



(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:
28.08.2019 Bulletin 2019/35

(51) Int Cl.:
G02B 1/18 (2015.01) G02B 27/00 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **19158946.4**

(22) Date de dépôt: **22.02.2019**

(84) Etats contractants désignés:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR
 Etats d'extension désignés:
BA ME
 Etats de validation désignés:
KH MA MD TN

(72) Inventeurs:
 • **REVOL, Damien**
93012 BOBIGNY Cedex (FR)
 • **BRASSIER, Marc**
93012 BOBIGNY Cedex (FR)

(74) Mandataire: **Valeo Vision**
IP Department
34, rue Saint André
93012 Bobigny (FR)

(30) Priorité: **26.02.2018 FR 1851639**

(71) Demandeur: **Valeo Vision**
93012 Bobigny Cedex (FR)

(54) **ÉLÉMENT OPTIQUE POUR VÉHICULE AUTOMOBILE**

(57) La présente invention se rapporte à un élément optique, notamment transparent, pour véhicule automobile comprenant au moins une première couche transparente contenant un matériau polymère et au moins une

deuxième couche comprenant au moins du silicium, du titane, et de l'oxygène, caractérisé en ce que l'élément optique présente une rugosité de surface définie par un écart moyen quadratique R_q supérieur ou égal à 20 nm.

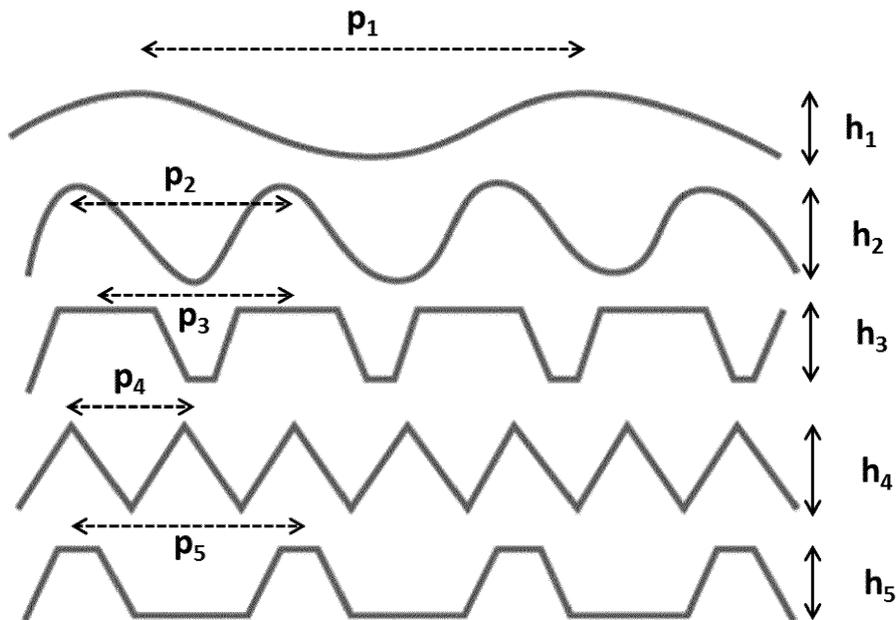


FIG. 1

Description

[0001] La présente invention se rapporte à un élément optique, notamment transparent, pour véhicule automobile présentant une rugosité de surface caractérisée par un écart quadratique de rugosité R_q supérieur ou égal à 20 nm, à un dispositif lumineux de véhicule automobile comprenant ledit élément optique, ainsi qu'à un procédé de fabrication dudit élément optique.

[0002] Elle s'applique typiquement, mais non exclusivement, aux domaines de l'optique, tels que par exemple des dispositifs lumineux, en particulier du type dispositifs d'éclairage et/ou de signalisation lumineuse, notamment pouvant être utilisés à l'extérieur et/ou à l'intérieur de véhicules automobiles.

[0003] Les dispositifs lumineux, tels que par exemple un projecteur avant ou un feu arrière, comprennent typiquement au moins un élément optique, notamment transparent, tel qu'une glace intérieure, une glace extérieure, une lentille, une paroi externe, une paroi interne, un guide de lumière, en particulier pour des projecteurs, des feux, des caméras, ou des miroirs de rétroviseurs. Un tel élément optique présente l'inconvénient de se recouvrir de buée lorsque la température de sa surface descend au-dessous du point de rosée de l'air ambiant. La formation de buée sur sa surface entraîne une diminution de la transparence, due à la diffusion de la lumière par les gouttes d'eau, ce qui peut provoquer une gêne importante. Par ailleurs, des salissures organiques et minérales peuvent adhérer à la glace transparente rendant son nettoyage et son entretien difficile.

[0004] Pour éviter la formation de buée, c'est-à-dire la condensation de fines gouttelettes d'eau sur un support, et/ou pour obtenir des propriétés autonettoyantes, il est connu de déposer une couche superhydrophile sur un substrat. Ainsi, il est connu de préparer un revêtement antibuée et autonettoyant, sous la forme d'une couche, comprenant à la fois de l'oxyde de titane et de l'oxyde de silicium. La couche est obtenue par combustion et/ou pyrolyse de précurseurs de l'oxyde de titane et de l'oxyde de silicium, dans une flamme, par exemple par flammage du type « flamespray pyrolysis » (FSP), « flame assisted spray pyrolysis » (FASP), ou « liquid flame spray » (LSF). Toutefois, les propriétés de nettoyage ne sont pas optimisées.

[0005] Le but de la présente invention est de pallier les inconvénients des techniques de l'art antérieur en proposant un élément optique, notamment transparent, pour véhicule automobile présentant des propriétés nettoyantes améliorées tout en garantissant de bonnes propriétés antibuée dans le temps, notamment pendant une durée d'au moins deux ans.

[0006] La présente invention a pour premier objet un élément optique, notamment transparent, pour véhicule automobile, comprenant au moins une première couche transparente contenant un matériau polymère, et au moins une deuxième couche comprenant au moins du silicium, du titane, et de l'oxygène, caractérisé en ce que

l'élément optique présente une rugosité de surface définie par un écart moyen quadratique R_q supérieur ou égal à 20 nm.

[0007] Grâce à l'invention, l'élément optique, en configuration opérationnelle, présente des propriétés de nettoyage améliorées. En particulier, la rugosité de surface conférée à l'élément optique permet de diminuer l'adhérence des contaminants et salissures à la surface dudit élément tout en garantissant de bonnes propriétés antibuée. En outre, l'élément optique de l'invention est facile à fabriquer et garantit des propriétés homogènes sur l'ensemble de la surface dudit élément.

