

Description

Titre de l'invention : Vitrage comprenant une couche organique de protection temporaire

- [0001] L'invention concerne un matériau comprenant un substrat transparent revêtu d'un revêtement fonctionnel pouvant agir sur le rayonnement solaire et/ou le rayonnement infrarouge. L'invention concerne également les vitrages comprenant ces matériaux ainsi que l'utilisation de tels matériaux pour fabriquer des vitrages.
- [0002] Dans la suite de la description, le terme « fonctionnel » qualifiant « revêtement fonctionnel » signifie « pouvant agir sur le rayonnement solaire et/ou le rayonnement infrarouge ».
- [0003] Ces revêtements fonctionnels sont utilisés dans des vitrages dits « de contrôle solaire » visant à diminuer la quantité d'énergie solaire entrante et/ou dans des vitrages dits « bas émissifs » visant à diminuer la quantité d'énergie dissipée vers l'extérieur d'un bâtiment ou d'un véhicule de par leurs propriétés de conduction électrique et de réflexion des rayonnements infrarouges (IR) avantageuses.
- [0004] Les revêtements fonctionnels comprennent une ou plusieurs couches fonctionnelles. Ces couches fonctionnelles peuvent être à base d'oxyde conducteur ou à base de couches métalliques.
- [0005] Les revêtements fonctionnels à base d'oxyde conducteur sont typiquement à base d'ITO (« Indium Tin Oxide »). Ces revêtements présentent une basse émissivité, une bonne durabilité chimique et une bonne résistance mécanique. Cependant, de tels revêtements fonctionnels sont relativement onéreux.
- [0006] Les revêtements fonctionnels comprenant une ou plusieurs couches fonctionnelles métalliques à base d'argent (ci-après revêtement fonctionnel à base d'argent) sont nettement moins chers. Cependant, la résistance à la corrosion et la résistance mécanique de ces revêtements fonctionnels est souvent insuffisante. Cette faible résistance se traduit par l'apparition à court terme de défauts tels que des points de corrosion, des rayures, voire de l'arrachement total ou partiel du revêtement lors de son utilisation dans des conditions normales. Tous défauts ou rayures, qu'ils soient dus à la corrosion ou à des sollicitations mécaniques, sont susceptibles d'altérer non seulement l'esthétique du substrat revêtu mais également les performances optiques et énergétiques.
- [0007] Les demandes WO 2015/019022 et WO 2018/051029 divulguent un substrat muni d'un revêtement fonctionnel réfléchissant le rayonnement infrarouge recouvert d'une couche de protection temporaire destinée à être éliminée à la suite d'un traitement thermique de type trempe. Ces couches de protection temporaires sont des couches

polymériques organiques à base d'acrylate de 10 à 20 μm d'épaisseur. Ces couches de protection temporaires épaisses permettent de prévenir toute apparition de rayures dans le revêtement fonctionnel qu'elles protègent. Ces couches sont éliminées pendant le traitement thermique.

- [0008] Les solutions développées dans ces documents peuvent encore être améliorées. En particulier, les désagréments suivants sont parfois observés :
- la couche temporaire n'est pas systématiquement complètement brûlée notamment lorsque la vitesse de dégradation thermique est trop faible par rapport à la durée et/ou à la température du traitement thermique,
 - des odeurs désagréables sont parfois obtenues notamment dans le four de trempage.
- [0009] Le document WO 2019/123477 divulgue une couche de protection temporaire à base de composés (méth)acrylates comprenant des particules solides telles que des billes polymériques ou des billes de verre. Les particules solides sont utilisées à la fois en remplacement de composés oligomères (méth)acrylates couteux mais également en remplacement d'espaceur et/ou de poudres utilisées entre deux substrats de verre pour prévenir les phénomènes de friction ou d'adhésion notamment lors du stockage.
- [0010] Le demandeur a découvert de manière surprenante que l'utilisation d'une couche de protection polymérique à base d'acrylates spécifiques comprenant notamment une proportion importante de composés acrylate de poids moléculaire et de fonctionnalités définis permet de prévenir ces inconvénients. Cette couche a une vitesse plus rapide et une température plus basse de dégradation. Cette couche protège efficacement le substrat revêtu de tous défauts ou rayures tout en étant plus facilement éliminée lors du traitement thermique.
- [0011] L'invention concerne donc un matériau comprenant un substrat revêtu d'un revêtement fonctionnel et d'une couche de protection organique temporaire déposée sur au moins une partie du revêtement fonctionnel, la couche de protection comprend une matrice polymérique obtenue par réticulation d'une composition polymérisable comprenant (a) des composés (méth)acrylates et (b) éventuellement un amorceur de polymérisation, caractérisé en ce que :
- la couche de protection organique temporaire a une perte de poids par analyse thermogravimétrique (ATG) de 30°C à 450°C à une vitesse de chauffage de 10°C/min sous air supérieure à 65 %, de préférence supérieure à 70 %, voire supérieure à 75 %.
- La composition polymérisable peut comprendre des composés (méth)acrylates (a1) comprenant au moins un groupe alkylène-oxy et une masse moléculaire comprise entre 100 et 800 g/mol. De préférence, ces composés (méth)acrylates (a1) représentent au moins 30 %, en masse de la masse totale de la couche de protection.
- [0012] L'invention concerne également un matériau comprenant un substrat revêtu d'un revêtement fonctionnel et d'une couche de protection organique temporaire déposée

sur au moins une partie du revêtement fonctionnel, la couche de protection comprend une matrice polymérique obtenue par réticulation d'une composition polymérisable comprenant (a) des composés (méth)acrylates et éventuellement (b) un amorceur de polymérisation, caractérisé en ce que la composition polymérisable comprend des composés (méth)acrylates (a1) comprenant au moins un groupe alkylène-oxy et une masse moléculaire comprise entre 100 et 800 g/mol, ces composés (méth)acrylates (a1) représentent une fois réticulé au moins 30 %, en masse de la masse totale de la couche de protection.

