

BREVET D'INVENTION

ROYAUME DE BELGIQUE

SPF ECONOMIE, P.M.E.,
CLASSES MOYENNES & ENERGIE

Office de la Propriété intellectuelle

NUMERO DE PUBLICATION : 1019748A3

NUMERO DE DEPOT : 2010/0445

Classif. Internat. : C03C G02B

Date de délivrance le : 04 Décembre 2012

Le Ministre de l'Economie,

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 19 Juillet 2010 à 15H05 à l'Office de la Propriété Intellectuelle

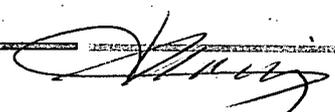
ARRETE :Article unique.-Il est délivré à : AGC Glass Europe
Chaussée de La Hulpe 166, B-1170 Bruxelles / Watermael-Boisfort(BELGIQUE)

représenté(e)(s) par : BOUVY Jacques, AGC GLASS EUROPE - R&D CENTRE, Rue de l'Aurore 2 - B 6040 Jumet.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE DE FABRICATION D'UN DEPOT DE NANOPARTICULES INORGANIQUES, COMPORTANT DES MICRO-VIDES, SUR UN SUPPORT TRANSPARENT A LA LUMIERE.

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Pour expédition certifiée conforme

Bruxelles, le 04 Décembre 2012
PAR DELEGATION SPECIALE :
DRISQUE S.
Conseiller
S. DRISQUE
Conseiller**.be**

Procédé de fabrication d'un dépôt de nanoparticules inorganiques, comportant des micro-vides, sur un support transparent à la lumière

L'invention concerne un procédé de fabrication d'un dépôt de nanoparticules inorganiques comportant des micro-vides, sur un support transparent à la lumière, ainsi que le dépôt susceptible d'être obtenu par le procédé.

5

Dans le cadre de l'invention, on entend par « dépôt de nanoparticules inorganiques présentant des micro-vides », un dépôt de nanoparticules inorganiques comportant des cavités de taille micrométrique par exemple formant des « dômes » éventuellement liés entre eux selon la forme du dépôt. La taille des nanoparticules est typiquement comprise entre 5 et 50 nm. L'enveloppe de chaque cavité ou « dôme » élémentaire est donc constituée d'au moins une couche de nanoparticules inorganiques. Par ailleurs, des vides ou espaces peuvent exister entre chaque nanoparticule élémentaire, ici dénommés « nano-vides ».

15

Le brevet US 2007/0104922 décrit un procédé de fabrication d'un dépôt constitué de plusieurs couches de nanoparticules inorganiques immobilisées sur un support transparent à la lumière via un polyélectrolyte organique. Le dépôt peut être appliqué sur toutes les faces du support, à la condition qu'il soit possible de l'immerger dans la solution aqueuse de préparation dudit dépôt. Il confère des propriétés anti-réfléchissantes au support, mais aucun élément expérimental n'est apporté pour montrer que la diffusion de la lumière est affectée par le dépôt. Il présente également de bonnes propriétés de mouillabilité (superhydrophilie ou, moyennant la réalisation d'un dépôt chimique supplémentaire, superhydrophobie).

20

Des valeurs de transmission lumineuse au dessus des 99% pour une lumière incidente dans le domaine du visible (400 à 800 nm) sont rapportées dans cette demande de brevet. Les performances optimales obtenues sont de 99,7% en transmission lumineuse (92 % pour un verre normal) et 0,1% en réflexion lumineuse (8% pour un verre normal).

25

30

Il y a un besoin persistant dans le domaine des couches sur support transparent d'améliorer notamment dans le domaine du visible la diffusion de la lumière ainsi que les propriétés anti-réfléchissantes de tels supports.

5 La présente invention concerne un procédé de fabrication d'un support transparent recouvert d'un dépôt de nanoparticules inorganiques, lequel dépôt comporte des micro-vides, comprenant les étapes suivantes :

- 10 (a) application sur un support transparent d'une solution de polyélectrolyte lequel comporte des groupements fonctionnels ionisés, suivie d'au moins une étape de lavage et de séchage, pour former un dépôt de polyélectrolyte chargé sur ledit support ;
- 15 (b) application sur ledit dépôt de polyélectrolyte chargé d'une solution de particules de polymère comportant des groupements ionisés, de charges opposées à celles du dépôt de polyélectrolyte, suivie d'au moins une étape de lavage pour la formation d'un dépôt de particules de polymère chargées sur le dépôt de polyélectrolyte.
- 20 (c) recouvrement du dépôt de particules de polymère chargées par une solution de polyélectrolyte lequel comporte des groupements fonctionnels ionisés de charges opposées à celles des particules de polymère chargées de l'étape (b), suivie d'au moins une étape de lavage et de séchage, pour former un dépôt de polyélectrolyte chargé.
- 25 (d) application sur le dépôt de polyélectrolyte chargé d'une solution de nanoparticules inorganiques ionisées, comportant des charges superficielles opposées à celles des charges du polyélectrolyte de l'étape (c), suivi d'au moins une étape de lavage pour former au moins une couche de nanoparticules inorganiques ionisées.
- 30 (e) élimination du dépôt de particules de polymère selon l'étape b) et des dépôts de polyélectrolyte selon les étapes (a) et (c), pour obtenir le dépôt de nanoparticules inorganiques comportant des micro-vides.

35 Par la mise en œuvre du procédé, il est possible de fournir un substrat constitué d'un support transparent, par exemple du verre, comportant un revêtement de nanoparticules inorganiques, la structure du dépôt formant au moins une couche homogène sur toute la surface, le revêtement étant tel qu'il comporte des micro-vides de diamètre variable, typiquement compris entre 0,3 et 5 μm . Ces micro-vides apparaissent à la suite de l'élimination des

particules de polymère, le taux de recouvrement et la répartition de ces dernières étant ajustable de manière satisfaisante lors de la fabrication du dépôt. Le taux de recouvrement est ici défini comme suit : taux de recouvrement des particules= $((100 \times \text{nombre de particules déposées} \times \text{aire projetée d'une particule sur le support}) / \text{aire totale de la surface})$.

La répartition sur la surface du support de ces micro-vides peut-être isotrope, c'est-à-dire une répartition identique dans toutes les directions de l'espace considérées sur la surface.

A l'échelle nanométrique, le dépôt de nanoparticules inorganiques est discontinu, c'est-à-dire qu'il contient des nano-vides interparticulaires. Ce dépôt peut-être constitué de plusieurs couches de nanoparticules (dépôt « multicouches »). L'augmentation du nombre des couches du dépôt de ces nanoparticules peut améliorer les propriétés anti-réfléchissantes. Si le nombre de couches appliquées est trop important, il peut aussi en résulter une perte des propriétés anti-réfléchissantes dans le domaine du visible. Par exemple, dans le cas d'un verre clair floaté d'épaisseur 1,9 mm recouvert de nanoparticules d'oxyde de silicium de diamètre 22 nm, le nombre de couche maximum applicable est de 10 à 12.

Un tel substrat susceptible d'être obtenu par le procédé est par exemple illustré à la Figure 1.

Avantageusement, le dépôt confère des propriétés optiques nouvelles au support, telles qu'une amélioration des propriétés anti-réfléchissantes (diminution de la réflexion lumineuse de 25 à 75% par rapport à la réflexion sur un support de verre clair floaté d'épaisseur 1,9 mm sans dépôt) et une augmentation de la diffusion de la lumière laquelle est située dans la plage de 1 à 20% de la lumière totale, pour des verres clairs et extra-clairs d'épaisseur classiquement mis en œuvre dans le domaine technique de l'invention (1,5 mm-15 mm), alors qu'une valeur de 0,1% est mesurée pour un support en verre clair floaté d'épaisseur 1,9 mm sans dépôt. Il présente également des propriétés de mouillabilité, hydrophilie et/ou superhydrophilie notamment, particulièrement durables dans le temps, de préférence entre 3 et 12 mois, très avantageusement entre 6 et 10 mois.

L'existence de vides de taille micrométrique dans le dépôt de la présente invention assure, contrairement à l'enseignement de US 2007/0104922, un certain degré de diffusion de la lumière tout en maintenant la transparence du verre. En ajustant le volume mais aussi la densité de ces micro-vides, il est alors possible de moduler l'importance du phénomène diffusionnel recherché.

Outre les phénomènes diffusionnels de type diffusion de Rayleigh qui ne sont pas affectés ou de manière négligeable par les dépôts de la présente invention, la création de vides de taille proche de celle des longueurs d'onde (ou micro-vides) de la lumière incidente sur une surface favorise la réflexion diffuse du rayon incident de lumière visible. L'importance des phénomènes diffusionnels provoqués par une surface peut être mesurée par l'utilisation d'une sphère d'intégration montée dans un spectrophotomètre. Ce type d'appareillage est aussi appelé un hazemètre. A titre d'exemple, le recouvrement d'un support de verre clair floaté d'épaisseur 1,9 mm par six couches de nanoparticules d'oxyde de silicium de diamètre d'environ 20 nm, n'affecte que légèrement la diffusion de lumière comparée à celle d'un verre nu (haze de 0,1%). En revanche, l'introduction dans ce dépôt de vides sphériques ou micro-vides de diamètre approximatif égal à 500 nm et avec un taux de recouvrement situé autour de 20% augmente de manière significative la diffusion mesurée au hazemètre (haze de 5,5%).

La fabrication de dépôts sur un support transparent à la lumière visible de manière à obtenir des propriétés anti-réfléchissantes sur une gamme de longueur d'onde plutôt qu'à une seule longueur d'onde est réalisable quand un gradient d'indice de réfraction existe sur toute l'épaisseur dudit dépôt (Jeri'Ann Hiller *et al*, *Nature Materials*, 2002, 1, 59-63). Les valeurs maximales d'indice de réfraction de ce gradient doivent correspondre aux indices de réfraction du support du dépôt d'un côté, et de l'air de l'autre. La mise en évidence de propriétés anti-réfléchissantes peut être effectuée sur base des spectres de transmission et de réflexion enregistrés avec un spectrophotomètre. A titre d'exemple, le dépôt sur un support en verre de plusieurs couches de nanoparticules d'oxyde de silicium de diamètre environ 20 nm améliore grandement les propriétés anti-réfléchissantes de ce verre. En effet, si un verre clair floaté d'épaisseur 1,9 mm réfléchit jusqu'à 8% de la lumière visible incidente, un verre aux caractéristiques identiques mais recouvert de six couches de nanoparticules de silice de diamètre 20 nm (sans microvides) ne réfléchit que 0,1 % de cette même lumière.

Le support transparent est un matériau de nature inorganique, organique ou une combinaison des deux. Ses dimensions ne sont fixées que par la limite technique apportée par la manière dont les dépôts sont fabriqués: il doit pouvoir être immergé dans la solution de dépôt. Il est transparent, c'est-à-dire qu'il laisse passer la plus grande part de la lumière visible incidente.

L'absorption des ondes électromagnétiques dans la gamme du visible (longueur d'onde de 400 à 800 nm environ) par le matériau du support est donc faible. A titre d'exemple, le support transparent peut être du verre ou un matériau polymère à base de polycarbonate ou de poly(méthylméthacrylate).
5 Le verre de tout type, tel que le verre sodocalcique floaté clair, extra clair, coloré, ou borosilicaté, étant le plus préféré. Par verre extra-clair, on entend un verre comprenant une teneur maximale en fer, exprimé sous forme de Fe_2O_3 , inférieure à 0,04% en poids, en particulier inférieure à 0,02% en poids. Par verre clair, on entend un verre comprenant une teneur maximale en fer,
10 exprimé sous forme de Fe_2O_3 , allant de 0,04 à 0,4% en poids. Le support peut également être chargé positivement et/ou négativement. Il convient de choisir un support résistant aux différents traitements chimiques et/ou physiques de l'invention.

15 Au sens de la présente invention, un polyélectrolyte est un polymère dont le motif chimique répété est de nature organique, inorganique ou une combinaison des deux. De plus, le motif doit contenir des groupements fonctionnels ionisés dans les conditions d'utilisation. Les polyélectrolytes peuvent être naturels, tel que l'ADN, naturels et modifiés chimiquement, tels
20 la chitine ou la cellulose, ou de synthèse. Dans le contexte de l'invention, tout type de polyélectrolyte convient pourvu qu'il réponde aux définitions ci-dessous.

En fonction des propriétés acide-base du groupement fonctionnel, des polyélectrolytes faibles ou forts peuvent être définis. Un polyélectrolyte
25 cationique porte des ions positifs. A titre d'exemple, un polyélectrolyte cationique faible peut être le poly(hydrochlorure d'allylamine) (PAH). Un polyélectrolyte anionique porte des ions négatifs. A titre d'exemple, un polyélectrolyte anionique fort peut être le polystyrène sulfonate (PSS).

Des exemples de polyélectrolytes de synthèse utilisables, chargés
30 positivement ou négativement, incluent le poly(éthylèneimine), le poly(hydrochlorure d'allylamine) le chlorure de poly(diallyldiméthylammonium), le poly(styrène sulfonate), le poly(vinylsulfate), l'acide poly(acrylique) et le (poly[*N*-vinyl-(4-(39-carboxy-49-hydroxyphenylazo) benzènesulfonamide)]. Préférentiellement, les
35 polyélectrolytes utilisés, sont le poly(éthylèneimine), le poly(hydrochlorure d'allylamine), le chlorure de poly(diallyldiméthylammonium). Pour ce dernier, la masse moléculaire est inférieure à $100000 \text{ g.mole}^{-1}$ ou comprise entre

400000 et 500000 g.mole⁻¹. Un exemple de polyélectrolyte inorganique de synthèse est le polysialate, polymère inorganique à base d'aluminosilicate.

Des exemples de polyélectrolytes naturels ou naturels et modifiés chimiquement, chargés positivement ou négativement, peuvent appartenir
5 aux séries des acides nucléiques, des protéines et des polysaccharides. Ce sont par exemples des peptides, des glycopeptides, des polypeptides, des peptidoglycanes, des glycoaminoglycanes, des glycolipides, des lipopolysaccharides des protéines, des glycoprotéines, des polycarbohydrates, des polymères d'acides nucléiques, des nucléotides ou des polynucléotides,
10 de l'ARN ou de l'ADN. Préférentiellement, un polyélectrolyte d'origine naturel est la poly-L-lysine.

De manière encore plus préférée, le polyélectrolyte utilisé est le poly(hydrochlorure d'allylamine) ou PAH.

15 Une particule de polymère est, dans la présente invention, une particule en matériau polymère comportant en surface des groupements ionisés, typiquement avec des charges superficielles positives ou négatives, mais celles-ci étant de signe opposé à celles du polyélectrolyte. Ledit matériau polymère est un matériau qui peut être déformé ou éliminé par application
20 d'une température appropriée.

Dans le cadre de l'invention, les particules de polymère chargées seront appelées microparticules.

La déformation, c'est-à-dire le changement de forme et/ou le changement de volume de la particule, est obtenue par application aux particules d'une
25 température voisine de la température de transition vitreuse du polymère.

Dans ces conditions, le matériau polymère est plus visqueux et mobile et doit ainsi pouvoir « fluer » de manière à modifier la forme et le volume initialement présent. Dans le cadre de l'invention, cette opération de déformation est une
opération de « fluage ». Des microparticules fluées seront des microparticules
30 soumises à cette opération de fluage.

