

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **036028**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2020.09.15**

(21) Номер заявки  
**201890651**

(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**  
(43) **2018.07.31**

(86) **PCT/FR2016/052208**  
(87) **WO 2017/042469 2017.03.16**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
**СЭН-ГОБЭН ГЛАСС ФРАНС (FR)**

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

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

(56) **WO-A1-2009118552**  
**US-A-5415927**

---

(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 функционализованы соединением с перфторалкильной или алкильной группой, затем насыщенный гидрофобным маслом, которое пропитывает функционализованный 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.

---

**B1**

**036028**

**036028**

**B1**

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 аналогичного, 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 родству (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 полужидкой полутвердой. 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 перфорированных 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 порожденного агента и предшественника(ов) минерального оксида, обжиге полученной системы таким образом, чтобы удалить пороженный агент и образовать на подложке конденсированный пористый слой, прививке на внешнюю и внутреннюю поверхность пористого слоя соединения 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:

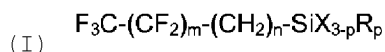
минеральный оксид представляет собой диоксид кремния, а предшественниками оксида кремния,

применяемыми совместно, являются глицидоксипропилтриметоксисилан (GLYMO) ГЛИМО и тетраэтоксисилан (ТЕОС) (ТЕОС); 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 (РММА) (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:

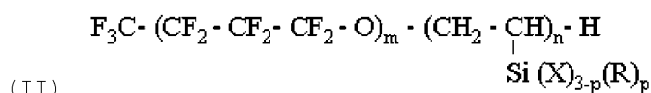
m=0-15, предпочтительно 5-11, весьма предпочтительно не более 9;

n=1-5, предпочтительно n=2;

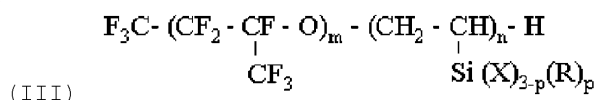
p=0, 1 или 2, предпочтительно 0 или 1, весьма предпочтительно 0;

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 ч.

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 ч.

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 мас.% фторированного поверхностно-активного вещества, оставляемого в продажу под зарегистрированной маркой Novac® FC-4430 фирмой 3 M.

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

Образец прокаляют при 450°C с целью разложения порогенного 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.

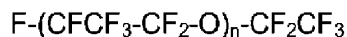
Затем готовят смесь 213 мкл 1Н,1Н,2Н,2Н-перфтордецилтриэтоксисилана (обозначаемого ниже

SiF<sub>7</sub>), отвечающего формуле F<sub>3</sub>C-(CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, 9 г изопропанола (IPA) (ИПА) и 1 г HCl 0,1N. Эта смесь имеет pH=1, SiF<sub>7</sub> в ней гидролизован, то есть каждая из трех этоксигрупп в нем замещена гидроксильной группой OH.

Поверхность слоя конденсированного пористого диоксида кремния, полученного выше, делают гидрофильной обработкой УФ-озоном в течение 60 мин при 50°C, затем смесь гидролизованного SiF<sub>7</sub>, полученного выше, сминают (то есть наносят при помощи смоченной ветоши) на поверхности гидрофильного пористого слоя для того, чтобы сконденсировать группы SiOH SiF<sub>7</sub> с гидроксильными группами пористого слоя, образуя связи Si-O-Si. Вместо сминания можно также применить распыление для нанесения смеси гидролизованного SiF<sub>7</sub>.

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

На пористый слой, функционализированный таким образом SiF<sub>7</sub>, наливают избыток перфторполиэфирного масла, отвечающего формуле



с n находящимся в интервале от 10 до 60, вязкостью 12,6 сП, поставляемого 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/см<sup>2</sup>.

Капля воды на поверхности покрытия, состоящего из пористого слоя+SiF<sub>7</sub>+Krytox®, не растекается и скользит даже когда образец является плоским. Покрытие является гидрофобным и фторированная жидкость, не смешивающаяся 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 противопопылевого средства и антифриза.

Скользящее покрытие с макропористым слоем является очень полезным для стекол, когда требуется прозрачность и когда желательными являются противоследовые, противопопылевые 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 полностью 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 пп.1 или 2, отличающееся тем, что по меньшей мере 40%, предпочтительно 50% объема слоя образовано из пор.

4. Стекло по одному из пп.1-3, отличающееся тем, что, до 80% объема слоя образовано из пор.

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

6. Стекло по одному из пп.1-5, отличающееся тем, что размеры пор составляют самое большее 200 нм.

7. Стекло по одному из пп.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, фторированных сульфоновых и фосфиновых кислот, фторированных силанов, одних или в смеси нескольких из них.

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

наносят на стеклянную подложку жидкую композицию 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,

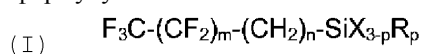
поливают гидрофобное масло в избытке на поверхность, поддерживаемую в наклонном положении, чтобы удалить избыток масла с подложки.

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 9, отличающийся тем, что пороженный агент выбран среди латекса акриловых частиц, таких как полиметилметакрилат или эмульсия (мет)акрилового полимера.

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



в которой

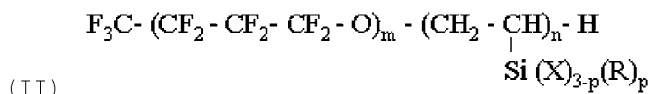
m=0-15, предпочтительно 5-11, весьма предпочтительно не более 9;

n=1-5, предпочтительно n=2;

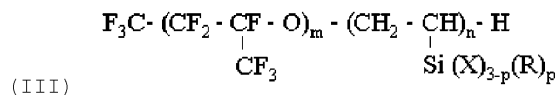
p=0, 1 или 2, предпочтительно 0 или 1, весьма предпочтительно 0;

R представляет собой алкильную группу или атом водорода; и

X представляет собой или гидролизующуюся группу, такую как гидроксильная или алкоксильная, 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 гидроксильная или алкоксильная, в частности этокси, метокси или галогенид; или состоит из перфторполиэфира, несущего алкоксисилановую группу на двух концах.

13. Способ по одному из пп.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 пп.1-7 в качестве ветрового стекла наземного транспортного средства, в частности автомобильного, или ветрового стекла железнодорожного, воздушного или водного транспортного средства.