- [0013] Il s'agit ici de la même couche de protection organique temporaire définie de deux manières différentes notamment :
- par son pourcentage de dégradation par ATG à une température,
 - par la proportion de composés (méth)acrylates de masse moléculaire définie.
- [0014] L'invention concerne également un matériau comprenant un substrat revêtu d'un revêtement fonctionnel et d'une couche de protection organique temporaire déposée sur au moins une partie du revêtement fonctionnel, la couche de protection est obtenue par réticulation d'une composition polymérisable comprenant (a) des composés (méth)acrylates et éventuellement (b) un amorceur de polymérisation, caractérisé en ce que :
- au moins 50 %, au moins 60 % ou au moins 70 %, en masse de la masse totale de la couche de protection comprend des composés (méth)acrylates présentant une masse moléculaire comprise entre 100 et 800 g/mol, de préférence comprise entre 100 et 500 g/mol.
- [0015] La couche de protection organique est une couche polymérique organique. La couche de protection organique est essentiellement de nature organique. Elle est obtenue à partir d'une composition polymérisable. Elle résulte de la réticulation des composés organiques polymérisables présents dans la composition polymérisable.
- [0016] Les composés (méth)acrylates (a) et éventuellement (b) l'amorceur de polymérisation réagissent entre eux et forment une fois réticulés une matrice polymérique organique. Lorsque l'on considère que la couche de protection comprend une certaine proportion en masse de composés (méth)acrylates (a) et éventuellement (b) d'un amorceur de polymérisation cela correspond à la proportion en masse de cette matrice polymérique organique. L'amorceur de polymérisation, lorsqu'il est présent est incorporé dans la matrice organique résultante.
- [0017] La matrice polymérique représente au moins 80 %, au moins 85 %, au moins 90 %, au moins 95 %, au moins 98 % ou 100 % en masse de la masse totale de la couche de protection. La matrice polymérique est obtenue par réticulation d'une composition polymérisable comprenant (a) des composés (méth)acrylates et éventuellement (b). Cela signifie que ces pourcentages peuvent correspondre également aux proportions

des composés (a) et (b) ayant réagis entre eux. Les composés (a) et (b) ayant réagis entre eux représentent au moins 80 %, au moins 85 %, au moins 90 %, au moins 95 %, au moins 98 % ou 100 % en masse de la matrice polymérique. Les composés (a) et (b) ayant réagis entre eux représentent au moins 80 %, au moins 85 %, au moins 90 %, au moins 95 %, au moins 98 % ou 100 % en masse de la couche de protection organique.

- [0018] L'invention concerne également un procédé d'obtention d'un matériau traité à température élevée, le matériau comprenant un substrat revêtu d'un revêtement fonctionnel, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :
- une étape de protection de l'article comprenant :
- préparer une composition polymérisable comprenant (a) des composés (méth)acrylates et éventuellement (b) un amorceur de polymérisation, dont des composés (méth)acrylates (a1) comprenant au moins un groupe alkylène-oxy et une masse moléculaire comprise entre 100 et 800 g/mol, ces composés (méth)acrylates (a1) représentent au moins 30 %, en masse de la masse totale de la couche de protection,
- [0019] - appliquer la composition polymérisable sur au moins une partie du revêtement fonctionnel sur une épaisseur d'au moins 1 micromètre,
- réticuler la composition de façon à former une couche de protection organique temporaire,
- une même étape de traitement thermique et de déprotection de l'article comprenant :
- éliminer la couche de protection temporaire par traitement thermique à une température supérieure à 200 °C et suffisante pour réaliser la trempe de l'article.
- [0020] L'invention concerne également un procédé d'obtention d'un matériau traité à température élevée, le matériau comprenant un substrat revêtu d'un revêtement fonctionnel, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :
- une étape de protection de l'article comprenant :
- préparer une composition polymérisable comprenant (a) des composés (méth)acrylates et éventuellement (b) un amorceur de polymérisation,
 - appliquer la composition polymérisable sur au moins une partie du revêtement fonctionnel sur une épaisseur d'au moins 1 micromètre,
 - réticuler la composition de façon à former une couche de protection organique temporaire,
- une même étape de traitement thermique et de déprotection de l'article comprenant :
- éliminer la couche de protection temporaire par traitement thermique à une température supérieure à 200 °C et suffisante pour réaliser la trempe de l'article, caractérisé en ce que la couche de protection organique temporaire a une perte de poids par analyse thermogravimétrique (ATG) de 30°C à 450°C à une vitesse de 10°C/min sous air supérieure à 65 %, de préférence supérieure à 70 %, voire supérieure à 75 %.