L'élimination du polymère consiste très avantageusement en l'application d'une température suffisante pour pyrolyser le polymère. Dans le cadre de l'invention, cette opération d'élimination des microparticules est une opération de calcination. Des microparticules immobilisées sur un support transparent
35 et calcinées seront des microparticules immobilisées sur un support transparent soumises à cette opération de calcination. Cette élimination peut aussi être obtenue par dissolution du polymère par un solvant organique approprié. Qu'elle soit thermique ou chimique, l'opération d'élimination des

microparticules se fera après recouvrement complet des microparticules par les nanoparticules inorganiques ionisées.

5 A titre d'exemple, les matériaux polymères sont le polystyrène, le polyméthacrylate de méthyle ou la mélamine. Préférentiellement, ils sont constitués par du polystyrène. Les particules peuvent être sphériques et monodisperses, c'est-à-dire dont la distribution de taille est très étroite, ou polydisperses, c'est-à-dire dont la distribution de taille est large. Le diamètre des particules est avantageusement compris entre environ 300 nm et environ 5000 nm ou, préférentiellement, compris entre 350 et 3000 nm, de façon très
10 préférée compris entre 400 et 2000 nm ou en particulier entre 450 et 1000 nm. Un mélange de particules sphériques de diamètres différents peut aussi être utilisé avec des microparticules dont le diamètre peut varier entre environ 300 nm jusqu'à environ 5000 nm.

15 Les groupements ionisés de ces microparticules de polymère portent des charges positives ou négatives. La charge de surface peut découler de la présence en surface de groupements chimiques terminés par des sulfates ou des sulfonates, des acides carboxyliques, des amides, des amines, des hydroxyles ou des amidines. Les groupements ionisés peuvent aussi être apportés par un mélange en surface de plusieurs de ces groupements
20 chimiques. La nature du groupement chimique peut être différente de celle du matériau polymère constituant la microparticule. La densité des charges résultantes de ces groupements ionisés à la surface des microparticules de polymère peut varier d'un groupement ionisé par 1 \AA^2 à un groupement ionisé par 10000 \AA^2 .

25 A titre d'exemple, les particules monodisperses d'un diamètre d'environ 500 nm peuvent être constituées par du polystyrène comportant des groupements sulfate. Ces particules, déposées de manière essentiellement isotrope sur un support en verre clair floaté d'épaisseur 1,9 mm avec un taux de recouvrement de la surface d'environ 20%, immobilisées par le polyélectrolyte
30 PAH, peuvent être ensuite déformées en des formes approximativement hémisphériques par application pendant au moins 30 minutes d'une température de $113 \text{ }^\circ\text{C}$ (fluage). Elles peuvent être éliminées par application pendant au moins 20 minutes d'une température d'au moins $450 \text{ }^\circ\text{C}$ (calcination). Un mélange de microparticules peut être un mélange de
35 particules de polystyrène chargées en surface par des groupements sulfate et de diamètres différents compris entre environ 500 nm et environ 5000 nm. En outre, le matériau polymère peut être identique ou de même famille chimique que le polyélectrolyte.

Les nanoparticules inorganiques ionisées sont des particules constituées par un matériau inorganique. Elles comportent des charges négatives ou positives à leur surface. Ces charges peuvent résulter des oxydes présents en surface. Par exemple, les groupes silanols présents en surface des nanoparticules d'oxyde de silicium peuvent être, selon le pH, totalement ou partiellement dissociés. Les charges peuvent aussi avoir été apportées par fixation de groupements chimiques ionisés comme des groupements sulfate ou des sulfonates, des acides carboxyliques, des amides, des amines, des hydroxyles ou des amidines. Les nanoparticules inorganiques sont, par exemple, sphériques et monodisperses de diamètre compris entre environ 5 nm et environ 50 nm, préférentiellement compris entre 10 et 40 nm, ou, de façon plus préférée, entre 15 et 30 nm. Elles peuvent également être sphériques et polydisperses avec un diamètre compris entre environ 5 nm et environ 50 nm. A titre d'exemple, les nanoparticules peuvent être des nanoparticules d'oxyde métallique, telles que SiO₂ ou TiO₂ portant des charges négatives apportées par les groupements hydroxyles de surface. Elles peuvent aussi être constituées par des nanoparticules d'or recouvertes en surface et chargées par des anions citrate.

La fixation desdits polyélectrolytes, microparticules et nanoparticules sur la surface du support ou sur un dépôt déjà formé est très avantageusement effectuée par la méthode connue de dépôt en « couche-par-couche ». La nature des interactions à l'origine de la fixation est principalement électrostatique (P. Bertrand *et al*, *Macromol. Rapid Commun.*, 2000, 21, 7, 319-348). Il est aussi possible que d'autres interactions interviennent lors de la formation des dépôts, comme des liaisons hydrogènes, des liaisons covalentes, des liaisons de Van Der Waals etc. La méthode met en œuvre des étapes de trempage d'un support dans des solutions aqueuses diluées de polyélectrolytes organiques ou inorganiques, ou d'édifices moléculaires (nano ou microparticules organiques ou inorganiques par exemple), chargés positivement ou négativement, à immobiliser. A chaque trempage, une couche des molécules ou des édifices moléculaires est immobilisée sur la couche ou sur le support initialement présent. Il inverse ainsi la charge de la surface, qui devient ainsi disponible pour le dépôt d'une nouvelle couche de molécules ou d'édifices moléculaires de charges opposées. La particularité de ce type de dépôt est ainsi de pouvoir créer en surface des édifices supramoléculaires par l'accumulation de couches des molécules et/ou des

édifices moléculaires (dépôts « multicouche ») utilisés à chaque trempage et de charges opposées.

5 Un dépôt d'une couche de microparticules avec une répartition satisfaisante est un dépôt de microparticules sans agrégats tridimensionnels, c'est-à-dire que les microparticules ne doivent pas être fixées les unes sur les autres mais les unes à côté des autres sur le support. Très avantageusement, les microparticules sont immobilisées sur la surface et espacées les unes des autres, sans contact entre elles, avec des espaces de dimensions environ 10 égales sur toute la surface. Dans ce cas, la répartition est dite isotrope. Il est néanmoins possible que certaines microparticules soient accolées les unes avec les autres formant alors des agrégats appelés bidimensionnels. Il a été toutefois observé l'existence d'agrégats tridimensionnels dans le dépôt. Un 15 taux de recouvrement maximal acceptable de la surface par ces agrégats est de 0,1 à 1%. Si une surface n'est constituée que d'agrégats tridimensionnels consistant en un amoncellement de microparticules les unes sur les autres, alors la répartition ne devra pas être considérée comme satisfaisante par l'homme du métier.

20 L'épaisseur d'une couche de microparticules est égale au diamètre des microparticules utilisées pour le dépôt.

Le taux de recouvrement de la surface par le dépôt de microparticules sur le dépôt de polyélectrolyte peut être compris entre 15 et 90 %, de préférence entre 20 et 70%.

25 Le taux de recouvrement des nanoparticules inorganiques ionisées doit être le plus élevé possible de manière à recouvrir complètement le dépôt de microparticules déposées et le support non recouvert par les microparticules. Un recouvrement complet est par exemple obtenu lorsqu'il n'est plus possible 30 d'observer au microscope électronique à balayage (MEB) la surface du support et des microparticules.

Une répartition satisfaisante d'un dépôt de nanoparticules inorganiques ionisées doit répondre aux mêmes caractéristiques que celle d'un dépôt de microparticules avec une répartition satisfaisante.

35 Cependant, sera aussi considérée comme répartition satisfaisante la configuration où plusieurs couches de nanoparticules inorganiques sont superposées les unes sur les autres. Une couche est ici avantageusement constituée par des nanoparticules régulièrement immobilisées les unes à côté des autres sur le support ou sur une couche sous-jacente avec des espaces

interparticulaires de dimensions environ égales sur toute la surface et aussi faibles que possible. Une couche idéale serait constituée par un assemblage périodique et un « close packing » des billes, de disposition hexagonale compacte par exemple. Dans la réalité, la disposition n'est souvent pas périodique et l'interdistance entre chaque bille peut ne pas être régulière. La présence d'agrégats bidimensionnels peut être possible. Si une surface n'est constituée que d'agrégats tridimensionnels, c'est-à-dire un amoncellement de nanoparticules les unes sur les autres, séparés les uns des autres, avec des zones du support non recouvertes, et consistant en un amoncellement de nanoparticules les unes sur les autres, alors la répartition ne devra pas être considérée comme satisfaisante par l'homme du métier.

L'épaisseur d'une couche est égale au diamètre des nanoparticules utilisées pour le dépôt. L'épaisseur d'une multicouche est en outre égale à la somme des diamètres des nanoparticules constituant chaque couche. A titre d'exemple, un trempage (ou une « application de nanoparticules ») pendant 30 minutes dans une solution colloïdale de nanoparticules de silice de diamètre 22 nm (concentration de 0,1% en masse, $8 \leq \text{pH} \leq 9$ et force ionique de 0,1M) d'une surface de verre clair floaté d'épaisseur 1,9 mm recouvert d'une couche de polyélectrolyte polyallylamine conduit à un dépôt dont l'épaisseur totale est d'environ 50 nm. La surface révèle un dépôt constitué de nanoparticules positionnées les unes à côté des autres et les unes sur les autres. Cette disposition est observable sur tout le support. Si l'on répète plusieurs fois les étapes d'application de polyélectrolyte polyallylamine puis de nanoparticules de silice de diamètre 22 nm, de concentration typique de 0.1% en masse, $8 < \text{pH} < 9$ et force ionique de 0.1M, sur ce même verre recouvert des nanoparticules inorganiques, l'épaisseur du dépôt augmente linéairement avec le nombre de répétitions. Ainsi, l'épaisseur du dépôt vaut 100 nm après deux répétitions, 150 nm après trois et 200 nm après 4 répétitions.

A l'étape (a), la formation du dépôt de polyélectrolyte ionisé, sous forme de couche fixée ou immobilisée sur la surface du support, est réalisée très avantageusement par au moins une étape de trempage, en particulier par immersion totale, du support transparent dans des solutions de polyélectrolyte ionisé, généralement aqueuses et de préférence diluées. Comme indiqué plus haut, et sans toutefois être lié par une quelconque théorie, la fixation du polyélectrolyte sur la surface du verre peut se faire par des interactions électrostatiques, des liaisons hydrogènes, des liaisons covalentes ou des liaisons de Van Der Waals. Il en résulte que l'ensemble

dépôt-support est chargé positivement ou négativement selon les cas, généralement à la surface du dépôt.

5 Le pH de la solution de polyélectrolyte est de préférence compris entre 1 et 13, la force ionique entre 10^{-6} M et 1M et la concentration du polyélectrolyte ajustée entre 10^{-6} M/L et 1M/L. Ces paramètres sont ajustés par l'homme du métier de manière à ce qu'ils conduisent à l'élaboration d'une couche de polyélectrolyte dont les propriétés permettront la fixation de microparticules ou de nanoparticules inorganiques ionisées sur la surface du support avec un
10 taux de recouvrement et une répartition satisfaisante. La fixation des microparticules est en effet possible par la présence de charges superficielles sur l'ensemble dépôt-support.

15 Avantageusement, dans le cas d'un polyélectrolyte cationique, le pH de la solution est compris entre 3 et 13, la force ionique entre 10^{-6} M et 10^{-1} M et la concentration entre 10^{-6} M/L et 10^{-2} M/L. Très avantageusement, le pH de la solution de polyélectrolyte cationique est compris entre 9 et 12, en particulier entre 10 et 11,5, la force ionique entre 10^{-3} et 10^{-2} M et la concentration entre 10^{-6} M/L et 10^{-4} M/L.

20 La durée de l'application de la solution de polyélectrolyte ionisé est, de préférence, comprise entre 30 secondes et 5 heures, de préférence entre 1 minute et 3 heures, en particulier entre 30 minutes et 2 heures. Toutefois, cette durée doit être suffisante pour que la couche de polyélectrolyte déposée et formée permette une immobilisation satisfaisante (taux de recouvrement et
25 répartition) de la couche de microparticules sur le dépôt de polyélectrolyte. Préférentiellement, dans le cas où une couche de polyélectrolyte de polyallylamine (de concentration 10^{-5} M, pH=11, force ionique de 10^{-2} M) est déposée sur un verre clair floaté d'épaisseur 1,9 mm pour immobiliser des
30 microparticules de polystyrène ou des nanoparticules de silice, la durée de trempage est d'environ 30 minutes.

Après ce trempage, il est nécessaire de procéder au lavage et au séchage du dépôt de polyélectrolyte.
35 Les conditions de préparation de ces solutions mais aussi de lavage et de séchage entre deux étapes de trempage successives influencent la manière dont se fixera le polyélectrolyte ionisé sur le support. La manière dont se fixe ledit polyélectrolyte ionisé aura une influence sur la répartition des particules

chargées de polymère immobilisées via les groupements fonctionnels ionisés du polyélectrolyte. A titre d'exemple, si l'on souhaite déposer des particules chargées de polystyrène dont la charge superficielle négative est assurée par des groupements sulfate et dont le diamètre des particules est d'environ 500 nm, sur une surface de verre clair floaté d'épaisseur 1,9 mm et avec une répartition isotrope, la fin de l'étape d'immobilisation du polyélectrolyte PAH sur le support en verre doit comprendre une étape de lavage et de séchage de la couche de PAH immobilisée.

10 L'étape de lavage est effectuée préférentiellement dans de l'eau ultra-pure dont le volume utilisé est très avantageusement d'au moins 12 fois le volume de solution de polyélectrolyte ionisé initialement nécessaire pour recouvrir tout le support transparent. Le lavage consiste donc généralement en une succession d'au moins 12 opérations d'ajout d'eau ultrapure et de
15 récupération des eaux de lavage.
L'étape de séchage est de préférence effectuée sous azote, jusqu'à l'observation de la disparition des résidus d'eaux de lavage,

20 Le procédé de l'invention peut également inclure, avant l'étape (a), une étape de nettoyage du support transparent afin d'en éliminer les contaminants superficiels et d'obtenir un état de surface reproductible pour chaque support. Ceci est généralement effectué par un mélange acide sulfurique/eau oxygénée, 3 :1, v :v, bien que toute méthode classique peut être mise en œuvre à la condition qu'elle ne dégrade pas le support.

25 La méthode de dépôt des microparticules sur le dépôt de polyélectrolyte immobilisé sur le support (étape (b)) est généralement mise en œuvre par trempage du support dans des solutions de microparticules préférentiellement aqueuses et généralement diluées, et étant habituellement colloïdales.

30 Le pH de la solution de microparticules est de préférence compris entre 1 et 13, la force ionique entre 10^{-6} et 1M et la concentration ajustée entre 0.001% en poids et 50% en poids, de préférence entre 0,01 et 40% en poids, de façon plus préférée de 0,1% à 30% en poids et, en particulier, entre 1% et
35 20% en poids. Ces paramètres sont toutefois ajustés par l'homme du métier de manière à ce qu'ils conduisent à l'élaboration d'une couche de microparticules dont les propriétés permettront la fixation de nanoparticules

inorganiques ionisées sur la surface du dépôt de microparticules avec un taux de recouvrement et une répartition satisfaisante.