[0008] Dans la présente invention, on entend par « élément transparent ou couche transparente », un élément ou une couche transmettant la lumière visible par réfraction et au travers duquel/de laquelle les objets sont visibles avec plus ou moins de netteté. Plus particulièrement, c'est un élément ou une couche à travers laquelle une image est observée sans perte significative de contraste : l'interposition dudit élément transparent ou de ladite couche transparente entre une image et un observateur de celle-ci ne réduit pas significativement la qualité de l'image. En effet, au sens de l'invention, un élément transparent peut transmettre au moins une partie de la lumière incidente (ou rayon lumineux incident) avec très peu voire sans dispersion. De préférence, la transmission lumineuse, notamment la transmission de la lumière visible, à travers l'élément transparent ou couche transparente est d'au moins 87% environ. La transmission lumineuse est la quantité de lumière que laisse passer l'élément transparent ou couche transparente à partir d'un rayon lumineux incident. La transmission lumineuse visible est la quantité de lumière visible, correspondant aux ondes électromagnétiques dont la longueur d'onde correspond au spectre visible, soit entre les longueurs d'onde 380 et 780 nm environ, que laisse passer l'élément transparent ou couche transparente à partir d'un rayon lumineux incident.

La rugosité

[0009] L'écart moyen quadratique R_q permettant de définir la rugosité de l'élément optique peut être mesuré à l'aide d'un dispositif avec ou sans contact, tel qu'un profilomètre à palpeur, un profilomètre optique, un dispositif à coupe optique ou un dispositif à force atomique.

[0010] Il est de préférence mesuré à l'aide un dispositif à force atomique tel qu'un microscope à force atomique (AFM pour atomic force microscope).

[0011] L'écart moyen quadratique de rugosité R_q est défini dans la norme internationale NF EN ISO 4287.

[0012] L'élément optique conforme au premier objet de l'invention présente de préférence une rugosité définie par un écart moyen quadratique d'au moins 25 nm environ, de préférence d'au moins 50 nm environ, et de préférence encore d'au moins 100 nm environ.

[0013] L'élément optique conforme à l'invention possède avantageusement une rugosité nanométrique suf-

fisante pour induire une réduction de l'adhérence des contaminants sur la surface hydrophile de l'élément optique, l'hydrophilie étant conférée par la deuxième couche comprenant au moins du silicium, du titane, et de l'oxygène, dudit l'élément optique. Ainsi, l'élimination des salissures organiques et minérales s'en retrouve améliorée.

[0014] Selon une forme de réalisation particulièrement préférée de l'invention, l'écart moyen quadratique est d'au plus 200 nm environ, et de préférence encore d'au plus 150 nm environ.

[0015] La rugosité de l'élément optique peut avoir une forme en créneaux.

[0016] Les créneaux peuvent présenter une hauteur allant de 100 à 200 nm environ.

[0017] Chacun des créneaux peut être à une distance allant de 50 à 500 nm environ d'un autre créneau adjacent. Cette distance est notamment appelé le pas des créneaux.

[0018] Les créneaux peuvent être du type parallélépipède (e.g. tronc de pyramide), carré, rectangulaire, triangulaire, ou sinusoïdal.

La deuxième couche

[0019] Grâce à la deuxième couche comprenant au moins du silicium, du titane, et de l'oxygène, l'élément optique de l'invention présente notamment une activité photocatalytique.

[0020] L'activité photocatalytique permet de réaliser des réactions chimiques en présence de lumière. Son principe repose sur la génération de paires électron-trou dans un matériau semi-conducteur par absorption de photons dont l'énergie est au moins égale à la largeur de bande interdite du matériau. Ces porteurs de charge vont ensuite réagir avec des espèces chimiques en surface du matériau, telles que des résidus d'hydrocarbures provenant des gaz d'échappement d'automobiles ou des contaminants, par photocatalyse oxydante. La photocatalyse entraîne la rupture des liaisons organique des résidus ou des contaminants organiques, et donc leur dégradation. L'élimination se fait par entraînement d'un film d'eau condensé et par convection naturelle du dispositif lumineux.

[0021] Selon une forme de réalisation particulièrement préférée de l'invention, la deuxième couche comprend en outre au moins un dopant choisi parmi les éléments chimiques du tableau périodique des éléments ayant une dimension atomique variant de 1 à 4 Å.

[0022] L'activité photocatalytique de l'élément optique de l'invention peut alors être réalisée à des longueurs d'onde λ allant de 380 nm à 780 nm (lumière visible), et de préférence à des longueurs d'onde λ supérieures ou égales à 400 nm.

[0023] Le dopant permet de substituer partiellement l'oxygène de la deuxième couche.

[0024] Le dopant peut être choisi parmi l'azote, le carbone, le soufre, le phosphore, le bore, le fluor, le chlore,

le fer, le nickel, le cobalt, le chrome, le vanadium, le molybdène, le niobium, le tungstène, le platine, et l'aluminium.

[0025] Selon une forme de réalisation préférée de l'invention, le dopant est l'azote ou le carbone, et de manière avantageuse l'azote.

[0026] La deuxième couche de l'élément optique de l'invention peut comprendre :

- 10 - un ou plusieurs groupement(s) silicium-oxygène (Si-O), et
- un ou plusieurs groupement(s) titane-oxygène (Ti-O).

[0027] Lorsque la deuxième couche comprend en outre un dopant, elle peut comprendre en outre un ou plusieurs groupement(s) titane-dopant, et de préférence un ou plusieurs groupement(s) (Ti-N) ou (Ti-C).

[0028] Dans la présente invention, on entend par :

- « groupement silicium-oxygène », un groupement comprenant au moins un atome de silicium lié de façon covalente à un atome d'oxygène (Si-O) ;
- 25 - « groupement titane-oxygène », un groupement comprenant au moins un atome de titane lié de façon covalente à un atome d'oxygène (Ti-O) ; et
- 30 - « groupement titane-dopant », un groupement comprenant au moins un atome de titane lié de façon covalente à un atome de dopant (Ti-dopant).

[0029] L'analyse de la structure de la deuxième couche peut être réalisée par MEB/EDS (Microscope Electronique à Balayage avec sonde pour spectroscopie à dispersion d'énergie).

[0030] Dans un mode de réalisation particulier de l'invention, lorsque le dopant est l'azote, la deuxième couche comprend un dérivé azoté de dioxyde de titane, et plus particulièrement un dérivé de dioxyde de titane dopé à l'azote.

[0031] De préférence, le dérivé azoté de dioxyde de titane a pour formule $TiO_{2-x}N_x$ avec $0,001 < x < 1,00$, de préférence avec $0,01 \leq x \leq 0,10$, et plus préférentiellement avec $x = 0,02$.

[0032] La deuxième couche peut comprendre en outre du dioxyde de silicium.

[0033] La deuxième couche de l'élément optique de l'invention peut comprendre environ de 30% à 90% en poids de silicium, et de préférence environ de 40% à 70% en poids de silicium, par rapport au poids total de la deuxième couche.