- [0021] Selon ces procédé, le revêtement fonctionnel est de préférence déposé par pulvérisation cathodique assistée par un champ magnétique et en ce que la couche de protection temporaire est directement au contact du revêtement fonctionnel.
- [0022] On entend par (méth)acrylate, un acrylate ou un méthacrylate. On entend par fonctions (méth)acrylate une fonction acrylate ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-$) ou une fonction méthacrylate ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-$).
- [0023] Les composés (méth)acrylates ayant réagis entre eux représentent en masse par rapport à la masse totale de la couche de protection organique, par ordre de préférence croissant :
- au moins 50 %, au moins 60 %, au moins 70 %, au moins 80 %, au moins 90 %, au moins 95 %, et/ou
 - au plus 99 %, au plus 98 %, au plus 97 %, au plus 96 %, au plus 95 %.
- [0024] On entend par « composés (méth)acrylate », les esters de l'acide acrylique ou méthacrylique comportant au moins une fonction (méth)acrylate. Les composés (méth)acrylate utilisés selon l'invention peuvent être choisis parmi les (méth)acrylates monofonctionnels et polyfonctionnels tels que les (méth)acrylates mono-, di-, tri-, poly-fonctionnels. Ces esters peuvent être des monomères, des oligomères, des pré-polymères ou des polymères. Ces composés (méth)acrylate, lorsqu'ils sont soumis aux conditions de polymérisation, donnent un réseau polymère doté d'une structure solide.
- [0025] Les composés (méth)acrylates (a) présentent une masse moléculaire ou masse moléculaire moyenne (ci-après masse moléculaire) comprise entre 100 à 800 g/mol.
- [0026] Selon l'invention, les composés (méth)acrylates sont choisis parmi les esters de l'acide acrylique ou méthacrylique.
- [0027] On entend par « composé (méth)acrylate comprenant un groupe alkylène-oxy » un composé (méth)acrylate qui comprend un ou plusieurs groupes alkylène-oxy . On entend par « groupe alkylène-oxy » un groupe chimique constitué d'un groupe allylène lié à un atome d'oxygène de formule $-(\text{C}_n\text{H}_{2n})-\text{O}-$ avec de préférence avec n valant de 1 à 6. Cette définition n'inclut pas le ou les groupes engagés dans la formation du ou des groupes esters de l'acide acrylique ou méthacrylique. De préférence, les groupes alkylène-oxy sont choisis parmi un groupe oxyéthylène $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ et oxypropylène $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-$ et $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-$.
- [0028] On entend par « composés (méth)acrylates (a1) » un composé (méth)acrylate comprenant au moins un groupe alkylène-oxy et une masse moléculaire comprise entre 100 et 800 g/mol.
- [0029] Le terme « composés (méth)acrylate (a) » englobe :
- [0030] - les composés (méth)acrylate ne comprenant pas de groupe alkylène-oxy et
- [0031] - les composés (méth)acrylate (a1).

- [0032] Les composés méthacrylate (a1) comprenant un groupe alkylène-oxy de bas poids moléculaire présentent pour avantage d'avoir une moins bonne stabilité thermique aux alentours de 400°C que d'autres composés (méth)acrylate tels que le triacrylate de triméthylolpropane. Cette moins bonne stabilité permet à la couche de protection temporaire d'être dégradée à une température plus basse et plus efficacement lors de trempe thermique. Cette moins grande stabilité thermique peut être attribuée à la présence de groupes « alkylène-oxy » dans la matrice polymérique de la couche de protection temporaire en comparaison à la simple présence de groupes « alkylène ».
- [0033] Les composés (méth)acrylates (a1) comprenant au moins un groupe alkylène-oxy et une masse moléculaire comprise entre 100 et 800 g/mol utilisés selon l'invention présentent les caractéristique suivante seules ou en combinaison :
- [0034] - ils peuvent représenter au moins 35 %, au moins 40 %, au moins 45 %, au moins 50 %, au moins 55 %, au moins 60 %, au moins 65 % ou au moins 70 %, en masse de la masse totale de la couche de protection,
- [0035] - les composés (méth)acrylate (a1) sont choisis parmi les composés (méth)acrylate comprenant :
- [0036] - une fonction (méth)acrylate,
- [0037] - deux fonctions (méth)acrylate,
- [0038] - trois fonctions (méth)acrylate,
- [0039] - quatre fonctions (méth)acrylate,
- [0040] - avantageusement, les composés (méth)acrylate (a1) sont choisis parmi les composés (méth)acrylate comprenant :
- [0041] - deux fonctions (méth)acrylate,
- [0042] - trois fonctions (méth)acrylate,
- [0043] - les composés (méth)acrylates (a1) représentent, au moins 35 %, au moins 40 %, au moins 45 %, au moins 50 %, au moins 55 %, au moins 60 %, au moins 65 % ou au moins 70 %, en masse de la masse totale de la couche de protection,
- [0044] - les composés (méth)acrylates (a1) ayant 3 fonctions (méth)acrylates représentant au moins 40 %, au moins 50%, au moins 60 % ou au moins 70% en masse par rapport à la masse totale de la couche de protection organique,
- [0045] - les composés (méth)acrylate (a1) à groupe alkylène-oxy sont choisis parmi :
- [0046] - les composés (méth)acrylate comprenant un groupe éthylène-oxy,
- [0047] - les composés (méth)acrylate comprenant un groupe propylène-oxy,
- [0048] - les composés (méth)acrylate (a1) sont choisis parmi les composés (méth)acrylate comprenant au moins 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15 groupes alkylène-oxy,
- [0049] - les composés (méth)acrylate (a1) ont une masse moléculaire moyenne comprise entre 300 et 800 g/mol, 350 et 800 g/mol ou de 350 à 500 g/mol,