5 La durée de l'application de la solution de particules de polymère comportant des groupements ionisés est, de préférence, comprise entre 10 minutes et 5 heures, de préférence entre 30 minutes et 3 heures et en particulier entre 1 heure et 3 heures. Toutefois, cette durée doit être suffisante pour que la couche de polymère soit immobilisée de manière satisfaisante, c'est-à-dire avec des taux de recouvrement et répartition satisfaisants.

10 Préférentiellement, dans le cas où une couche de polyélectrolyte poly(hydrochlorure d'allylamine) (de concentration 10-5M/L, pH=11, force ionique de 10-2M) est déposée sur le support, le dépôt des microparticules de polystyrène est effectué en 2 heures, avec une solution colloïdale de microparticules de polystyrène comportant des groupements ionisés sulfates

15 ayant les caractéristiques suivantes : $5 \leq \text{pH} \leq 7$, concentration en poids des microparticules de 0,1%.

Le procédé de l'invention comporte une étape (c) de recouvrement du dépôt de particules de polymère chargées (étape (b)) par une solution de polyélectrolyte lequel comporte des groupements fonctionnels ionisés de charges opposées à celles des particules de polymère chargées, suivie d'au moins une étape de lavage et de séchage, pour former un dépôt de polyélectrolyte chargé.

20

Cette étape est de préférence effectuée par trempage des supports préparés après l'étape (b) et recouverts de microparticules, dans une solution de polyélectrolyte dont les charges des ions sont opposées à celle présentes superficiellement sur des microparticules du support. Ceci conduit à l'immobilisation d'une couche de polyélectrolyte sur les microparticules.

25

30 Les caractéristiques de la solution de polyélectrolyte et la durée de dépôt de polyélectrolyte à appliquer sur les microparticules sont très avantageusement les mêmes que celles retenues pour l'élaboration d'une couche de polyélectrolyte sur le support à l'étape (a). Les lavages et séchages à conduire doivent également être de même nature que ceux décrits

35 après l'élaboration d'une couche de polyélectrolyte sur le support à l'étape (a). L'étape (d) du procédé selon l'invention consiste en l'application sur le dépôt de polyélectrolyte chargé d'une solution de nanoparticules inorganiques ionisées, comportant des charges superficielles opposées à celles des

charges du polyélectrolyte de l'étape (c), suivi d'au moins une étape de lavage pour former au moins une couche de nanoparticules inorganiques ionisées.

5 Elle est de préférence mise en œuvre par trempage des supports dans des solutions, préférentiellement aqueuses et généralement diluées, de nanoparticules, étant habituellement colloïdales.

10 Le pH de la solution de nanoparticules inorganiques ionisées est compris entre 1 et 13, la force ionique entre 10^{-6} et 1M et la concentration ajustée entre 0,01% en poids et 50% en poids. Ces paramètres sont ajustés par l'homme du métier de manière à ce qu'ils conduisent à l'élaboration d'une couche de nanoparticules sur la surface du support avec un taux de recouvrement et une répartition satisfaisante.

15 La durée de l'application de la solution de nanoparticules inorganiques ionisées est, de préférence, comprise entre 30 secondes et 5 heures, de préférence entre 1 minute et 3 heures, en particulier entre 30 minutes et 2 heures. Toutefois, cette durée doit être suffisante pour que la couche de nanoparticules soit immobilisée de manière satisfaisante, c'est-à-dire avec des taux de recouvrement et répartition satisfaisants. Il est possible qu'à 20 l'issue de cette étape le dépôt soit constitué par plusieurs couches de nanoparticules inorganiques, le terme « couche de nanoparticules inorganiques » étant entendu au sens défini dans le contexte de l'invention. Préférentiellement, dans le cas où la couche de nanoparticules inorganique à déposer sur la couche de polyallylamine immobilisée sur les microparticules de polystyrène (chargées en surface par des groupements sulfates), est une 25 couche de nanoparticules de silice de diamètre 22 nm, le dépôt sera effectué en 30 minutes, avec une solution colloïdale de nanoparticules de silice ayant les caractéristiques suivantes : $8 \leq \text{pH} \leq 9$, concentration en masse des nanoparticules de 0.1% et force ionique de 0,1M.

30 L'élimination du matériau polymère constituant les microparticules devant être réalisée après recouvrement complet des microparticules par les nanoparticules inorganiques, il peut être avantageux de prévoir au moins une étape supplémentaire (étape (d')) d'application d'une ou plusieurs couches de nanoparticules inorganiques supplémentaires sur au moins une couche de nanoparticules ionisées obtenue selon l'étape (d).

35 Dans ce cas, préalablement au dépôt d'une nouvelle couche de nanoparticules inorganiques ionisées (étape d')) sur une couche de nanoparticules ionisées déjà déposée (ancienne couche) (étape (d)), le

procédé comprend une étape de recouvrement de ladite ancienne couche par une couche de polyélectrolyte comportant des groupements fonctionnels ionisés dont les charges sont opposées à celles des nanoparticules ionisées. Préférentiellement, le trempage des supports préparés recouverts de l'ancienne couche, dans une solution de polyélectrolyte, dont les charges des ions sont opposées à celles présentes superficiellement sur les nanoparticules ionisées de l'ancienne couche de nanoparticules, conduit à l'immobilisation d'une couche de polyélectrolyte sur l'ancienne couche de nanoparticules.

Dans le présent document, la somme de l'étape (d) et des étapes (d') effectuées est appelée n.

Les inventeurs ont montré qu'une augmentation du nombre de couches de nanoparticules de silice de diamètre 22 nm sur un verre clair floaté d'épaisseur 1,9 mm, avec un taux de recouvrement des microvides d'environ 25%, améliore les propriétés anti-réfléchissantes notamment dans le domaine du visible de telle manière que la transmission lumineuse est située dans la gamme donnée plus haut. En outre, on observe également une augmentation de la diffusion de lumière dans la gamme donnée plus haut. Toutefois, le nombre maximal de couches est généralement compris entre 10 et 12.

Les caractéristiques de la solution de polyélectrolyte et la durée de dépôt de polyélectrolyte à appliquer sur les microparticules sont les mêmes que celles retenues pour l'élaboration d'une couche de polyélectrolyte sur le support aux étapes (a) et/ou (c).

La méthode d'obtention de la nouvelle couche de nanoparticules inorganiques ionisées sur l'ancienne recouverte de polyélectrolyte met avantageusement en œuvre un trempage des supports dans des solutions de nanoparticules, préférentiellement aqueuses et généralement diluées, habituellement colloïdales.

Les caractéristiques de la solution de nanoparticules inorganiques ionisées et la durée du dépôt de celles-ci sont très avantageusement identiques à celles retenues pour l'élaboration d'une couche de nanoparticules inorganiques sur le support recouvert à l'étape (d).

Les conditions de préparation de ces solutions de nanoparticules mais aussi les lavages et ou séchages entre deux trempages successifs influencent la manière dont se fixeront les microparticules et/ou les nanoparticules inorganiques ionisées.

L'étape de lavage après un dépôt de microparticules et/ou de nanoparticules inorganiques ionisées est effectuée préférentiellement avec de l'eau ultra-pure dont le volume utilisé est avantageusement d'au moins 6 fois le volume de solution de polyélectrolyte ionisé initialement nécessaire pour recouvrir tout le support transparent, puis avec un solvant dont la tension superficielle est au moins, à 20°C, environ 3 fois plus faible que celle de l'eau, tel qu'un alcool, de préférence l'isopropanol, dont le volume utilisé est avantageusement d'au moins 6 fois le volume défini plus haut. L'objectif de l'utilisation d'un solvant ayant une faible tension superficielle est de limiter le rapprochement des microparticules ou nanoparticules déposées sur la surface du support et initialement espacées. Ce phénomène, en partie à l'origine de la formation d'agrégats, est observé lors du séchage et se produit sous l'effet de la tension superficielle du mince film de solvant piégé entre les particules.

Le lavage consiste donc avantageusement en une succession d'au moins 6 opérations d'ajout d'eau ultrapure et d'au moins 6 opérations d'ajout d'un solvant de faible tension superficielle et de récupération des résidus de lavage.

Il peut être également prévu une étape de séchage après l'étape de lavage de l'étape (d), de préférence effectuée sous azote, jusqu'à l'observation de la disparition des résidus de lavage.

En variante, après l'étape (b) de dépôt des microparticules de polymère et avant l'étape (c), il est aussi possible de s'affranchir de l'étape de lavage au solvant de faible tension superficielle et de la remplacer par des lavages à l'eau, si l'on a déposé une couche de nanoparticules inorganiques ionisées sur les zones du support non encore recouvertes par les microparticules.

Dans le cas où un trempage dans la solution de nanoparticules inorganiques ionisées suffit à déposer plusieurs couches en une seule fois, les zones du support non recouvertes par les microparticules sont alors recouvertes de plusieurs couches de nanoparticules inorganiques. L'immobilisation des nanoparticules est possible dans la mesure où les zones du support non recouvertes par les microparticules restent couvertes d'un dépôt de polyélectrolyte chargé. Selon le diamètre relatif des nanoparticules utilisées comparé à celui des microparticules mais également selon le taux de recouvrement de la surface par ce dépôt de nanoparticules, la ou les

couche(s) de nanoparticules déposée(s) sur le support entre les microparticules empêcheront leur rapprochement. L'homme du métier choisira le diamètre approprié des nanoparticules de manière à observer la limitation du rapprochement des microparticules et ce par des essais de routine. Le diamètre des nanoparticules utilisé peut éventuellement être différent de celui ou ceux utilisé(s) lors des étapes (d) et (d'). L'utilisation de cette ou ces couche(s) de nanoparticules pour empêcher le rapprochement des microparticules ne doit cependant pas altérer les propriétés optiques (diffusion lumineuse et propriétés anti-réfléchissantes) apportées par le dépôt.

Le dépôt de nanoparticules inorganiques sur la surface du support non recouverte par les microparticules est de préférence mise en œuvre par trempage des supports dans des solutions, préférentiellement aqueuses et généralement diluées, de nanoparticules qui sont habituellement colloïdales. Les caractéristiques des solutions colloïdales sont très avantageusement identiques à celles retenues pour l'élaboration d'une couche de nanoparticules inorganiques ionisées sur le support recouvert de microparticules (étape (d)).

Dans ce cas, il est possible d'appliquer l'étape (c) immédiatement après l'étape de lavage à l'eau au cours de l'étape (b). Le lavage est alors de préférence constitué par une succession d'au moins 12 opérations d'ajout d'eau ultrapure et de récupération des résidus de lavage. Immédiatement après le dernier lavage, on peut tremper le support modifié dans la solution de polyélectrolyte utilisée pour l'étape (c) subséquente. Il n'est donc pas nécessaire de sécher les surfaces après leur lavage.

En variante, le procédé peut très avantageusement inclure une étape (b'), entre les étapes (b) et (c), d'application d'une température suffisante pour fluier les microparticules. On applique une température voisine de la température de transition vitreuse du matériau polymère constituant les microparticules pendant la durée suffisante pour obtenir la forme souhaitée. Avantageusement, dans le cas où des microparticules sphériques de polystyrène, chargées en surface par des groupements ionisés de type sulfate, de 500 nm de diamètre, sont immobilisées sur du verre via une couche de polyallylamine, l'application d'une température de 113°C pendant 30 minutes transformera les sphères en hémisphères dont le diamètre à la base vaut environ 500 nm et la hauteur 400 nm.

La densité de surface des microparticules immobilisées sur le support transparent via un polyélectrolyte ionisé peut être contrôlée aisément en augmentant la concentration massique en microparticules de la solution de dépôt définie plus haut. A titre d'exemple, l'immobilisation sur un verre clair floaté d'épaisseur 1,9 mm de particules de polystyrène, chargées en surface négativement grâce à des groupements sulfates et de diamètre environ 500 nm, à partir d'une solution à 0,1% en poids, aboutit à des densités surfaciques en microparticules d'environ 25%. Si l'on utilise une concentration massique en solution de 5%, les densités de surface en particules de polystyrène obtenues sont de l'ordre de 50%. Cette augmentation de la densité des microparticules favorise, après formation des microvides, l'augmentation de la diffusion lumineuse du support recouvert d'un tel dépôt.

Selon la présente invention, l'obtention de dépôts de microparticules sur le dépôt de polyélectrolyte immobilisé sur le support (étape (b)) puis de dépôt de nanoparticules inorganiques ionisées sur les microparticules recouvertes au préalable par une couche polyélectrolyte (étapes (c) et (d)) se fait très avantageusement selon la méthode de dépôt en « couche-par-couche » mentionnée précédemment. Etant donné que les interactions sont essentiellement de nature électrostatique, les charges présentes dans le polyélectrolyte doivent être opposées à celles des microparticules et des nanoparticules inorganiques ionisées.

Sans être lié par une quelconque théorie, on peut toutefois expliquer que les dépôts de polyélectrolyte ionisé sur le support transparent, sur les microparticules ou les nanoparticules, de microparticules sur le dépôt de polyélectrolyte ionisé et enfin, de nanoparticules inorganiques ionisées sur le dépôt de microparticules recouvert de polyélectrolyte ou de nanoparticules recouvertes de polyélectrolyte, engendrent à chaque dépôt une inversion des charges de la surface où ils sont immobilisés, c'est-à-dire que le nombre global de charges du composé ionisé à déposer est supérieur à celui des charges du dépôt ionisé initialement présent, lesdites charges étant de signe opposé, ce qui permet les interactions électrostatiques. A l'endroit où se déroule l'immobilisation, il en résulte un bilan en charges superficielles globales en faveur de celles du composé à déposer.

Après l'étape (d), et éventuellement l'étape (d'), le procédé comprend une étape (e) d'élimination du dépôt de particules de polymère et des dépôts de

polyélectrolyte selon les étapes (a) et (c), pour obtenir le dépôt de nanoparticules inorganiques comportant des micro-vides.

5 L'étape (e) est très avantageusement mise en œuvre par chauffage du support recouvert des couches définies précédemment. Le chauffage doit être tel qu'une calcination ait lieu. Cette opération est destinée à éliminer le polymère des microparticules et le polyélectrolyte. Après ce traitement, le polymère des microparticules et le polyélectrolyte, présents à l'origine, deviennent indétectables lors d'une analyse de la surface par spectroscopie de photoélectron X (XPS) par exemple. La température appliquée est aisément déterminable par l'homme du métier mais elle ne doit cependant pas dégrader le support. Ledit traitement est appelé traitement de calcination et est appliqué après recouvrement complet des microparticules par des nanoparticules inorganiques. Un recouvrement complet est par exemple obtenu lorsqu'il n'est plus possible d'observer au microscope électronique à balayage (MEB) la surface du support et des microparticules. A titre d'exemple, des microparticules de polystyrène immobilisées sur une surface de verre clair floaté d'épaisseur 1,9 mm et recouvertes de six couches de nanoparticules de silice peuvent être éliminées par application d'une température de 450°C à 600°C pendant au moins 20 minutes.