[0034] La deuxième couche de l'élément optique de l'invention peut comprendre environ de 1% à 70% en poids de titane, et de préférence environ de 5% à 30% en poids de titane, par rapport au poids total de la deuxième couche.

[0035] La deuxième couche de l'élément optique de l'invention peut comprendre environ de 40% à 60% en poids d'oxygène, et de préférence environ de 45% à 55% en poids d'oxygène, par rapport au poids total de la deuxième couche.

[0036] La deuxième couche de l'élément optique de l'invention peut comprendre environ de 0,0001% à 10% en poids de dopant, de préférence environ de 0,001% à 5% en poids de dopant, de préférence environ de 0,02% à 2% en poids de dopant, et de préférence environ de 0,01% à 0,1% en poids de dopant, par rapport au poids total de la deuxième couche.

[0037] Le rapport massique silicium/titane peut varier préférentiellement environ de 70/30 à 90/10.

[0038] La détermination des différents pourcentages en poids indiqués ci-dessus peut être classiquement réalisée par spectroscopie d'analyse élémentaire par exemple XPS (Spectroscopie de Photoélectrons X).

[0039] Dans la présente invention, la deuxième couche peut être obtenue à partir d'au moins un précurseur PR1 comprenant de l'oxygène et du silicium, et d'au moins un précurseur PR2 comprenant de l'oxygène et du titane.

[0040] On entend par « précurseur » tout composé, pris seul ou en combinaison, permettant d'obtenir la deuxième couche.

[0041] Plus particulièrement, le précurseur PR1 est choisi parmi un silane hydrocarboné, un fluorosilane, un organo-silicate, un monomère de siloxane, le dioxyde de silicium (SiO₂), et un de leurs mélanges.

[0042] Le silane hydrocarboné peut être le tétraméthylsilane (TMS).

[0043] Le fluorosilane peut être le triéthoxyfluorosilane (TEOF).

[0044] L'organo-silicate peut être choisi parmi l'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS), le tétraméthyl orthosilicate (TMOS), et un de leurs mélanges.

[0045] Ledit monomère de siloxane peut être choisi parmi l'hexaméthyl-disiloxane (HMDSO), le tétraméthyl-disiloxane (TMDSO), l'octaméthylcyclotétrasiloxane (OMCTSO), et un de leurs mélanges.

[0046] Dans la présente invention, le précurseur PR2 peut être choisi parmi le tétraisopropoxyde de titane (TTIP), un de ses dérivés, le bis(acétylacétonate) diisopropoxyde de titane (TIPO), l'orthotitanate de tétrabutyle (TBOT), l'orthotitanate de tétrapropyle (TPOT), le citratoperoxotitanate d'ammonium, le tétrakis (9H-carbazole-9-yl-éthyl-oxy) de titane (Ti(OeCarb)₄), le dioxyde de titane (TiO₂), et un de leurs mélanges.

[0047] On peut citer comme exemples de dérivés du TTIP :

- l'acétyl acétonate tris isopropoxyde de titane (TAA-TIP),
- le TTIP modifié par l'éthylène glycol (EGMT), ou
- le TTIP modifié par l'acide acétique (AcOH/TTIP ou

C₂H₄O₂/TTIP).

[0048] La deuxième couche peut comprendre en outre au moins un élément non-métallique, notamment choisi parmi le carbone (C), le phosphore (P), le fluor (F) et le soufre (S), et/ou au moins un élément métallique, notamment choisi parmi le zinc (Zn), le cuivre (Cu), l'argent (Ag), le fer (Fe) et le cobalt (Co).

[0049] L'élément non-métallique (respectivement l'élément métallique) peut être utilisé comme co-dopant. Le dopant tel que défini précédemment est alors en partie substitué dans la deuxième couche par au moins l'élément non-métallique ou métallique précité.

[0050] La deuxième couche de l'invention peut comprendre environ de 0,0001% à 10% en poids d'élément métallique ou non métallique, et de préférence environ de 0,01% à 2% en poids d'élément métallique ou non métallique, par rapport au poids total de la deuxième couche.

[0051] Les associations d'un co-dopant avec un dopant tel que défini précédemment telles que l'association de fluor (F) avec de l'azote (N) ou l'association de carbone (C) avec de l'azote (N) sont particulièrement appropriées.

[0052] La deuxième couche de l'invention peut comprendre en outre un ou plusieurs groupement(s) silicium-oxygène-hydrogène (Si-O-H) (groupes silanols). Cela permet d'améliorer son caractère hydrophile et ainsi, les performances antibuée et de nettoyage de l'élément optique, notamment de par une évacuation des salissures minérales et organiques favorisée.

[0053] La deuxième couche de l'élément optique conforme à l'invention peut avoir une épaisseur d'au plus 100 nm environ, et de préférence une épaisseur allant de 30 à 85 nm environ.

[0054] Dans un mode de réalisation particulièrement préféré, la deuxième couche est une couche hydrophile, et de préférence encore superhydrophile.

[0055] Dans la présente invention, on entend par « hydrophile » un matériau ou une couche dont la surface présente un angle de contact avec l'eau (ou angle de goutte d'eau) strictement inférieur à 80°, et de préférence supérieur ou égal à 10°. On entend plus particulièrement par « superhydrophile », un matériau dont la surface présente un angle de contact avec l'eau inférieur à 10°.

[0056] L'élément optique de l'invention peut présenter au moins une surface ayant un angle de contact inférieur à 45°, de préférence inférieur à 20°, et de préférence encore inférieur à 10°. Cela permet d'obtenir un élément optique ayant de bonnes propriétés antibuée.

[0057] La mesure de l'angle de contact rend compte de l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface par mouillabilité. La méthode consiste à mesurer l'angle de la tangente du profil d'une goutte déposée sur le matériau ou la couche, avec la surface du matériau ou de la couche.

[0058] Cet angle de contact est typiquement mesuré à l'aide d'un goniomètre, à 25°C, en utilisant de l'eau

distillée.

[0059] Dans la présente invention, la deuxième couche peut être déposée directement sur la surface de la première couche transparente. À ce titre, la deuxième couche est directement en contact physique avec la première couche transparente.

[0060] Selon un autre mode de réalisation, la deuxième couche peut être déposée indirectement sur la surface de la première couche transparente. À ce titre, une ou plusieurs couche(s) additionnelle(s) peuvent être intercalée(s) entre la première couche transparente et la deuxième couche comprenant au moins du silicium, du titane, et de l'oxygène. Ainsi la deuxième couche n'est pas directement en contact physique avec la première couche.