- [0050] - les composés méthacrylate à groupe alkylène-oxy sont choisis parmi :
- [0051] - les polyéthylène glycol diacrylate tels que :
- [0052] - le triéthylène glycol diacrylate,
- [0053] - le tétra(éthylène glycol) diacrylate,
- [0054] - le polyéthylène glycol (200) diacrylate,
- [0055] - le polyéthylène glycol (300) diacrylate,
- [0056] - le polyéthylène glycol (400) diacrylate,
- [0057] - le polyéthylène glycol (600) diacrylate,
- [0058] - le hexanediol ethoxylated (5) diacrylate
- [0059] - les polypropylène glycol di(meth)acrylate tels que
- [0060] - le dipropylène glycol diacrylate,
- [0061] - le tripropylène glycol diacrylate,
- [0062] - le polypropylene glycol néopentyl glycol ether diacrylate,
- [0063] - le 1,6-Hexanediol ethoxylated diacrylate
- [0064] - les polyéthylène glycol tri(meth)acrylate tels que
- [0065] - le triméthylolpropane éthoxy (3) triacrylate,
- [0066] - le triméthylolpropane éthoxy (6) triacrylate,
- [0067] - le triméthylolpropane éthoxy (9) triacrylate,
- [0068] - les polypropylène glycol tri(meth)acrylate tels que
- [0069] Les polyéthylène glycol (PEG) diacrylate répondent à la formule : $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOO}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{O}_2\text{CCH}=\text{CH}_2$ avec n vaut 1 à 14, de préférence 2 à 10 et mieux 2 à 5. Leur masse moléculaire est comprise entre 200 et 800 g/mol⁻¹ notamment 200, 300, 400, 500, 600, 700. On peut notamment citer notamment le triéthylène glycol diacrylate ($n=2$) et le tétra(éthylène glycol) diacrylate avec ($n=3$), le polyéthylène glycol (200) diacrylate, le polyéthylène glycol (300) diacrylate, polyéthylène glycol (400) diacrylate, le polyéthylène glycol (600) diacrylate. On a l'habitude d'indiquer la masse molaire moyenne du PEG après le nom, par exemple polyéthylène glycol (200) ou PEG-200 (200 g/mol).
- [0070] Les polypropylène glycol diacrylate répondent à la formule :
- [0071] $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOO}(\text{C}_3\text{H}_6)_n(\text{OC}_3\text{H}_6)_n\text{O}_2\text{CCH}=\text{CH}_2$ avec n vaut 1 à 10, de préférence 2 à 5. On peut notamment citer notamment le dipropylene glycol diacrylate, le tripropylene glycol diacrylate, le polypropylene glycol neopentyl glycol ether diacrylate. Leur masse moléculaire est comprise entre 200 et 800 g/mol⁻¹ notamment 200, 300, 400, 500, 600, 700.
- [0072] Le di-éthoxylated 1,6 hexane diol diacrylate a pour numéro cas 84170-27-4.
- [0073] Les polypropylène glycol triacrylate comprennent trois fonctions acrylates et au moins un groupe alkylène-oxy. On peut notamment citer notamment le

triméthylolpropane éthoxy (3) triacrylate (TMPEOTA) comprenant 3 groupes alkylène-oxy, le triméthylolpropane éthoxy (6) triacrylate, le triméthylolpropane éthoxy (9) triacrylate.

- [0074] La liste ci-dessous reprend les composés (méth)acrylates (a1) à groupe alkylène-oxy préférés ainsi que certaines de leur appellation commerciale :
- [0075] - le polyéthylène glycol (200) diacrylate (PEG200DA) SR259®,
- [0076] - le tétraéthylène glycol diacrylate (TTEGDA) SR268G®,
- [0077] - le triéthylène glycol diacrylate (TIEGDA) SR272®,
- [0078] - le tripropylène glycol diacrylate (TPGDA) SR306®,
- [0079] - le polyéthylène glycol (400) diacrylate (PEG400DA) SR344®,
- [0080] - le polyéthylène glycol 600 diacrylate (PEG600DA) SR610®,
- [0081] - le dipropylène glycol diacrylate (DPGDA)
- [0082] - l'éthoxy 3 bisphénol A diacrylate (BPA3EODA) SR349®, SR508®,
- [0083] - l'éthoxy 4 bisphénol A diacrylate (BPA4EODA) SR601E®,
- [0084] - l'éthoxy 10 bisphénol A diacrylate (BPA10EODA) SR602®,
- [0085] - l'éthoxy 3 triméthylolpropane triacrylate (TMP3EOTA) SR415®,
- [0086] - l'éthoxy 6 triméthylolpropane triacrylate (TMP6EOTA) SR499®,
- [0087] - l'éthoxy 9 triméthylolpropane triacrylate (TMP9EOTA) SR502®,
- [0088] - le propoxy 3 triméthylolpropane triacrylate (TMP3POTA) SR492®,
- [0089] - le propoxy 3 glycéryl triacrylate (GPTA) SR9020®,
- [0090] - les éthoxy glycéryl triacrylate comprenant de préférence de 1 à 11 groupe éthylène-oxy,
- [0091] - l'éthoxy 12 glycéryl triacrylate (G12EOTA) SR9046®,
- [0092] - le glycéryl propoxy triacrylate.
- [0093] La composition polymérisable peut comprendre des composés (méth)acrylate (a) dont certains ne comprennent pas de groupe alkylène-oxy.
- [0094] Les composés (méth)acrylates (a) utilisés selon l'invention présentent les caractéristique suivante seules ou en combinaison :
- [0095] - au moins 50 %, au moins 60 % ou au moins 70 %, en masse de la masse totale de la couche de protection comprend des composés (méth)acrylates (a) présentant une masse moléculaire comprise entre 100 et 800 g/mol, de préférence comprise entre 100 et 500 g/mol, et/ou
- [0096] - la composition comprend des composés (méth)acrylates (a) ayant 1 à 3 fonctions (méth)acrylates, et/ou
- [0097] - les composés (méth)acrylates (a) ayant 1 à 3 fonctions (méth)acrylates représentent en masse par rapport à la masse totale de la couche de protection organique :
- [0098] - au moins 50 %, au moins 60 % ou au moins 65 %, et/ou
- [0099] - au plus 90 %, au plus 85 %, au plus 80 % ou au plus 75 %, et/ou