20 Préalablement à l'élimination des microparticules et du polyélectrolyte par traitement thermique ou chauffage, entre les étapes (d), éventuellement (d'), et l'étape (e), les supports modifiés peuvent être immergés dans une solution d'un sel, typiquement de concentration 0,1 M pendant 30 à 120 minutes environ. Les lavages à l'eau après la dernière application de nanoparticules par exemple de silice mentionnés précédemment peuvent également être réalisés avec une solution d'un sel si l'on désire soumettre les échantillons à une calcination. On peut en plus laisser l'échantillon dans une solution de ce sel après le séchage complet suivant la formation de dépôt de nanoparticules inorganiques ionisées. L'ensemble de ces traitements favorise, à des degrés plus importants si l'on emploie un sel, le lien par frittage entre les nanoparticules entre elles et/ou avec le support. Le sel représente typiquement NaCl.

35 En variante, les microparticules recouvertes par les nanoparticules inorganiques, ainsi que le dépôt de polyélectrolyte, peuvent être éliminés par l'utilisation d'un solvant apte à dissoudre ces polymères. A titre d'exemple, ceux-ci sont les hydrocarbures aromatiques, tels que le benzène, le toluène, le xylène et l'éthylbenzène, les solvants à base d'hydrocarbures chlorés

aliphatiques, tels que le dichlorométhane, le chloroforme ou le tétrachlorure de carbone. D'autres solvants peuvent aussi être utilisés, tels que la pyridine, le dioxane, le diméthylformamide, la cyclohexanone, le tétrahydrofurane, l'acétate d'éthyle ou de butyle, et des solvants dérivés du cyclohexane. Si on
5 laisse cette même surface de verre clair floaté d'épaisseur 1,9 mm modifiée par des microparticules de polystyrène dans du tétrahydrofurane ou du chloroforme pendant au moins une heure, on élimine également le polystyrène. On peut combiner l'usage d'un solvant des microparticules avec l'application d'ultrasons pour accélérer l'élimination du polymère. Quel que
10 soit le solvant utilisé, il ne doit cependant pas dégrader le support.

On peut faire varier la taille des micro-vides de plusieurs manières.

A cette fin, le procédé peut avantageusement comprendre entre les étapes (b) et (c) une étape (b') de fluage des microparticules, comme décrit plus haut.
15 Ceci consiste en un traitement thermique capable de déformer et de changer le volume des microparticules. Ce terme est utilisé car le polymère constituant les microparticules doit, sous l'effet de l'application d'une température proche de sa température de transition vitreuse, être plus visqueux et mobile et doit ainsi pouvoir « fluer » de manière à modifier la forme et le volume initialement
20 présent. Ce traitement est mis en œuvre avant le dépôt des nanoparticules inorganiques par la technique en « couche-par-couche » selon les étapes (d) ou (d').

Après l'obtention de la forme et du volume souhaités, on peut alors recouvrir complètement les particules fluées par exemple par plusieurs couches de
25 nanoparticules inorganiques ionisées. Il est possible d'appliquer ce traitement quel que soit le diamètre des microparticules immobilisées, voire à un mélange de microparticules immobilisées de diamètres différents. Dans le cas où les diamètres des microparticules utilisées sont compris entre 300 nm jusqu'à environ 5000 nm, les microparticules fluées seront transformées en
30 hémisphères de diamètre à la base compris entre 300 et 5000 nm et une hauteur comprise entre 250 et 4000 nm. A titre d'exemple, il est possible de fluer des particules sphériques de polystyrène, de diamètre 500 nm et chargées négativement en surface par des groupements sulfates et immobilisées sur un support en verre clair floaté d'épaisseur 1,9 mm par
35 application d'une température de 113°C pendant 30 minutes. Lors de ce traitement, les particules de polystyrène de forme initialement approximativement sphérique sont transformées en une forme approximativement hémisphérique. Le recouvrement complet par plusieurs

couches de nanoparticules d'oxyde de silicium SiO₂ de diamètre 22 nm puis l'élimination des microparticules de polymère conduit à des structures hémisphériques vides dont l'enveloppe est constituée par des nanoparticules de silice. Le diamètre à la base de ces hémisphères est approximativement de 500 nm, mesuré au microscope électronique à balayage ou MEB, et la hauteur approximativement de 400 nm, mesurée en microscopie à force atomique ou AFM.

En variante, il est aussi possible d'utiliser des microparticules de diamètres différents compris entre environ 300 nm jusqu'à environ 5000 nm ou, préférentiellement, compris entre 350 et 3000 nm, de façon très préférée compris entre 400 et 2000 nm ou en particulier entre 450 et 1000 nm. Par exemple, l'immobilisation de particules sphériques de polystyrène chargées négativement en surface, de diamètre 500 nm, immobilisées sur un support en verre clair floaté d'épaisseur 1,9 mm avec une répartition isotrope, recouvertes de plusieurs couches de nanoparticules de silice puis éliminées, conduit à des micro-vides sphériques dont le diamètre est approximativement de 500 nm (mesuré au MEB). Si l'on utilise des particules chargées de polymère de diamètre égal ou supérieur à 1000 nm, les micro-vides formés finalement auront un diamètre d'environ 1000 nm (mesuré au MEB).

Les dépôts réalisés selon la présente invention comportent à la fois des structures de tailles micrométriques enveloppant les micro-vides mais aussi des structures de taille nanométriques, autour des nano-vides. Cette structuration en deux échelles de grandeurs, pouvant être répartie de manière isotrope sur le support, est similaire à la structure bien connue des feuilles de Lotus superhydrophobes (Neinhuis C., Barthlott W., Ann. Bot. 1997, 79, 677). Ces feuilles présentent en effet une rugosité à deux échelles combinée avec une chimie de surface favorable à l'hydrophobie. Un matériau hydrophile est un matériau qui présente une affinité pour l'eau. Il est facilement mouillable avec de l'eau. Inversement, un matériau hydrophobe est un matériau qui présente peu d'affinité pour l'eau. Il a une faible mouillabilité. La mesure d'angle de contact de l'eau d'un matériau par la méthode de la goutte sessile permet de caractériser le degré d'hydrophilie ou d'hydrophobie de ce matériau. Lorsqu'un matériau est superhydrophobe, il donne des angles de contact très importants (150° ou plus). Dans le cas d'un matériau superhydrophile, le matériau est quasi instantanément recouvert d'un film d'eau et l'angle de contact est alors très faible (5° ou moins). Comme cela a été démontré par Wenzel et Cassie, la création d'une structuration à deux

échelles combinée à une chimie de surface favorable à l'hydrophilie est de nature à favoriser la superhydrophilie (Wenzel R.N. J., Phys. Colloid Chem. 1949, 53, 1466 ; Wenzel R.N. J., Ind Eng. Chem. 1936, 28, 988 ; Cassie A. B. D., Baxter S., Trans. Faraday Soc., 1944, 40, 546). Les propriétés de superhydrophobie des surfaces peuvent par exemple être utiles pour réaliser des surfaces autonettoyantes et/ou résistantes à l'eau. Les propriétés de superhydrophilie des surfaces peuvent être avantageusement utilisées pour éliminer la condensation de l'eau sous forme de gouttelettes sur de telles surfaces. Les dépôts de la présente invention présentent un caractère hydrophile très marqué voire un caractère superhydrophile. La durabilité dans le temps de ces caractères est particulièrement bonne et elle est de l'ordre d'au moins plusieurs mois, typiquement entre 3 et 12 mois, de préférence entre 6 et 12 mois. A titre d'exemple, une surface de verre recouverte de deux couches de nanoparticules de silice et incluant des micro-vides de forme hémisphérique avec une répartition isotrope présente, juste après fabrication, un angle de contact de l'eau non mesurable, inférieur à 10°. La goutte d'eau utilisée pour la mesure forme un film d'eau sur la surface en un temps inférieur à la seconde. Neuf mois et demi après la fabrication de ce dépôt, cette même surface conservée tantôt à la lumière tantôt dans l'obscurité au contact de l'air ambiant possède toujours un angle de contact non mesurable, inférieur à 10°. Après une durée de conservation égale dans des conditions similaires, un support de verre recouvert d'une couche de nanoparticules de silice de diamètre 22 nm (angle de contact initial < 10°) présente un angle de contact de 40°.

Le recouvrement des dépôts de la présente invention par des composés chimiques présentant des fonctionnalités hydrophobes, permet de donner un caractère très hydrophobe, voire superhydrophobe aux dépôts de la présente invention. Les composés en question peuvent être des molécules dérivées du silicium polymérisables en surface et comportant des fonctionnalités hydrophobes, tels que des chaînes aliphatiques hydrogénéocarbonées ou fluorocarbonées. A titre d'exemple, la même surface de verre telle que modifiée ci-dessus et recouverte d'un film de tridécafluoro-1,1,2,2-tétrahydrooctyltrichlorosilane appliqué en phase liquide, peut présenter un angle de contact de l'eau de 131°.

Selon des mises en œuvre de l'invention, le procédé peut comprendre une étape (f), mise en œuvre après l'étape (e), de consolidation du dépôt de nanoparticules inorganiques comportant des micro-vides.

Différentes méthodes, autres ou complémentaires à la calcination, peuvent être employées.

On peut également utiliser une combinaison de plusieurs d'entre elles. En effet, en plus d'éliminer les particules chargées de polymère, la calcination peut renforcer le lien entre les nanoparticules inorganiques ionisées entre elles ou avec le support. On peut aussi par exemple utiliser un traitement chimique mettant en œuvre un liant moléculaire, macromoléculaire ou un polymère à base de silicium ou de zirconium pour consolider les dépôts des nanoparticules inorganiques ionisées.

Plus spécifiquement, le traitement chimique visant à simplement consolider les surfaces des nanoparticules inorganiques peut être réalisé par l'emploi de molécules dérivées du silicium ou de zirconium. Il est appliqué préférentiellement après la calcination. Ces molécules sont dissoutes dans un solvant approprié, tel que le toluène anhydre, le tétrahydrofurane anhydre, un solvant hydrogénécarboné anhydre, dans un alcool anhydre ou de l'eau. Le solvant peut aussi être constitué par un mélange de ces différents solvants dans le cas où les solvants choisis sont miscibles. Si on utilise de l'eau et que le silane à dissoudre est peu soluble dans l'eau, il peut être nécessaire d'ajouter un surfactant non ionique pour former une émulsion. De l'acide acétique peut aussi être ajouté à l'eau pour modifier le pH.

Lesdites molécules dérivées du silicium ou de zirconium polymérisent à la surface des nanoparticules inorganiques ionisées dès que les surfaces modifiées seront immergées dans ledit solvant pendant la durée nécessaire à la formation d'au moins une monocouche. Typiquement l'immersion dure entre 1 et 24h, avec une concentration en poids des molécules dérivées du silicium ou de zirconium comprise entre 0,1 et 50 %, avec éventuellement un chauffage et/ou une agitation de la solution. L'application dudit traitement chimique peut également être effectuée en phase vapeur. La polymérisation engendre des ponts covalents entre les nanoparticules inorganiques ionisées. Typiquement, la molécule dérivée du silicium utilisée est le SiCl_4 , que l'on met en solution à au moins 0,1% en poids dans du toluène anhydre. Préalablement à toute application du traitement chimique et pour augmenter la quantité de groupement silanols présents en surface nécessaires pour la polymérisation, les surfaces de support transparent recouvert de nanoparticules inorganiques ionisées peuvent être soumises pendant au

moins 15 minutes soit à un plasma d'oxygène et d'ozone formé par irradiation UV d'oxygène, soit à une immersion dans un mélange piranha (H₂SO₄/H₂O₂ 3:1).

5 Le traitement chimique peut viser à consolider et à fonctionnaliser simultanément les dépôts des nanoparticules inorganiques. Dans ce cas, des molécules organiques dérivées du silicium ou de zirconium peuvent être utilisées. Ce traitement est alors appliqué préférentiellement après la calcination. Ces molécules sont dissoutes dans un solvant approprié, tel que le toluène anhydre, le tétrahydrofurane anhydre, un solvant 10 hydrogénécarboné anhydre, dans un alcool anhydre ou de l'eau. Le solvant peut aussi être constitué par un mélange de ces différents solvants dans le cas où les solvants choisis sont miscibles. Si on utilise de l'eau et que le silane à dissoudre est peu soluble dans l'eau, il peut être nécessaire d'ajouter un surfactant non ionique pour former une émulsion. De l'acide acétique peut 15 aussi être ajouté à l'eau pour modifier le pH.

Lesdites molécules polymérisent à la surface des nanoparticules inorganiques ionisées dès que les surfaces modifiées sont immergées dans ledit solvant pendant la durée nécessaire à la formation d'au moins une monocouche. Typiquement l'immersion dure entre 1 et 24h, avec une 20 concentration en poids des molécules comprise entre 0,1 et 50%, avec éventuellement un chauffage et/ou une agitation de la solution. L'application dudit traitement chimique peut également être effectuée en phase vapeur. La polymérisation engendre des ponts covalents entre les nanoparticules inorganiques ionisées.

25 Typiquement, la molécule dérivée du silicium utilisée peut-être (R)_{4-n}SiCl_n ou (R')_{4-n}Si (OR'')_n où n vaut 1, 2 ou 3, où R et R' représentent, indépendamment, des groupements choisis en fonction des fonctionnalités que l'on veut donner aux surfaces nanostructurées. Si l'on souhaite obtenir des propriétés d'hydrophobie, R et R' peuvent donc être choisis de telle 30 manière que les molécules (R)_{4-n}SiCl_n ou (R')_{4-n}Si (OR'')_n sont choisis dans le groupe constitué par les dérivés de méthylsilanes, tels que le méthyltrichlorosilane, le méthyltris(méthoxyéthoxy)silane ou le triméthylsiloxytrichlorosilane, les alkyles silanes linéaires, tels que le pentyltrichlorosilane ou l'octadécyltriéthoxysilane, ou ramifiés, tels que 35 l'isobutyltrichlorosilane ou le cyclohexyltriméthoxysilane, les silanes aromatiques, tels que le benzyltrichlorosilane, le phényltriméthoxysilane ou le p-tolyltrichlorosilane, les silanes fluorés, tels que le nonafluorohexyltrichlorosilane, le (3,3,3-trifluoropropyl) trichlorosilane ou le

(3,3,3-trifluoropropyl) triméthoxysilane, et les dialkyles silanes, tels que le diéthylchlorosilane, le diéthyl-diéthoxysilane ou le t-butylisopropyldiméthoxysilane.

5 Pour obtenir des fonctionnalités de type anti-salissures, notamment anti-bactériennes et anti-adsorption de protéines, R et R' peuvent inclure des groupements polyéthylène-glycol par exemple. R'' est préférentiellement un groupement alkyle comprenant de 1 à 4 atomes de carbone. On dilue par exemple ces molécules à au moins 0,1% en masse dans du toluène anhydre. 10 Préalablement à toute application du traitement chimique et pour augmenter la quantité de groupements silanols présents en surface nécessaires pour la polymérisation, les surfaces de support transparent recouvertes de nanoparticules inorganiques ionisées peuvent être soumises pendant au moins 15 minutes soit à un plasma d'oxygène et d'ozone formé par irradiation UV d'oxygène, soit à une immersion dans un mélange piranha (H₂SO₄/H₂O₂ 3:1). 15 Il est aussi possible d'ajouter en plus un agent à base de silicium favorisant la réticulation (comme SiCl₄)

D'autres méthodes visant à consolider les dépôts peuvent être mises en œuvre comme l'augmentation du nombre de couches de nanoparticules inorganiques, la calcination après contact plus ou moins prolongé des dépôts 20 avec des sels inorganiques, le recours à un traitement en autoclave avec ou sans contact plus ou moins prolongé avec des sels inorganiques.