[0061] Une fois la deuxième couche comprenant au moins du silicium, du titane, et de l'oxygène, et les couches additionnelles déposées sur la première couche transparente, la couleur de la première couche est visible au travers de la deuxième couche et des couches additionnelles. La transparence de la deuxième couche et des couches additionnelles est telle que la couleur de la première couche, perçue à travers la deuxième couche et les couches additionnelles est sensiblement la même que la couleur de la première couche. La même couleur signifie que la variation des paramètres L^*a^*b selon la méthode CIELab respecte notamment les valeurs suivantes $\Delta L \leq 2,0$, $\Delta a \leq 1,0$, $\Delta b \leq 1,0$, le paramètre L^* définissant la clarté, les paramètres a^* et b^* définissant la chromaticité.

La première couche transparente

[0062] L'élément optique de l'invention comprend une ou plusieurs première(s) couche(s) transparente(s) en un matériau polymère, ou en d'autres termes il comprend une ou plusieurs première(s) couche(s) transparente(s) comprenant un matériau polymère.

[0063] Cette première couche transparente peut être appelée substrat ou support.

[0064] La première couche transparente peut comprendre au moins 50% en poids environ de matériau polymère, de préférence au moins 60% en poids environ de matériau polymère, de préférence au moins 80% en poids environ de matériau polymère, et de façon particulièrement préférée au moins 95% en poids environ de matériau polymère, par rapport au poids total de la première couche.

[0065] Dans un mode de réalisation particulier, la première couche transparente comprend uniquement ledit matériau polymère.

[0066] Le matériau polymère de la première couche transparente peut comprendre au moins un polymère P choisi parmi un polycarbonate (PC), un polycarbonate modifié haute température (PC-HT), un polyméthacrylate de méthyle (PMMA), un poly-N-méthyl méthacrylamide (PMMI), un polymère de cyclooléfine (COP pour cyclo olefin polymer), un copolymère de cyclooléfine (COC

pour cyclo olefin copolymer), un polysulfone (PSU), un polyarylate (PAR), un polyamide (PA), et un de leurs mélanges.

[0067] Le matériau polymère peut comprendre au moins 50% en poids environ du polymère P, de préférence au moins 60% en poids environ du polymère P, de préférence au moins 80% en poids environ du polymère P, et de façon particulièrement préférée au moins 95% en poids environ du polymère P, par rapport au poids total du matériau polymère.

[0068] Dans un mode de réalisation particulier, le matériau polymère comprend uniquement un ou plusieurs polymère(s) P.

[0069] La première couche transparente de l'élément optique conforme à l'invention peut avoir une épaisseur d'au moins 1,0 mm environ, et de préférence d'au moins 2,5 mm environ.

[0070] Elle peut en outre avoir une épaisseur d'au plus 5 mm environ, et de préférence d'au plus 3,5 mm environ.

[0071] Le matériau polymère (respectivement le polymère P) présente de préférence un indice de réfraction allant de 1,3 à 1,7 environ.

[0072] Le matériau polymère de la couche transparente est transparent, notamment dans toute l'épaisseur considérée de ladite couche.

[0073] Selon l'invention, la première couche transparente peut en outre comprendre au moins un additif, notamment bien connu de l'homme du métier et pouvant être choisi parmi :

- des agents colorants tels que des pigments ;
- des agents anti-UV ;
- des agents de protection tels que des antioxydants ;
- des agents de mise en oeuvre, tels que des plastifiants, des lubrifiants, des huiles ;
- des agents de réticulation, tels que par exemple des peroxydes organiques; et
- un de leurs mélanges.

[0074] Selon une forme de réalisation particulièrement préférée de l'invention, la première couche transparente et/ou la deuxième couche comprenant du silicium, de l'oxygène, et du titane, est une couche gravée.

Couches additionnelles

[0075] L'élément optique peut comprendre en outre une couche transparente de polyorganosiloxane.

[0076] La couche transparente de polyorganosiloxane peut être obtenue à partir d'au moins un précurseur PR3 choisi parmi un monomère de siloxane et un monomère de silazane.

[0077] À titre d'exemples de monomère de siloxane, on peut citer l'hexaméthylidisiloxane (HMDSO), le tétraméthylidisiloxane (TMDSO), l'octaméthylcyclotétrasiloxane (OMCTSO), ou un de leurs mélanges.

[0078] À titre d'exemple de monomère de silazane, on peut citer l'hexaméthylidisilazane (HMDSN).

[0079] La couche transparente de polyorganosiloxane peut avoir une épaisseur d'au plus 500 nm environ, et de préférence une épaisseur allant de 10 à 50 nm environ.

[0080] La couche transparente de polyorganosiloxane peut être déposée directement sur la première couche transparente. À ce titre, la couche transparente de polyorganosiloxane est directement en contact physique avec la première couche transparente.

[0081] Dans ce mode de réalisation, la couche transparente de polyorganosiloxane peut être positionnée entre la première couche transparente et la deuxième couche comprenant du silicium, de l'oxygène, et du titane. À ce titre, la deuxième couche comprenant du silicium, de l'oxygène, et du titane, peut être directement en contact physique avec la couche transparente de polyorganosiloxane.

[0082] Selon une forme de réalisation particulièrement préférée de l'invention, la couche transparente de polyorganosiloxane, est une couche gravée.

[0083] Dans un mode particulier de l'invention, au moins l'une quelconque des première couche transparente, deuxième couche comprenant du silicium, de l'oxygène, et du titane, et couche transparente de polyorganosiloxane, est une couche gravée.

[0084] L'élément optique de l'invention présente notamment des propriétés anti-reflet.

L'élément optique

[0085] L'élément optique, notamment transparent, de l'invention peut être du type glace intérieure, glace extérieure, lentille, paroi externe, paroi interne, guide de lumière, en particulier pour des projecteurs, feux, caméras, ou miroirs de rétroviseurs.

[0086] L'élément optique peut faire partie d'un dispositif lumineux du type dispositif d'éclairage et/ou de signalisation lumineuse de véhicule automobile.

[0087] Plus particulièrement, l'élément optique peut être une glace de fermeture d'un dispositif lumineux, telle que la glace d'un projecteur avant ou la glace d'un feu arrière de véhicule automobile.

[0088] La glace de fermeture d'un dispositif lumineux peut comprendre une face intérieure et une face extérieure, la face extérieure étant celle qui est directement en contact avec l'environnement extérieur ou en d'autres termes la couche directement exposée aux agressions extérieures.

[0089] Dans un mode de réalisation particulièrement préféré, la première couche de l'élément optique de l'invention est la face extérieure de ladite glace de fermeture, dans le dispositif lumineux.

[0090] En outre, la deuxième couche peut être la face intérieure de ladite glace de fermeture, dans le dispositif lumineux.

[0091] Un deuxième objet de l'invention concerne un dispositif lumineux de véhicule automobile comprenant un élément optique, notamment transparent, tel que dé-

fini dans le premier objet de l'invention.

[0092] En particulier, le dispositif conforme au deuxième objet comprend un boîtier formant un volume dans lequel peut être logée une source lumineuse et/ou un module lumineux, l'élément optique venant fermer ledit boîtier.