- [0100] - la composition comprend des composés (méth)acrylates (a) ayant 3 fonctions (méth)acrylates représentant en masse par rapport à la masse totale de la couche de protection organique :
- [0101] - au moins 40 %, au moins 50 % ou au moins 60 %, et/ou
- [0102] - au plus 80 %, au plus 75 %, au plus 70 % ou au plus 65 %, et/ou
- [0103] - la composition comprend des composés (méth)acrylates (a) ayant 1 ou 2 fonctions (méth)acrylates représentant en masse par rapport à la masse totale de la couche de protection organique :
- [0104] - au moins 5 %, et/ou
- [0105] - au plus 40 %, au plus 30 %, au plus 20 % ou au plus 10 %, et/ou
- [0106] - la composition comprend des composés (méth)acrylates (a) ayant au moins 4 fonctions (méth)acrylates qui représente en masse par rapport à la masse totale de la couche de protection organique :
- [0107] - au moins 5 %, au moins 10 % ou au moins 15 %, et/ou
- [0108] - au plus 40 %, au plus 35 %, au plus 30 %, au plus 25 % ou au plus 20 %, et/ou
- [0109] - les composés (a) et (b) ayant réagis entre eux représentent, par ordre de préférence croissant, au moins 80 %, au moins 90 %, au moins 95 %, au moins 98 % en masse de la couche de protection organique.
- [0110] La liste ci-dessus comprend des composés (méth)acrylate (a) ne comprenant pas de groupe alkylène-oxy. Ces composés peuvent être utilisés dans des proportions restreintes pour ne pas impacter les bonnes propriétés de dégradation :
- [0111] - le 1,6-Hexanediol diacrylate,
- [0112] - le tricyclodécane diméthanol diacrylate (SR833S),
- [0113] - le decanediol diacrylate
- [0114] - l'esterdiol diacrylate
- [0115] - le triméthylolpropane triacrylate (TMPTA) SR351®,
- [0116] - le pentaérythritol triacrylate (PETIA) SR444D®,
- [0117] - le polybutadiène diacrylate,
- [0118] - l'éthoxy 15 triméthylolpropane triacrylate (TMP15EOTA) SR9035®,
- [0119] - le triméthylolpropane triacrylate (TMPTA) SR351®.
- [0120] L'invention concerne également un matériau comprenant en outre une ou plusieurs des caractéristiques suivantes :
- [0121] - la couche de protection organique temporaire a une perte de poids par analyse thermogravimétrique (ATG) de 30°C à 450°C à une vitesse de chauffage de 10°C/min sous air supérieure à 65 %, de préférence croissant supérieure à 70 %, voire supérieure à 75 % o, et/ou
- [0122] - la couche de protection organique temporaire peut également avantageusement avoir une perte de poids par analyse thermogravimétrique (ATG) de 30°C à 400°C

à une vitesse de chauffage de 10°C/min sous air supérieure à 50 %, de préférence supérieure à 60 % et/ou

- [0123] - la couche de protection organique temporaire peut également avantageusement avoir une perte de poids par analyse thermogravimétrique (ATG) de 30°C à 350°C à une vitesse de chauffage de 10°C/min sous air supérieure à 25 %, de préférence supérieure à 30 %, voire supérieure à 35 %, et/ou
- [0124] - la couche de protection organique a une épaisseur :
- [0125] - inférieure à 50 µm, inférieure à 30 µm, inférieure à 20 µm et/ou
- [0126] - supérieure à 1 µm, supérieure à 5 µm, supérieure à 10 µm, et/ou
- [0127] - la couche de protection temporaire est directement au contact du revêtement fonctionnel, et/ou
- [0128] - le revêtement fonctionnel comprend un empilement de couches minces comportant successivement à partir du substrat une alternance de n couches métalliques fonctionnelles à base d'argent ou d'alliage métallique contenant de l'argent, et de (n+1) revêtements diélectriques, chaque revêtement diélectrique comportant au moins une couche diélectrique, de manière à ce que chaque couche métallique fonctionnelle soit disposée entre deux revêtements diélectriques, et/ou
- [0129] - le revêtement fonctionnel est déposé par pulvérisation cathodique assistée par un champ magnétique, et/ou
- [0130] - le substrat portant le revêtement fonctionnel n'a pas subi de traitement thermique à une température supérieure à 400 °C.
- [0131] Selon des modes de réalisations avantageux de l'invention, la composition polymérisable présente les caractéristiques suivantes :
 - elle comprend au moins un amorceur (ou initiateur) de polymérisation, de préférence un photoamorceur,
 - elle peut comprendre au moins deux photoamorceurs différents,
 - l'amorceur de polymérisation représente 0,1 à 20 %, ou 2 à 15 %, de préférence 5 à 15 % et mieux 8 à 12 % en masse par rapport à la masse totale de la couche de protection organique,
 - les composés (méth)acrylates a) sont choisis parmi des monomères, des oligomères, des prépolymères ou des polymères comprenant au moins une fonction (méth)acrylate,
 - les composés (méth)acrylates a) sont choisis parmi les esters de l'acide acrylique ou méthacrylique comportant au moins deux fonctions (méth)acrylate,
 - les composés (méth)acrylates a) ne comprennent pas de groupe aromatique,
 - les composés (méth)acrylates a) comprennent au moins un monomère oligomère ou prépolymère comportant, au moins 1, au moins 2, au moins 3, au moins 4, au moins 5 fonctions (méth)acrylate,