L'invention concerne également un substrat comportant un support transparent comportant une couche de dépôt de nanoparticules inorganiques comportant des micro-vides, susceptible d'être obtenu par la mise en œuvre 25 du procédé de l'invention, décrit plus haut.

D'autres caractéristiques de ce substrat sont celles qui ont été avantageusement décrites plus haut. En particulier, les micro-vides ont des diamètres typiquement compris entre 0,3 et 5 µm. 30

Avantageusement, les micro-vides présentent une forme hémisphérique de diamètre à la base compris entre 300 et 5000 nm et une hauteur comprise entre 250 et 4000 nm. 35

Les exemples qui suivent illustrent l'invention sans en limiter la portée, et incluent les figures suivantes.

FIGURE 1 : schéma récapitulatif des étapes de formation des dépôts de la présente invention selon un mode de réalisation préféré de l'invention.

5 FIGURE 2 : image MEB (Microscope Electronique à Balayage) des surfaces obtenues après l'étape (3) (voir Figure 1) d'immobilisation de particules de polystyrène de diamètre 500 nm. L'insert montre que verre recouvert par ce dépôt est translucide.

10 FIGURE 3 : images des surfaces obtenues après le traitement thermique visant à la déformation des particules de polystyrène de diamètre 500 nm lors de l'étape (4) (voir Figure 1) : A, image enregistrée au MEB ; B, image enregistrée en AFM (Microscope à Force Atomique).

15 FIGURE 4 : image MEB des surfaces obtenues après l'étape (7) de calcination (voir Figure 1) des surfaces avec des micro-vides hémisphériques recouvertes de nanoparticules de silice de diamètre 22 nm ($n=3$). L'insert montre la transparence du verre recouvert par ce dépôt.

20 FIGURE 5 : image AFM des surfaces obtenues après l'étape (7) de calcination (voir Figure 1) des surfaces avec des micro-vides hémisphériques recouvertes de nanoparticules de silice de diamètre 22 nm ($n=3$).

25 FIGURE 6 : A : spectres XPS enregistrés pour différentes surfaces autour de l'énergie de liaison de l'orbitale 1s de l'azote ; B : spectres XPS enregistrés pour différentes surfaces autour de l'énergie de liaison de l'orbitale 1s du carbone. L'insert agrandit la zone autour des 291,5 eV où un pic caractéristique (« shake-up ») du polystyrène est visible.

30 FIGURE 7 : spectres de transmission (A) et de réflexion lumineuse (B) enregistrés dans le domaine du visible pour des surfaces recouverte uniquement de nanoparticules de silice de diamètre 22 nm ($n=1$ et $n=3$), comparées au support de verre nettoyé sans dépôt.

35 FIGURE 8 : spectres de transmission lumineuse enregistrés dans le domaine du visible pour différentes surfaces préparées au cours des différentes étapes décrites dans la présente invention.

FIGURE 9 : évolution temporelle des angles de contact statiques de l'eau mesurés pour différentes surfaces préparées au cours des différentes étapes décrites dans la présente invention.

5 Exemple

Les étapes pour réaliser les surfaces recouvertes par un dépôt selon un mode de réalisation préféré de l'invention sont décrites ci-dessous (et schématisées dans la Figure 1). La série d'étapes appliquées conduit à des surfaces de verre recouvertes d'une ou plusieurs couches de nanoparticules
10 inorganiques éventuellement consolidées et incluant des micro-vides sous forme d'hémisphères, dont le taux de recouvrement de la surface peut être ajusté. La méthode de fabrication comporte les étapes suivantes :

- 15 - (1) Le nettoyage d'un support en verre clair floaté de 1,9 mm d'épaisseur est mis en œuvre par son immersion dans un mélange piranha (H_2SO_4/H_2O_2 3 :1, v :v) pendant une heure, suivie d'un rinçage abondant à l'eau et d'un séchage à l'azote. Ceci permet d'éliminer la plus grande partie des contaminants superficiels et d'obtenir un état de surface reproductible pour chaque support.
- 20 - (2) L'immersion pendant un temps suffisant pour recouvrir le verre nettoyé d'une couche d'un polyélectrolyte cationique, suivie de lavage. Le polyélectrolyte cationique utilisé est la polyallylamine ou PAH (Sigma Aldrich) mise en solution à une concentration de 10-5M/L, à un pH = 11
25 ajusté avec une solution de NaOH 1M et à une force ionique 10⁻² M ajustée avec une solution de NaCl 0,1M. Dans ce cas, on immerge le verre nettoyé pendant au moins 30 minutes dans une cuve contenant la solution aqueuse du polyélectrolyte PAH suivi de lavages par dilution. Les lavages, opérés sans que les surfaces de verre ne soient mises en contact avec l'air avant la
30 fin des lavages (elles sont donc toujours recouvertes par la solution de dépôt et/ou les solutions de lavage ajoutées), sont terminés après que l'on ait ajouté dans la cuve de dépôt au moins 12 fois le volume initialement nécessaire pour recouvrir toute la surface de verre avec la solution de polyélectrolyte. Les lavages s'opèrent donc en une succession d'ajouts
35 d'eau ultrapure et de récupérations de la solution de dépôt ainsi diluée (dilution finale de la solution de PAH initiale : 6 ordres de grandeur). S'ensuit un séchage complet à l'azote.

- 5
10
15
20
25
- (3) et (4) Immédiatement après le séchage de l'étape (2), on immerge la surface de verre modifié par le polyélectrolyte dans une solution colloïdale de microparticules pendant la durée suffisante pour déposer une couche de microparticules (étape 3). Cette opération est suivie de lavage. Les microparticules considérées sont en polystyrène (Invitrogen, IDC Latex, sulfate Latex 10% en masse, diamètre ≥ 100 nm) dont les charges négatives superficielles sont apportées par des groupements sulfates. On immerge pendant 120 minutes les surfaces de verre recouverte du dépôt de polyélectrolyte ionisé (étape (2)) dans une solution colloïdale de microparticules de polystyrène à 0,1% en poids dans l'eau ultrapure, $5 \leq \text{pH} \leq 7$. A l'issue de ces 120 minutes, on procède à un lavage par dilution à l'eau puis avec de l'isopropanol, en suivant une procédure semblable à celle décrite en (2) : on ajoute d'abord 6 fois le même volume d'eau que celui initialement nécessaire pour recouvrir toute la surface de verre avec la solution de dépôt. Puis on procède à nouveau de la même manière 6 fois avec l'isopropanol (dilution finale de la solution colloïdale initiale : 6 ordres de grandeur). Comme dans l'étape (2), on évite que, pendant les lavages, les surfaces n'entrent en contact avec l'air. Après séchage complet à l'air libre, on soumet le dépôt des microparticules sur le verre à un traitement thermique capable de fluer ces microparticules (étape (4)). Pour des microparticules en polystyrène, on applique un chauffage à 113°C pendant 30 minutes au minimum. C'est à cette étape que se forment des hémisphères par déformation des sphères de polystyrène. Le diamètre et la hauteur des hémisphères valent, respectivement, environ 700 nm et 400 nm, valeurs déterminées par microscopie à force atomique.
- 30
- (5) Après le séchage de l'étape (3) ou la fin de l'étape (4), on applique une nouvelle couche de polyélectrolyte cationique sur les microparticules fluées immobilisées en suivant un protocole identique à celui à l'étape (2), à la différence que le verre est maintenant recouvert de microparticules.
- 35
- (6) Immédiatement après le séchage de l'étape (5), on immerge les surfaces de verre fabriquées à l'issue de l'étape (5) dans une solution colloïdale de nanoparticules inorganiques pendant une durée 30 minutes. Cette durée conduit à un dépôt dont l'épaisseur de 50 nm correspond à l'immobilisation de deux couches de nanoparticules inorganiques ionisées. Cette étape est suivie de lavages. Les nanoparticules sont des nanoparticules d'oxyde de silicium (Si-NPs) de 22 nm de diamètre

(LUDOX® TM 50, Sigma Aldrich). Les groupes silanols présents en surface de ces nanoparticules immergées dans la solution aqueuse décrite ci après, sont chargés négativement. On immerge les surfaces de verre pendant au moins 30 minutes dans une solution aqueuse colloïdale à 0,1% en poids, de pH ajusté avec une solution de NaOH 1M tel que $8 \leq \text{pH} \leq 9$ et de force ionique $I=0,1\text{M}$ ajustée avec du NaCl. A l'issue de ces 30 minutes, on procède à un lavage par dilution à l'eau puis avec l'isopropanol. Comme dans l'étape (3), on évite que, pendant les lavages, les surfaces n'entrent en contact avec l'air. Les lavages appliqués se déroulent comme suit : on ajoute d'abord successivement au moins 6 fois un volume d'eau égal au volume initialement nécessaire pour traiter toute la surface. Puis on ajoute au moins 6 fois un même volume d'isopropanol. On peut seulement mettre en contact le verre avec l'air après le dernier lavage avec le solvant de plus faible tension superficielle. Le verre est alors laissé à l'air libre jusqu'à un séchage complet.

- (7) et (8) Les surfaces élaborées après l'étape (6) sont soumises à différents traitements thermiques ou chimiques pour éliminer les microparticules, consolider ou consolider et fonctionnaliser les surfaces simultanément.

- (7) Pour éliminer les microparticules de polystyrène, le traitement thermique a lieu pendant au moins 20 minutes dans un four à une température comprise entre 450 et 600°C.

- (8) Après calcination, le substrat obtenu, constitué du support de verre recouvert d'un dépôt de nanoparticules d'oxyde de silicium (Si-NPs) (étape 6), lequel dépôt comporte des micro-vides, subit un traitement chimique visant à simplement consolider les surfaces des nanoparticules considérées par l'emploi de SiCl_4 à 0,1% en poids dans du toluène anhydre. Ces molécules de SiCl_4 , dissoutes dans le toluène, polymérisent à la surface des nanostructures dès que les surfaces des nanoparticules sont immergées dans le toluène pendant la durée de 24 h. La polymérisation crée des ponts covalents entre les nanoparticules inorganiques. Préalablement à toute application du traitement chimique, les surfaces couvertes par les nanoparticules sont soumises pendant au moins 15 minutes à une immersion dans un mélange piranha ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 3:1, v :v).

Une analyse au MEB (FEG Digital Scanning Microscope 982 Gemini de la marque Leo) de la répartition de particules de polystyrène chargées en surface par des groupements sulfate et de diamètre 500 nm immobilisées sur du verre avant déformation thermique (fluage) est présentée à la Figure 2. On y observe clairement que la répartition des particules tend vers une répartition isotrope. Une mesure du taux de recouvrement de la surface par ces particules donne une valeur d'environ 20%. A ce stade, l'échantillon obtenu est translucide (voir la Figure 2, insert).

La Figure 3 illustre l'effet du traitement thermique de fluage ayant pour objectif de déformer des particules de polystyrène chargées en surface par des groupements sulfates de diamètre 500 nm immobilisées sur verre clair floaté de 1,9 mm d'épaisseur pour leur donner une forme sensiblement hémisphérique. Les deux images A et B, enregistrées respectivement au MEB et au microscope à force atomique, Nanoscope III A, provenant de Digital Instrument, montrent clairement une forme similaire. Une mesure des dimensions des hémisphères effectuée au MEB aboutit à une largeur à la base des hémisphères d'environ 500 nm. Le même type de mesure effectuée sur les images enregistrées en AFM donne une largeur à la base d'environ 700 nm et une hauteur d'environ 400 nm.

Les dépôts de la présente invention, typiquement obtenus lorsque l'on suit le protocole décrit dans les étapes (1) à (7) et en répétant les étapes (5) et (6) trois fois ($n=3$), avec des particules de polystyrène et des nanoparticules de silice de diamètre respectif 500 et 22 nm, sont présentés sur les Figures 4 et 5. Comme cela est montré dans l'insert de la Figure 4, le verre retrouve sa transparence. On observe par ailleurs sur les trois images la forme hémisphérique des vides enveloppés de ces nanoparticules de silice. Une mesure des dimensions de ces édifices faite à partir des images prises en AFM donne une largeur à la base de 500 nm et une hauteur d'environ 400 nm.

Une analyse de la chimie de surface des revêtements présents à chaque étape du processus de fabrication décrit sur la Figure 1, avec des particules de polystyrène de diamètre 500 nm et des nanoparticules de silice de diamètre 22 nm) a été menée par spectroscopie de photoélectron

X (ou XPS) ; Les analyses ont été réalisées sur un spectromètre Kratos Axis Ultra (Kratos Analytical - UK) équipé d'une source en aluminium (10 mA et 15 kV), d'un monochromateur et de 8 multiplicateurs d'électrons). Dans tous les cas, l'XPS a permis de confirmer la présence des dépôts attendus. La Figure 6A montre par exemple que les pics caractéristiques du groupement amine protonée à 399.5 V et non protonée à 401.2 V du polyélectrolyte polyallylamine sont présents sur le verre modifié par ce polycation et absents sur le verre nu. On retrouve par ailleurs ce pic caractéristique jusqu'à l'étape 6. Sa disparition après la calcination (étape 7) confirme que le traitement thermique élimine bien le polyélectrolyte ionisé. La présence des particules de polystyrène de la fin de l'étape 3 jusqu'à l'étape 6 avant calcination est aussi clairement mis en évidence sur la Figure 6B. On y retrouve, en effet, un pic satellite caractéristique (« shake up ») du polystyrène à 291.4 eV (insert de la Figure 6B), qui disparaît après la calcination.

L'effet de la présence de différents dépôts sur les propriétés anti-réfléchissantes et de diffusion de la lumière a été examiné. Si les premières ont été évaluées par l'examen de la transmission et de la réflexion lumineuse, mesurées par un spectromètre Lambda 900 avec sphère d'intégration de 150 mm provenant de Perkin Elmer, les secondes l'ont été grâce aux valeurs de haze enregistrées par un hazemètre Hazegard XL-211 avec sphère d'intégration de 150 mm.

Les Figures 7 et 8 ainsi que le Tableau 1 présentent les résultats obtenus. Les nomenclatures utilisées pour ces Figures sont indiquées dans le Tableau 1 où le « verre nu » est un verre nettoyé avec par exemple une solution piranha.

Ils montrent que le gain en transmission lumineuse observé notamment dans le visible avec les dépôts de la présente invention provient essentiellement de la présence des couches de nanoparticules de silice de 22 nm. En effet, comme le montrent des échantillons témoins recouverts uniquement de nanoparticules de silice de diamètre 20 nm, sans micro-vides (Si₂₂*3 – n=3 avec n=nombre de répétition des étapes 5 et 6 – et Si₂₂*1 – n=1), l'augmentation de la transmission lumineuse (Figure 7 A) concomitamment avec la diminution de la réflexion lumineuse (Figure 7 B) s'intensifient avec l'augmentation du nombre de couches de nanoparticules déposées, tout en conservant un haze proche de celui d'un verre nu autour des 0.1%. Cependant, au delà de 4 répétitions, soit 8

couches de nanoparticules de silice, des étapes 5 et 6 (ou les étapes (d) et (d')), on observe une dégradation des propriétés anti-réfléchissantes, notamment dans le domaine du visible. Il y a donc un nombre maximal de répétitions des étapes 5 et 6 à appliquer. Ceci s'observe également dans le cas où des micro-vides sont présents (données non montrées).