[0093] Dans un mode de réalisation particulier, ledit dispositif lumineux peut être compris dans un véhicule automobile.

Le procédé de fabrication de l'élément optique

[0094] Un troisième objet de l'invention est un procédé de fabrication d'un élément optique conforme au premier objet de l'invention, caractérisé en ce qu'il comprend, à partir de la première couche transparente, au moins les étapes suivantes :

- une étape de gravure oxydante, et
- une étape de dépôt de la deuxième couche comprenant du silicium, de l'oxygène, et du titane.

[0095] L'élément optique de l'invention est facile à fabriquer et garantit des propriétés homogènes sur l'ensemble de la surface traitée par la deuxième couche comprenant du silicium, de l'oxygène, et du titane, et gravée.

[0096] La première couche transparente et la deuxième couche comprenant du silicium, de l'oxygène, et du titane, sont telles que définies dans le premier objet de l'invention.

[0097] Les étapes de gravure et de dépôt de la deuxième couche sont effectuées à partir de la première couche transparente. Ces étapes peuvent être réalisées selon l'une des deux alternatives A) ou B) suivantes :

A)

- graver par gravure oxydante la première couche transparente, et
- déposer la deuxième couche comprenant du silicium, de l'oxygène, et du titane, sur la première couche transparente gravée à l'étape précédente, ou

B)

- déposer la deuxième couche comprenant du silicium, de l'oxygène, et du titane, sur la première couche transparente, et
- graver par gravure oxydante la deuxième couche comprenant du silicium, de l'oxygène, et du titane, déposée à l'étape précédente.

[0098] L'alternative A est préférée.

Étape de gravure oxydante

[0099] Cette étape de gravure permet de conférer à l'élément optique une rugosité de surface définie par un écart moyen quadratique R_q d'au moins 20 nm.

[0100] L'étape de gravure oxydante peut être effectuée par gravure sèche, notamment du type anisotrope (i.e. gravure anisotropique), et de préférence du type ionique réactive.

[0101] Selon une forme de réalisation préférée de l'invention, l'étape de gravure oxydante met en oeuvre un plasma oxydant, notamment comprenant un gaz oxydant choisi parmi l'oxygène, l'air, le protoxyde d'azote, l'azote, le tétrafluorométhane (CF_4), l'hexafluorure de soufre (SF_6) et un de leurs mélanges.

[0102] Le gaz oxydant comprend de préférence au moins 20% en mole environ d'oxygène, et de préférence encore de 30 à 100% en mole environ d'oxygène, par rapport au nombre de moles total de gaz oxydant.

Étape de dépôt de la deuxième couche

[0103] L'étape de dépôt de la deuxième couche comprenant du silicium, de l'oxygène, et du titane, peut être effectuée par dépôt chimique en phase vapeur (CVD), et de préférence assisté par plasma. Le dépôt chimique assisté par plasma est bien connu sous l'anglicisme « Plasma-Enhanced Chemical Vapor Déposition » (PECVD) pour désigner des procédés dits « hors équilibre ».

[0104] Le dépôt PECVD [avec différentes sources : DC (courant continu), BF (basse fréquence), MF (moyenne fréquence), RF (radiofréquence), ou micro-ondes] permet de réaliser des dépôts extrêmement réticulés à basse températures, et est compatible avec les polymères utilisés dans l'élément optique de l'invention.

[0105] Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma peut être réalisé sous vide, plus précisément sous basse pression (de l'ordre de 1 à 10 Pa environ, soit 10^{-2} à 10^{-1} mbar environ), ou sous pression atmosphérique.

[0106] On peut également citer d'autres types de procédés CVD, tels que par exemple le dépôt CVD assisté laser (LECVD).

[0107] Le dépôt par plasma à pression atmosphérique est préféré.

[0108] L'étape de dépôt de la deuxième couche par CVD assisté par plasma peut mettre en oeuvre un précurseur PR1 tel que défini dans le premier objet de l'invention, un précurseur PR2 tel que défini dans le premier objet de l'invention, un dopant tel que de l'azote ou un mélange azoté, et un gaz porteur oxydant tel que de l'air ou de l'oxygène.

[0109] Lorsque l'étape de dépôt de la deuxième couche par CVD assisté par plasma est effectuée à pression atmosphérique, les valeurs des débits des différents composants peuvent varier dans les limites suivantes :

- Précurseur PR1 : de 0,001 ml_g/min à 10 l_g/min environ ;
- Précurseur PR2 : de 0,01 ml_g/min à 10 l_g/min environ ;
- Dopant (azote ou mélange azoté) : de 0,1 ml_g/min à 100 l_g/min environ ;
- Gaz porteur oxydant (air ou oxygène) : de 1 ml_g/min à 100 l_g/min environ.

[0110] L'unité ml_g/min signifie « millilitre standard par minute », et l'unité l_g/min signifie « litre standard par minute », les conditions standards correspondant à une pression de 1013 mbar et à une température de 20°C.

Étapes additionnelles

[0111] Le procédé peut comprendre en outre une étape de dépôt d'une couche transparente de polyorganosiloxane telle que définie dans le premier objet de l'invention.

[0112] Le dépôt de cette couche transparente de polyorganosiloxane est particulièrement approprié lorsque l'alternative A) est mise en oeuvre. Dans ce mode de réalisation, l'étape de dépôt de la couche transparente de polyorganosiloxane peut alors être effectuée avant la gravure de la première couche transparente. Cela permet ainsi d'améliorer la protection de la première couche transparente qui peut être sensible aux conditions oxydantes utilisées lors de l'étape ultérieure de gravure, notamment selon la nature du matériau polymère de ladite première couche transparente.

[0113] Le dépôt de cette couche transparente de polyorganosiloxane peut par exemple être approprié dans le cas où la première couche transparente comprend du PMMA.

[0114] Le dépôt de la couche transparente de polyorganosiloxane peut être effectué par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma, notamment sous vide, plus précisément sous basse pression (de l'ordre de 0,1 à 10 Pa environ, soit 10^{-2} à 10^{-1} mbar environ), ou sous pression atmosphérique.

[0115] L'étape de dépôt de la couche transparente de polyorganosiloxane par CVD assisté par plasma peut mettre en oeuvre un précurseur PR3 tel que défini dans le premier objet de l'invention et un gaz porteur oxydant tel que de l'air, le protoxyde d'azote ou de l'oxygène.

[0116] Lorsque l'étape de dépôt de la couche transparente de polyorganosiloxane est effectuée par CVD assisté par plasma à pression atmosphérique, les valeurs des débits des différents composants peuvent varier dans les limites suivantes :

- Précurseur PR3 : de 1 ml_g/min à 1 l_g/min environ ; et
- Gaz porteur oxydant (air, protoxyde d'azote ou

oxygène) : de 1 ml_g/min à 5 l_g/min environ.