- la composition polymérisable comprend en outre au moins un additif choisi parmi les promoteurs d'adhésion, les plastifiants, les absorbeurs, les agents de séparation, les stabilisants à la chaleur et/ou à la lumière, les agents épaississants ou les modificateurs de surface,
 - la somme de tous les additifs est comprise entre 0 et 10 %, de préférence 0 et 5 %, voire 0,05 à 2,00 % en masse par rapport à la masse totale de la couche de protection organique.
- [0132] Selon l'invention, les amorceurs de polymérisation ne sont pas considérés comme des additifs.
- [0133] La couche de protection organique est continue. Elle présente une épaisseur, par ordre de préférence croissant :
- inférieure à 50 μm , inférieure à 40 μm , inférieure à 30 μm , inférieure à 20 μm , et/ou
 - supérieure à 5 μm , supérieure à 7 μm , supérieure à 8 μm , supérieure à 10 μm .
- [0134] La couche de protection organique selon l'invention est de préférence appliquée en sortie de la ligne de fabrication des substrats portant des revêtements fonctionnels. L'étape de dépôt de la couche de protection organique peut être facilement intégrée dans le procédé de fabrication du substrat portant le revêtement fonctionnel.
- [0135] La composition polymérisable présente, grâce au choix judicieux des composés (méth)acrylates et éventuellement de solvant, une viscosité adaptée pour permettre d'obtenir facilement une couche de protection organique d'épaisseur supérieure ou égale à 5 μm .
- [0136] La nature chimique, le degré de réticulation, la densité de la couche de protection organique concourent à l'obtention d'une protection efficace contre l'abrasion, l'apparition de rayures et la corrosion.
- [0137] La couche de protection organique est de préférence déposée et réticulée grâce des moyens adaptés directement intégrable en sortie de l'enceinte de dépôt du revêtement fonctionnel. Cela permet de prévenir toute contamination des substrats revêtus et de fabriquer en continu des matériaux protégés.
- [0138] La composition polymérisable peut donc être appliquée à température ambiante par tout moyen connu et notamment par enduction au rouleau, par aspersion, par trempage, par enduction au rideau, ou par pistoletage.
- [0139] Cette couche de protection organique non soluble dans l'eau permet d'obtenir une protection efficace même lors de l'étape de lavage.
- [0140] Bien que l'invention convienne tout particulièrement pour la protection de substrats portant des revêtements fonctionnels mécaniquement faibles, la solution de l'invention peut s'appliquer à la protection de substrats portant tous types de revêtement fonctionnel.

- [0141] Le revêtement fonctionnel comprend au moins une couche fonctionnelle. La couche fonctionnelle est de préférence une couche pouvant agir sur le rayonnement solaire et/ou le rayonnement infrarouge de grande longueur d'onde. Ces couches fonctionnelles sont par exemple des couches fonctionnelles métalliques à base d'argent ou d'alliage métallique contenant de l'argent. Elles sont déposées entre des revêtements diélectriques qui comprennent généralement plusieurs couches diélectriques permettant d'ajuster les propriétés optiques de l'empilement. Ces couches diélectriques permettent en outre de protéger la couche d'argent des agressions chimiques ou mécaniques.
- [0142] Le revêtement fonctionnel comprend donc avantageusement au moins une couche métallique fonctionnelle à base d'argent, au moins deux revêtements diélectriques, chaque revêtement diélectrique comportant au moins une couche diélectrique, de manière que chaque couche métallique fonctionnelle soit disposée entre deux revêtements diélectriques.
- [0143] Le substrat peut comprendre un revêtement fonctionnel comprenant un empilement de couches minces comportant successivement à partir du substrat une alternance de n couches métalliques fonctionnelles à base d'argent ou d'alliage métallique contenant de l'argent, et de $(n+1)$ revêtements diélectriques, chaque revêtement diélectrique comportant au moins une couche diélectrique, de manière que chaque couche métallique fonctionnelle soit disposée entre deux revêtements diélectriques. De préférence, n vaut 1, 2, 3 ou 4. De façon encore plus préférée, n est supérieur à 1 notamment n vaut 2 ou 3.
- [0144] Le substrat peut comprendre successivement à partir du substrat une alternance de deux couches métalliques fonctionnelles, notamment de couches fonctionnelles à base d'argent ou d'alliage métallique contenant de l'argent, et de trois revêtements diélectriques, chaque revêtement diélectrique comportant au moins une couche diélectrique, de manière que chaque couche métallique fonctionnelle soit disposée entre deux revêtements diélectriques.
- [0145] Le substrat peut également comprendre un revêtement fonctionnel comprenant un empilement de couches minces comportant successivement à partir du substrat une alternance de trois couches métalliques fonctionnelles à base d'argent ou d'alliage métallique contenant de l'argent, et de 4 revêtements diélectriques, chaque revêtement diélectrique comportant au moins une couche diélectrique, de manière que chaque couche métallique fonctionnelle soit disposée entre deux revêtements diélectriques.
- [0146] L'épaisseur du revêtement fonctionnel est :
- supérieure à 50 nm, supérieure à 100 nm, de préférence supérieure à 150 nm, et/ou
- inférieure à 350 nm ou inférieure à 300 nm.
- [0147] Selon un mode de réalisation particulièrement avantageux de l'invention, le revêtement fonctionnel comprend une couche supérieure de protection non organique