Les micro-vides insérés dans les dépôts de la présente invention ont pour effet principal de favoriser la diffusion de la lumière (Tableau 1). En effet, par comparaison avec un échantillon témoin, sans micro-vides, soumis à trois applications de nanoparticules (Si₂₂*3 – n=3), l'introduction de micro-vides de forme hémisphérique augmente le haze (échantillon « Si₂₂*3Mh »). Si l'on compare avec un échantillon dans lequel les micro-vides sont de volume plus important car l'étape (4) de fluage thermique n'a pas été appliquée (échantillon « Si₂₂*3Ms ») on constate que le haze augmente encore. Ceci est aussi valable mais de manière moins prononcée dans le cas où une seule application de nanoparticules a été entreprise (n=1, échantillon sans micro-vides Si₂₂*1, avec micro vides de forme hémisphériques Si₂₂*1Mh et avec micro-vides de forme sphérique Si₂₂*1Ms). Il augmente encore plus dans le cas où les microparticules utilisées sont de diamètre plus important (1000 nm) et n'ont pas été fluées (échantillon « Si₂₂*3Ms1000 »).

Quelle que soit la configuration évoquée, les exemples démontrent que le support recouvert de l'invention présente des propriétés anti-réfléchissantes meilleures que celles obtenues avec un verre nu. A épaisseur du dépôt de nanoparticules inorganiques constante, par exemple de 150 nm environ, pour un dépôt avec n=3, on observe même que l'augmentation du volume des micro-vides, par absence de fluage et/ou augmentation du diamètre des microparticules, peut améliorer les propriétés anti-réfléchissantes notamment dans le domaine du visible (Figure 8).

L'augmentation du taux de recouvrement des micro-vides (données non montrées) peut également favoriser l'augmentation du haze (échantillons « Si₂₂*3Ms(d+) » et « Si₂₂*3Ms1000(d+) » dans le Tableau 1) tout en conservant des propriétés anti-réfléchissantes meilleures que celle d'un verre nu.

Les nano-vides présents entre les nanoparticules de silice induisent une amélioration des propriétés anti-réfléchissantes notamment dans le domaine du visible alors que les micro-vides assurent une diffusion contrôlée de la lumière et dans certains cas favorisent aussi une
5 amélioration des propriétés anti-réfléchissantes dans le visible.

Des mesures d'angle de contact statique de l'eau (Figure 9) sur des surfaces préparées après la calcination à l'étape 7 (échantillon « Si_22*1 Mh » - Tableau 1), donc présentant la rugosité à deux échelles
10 découlant des micro et les nanostructures, ont été faites par la méthode de la goutte sessile avec un équipement « Electronish Ontwerp bureau de Boer » modifié.

Les angles de contact mesurés juste après calcination sont inférieurs à 10° et les gouttes d'eau déposées s'étalent quasi instantanément en un
15 film d'eau. Ce résultat est identique à celui obtenu pour une surface de verre fraîchement recouverte d'une couche de nanoparticules d'oxyde de silicium de diamètre environ 20 nm sans les microvides (échantillon « Si_22*1 » dans la Figure 9 – Tableau 1). Cet échantillon témoin a été fabriqué de manière à évaluer l'effet de la rugosité de dimension
20 micrométrique sur les angles de contact mesurés.

On voit donc clairement avec ces résultats qu'il n'est pas possible avec la technique utilisée de différencier juste après leur fabrication les deux surfaces qui présentent un caractère fortement hydrophile. Un examen de la cinétique d'évolution des angles de contact de ces surfaces a aussi été
25 effectué et est présenté sur la Figure 9. A titre de comparaison, d'autres surfaces que celles mentionnées ci-dessus ont été analysées : un verre nu non nettoyé (échantillon « verre nu ») et un verre nu nettoyé par immersion dans une solution piranha (échantillon « verre nettoyé »). Si pendant longtemps, on ne peut pas distinguer la mouillabilité des deux surfaces recouvertes de nanoparticules de silice, après environ 9,5 mois, le verre recouvert de nanoparticules de silice sans micro-vides (Si_22*1) commence à perdre ses propriétés de forte hydrophilie, à l'inverse de celui incluant les micro-vides. La rugosité à deux échelles qui provient de la combinaison des micro- et nanovides apporte donc une amélioration de la
30 longévité des propriétés de forte hydrophilie.

Ceci est donc également un effet déterminant de l'invention.

Revendications

1. Procédé de fabrication d'un support transparent recouvert d'un dépôt de nanoparticules inorganiques, lequel dépôt comporte des micro-vides, comprenant les étapes suivantes :

5

(a) application sur un support transparent d'une solution de polyélectrolyte lequel comporte des groupements fonctionnels ionisés, suivie d'au moins une étape de lavage et de séchage, pour former un dépôt de polyélectrolyte chargé sur ledit support;

10

(b) application sur ledit dépôt de polyélectrolyte d'une solution de particules de polymère comportant des groupements ionisés, de charges opposées à celles du dépôt de polyélectrolyte, suivie d'au moins une étape de lavage pour la formation d'un dépôt de particules de polymère chargées sur le dépôt de polyélectrolyte;

15

(c) recouvrement du dépôt de particules de polymère chargées par une solution de polyélectrolyte lequel comporte des groupements fonctionnels ionisés de charges opposées à celles des particules de polymère chargées de l'étape (b), suivie d'au moins une étape de lavage et de séchage, pour former un dépôt de polyélectrolyte chargé;

20

(d) application sur le dépôt de polyélectrolyte chargé d'une solution de nanoparticules inorganiques ionisées, comportant des charges superficielles opposées à celles des charges du polyélectrolyte de l'étape c), suivi d'au moins une étape de lavage pour former au moins une couche de nanoparticules inorganiques ionisées;

25

(e) élimination du dépôt de particules de polymère selon l'étape b) et des dépôts de polyélectrolyte selon les étapes (a) et (c), pour obtenir le dépôt de nanoparticules inorganiques comportant des micro-vides.

30

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le support transparent est un matériau de nature inorganique, organique, ou une combinaison des deux, tel que le verre ou un matériau polymère à base de polycarbonate ou de poly(méthyl-méthacrylate).

35

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel la formation du dépôt de polyélectrolyte ionisé selon l'étape (a) est réalisée par au moins une étape

de trempage du support transparent dans les solutions aqueuses de polyélectrolyte ionisé.

- 5 4. Procédé selon la revendication 3, dans lequel le pH de la solution de polyélectrolyte est compris entre 1 et 13, la force ionique entre 10^{-6} M et 1M et la concentration du polyélectrolyte ajustée entre 10^{-6} M/L et 1M/L.
- 10 5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel l'étape d'application de la solution de polyélectrolyte ionisé est effectuée pendant une durée comprise entre 1 minute et 3 heures.
- 15 6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel le pH de la solution de microparticules est compris entre 1 et 13, la force ionique entre 10^{-6} et 1M et la concentration ajustée entre 0.001% en poids et 50% en poids.
- 20 7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel le pH de la solution de nanoparticules inorganiques ionisées est compris entre 1 et 13, la force ionique entre 10^{-6} et 1M et la concentration ajustée entre 0,01% en masse et 50% en poids.
- 25 8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, comprenant entre les étapes (b) et (c), une étape (b') d'application d'une température suffisante pour fluer les particules de polymère chargées.
- 30 9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, comprenant au moins une étape supplémentaire (d') d'application d'une ou plusieurs couches de nanoparticules inorganiques ionisées sur l'au moins une couche de nanoparticules obtenue selon l'étape (d).
- 35 10. Procédé selon la revendication 5, comprenant, préalablement au dépôt d'une nouvelle couche des nanoparticules inorganiques ionisées (étape (d')) sur une couche de nanoparticules ionisées adjacente (étape (d)), une étape de recouvrement de ladite couche adjacente de nanoparticules par une couche de polyélectrolyte comportant des groupements fonctionnels ionisés de charges opposées à celles des nanoparticules ionisées.
11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, dans lequel l'étape (e) d'élimination des particules de polymère chargées et du polyélectrolyte est

mise en œuvre par chauffage du support recouvert de couches et dépôts définis selon l'une des revendications précédente, ou par un solvant apte à dissoudre le polymère constitutif du polyélectrolyte et des particules de polymère chargées.

5

12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, comprenant une étape (f), mise en œuvre après l'étape (e), de consolidation du dépôt de nanoparticules inorganiques comportant des micro-vides.

10

13. Substrat comportant un support transparent comportant une couche de dépôt de nanoparticules inorganiques ionisées comportant des micro-vides, susceptible d'être obtenu par la mise en œuvre du procédé selon l'une des revendications 1 à 8.

15

14. Substrat selon la revendication 13, dans lequel les micro-vides ont des diamètres compris entre 0,3 et 5 μm .

20

15. Substrat selon la revendication 14, dans lequel les micro-vides présentent une forme hémisphérique de diamètre à la base compris entre 300 et 5000 nm et une hauteur comprise entre 250 et 4000 nm.

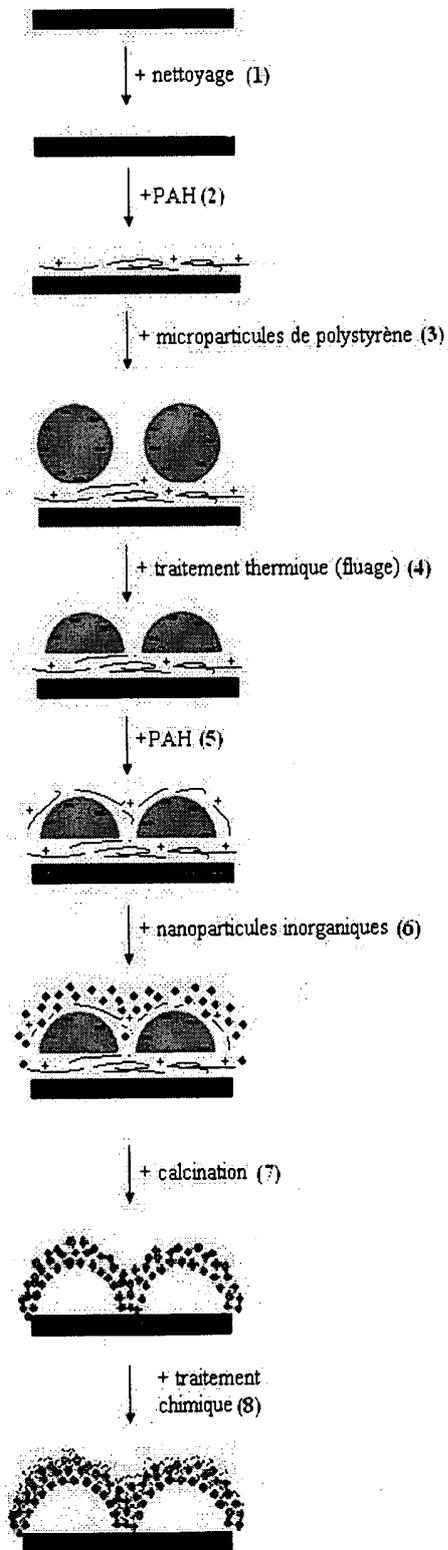
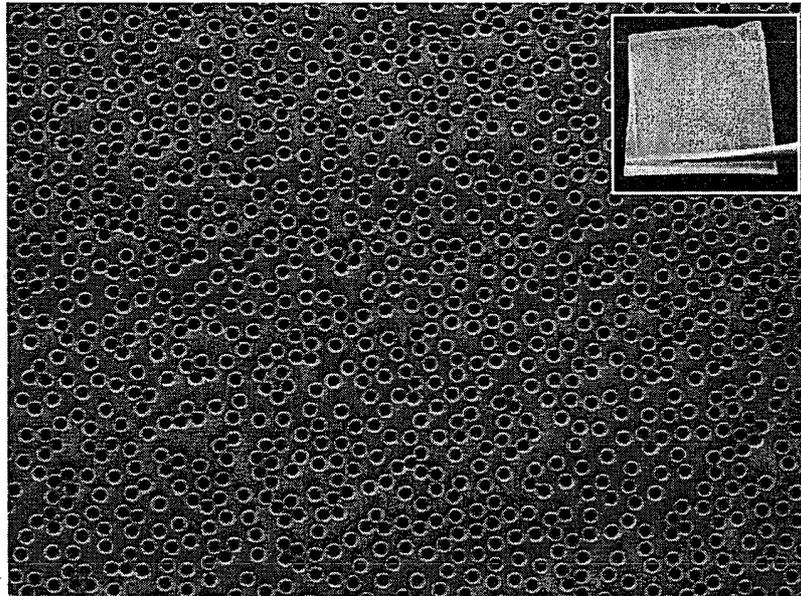


