нанесено на поверхность образца (покрытую
функционализированным пористым слоем с остатками масла), с тем
чтобы дать ей возможность восстановить характеристики,
эквивалентные первому использованию.

Кроме того, это свойство скольжения придает покрытию
функции противопылевого средства и антифриза.

Скользящее покрытие с макропористым слоем является очень
полезным для стекол, когда требуется прозрачность и когда
желательными являются противоследовые, противопылевые и/или
антифризные свойства. Особенно интересно в рамках настоящего
изобретения покрывать зону ветрового стекла транспортных
средств, за которой находится камера детектирования препятствий
(все более и более широко используемая конструкторами
автомобилей) или ее эквивалент.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Стекло для транспортного средства, содержащее на его поверхности, предназначенной для восприятия воздействия внешней атмосферы, по меньшей мере в зоне, не сканируемой стеклоочистителями, слой минерального оксида толщиной от 0,1 до 20 мкм, 30–90% об. которого состоят из открытых пор размером от 20 до 300 нм, гомогенно распределенных по всей толщине слоя, и которые почти по всей его толщине соединены друг с другом, при этом внешняя и внутренняя поверхности слоя функционализированы соединением с перфторалкильной или алкильной группой, затем насыщенный гидрофобным маслом, которое пропитывает функционализированный пористый слой и образует пленку на его поверхности, причем указанная, по меньшей мере, одна зона расположена напротив детектирующего устройства, такого как камера безопасности/детектирования препятствий/противоударная, или подобного, размещенного внутри транспортного средства на поверхности стекла.

2. Стекло по п.1, **отличающееся тем, что** слой изготовлен из диоксида кремния.

3. Стекло по одному из п.п.1 или 2, **отличающееся тем, что,** по меньшей мере, 40, предпочтительно, 50% объема слоя образовано из пор.

4. Стекло по одному из п.п.1–3, **отличающееся тем, что,** до 80% объема слоя образовано из пор.

5. Стекло по одному из п.п.1–4, **отличающееся тем, что,** размеры пор составляют, по меньшей мере, 30, предпочтительно, 40 и, весьма предпочтительно, 50 нм.

6. Стекло по одному из п.п.1–5, **отличающееся тем, что,** размеры пор составляют, самое большее, 200 нм.

7. Стекло по одному из п.п.1–6, **отличающееся тем, что,** гидрофобное масло выбрано среди перфторированных углеводородов или органических силиконов, например, эластомеров простых перфторполиэфиров, простых перфторалкиловых эфиров и перфторциклоэфиров, третичных перфторалкиламинов, перфторалкилсульфидов и перфторалкилсульфоксидов, перфторалкилфосфинов и продуктов их окисления, перфторированных

карбоновых кислот, сульфоновых кислот и фторированных фосфоновых кислот, фторированных силанов, одних или в смеси нескольких из них.

8. Способ изготовления стекла по одному из п.п.1-7, **отличающийся тем, что**, последовательно:

- наносят на стеклянную подложку жидкой композиции на основе порожденного агента и предшественника(ов) минерального оксида,

- обжигают полученную систему таким образом, чтобы удалить пороженный агент и образовать на подложке конденсированный пористый слой,

- прививают на внешнюю и внутреннюю поверхность пористого слоя соединение с перфторалкильной или алкильной функциональной группой,

- поливают гидрофобное масло в избытке на поверхность, поддерживаемую в наклонном положении, чтобы удалить избыток масла с подложки.

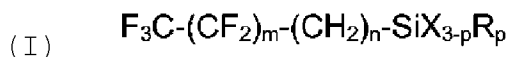
9. Способ по п.8, **отличающийся тем, что**, минеральный оксид представляет собой диоксид кремния, а предшественниками оксида кремния, применяемыми совместно, являются

глицидоксипропилтриметоксисилан и тетраэтоксисилан.

10. Способ по п.8 или п.9, **отличающийся тем, что**, пороженный агент выбран среди латекса акриловых частиц, таких как полиметилметакрилат, или эмульсия (мет) акрилового полимера.

11. Способ по одному из п.п.8-10, **отличающийся тем, что**, жидкую композицию порожденного агента и предшественника(ов) минерального оксида наносят на подложку валиком, распылением, маканием, сериграфически (с регулированием реологии) или печатью струей краски.

12. Способ по одному из п.п.8-11, **отличающийся тем, что**, соединение с перфторалкильной функциональной группой имеет общую формулу:



в которой:

- m=0-15, предпочтительно, 5-11, весьма предпочтительно, не

более 9;

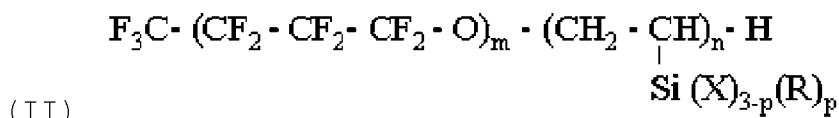
- n=1-5, предпочтительно, n=2;

- p=0, 1 или 2, предпочтительно, 0 или 1, весьма предпочтительно, 0;

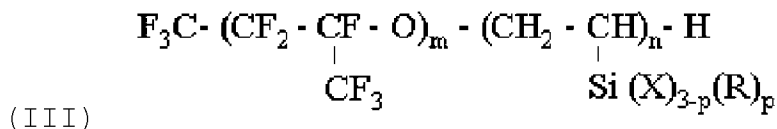
- R представляет собой алкильную группу или атом водорода;

и

- X представляет собой или гидролизующуюся группу, такую, как гидроксид или алкокси, в частности, этокси, метокси или галогенид; или состоит из перфторполиэфирсилана, типа представленного общей формулой



или общей формулой



в которых:

- m=2-30;

- n=1-3, предпочтительно, n=1;

- p=0, 1 или 2, предпочтительно, 0 или 1, весьма предпочтительно, 0;

- R представляет собой алкильную группу или атом водорода;

и и

- X представляет собой или гидролизующуюся группу, такую, как гидроксид или алкокси, в частности, этокси, метокси или галогенид;

или состоит из перфторполиэфира, несущего алкоксисилановую группу с двумя концами.

13. Способ по одному из п.п.8-12, отличающийся тем, что, перед прививкой соединения с перфторалкильной или алкильной группой, внешняя и внутренняя поверхности пористого слоя являются гидрофильными, и тем, что, предшественник прививки с перфторалкильной или алкильной группой гидролизуют таким образом, чтобы сконденсировать с поверхностью слоя с получением прививки.

14. Применение стекла по одному из п.п.1-7 в качестве ветрового стекла наземного транспортного средства, в частности, автомобильного или железнодорожного, воздушного или водного.

По доверенности