choisie parmi les nitrures, oxydes ou oxy-nitrures de titane et/ou de zirconium. La couche supérieure du revêtement fonctionnel est la couche la plus éloignée du substrat et/ou la couche en contact direct avec la couche de protection organique.

[0148] L'épaisseur de ces couches supérieures est préférentiellement comprise entre 1 et 20 nm et mieux comprise entre 1 et 5 nm.

[0149] La couche supérieure du revêtement fonctionnel, notamment lorsqu'elle est à base d'oxyde de titane, est importante car elle favorise l'adhésion entre les couches inorganique du revêtement fonctionnel et la couche de protection organique.

[0150] Le revêtement fonctionnel peut être déposé par tout moyen connu tel que par pulvérisation cathodique assistée par un champ magnétique, par évaporation thermique, par CVD ou PECVD, par pyrolyse, par dépôt par voie chimique, par voie de type sol-gel ou dépôt de couches inorganiques par voie humide.

[0151] Le revêtement fonctionnel est de préférence déposé par pulvérisation cathodique assistée par un champ magnétique. Selon ce mode de réalisation avantageux, toutes les couches du revêtement fonctionnel sont déposées par pulvérisation cathodique assistée par un champ magnétique. La couche de protection organique est avantageusement directement au contact du revêtement fonctionnel.

[0152] Le substrat est de préférence un substrat en verre. Le substrat en verre peut être plat ou bombé, incolore et/ou teinté. L'épaisseur du substrat est de préférence comprise entre 1 et 19 mm, plus particulièrement entre 2 et 12 mm, voire entre 3 et 12 mm.

[0153] La couche de protection organique peut être déposée :

- sur chacune des surfaces principales du substrat, et/ou
- sur au moins un bord du substrat, et/ou
- sur chacun des bords du substrat.

[0154] L'invention concerne également le procédé d'obtention d'un matériau selon l'invention. Le procédé de l'invention comprend une ou plusieurs des caractéristiques suivantes :

- le revêtement fonctionnel est déposé par pulvérisation cathodique assistée par un champ magnétique et la couche de protection organique est directement au contact du revêtement fonctionnel,
- la composition polymérisable est appliquée sur le revêtement fonctionnel,
- la couche de protection organique est obtenue par réticulation UV.

[0155] De préférence, le revêtement fonctionnel est déposé par pulvérisation cathodique assistée par un champ magnétique et la couche de protection organique est directement au contact du revêtement fonctionnel.

[0156] La couche de protection organique peut être formée immédiatement après l'étape de dépôt du revêtement fonctionnel. Selon l'invention, on considère que la couche de protection organique peut être formée « immédiatement après », lorsque la couche de

protection organique peut être formée moins de 10 minutes, de préférence moins de 5 minutes et mieux moins de 1 minutes après l'étape de dépôt du revêtement fonctionnel.

- [0157] L'invention concerne également un vitrage comprenant un matériau selon l'invention. Le vitrage peut être monté sur un véhicule ou un bâtiment.
- [0158] Un vitrage selon l'invention est plus particulièrement adapté pour équiper des bâtiments ou des véhicules notamment comme vitre latérale, toit ouvrant ou encore lunette arrière. Il est également apte à être utilisé comme vitrine ou porte de réfrigérateur à fonction antibuée (anticondensation), notamment pour équiper les présentoirs des produits congelés en supermarché.
- [0159] Les exemples suivants illustrent l'invention.

Exemples#

I. Substrats et revêtements fonctionnels

- [0160] Les revêtements fonctionnels définis ci-après sont déposés sur des substrats en verre sodocalcique clair d'une épaisseur de 6 mm.
- Le revêtement fonctionnel a été déposé grâce à un dispositif de pulvérisation cathodique assisté par champ magnétique (magnétron). Les conditions de dépôt des couches déposées par pulvérisation (pulvérisation dite « cathodique magnétron ») sont résumées dans le tableau 1 ci-dessous.