[0117] Le procédé peut comprendre en outre une étape d'hydroxylation de la deuxième couche comprenant du silicium, de l'oxygène, du titane et optionnellement de l'azote.

[0118] Cette étape permet d'hydrolyser les fonctions siloxanes présentes dans la deuxième couche et de créer des fonctions silanols, et éventuellement des fonctions Ti-OH, à la surface de cette deuxième couche. Grâce à cette étape, le caractère hydrophile de la deuxième couche est augmenté, induisant une amélioration des propriétés antibuée et de nettoyage.

[0119] La proportion de fonctions silanols Si-O-H par rapport aux fonctions Si-O est généralement de 4/1 en mole.

[0120] Cette étape est généralement effectuée après le dépôt de la deuxième couche comprenant du silicium, de l'oxygène, et du titane, et généralement avant la gravure si l'alternative B) est mise en oeuvre.

[0121] L'étape d'hydroxylation peut être effectuée par traitement plasma à pression atmosphérique, notamment en présence d'un mélange gazeux de diazote et de dioxygène, en particulier dans un rapport volumique allant de +3/1 à 5/1 (e.g. 4/1).

[0122] Le procédé peut comprendre en outre une étape postérieure à l'étape d'hydroxylation par traitement plasma en présence d'hélium. Cette étape permet de bloquer les fonctions hydroxyles des groupes silanols en position externe sur la surface de l'élément optique.

[0123] D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront à la lumière de la description d'exemples non limitatifs donnés uniquement à titre illustratif et non limitatif, en référence à la figure 1 annexée.

[0124] La figure 1 est une représentation schématique d'exemples de rugosité de l'élément optique de l'invention.

[0125] Pour des raisons de clarté, seuls les éléments essentiels pour la compréhension de l'invention ont été représentés de manière schématique sur cette figure 1, et ceci sans respect de l'échelle.

[0126] En particulier, sur la figure 1, plusieurs formes de créneaux sont représentées. Les créneaux peuvent être du type sinusoïdal ayant une hauteur h_1 ou h_2 et un pas p_1 ou p_2 ; de type triangulaire ayant une hauteur h_4 et un pas p_4 ; ou du type tronc de pyramide ayant une hauteur h_3 ou h_5 et un pas p_3 ou p_5 .

Exemple

Fabrication d'un élément optique conforme à l'invention

1. Étape de gravure de la première couche transparente

[0127] Le support utilisé en tant que première couche transparente est un polycarbonate (PC) transparent, commercialisé par la société KUDEB sous la référence

Makrolon AL 2447. Ce support est sous forme d'une plaque rectangulaire avec les dimensions suivantes : 100 mm de longueur, 100 mm de largeur, et 2,5 mm d'épaisseur.

5 **[0128]** L'étape de gravure oxydante par plasma oxydant atmosphérique est mise en oeuvre sur la première couche transparente.

10 **[0129]** L'étape de gravure est effectuée sur le support tel que décrit ci-dessus à l'aide d'une torche plasma à pression atmosphérique comprenant une électrode interne reliée à un générateur haute tension à fréquence variable et une buse permettant de transférer le plasma vers le support.

15 **[0130]** Le gaz d'ionisation est le dioxygène. Le débit de gaz est de 50 litres par minute. La fréquence du générateur est fixée à 25 kHz, la tension appliquée est fixée à 400 volts, la distance buse/source au support est de 6 mm et la vitesse de déplacement de la buse par rapport au support est de 10 mètres par minute.

20 **[0131]** On obtient ainsi une première couche transparente de polycarbonate gravée.

2. Étape de dépôt de la deuxième couche comprenant du silicium, de l'oxygène, du titane et un dopant

25

[0132] L'étape de dépôt de la deuxième couche comprenant du silicium, de l'oxygène, du titane et de l'azote en tant que dopant, à l'aide d'une torche à plasma atmosphérique, est ensuite mise en oeuvre.

30

[0133] Les composés suivants sont utilisés pour la préparation de la deuxième couche transparente :

35

- PR1 : TEOS commercialisé par la société Sigma Aldrich sous la référence 86578 pureté $\geq 99\%$ (CAS No. 78-10-4) ;

40

- PR2 : TIPP commercialisé par la société Sigma Aldrich sous la référence 87560 pureté $\geq 97\%$ (CAS No. 546-68-9) ; et

45

- l'azote utilisé comme gaz porteur, gaz d'ionisation et dopant : commercialisé par la société Air Liquide sous la référence Alphagaz 1 Azote (CAS No. 7727-37-9).

50

[0134] Le rapport massique TEOS/TIPP est de 80/20.

[0135] Un générateur alimente une électrode interne avec une tension variant de 200 à 450 volts et une intensité variant de 10 à 30 ampères (fréquence de 20-25 kHz).

55

[0136] Le débit du précurseur PR1 TEOS est de 8 l_g/min et le débit du précurseur PR2 TIPP est de 2 l_g/min, et le débit de gaz dopant (N₂) varie de 10 à 30 l_g/min.

[0137] La fréquence du générateur est fixée à 20 kHz, la tension appliquée est fixée à 350 volts, la distance buse/source au support est de 15 mm et la vitesse de déplacement de la buse par rapport au support est de 100 mètres par minute. La température du gaz porteur

est de 200°C.

[0138] On obtient ainsi un élément optique selon l'invention comprenant une première couche transparente de polycarbonate gravée recouverte d'une deuxième couche de silicium, titane, oxygène et azote.

[0139] La deuxième couche a une épaisseur d'environ 20 nm.

[0140] Cette deuxième couche est caractérisée par MEB/EDS (Microscope électronique à balayage équipé d'une sonde). Elle comprend une structure de type « core/shell » (noyau/enveloppe), dans laquelle au moins une particule de SiO₂ est recouverte par une enveloppe de nanoparticules de TiO_{2-x}N_x distribuées à la surface de ladite particule de SiO₂.

3. Étape d'hydroxylation de la deuxième couche

[0141] Le support est ensuite soumis à une étape d'hydroxylation à l'aide d'une torche à plasma atmosphérique. Le gaz d'ionisation est un mélange de diazote et de dioxygène dans un rapport volumique 4/1. Le débit de gaz est de 50 litres par minute. La fréquence du générateur est fixée à 22 kHz, la tension appliquée est fixée à 300 volts, la distance buse/source au support est de 10 mm et la vitesse de déplacement de la buse par rapport au support est de 30 mètres par minute.

4. Étape de traitement plasma en présence d'hélium de la deuxième couche

[0142] Le support est ensuite soumis à un traitement plasma en présence d'hélium. Un générateur alimente une électrode interne avec une tension de 300 volts, une intensité de 20 ampères et une fréquence de 25 kHz. Le débit d'hélium est de 20 à 50 l_g/min. La distance buse/source au support est de 15 mm.