FIGURE 1



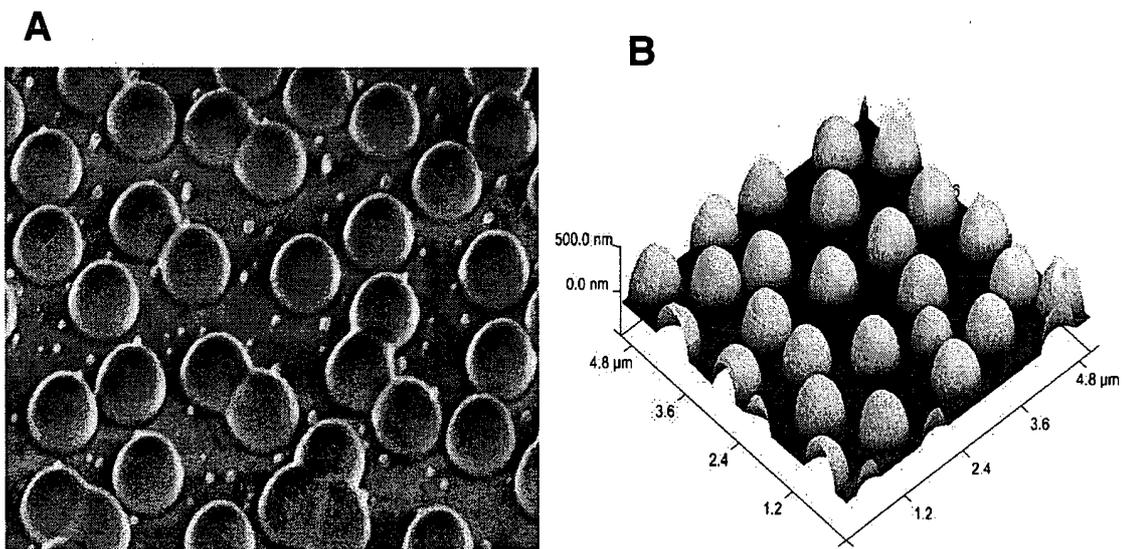
5

FIGURE 2

10

15

20



25

FIGURE 3

5

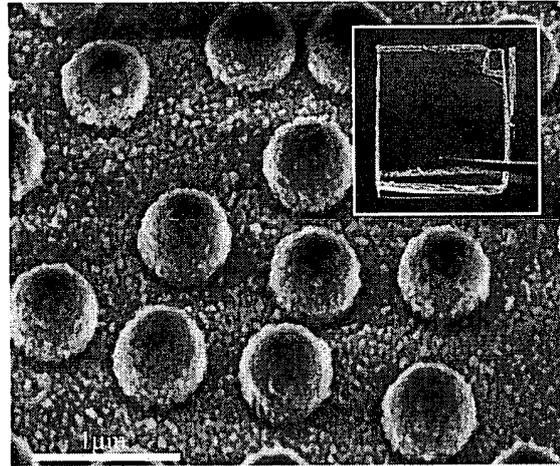
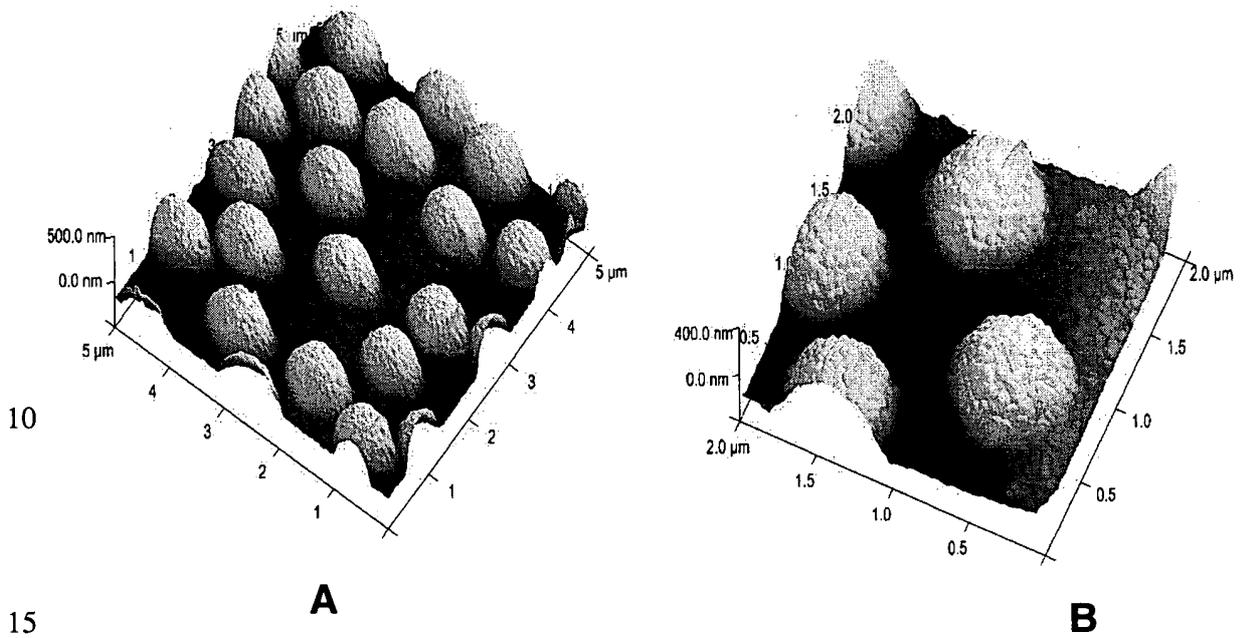


FIGURE 4

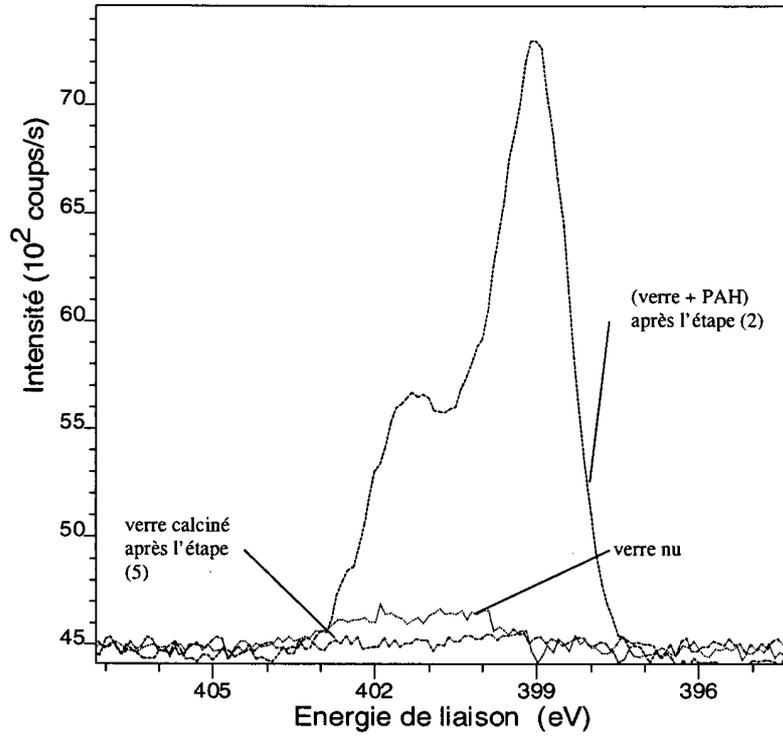


10

15

FIGURE 5

A



B

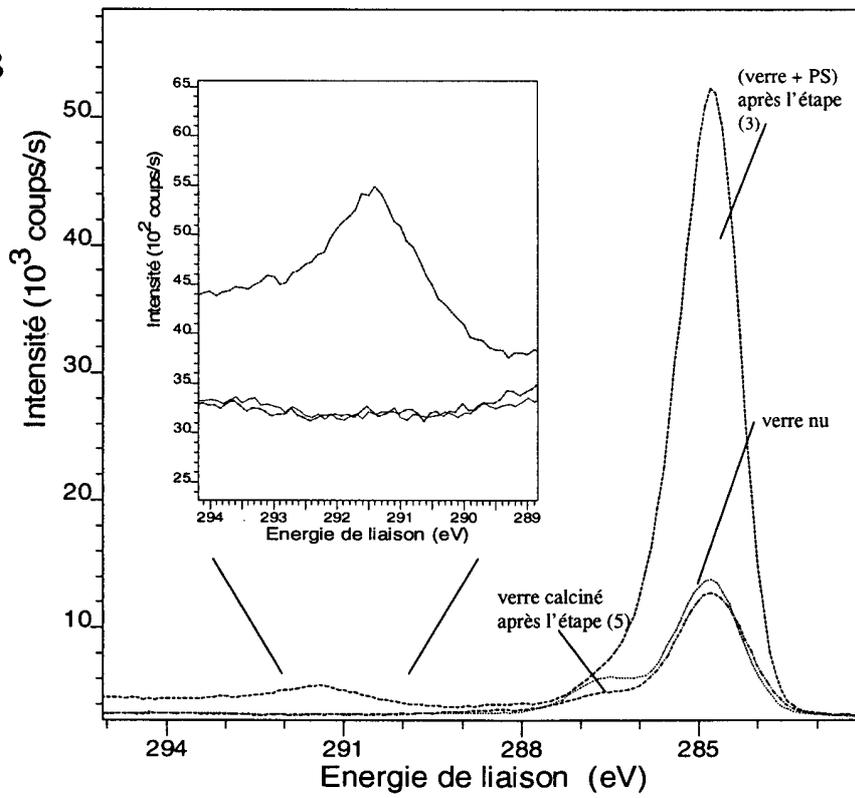


FIGURE 6

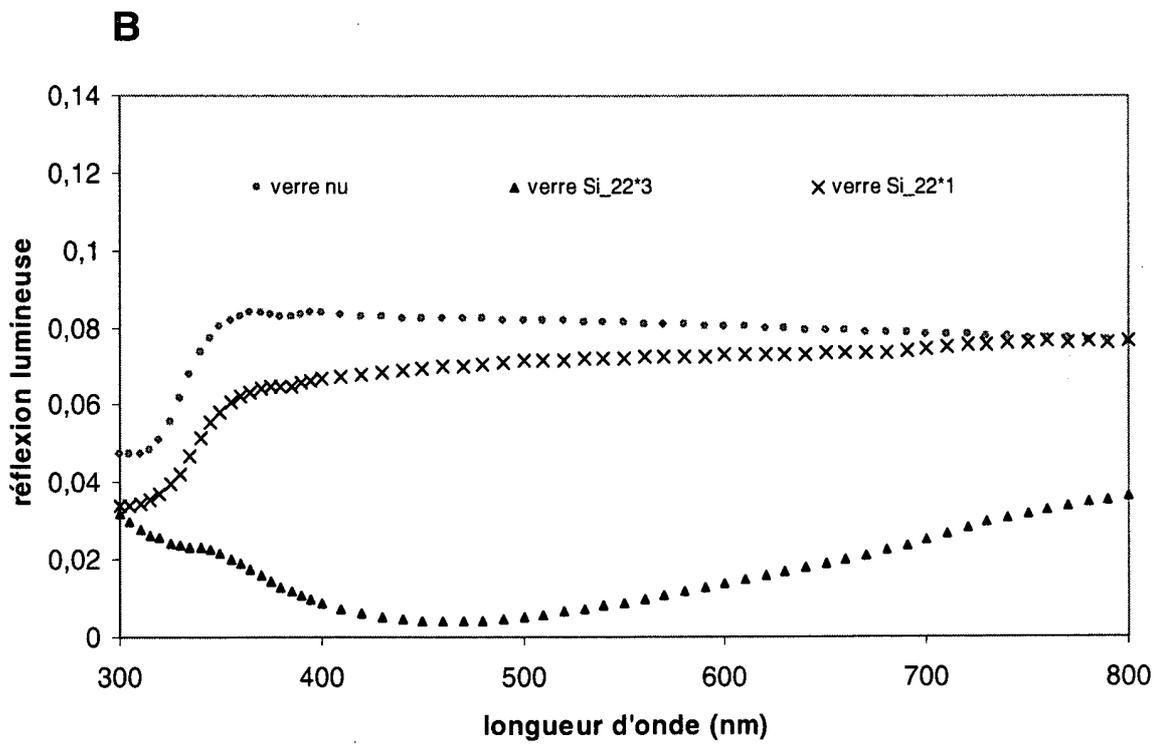
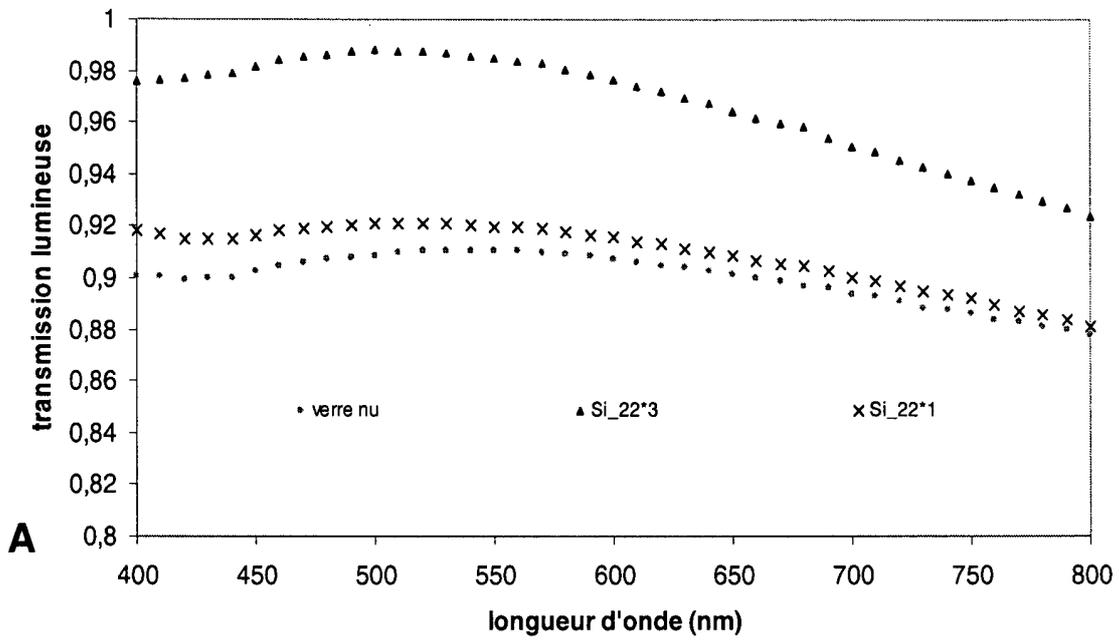


FIGURE 7

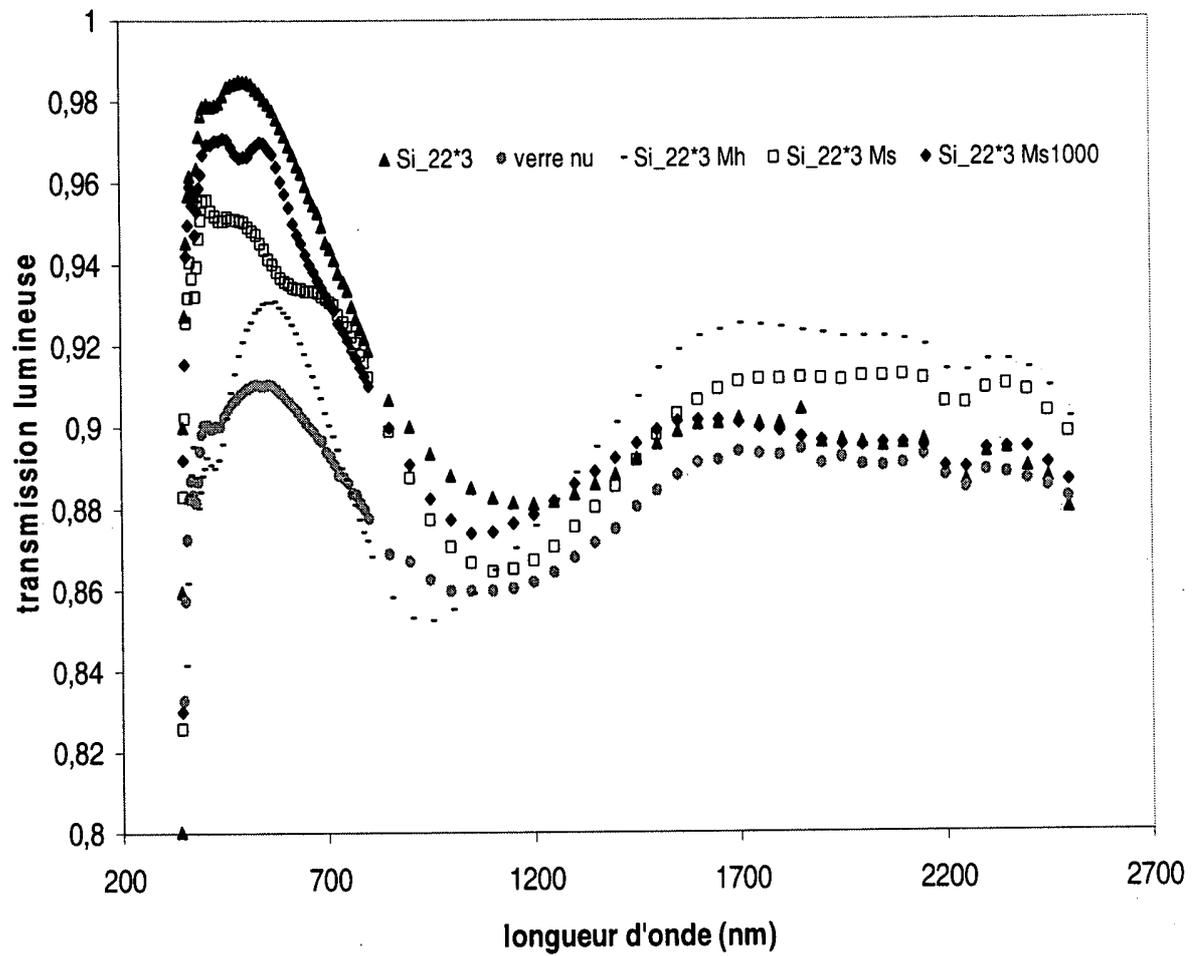


FIGURE 8

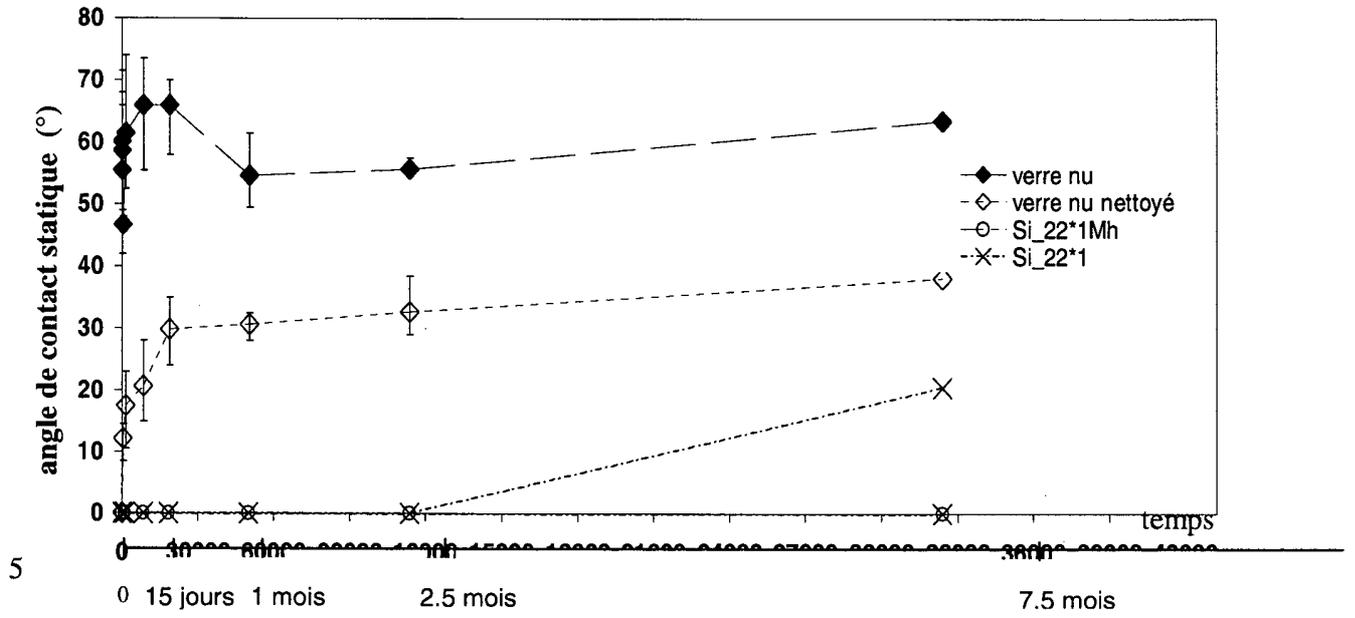


FIGURE 9

Nomenclature	Nature du dépôt/étapes appliquées (voir Figure 1)	haze
verre nu	-	0.1
Si_22*1	1 couche de Si-NPs	0.14
Si_22*3	3 couches de Si-NPs	0.33
Si_22*1Mh	1/2/3/4/5 (1x)/6 (1x)/6a	1.3
Si_22*1Ms	1/2/3/5 (1x)/6 (1x)/6a	2.5
Si_22*3Mh	1/2/3/4/5 (3x)/6 (3x)/6a	5.5
Si_22*3Ms	1/2/3/5 (3x)/6 (3x)/6a	8
Si_22*3Ms(d+)	1/2/3 (densité en particules de PS plus importante)/5 (3x)/6 (3x)/6a	8
Si_22*3Ms1000	1/2/3 (PS de diamètre 1000 nm)/5 (3x)/6 (3x)/6a	15.5
Si_22*3Ms1000(d+)	1/2/3 (PS de diamètre 1000 nm & densité plus importante)/5 (3x)/6 (3x)/6a	22

5

Les micro-vides sont formés par défaut à partir de microparticules de polystyrène (PS) de diamètre 500 nm environ. Leur taux de recouvrement est par défaut d'environ 20 %.

10 PS=Polystyrène ; Si-NPs= nanoparticule de silice de diamètre 20 nm environ

TABLEAU 1

15

Abrégé**Procédé de fabrication d'un dépôt de nanoparticules inorganiques, comportant des micro-vides, sur un support transparent à la lumière**

L'invention concerne un procédé de fabrication d'un support transparent recouvert d'un dépôt de nanoparticules inorganiques, lequel dépôt comporte des micro-vides, comprenant les étapes suivantes :

5 application sur un support transparent d'une solution de polyélectrolyte lequel comporte des groupements fonctionnels ionisés, suivie d'au moins une étape de lavage et de séchage, pour former un dépôt de polyélectrolyte chargé sur ledit support;

10 application sur ledit dépôt de polyélectrolyte d'une solution de particules de polymère comportant des groupements ionisés, de charges opposées à celles du dépôt de polyélectrolyte, suivie d'au moins une étape de lavage pour la formation d'un dépôt de particules de polymère chargées sur le dépôt de polyélectrolyte;

15 recouvrement du dépôt de particules de polymère chargées par une solution de polyélectrolyte lequel comporte des groupements fonctionnels ionisés de charges opposées à celles des particules de polymère chargées de l'étape (b), suivie d'au moins une étape de lavage et de séchage, pour former un dépôt de polyélectrolyte chargé;

20 application sur le dépôt de polyélectrolyte chargé d'une solution de nanoparticules inorganiques ionisées, comportant des charges superficielles opposées à celles des charges du polyélectrolyte de l'étape c), suivi d'au moins une étape de lavage pour former au moins une couche de nanoparticules inorganiques ionisées;

25 : élimination du dépôt de particules de polymère selon l'étape b) et des dépôts de polyélectrolyte selon les étapes (a) et (c), pour obtenir le dépôt de nanoparticules inorganiques comportant des micro-vides.

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

RAPPORT DE RECHERCHE DE TYPE INTERNATIONAL ETABLI EN VERTU DE L'ARTICLE 21 § 9 DE LA LOI BELGE SUR LES BREVETS D'INVENTION DU 28 MARS 1984

IDENTIFICATION DE LA DEMANDE INTERNATIONALE	REFERENCE DU DEPOSANT OU DU MANDATAIRE BE 4561 NP - DOME
Demande nationale belge n° 2010/00445	Date du dépôt 19-07-2010
	Date de priorité revendiquée
Déposant (Nom) AGC Glass Europe	
Date de la requête d'une recherche de type international 06-10-2010	Numéro attribué par l'administration chargée de la recherche internationale à la requête d'une recherche de type international SN 54948
I. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE (en cas de plusieurs symboles de la classification, les indiquer tous) Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB C03C17/00 G02B1/11	
II. DOMAINES RECHERCHES	
Documentation minimale consultée	
Système de classification	Symboles de la classification
IPC	C03C G02B
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents font partie des domaines consultés	
III. <input type="checkbox"/> IT A ETE ESTIME QUE CERTAINES REVENDEICATIONS NE POUVAIENT FAIRE L'OBJET D'UNE RECHERCHE (Observations sur la feuille supplémentaire)	
IV. <input type="checkbox"/> ABSENCE D'UNITE DE L'INVENTION ET/OU CONSTATATION RELATIVE A L'ETENDUE DE LA RECHERCHE (Observations sur la feuille supplémentaire)	

RAPPORT DE RECHERCHE DE TYPE INTERNATIONAL

Demande de recherche No

BE 201000445

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
 INV. C03C17/00 G02B1/11
 ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
 C03C G02B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A,D	US 2007/104922 A1 (ZHAI LEI [US] ET AL) 10 mai 2007 (2007-05-10) cité dans la demande * alinéa [0041] - alinéa [0004] * * revendications 1,2,10,11, 21-30 *	1-15
A	US 2008/038458 A1 (GEMICI ZEKERIYYA [TR] ET AL GEMICI ZEKERIYYA [TR] ET AL) 14 février 2008 (2008-02-14) * le document en entier * * revendications 1-3 *	1-15
	----- -/--	

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche de type international a été effectivement achevée

21 février 2011

Date d'expédition du rapport de recherche de type international

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
 Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Le Hervet, Morgan

RAPPORT DE RECHERCHE DE TYPE INTERNATIONAL

Demande de recherche No

BE 201000445

C.(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>LEI ZHAI ET AL: "Stable Superhydrophobic Coatings from Polyelectrolyte Multilayers", NANO LETTERS, ACS, WASHINGTON, DC, US, vol. 4, no. 7, 9 avril 2004 (2004-04-09), pages 1349-1353, XP002530271, ISSN: 1530-6984, DOI: DOI:10.1021/NL049463J [extrait le 2004-05-18] * le document en entier *</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-15

RAPPORT DE RECHERCHE DE TYPE INTERNATIONAL

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande de recherche n

BE 201000445

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2007104922	A1	10-05-2007	EP 1952394 A2 06-08-2008
			JP 2009515032 T 09-04-2009
			US 2007166513 A1 19-07-2007
			WO 2007056427 A2 18-05-2007

US 2008038458	A1	14-02-2008	EP 2049291 A2 22-04-2009
			JP 2010500276 T 07-01-2010
			WO 2008069848 A2 12-06-2008



OPINION ÉCRITE

Dossier N° SN54948	Date du dépôt (<i>jour/mois/année</i>) 19.07.2010	Date de priorité (<i>jour/mois/année</i>)	Demande n° BE201000445
Classification internationale des brevets (CIB) INV. C03C17/00 G02B1/11			
Déposant AGC Glass Europe			

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

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

Formulaire BE237A (feuille de titre) (Janvier 2007)	Examineur Le Hervet, Morgan
---	--------------------------------

OPINION ÉCRITE

Demande n°
BE201000445

Cadre n°1 Base de l'opinion

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

OPINION ÉCRITE

Demande n°
BE201000445

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

1. Déclaration

Nouveauté	Oui : Revendications	1-15
	Non : Revendications	
Activité inventive	Oui : Revendications	1-15
	Non : Revendications	
Possibilité d'application industrielle	Oui : Revendications	1-15
	Non : Revendications	

2. Citations et explications

voir feuille séparée

Cadre n° VIII Observations relatives à la demande

voir feuille séparée

Ad point V

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

1 Il est fait référence aux documents suivants :

D1 US 2007/104922 A1 (ZHAI LEI [US] ET AL) 10 mai 2007
(2007-05-10) cité dans la demande

D2 US 2008/038458 A1 (GEMICI ZEKERIYYA [TR] ET AL GEMICI
ZEKERIYYA [TR] ET AL) 14 février 2008 (2008-02-14)

D3 LEI ZHAI ET AL: "Stable Superhydrophobic Coatings from
Polyelectrolyte Multilayers",
NANO LETTERS, ACS, WASHINGTON, DC, US,
vol. 4, no. 7, 9 avril 2004 (2004-04-09), pages 1349-1353,
XP002530271,
ISSN: 1530-6984, DOI: DOI:10.1021/NL049463J
[extrait le 2004-05-18]

2 La combinaison des caractéristiques de la revendication indépendante 1 n'est pas comprise dans l'état de la technique et n'en découle pas de façon évidente.

Aucun des documents de l'art antérieur disponibles ne décrit un procédé de fabrication d'un support transparent recouvert d'un dépôt de nanoparticules inorganiques, comprenant une étape de dépôt de particules polymères, placée entre deux étapes de dépôt de polyélectrolyte.

Par conséquent, l'objet de la revendication 1 est nouveau.

Le document D1, qui est considéré comme l'état de la technique le plus proche de l'objet de la revendication 1, décrit un procédé dans le lequel on assemble une multicouche comprenant un polyélectrolyte et des particules de SiO₂ avant d'éliminer le polyélectrolyte pour former la surface texturée désirée (cf. D1, alinéa 41).

Par conséquent, l'objet de la revendication 1 diffère de ce procédé connu en ce que le procédé comporte une étape intermédiaire de dépôt de particules polymères.

Ces particules ont pour effet technique de créer des micro-vides suite à leur élimination.

Le problème que la présente invention se propose de résoudre peut donc être considéré comme étant d'améliorer les propriétés de surface obtenues jusqu'ici, telles que l'effet antireflet ou l'hydrophobicité.

La solution à ce problème, proposée dans la revendication 1 de la présente demande, est considérée comme impliquant une activité inventive pour les motifs suivants :

Bien qu'il soit connu que les propriétés recherchées découlent généralement d'une surface texturée ayant une double rugosité à la fois micrométrique et nanométrique (cf. D3, page 1350, colonne de droite), l'art antérieur ne propose qu'un nombre limité de moyens pour aboutir à ce type de surface. Par exemple, le document D3 suggère d'utiliser des variations de pH pour ajuster la microporosité. Le document D1 évoque bien l'augmentation de la rugosité d'un substrat par dépôt de microparticules, par exemple d'argile, préalablement au dépôt de polyélectrolyte. Toutefois, D1 ne mentionne pas de particules polymériques, avantageusement éliminées avec le polyélectrolyte dans l'étape finale de calcination.

Il en ressort que l'homme du métier connaissant le procédé du document D1 ne trouve dans l'art antérieur aucune motivation à introduire une étape de dépôt de particules de polymère entre deux étapes de dépôt de polyélectrolyte.

L'objet de la revendication 1 est donc inventif.

La revendication 13 définit un substrat comportant un support transparent comportant une couche de dépôt de nanoparticules inorganiques présentant des micro-vides, obtenu par la mise en oeuvre du procédé décrit ci-dessus. Bien que non décrits dans le détail, ces micro-vides découlent de la mise en oeuvre dudit procédé et contribuent directement à la résolution du problème posé.

L'objet de la revendication 13 est donc nouveau et inventif.

Les revendications 2 à 12, respectivement 14 et 15, dépendent de la revendication 1, respectivement de la revendication 13 et, en tant que telles, satisfont donc également aux exigences de nouveauté et d'activité inventive.

Ad point VIII

Certaines observations relatives à la demande

Il ressort clairement de la page 9, lignes 4 à 23, de la description que la caractéristique suivante est essentielle à la définition de l'invention:

Les particules de polymère sont des microparticules, permettant l'obtention de micro-vides.

La revendication indépendante 1 ne comporte pas cette caractéristique et ne satisfait donc pas à l'exigence de clarté, à savoir qu'une revendication indépendante doit contenir toutes les caractéristiques techniques essentielles à la définition de l'invention.