5. Caractérisation de l'élément optique conforme à l'invention

5. a. Caractérisation des propriétés antibuée

[0143] Les propriétés antibuée ont été caractérisées à l'aide d'un test d'exposition de l'élément optique à la vapeur d'eau en l'exposant au-dessus d'un bain d'eau chauffé et maintenu à une température de 78°C (± 10°C). L'élément optique est positionné à 20 cm au-dessus du niveau de l'eau jusqu'à saturation de la surface exposée (ruissellement de l'eau condensée).

[0144] L'élément optique est resté parfaitement transparent à l'oeil. Aucune perte en transmission n'a été observée sur la surface de l'élément optique, ce qui permet de montrer ses propriétés antibuée.

5. b. Caractérisation des propriétés photocatalytiques

[0145] L'activité photocatalytique est mesurée en exposant à la lumière strictement visible (400 nm ≤ λ ≤ 800

nm), la surface de l'élément optique tel qu'obtenu ci-dessus.

[0146] Pour ce faire, l'élément optique est placé dans des boîtes de Petri contenant une solution de bleu de méthylène (indicateur coloré organique). Les boîtes de Petri sont ensuite placées dans une enceinte opaque avec une ouverture dans sa partie supérieure réalisée avec un filtre passe-visible (400 nm < λ < 800 nm) au-dessus duquel une lampe halogène est allumée.

[0147] On observe visuellement une décoloration de la solution de bleu de méthylène en moins de 30 minutes, ce qui montre l'effet photocatalytique dans le visible de l'élément optique conforme à l'invention.

15 5. c. Effet de la texturation/rugosité

[0148] La rugosité du support en polycarbonate (PC) transparent tel que décrit ci-dessus (première couche transparente) a été mesurée à l'aide d'un microscope à force atomique.

[0149] Ledit support présente un écart moyen quadratique Rq de 19,1 nm environ.

[0150] Par comparaison, l'élément optique tel qu'obtenu à l'issue de l'étape 2 décrite ci-dessus présente un écart moyen quadratique Rq de 65,2 nm environ.

[0151] L'angle de contact de l'eau est mesuré à l'aide d'un analyseur d'angle de contact Krüss DSA 25 selon la norme ASTM D 724-99.

[0152] Ledit support présente un angle de contact de l'eau de 10°, tandis que l'angle de contact de l'élément optique est inférieur à 5°.

[0153] Le support et l'élément optique sont ensuite stockés à 23°C sans protection. Après 28 jours, ledit support présente un angle de contact de l'eau de 20°, tandis que l'angle de contact de l'élément optique est de 11°.

[0154] Cela permet de montrer que l'élément optique de l'invention présente une superhydrophilie qui se maintient au cours du temps.

40

Revendications

1. Élément optique pour véhicule automobile, comprenant au moins une première couche transparente contenant un matériau polymère, et au moins une deuxième couche comprenant au moins du silicium, du titane, et de l'oxygène, **caractérisé en ce que** l'élément optique présente une rugosité de surface définie par un écart moyen quadratique Rq supérieur ou égal à 20 nm.

2. Élément optique selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la deuxième couche comprend en outre au moins un dopant choisi parmi les éléments chimiques du tableau périodique des éléments ayant une dimension atomique variant de 1 à 4 Å.

3. Élément optique selon la revendication 1 ou 2, **ca-**

- ractérisé en ce qu'**il présente une rugosité définie par un écart moyen quadratique d'au moins 50 nm.
4. Élément optique selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la deuxième couche de l'élément optique comprend :
- un ou plusieurs groupement(s) silicium-oxygène (Si-O), et
 - un ou plusieurs groupement(s) titane-oxygène (Ti-O).
- 5.
5. Élément optique selon la revendication 4, **caractérisé en ce que** la deuxième couche comprend en outre un ou plusieurs groupement(s) silicium-oxygène-hydrogène (Si-O-H).
- 10
6. Élément optique selon l'une quelconque des revendications 2 à 5, **caractérisé en ce que** la deuxième couche comprend de 0,0001% à 10% en poids de dopant, par rapport au poids total de la deuxième couche.
- 20
7. Élément optique selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la première couche transparente comprend au moins 50% en poids de matériau polymère, par rapport au poids total de la première couche.
- 25
8. Élément optique selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la première couche transparente et/ou la deuxième couche comprenant du silicium, de l'oxygène, et du titane, est une couche gravée.
- 30
9. Élément optique selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'**il comprend en outre une couche transparente de polyorganosiloxane.
- 40
10. Élément optique selon la revendication 9, **caractérisé en ce que** la couche transparente de polyorganosiloxane est positionnée entre la première couche transparente et la deuxième couche comprenant du silicium, de l'oxygène, et du titane.
- 45
11. Dispositif lumineux de véhicule automobile comprenant un élément optique tel que défini à l'une quelconque des revendications précédentes.
- 50
12. Procédé de fabrication d'un élément optique tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce qu'**il comprend, à partir de la première couche transparente, au moins les étapes suivantes :
- 55
- une étape de gravure oxydante, et
 - une étape de dépôt de la deuxième couche
- comprenant du silicium, de l'oxygène, et du titane.
13. Procédé selon la revendication 12, **caractérisé en ce que** les étapes de gravure et de dépôt de la deuxième couche sont réalisées selon l'une des deux alternatives A) ou B) suivantes :
- A)
- graver par gravure oxydante la première couche transparente, et
 - déposer la deuxième couche comprenant du silicium, de l'oxygène, et du titane, sur la première couche transparente gravée à l'étape précédente, ou
- B)
- déposer la deuxième couche comprenant du silicium, de l'oxygène, et du titane, sur la première couche transparente, et
 - graver par gravure oxydante la deuxième couche comprenant du silicium, de l'oxygène, et du titane, déposée à l'étape précédente.
14. Procédé selon la revendication 12 ou 13, **caractérisé en ce que** l'étape de gravure oxydante est effectuée par gravure sèche.
15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 14, **caractérisé en ce qu'**il comprend en outre une étape d'hydroxylation de la deuxième couche comprenant du silicium, de l'oxygène, et du titane.

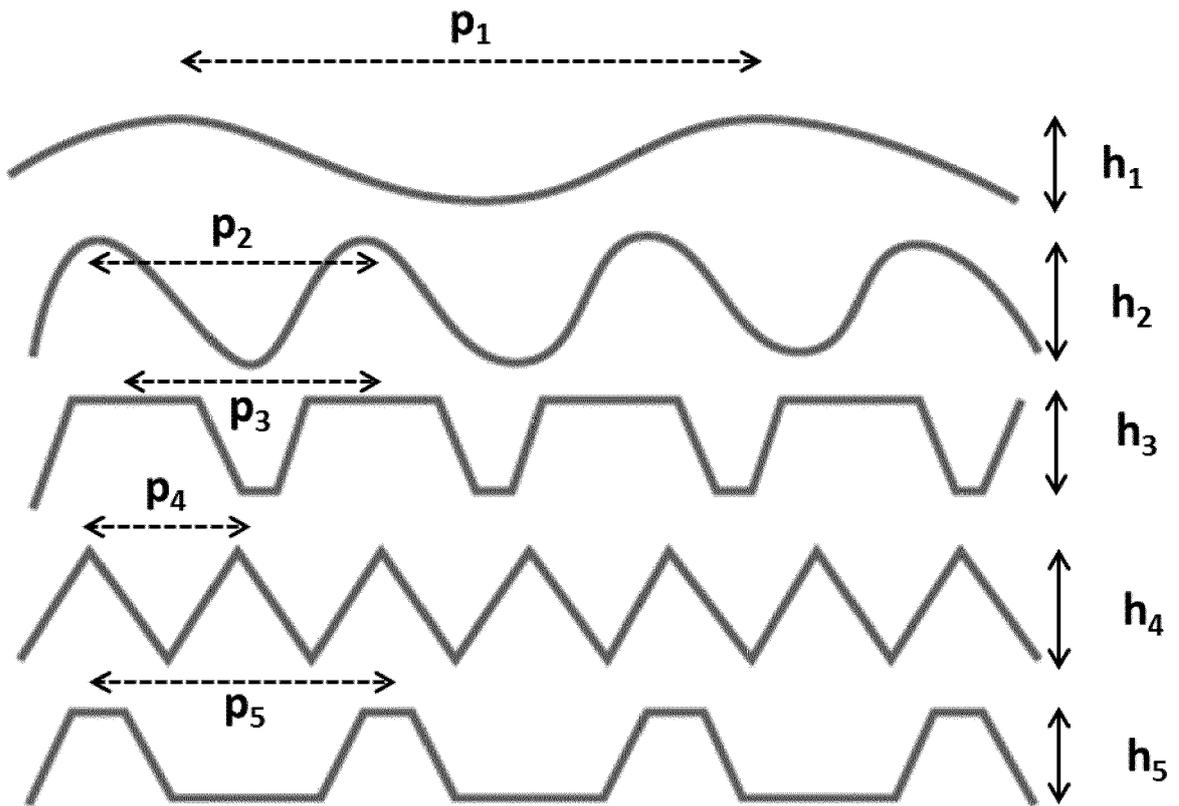


FIG. 1



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 19 15 8946

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
Y	US 6 103 363 A (BOIRE PHILIPPE [FR] ET AL) 15 août 2000 (2000-08-15)	1-3,6-15	INV. G02B1/18 G02B27/00
A	* colonne 1, ligne 7 - ligne 11 * * colonne 3, ligne 15 - ligne 25 * * colonne 4, ligne 56 - ligne 64 * * revendications 5, 7 *	4,5	
Y	EP 3 208 123 A1 (HAMMERGLASS AB [SE]) 23 août 2017 (2017-08-23)	1-3,6-15	
A	* alinéa [0004] *	4,5	
Y	EP 0 117 512 A2 (SIV SOC ITALIANA VETRO [IT]) 5 septembre 1984 (1984-09-05)	1-3,6-15	
A	* page 1, ligne 1 - ligne 17 *	4,5	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
			G02B
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
Munich		5 avril 2019	Denise, Christophe
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.

EP 19 15 8946

5

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

05-04-2019

10

15

20

25

30

35

40

45

50

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 6103363 A	15-08-2000	AT 210097 T	15-12-2001
		AT 286858 T	15-01-2005
		AU 7087596 A	01-04-1997
		BR 9610604 A	17-02-1999
		CZ 299321 B6	18-06-2008
		DE 29624343 U1	29-05-2002
		DE 29624395 U1	16-01-2003
		DE 69617705 D1	17-01-2002
		DE 69617705 T2	08-08-2002
		DE 69634178 D1	17-02-2005
		DE 69634178 T2	05-01-2006
		DK 0850204 T3	02-04-2002
		DK 1132351 T3	30-05-2005
		EP 0850204 A1	01-07-1998
		EP 1132351 A1	12-09-2001
		EP 1518836 A2	30-03-2005
		ES 2168506 T3	16-06-2002
		ES 2236066 T3	16-07-2005
		FR 2738813 A1	21-03-1997
		JP 4414361 B2	10-02-2010
		JP 4414405 B2	10-02-2010
		JP 4485606 B2	23-06-2010
		JP 4777673 B2	21-09-2011
		JP H11512337 A	26-10-1999
		JP 2005199275 A	28-07-2005
		JP 2005205411 A	04-08-2005
		JP 2005213142 A	11-08-2005
		JP 2005225758 A	25-08-2005
		JP 2006247652 A	21-09-2006
		PL 325527 A1	03-08-1998
		PT 850204 E	31-05-2002
		PT 1132351 E	31-05-2005
		TR 199800459 T1	22-06-1998
		US 6103363 A	15-08-2000
		US 6326079 B1	04-12-2001
		US 2002028361 A1	07-03-2002
		US 2002071956 A1	13-06-2002
		US 2002110638 A1	15-08-2002
		US 2002119307 A1	29-08-2002
		US 2002136934 A1	26-09-2002
		US 2002150681 A1	17-10-2002
		US 2003207028 A1	06-11-2003
		US 2004216487 A1	04-11-2004
		US 2008292872 A1	27-11-2008
		WO 9710186 A1	20-03-1997

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

55

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 19 15 8946

5

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

05-04-2019

10

15

20

25

30

35

40

45

50

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication	
EP 3208123	A1	23-08-2017	AU 2017219190 A1	04-10-2018
			CA 3018413 A1	24-08-2017
			CN 108778805 A	09-11-2018
			EP 3208123 A1	23-08-2017
			EP 3416839 A1	26-12-2018
			JP 2019508660 A	28-03-2019
			KR 20180114150 A	17-10-2018
			WO 2017140751 A1	24-08-2017

EP 0117512	A2	05-09-1984	CA 1211358 A	16-09-1986
			DE 3472543 D1	11-08-1988
			EP 0117512 A2	05-09-1984
			ES 8600176 A1	01-10-1985
			IT 1160482 B	11-03-1987
			JP 2571355 B2	16-01-1997
			JP S59182252 A	17-10-1984
			US 4541881 A	17-09-1985

EPO FORM P0460

55

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Littérature non-brevet citée dans la description

- CHEMICAL ABSTRACTS, 78-10-4 [0133]
- CHEMICAL ABSTRACTS, 546-68-9 [0133]
- CHEMICAL ABSTRACTS, 7727-37-9 [0133]