Tab.1	Cibles employées	Pression dépôt	Gaz	Indice*
SnZnOx	Sn:Zn (60:40% en pds)	1,5*10 ⁻³ mbar	Ar 39 % - O ₂ 61 %	2,09
ZnO:Al	Zn:Al (98:2 % en pds)	1,8.10 ⁻³ mbar	Ar /(Ar + O ₂) à 63 %	1,95
NiCr	Ni:Cr (80:20 % at.)	1-5*10 ⁻³ mbar	Ar à 100 %	-
Ag	Ag	2-3*10 ⁻³ mbar	Ar à 100 %	-
TiO ₂	TiOx	1,5*10 ⁻³ mbar	Ar 88 % - O ₂ 12 %	2,32

- [0161] at. : atomique ; pds : poids ; * : à 550 nm.
- [0162] Le tableau ci-dessous liste les matériaux et les épaisseurs physiques en nanomètres (sauf autres indications) de chaque couche ou revêtement qui constitue l'empilement en fonction de leurs positions vis-à-vis du substrat porteur de l'empilement.

Tableau 2 : Vitrage		
Couche de protection supérieure	TiOx	2,5
Revêtement diélectrique	SnZnOx	30
	ZnO:Al	6
Couche blocage OB	NiCr	0,4
Couche fonctionnelle	Ag	12

Couche blocage UB	NiCr	0,1
Revêtement diélectrique	ZnO:Al	6
	SnZnOx	30
Substrat (mm)	verre	6

II. Couche de protection organique

1. Matières premières

[0163] Des compositions polymérisables ont été préparées. Elles comprennent des composés (méth)acrylates, des amorceurs de polymérisation et éventuellement des additifs. Les différents constituants et additifs sont mélangés par agitation mécanique.

a) Monomères et oligomères (méth)acrylates

[0164] Ces composés (méth)acrylate comprennent des oligomères et monomères comprenant au moins une fonction acrylate. Les composés suivants commercialisés par la société Sartomer ont été utilisés :

A - Isobornyl acrylate monomère acrylate mono-fonctionnel ayant une masse moléculaire de 208,30 g/mol, (composé (méth)acrylate (a)),

B1 - Tricyclodécane diméthanol diacrylate (SR833S), monomère acrylate di-fonctionnel ayant une masse moléculaire de 304 g/mol, (composé (méth)acrylate (a)),

B2 - Dipropylene glycol diacrylate, monomère acrylate di-fonctionnel ayant une masse moléculaire de 242,3 g/mol, (composé (méth)acrylate (a1))

C1 - Triméthylolpropane éthoxy triacrylate, monomère acrylate tri-fonctionnel ayant une masse moléculaire de 428 g/mol, (composé (méth)acrylate (a1))

C2 - triméthylolpropane triacrylate (SR351), monomère acrylate tri-fonctionnel ayant une masse moléculaire de 296 g/mol, (composé (méth)acrylate (a))

D - Oligomère uréthane-acrylate aliphatique tétra-fonctionnel CN9276 (ci-après oligomère acrylate 4 fonctions) ayant une masse moléculaire de 1000 g/mol, (composé (méth)acrylate (a))

E - Dipentaerythritol pentaacrylate, monomère acrylate penta-fonctionnel ayant une masse moléculaire de 524,5 g/mol, (composé (méth)acrylate (a))

b) Photoamorceur

[0165] L'amorceur peut être choisi parmi les photo-amorceurs commercialisés par BASF sous la dénomination Irgacure® tel que l'Iragure 500, par Lambson sous la dénomination Speedcure 500, Speedcure 84 ou par Lamberti sous la dénomination Esacure HB. Les photoamorceur peut également être le 1-hydroxy-1-méthylethyl phényle cétone.

c) Additifs

[0166] Un promoteur d'adhésion peut être utilisé.

2. Compositions polymérisables

[0167] Les compositions testées sont définies dans tableau ci-dessous en parties en masse. Les compositions polymérisables sont liquides. Elles sont filtrées à 0,2 µm pour éviter les agrégats. Leurs extraits secs peuvent être adaptés par ajout de solvant en fonction des épaisseurs de couche de protection recherchées.

Compositions	Fonctions	CC	CI	CI2
A (a)	1	-	7,0	-
B1 (a)	2	18,1	-	-
B2 (a1)	2	-	-	17,0
C1 (a1)	3	-	65,0	73
C2 (a)	3	19,2	-	-
D (a)	4	53,0	-	-
E (a)	5	-	18,3	-
(b) Initiateur UV	-	9,5	9,5	9,8
(c) Promoteur d'adhésion	-	0,2	0,2	0,2
Total de matière sèche	-	100	100	100
% monomère ≤ 3 fonctions acrylate en poids par rapport à somme des monomères	-	41%	80%	100%
% en poids par rapport à somme des monomères de masse moléculaire < 800 g/mol	-	41 %	100 %	100 %
% en poids de composés (méth)acrylate (a1) dans la couche de protection	-	0 %	65 %	90 %

[0168] Les compositions sont définies en pourcentage en masse. Les compositions sont appliquées sur les substrats en verre par dépôt par centrifugation (« spin coating ») ou avec une barre de Meyer. Les couches durcies par irradiation UV sont réticulées par un rayonnement UV fourni par une lampe Light Hammer® avec ampoule type H+ à une vitesse comprise entre 10 et 50 m/min. Les compositions polymérisables sont appliquées de sorte à avoir une épaisseur après durcissement de 15 µm environ.

3. Préparation des matériaux testés

[0169] Le tableau ci-dessous liste pour chaque matériau comprenant un substrat revêtu d'un revêtement fonctionnel :

- la nature de la couche de protection organique,
- la composition polymérisable utilisée,
- l'épaisseur de la couche de protection organique après durcissement.

Matériaux	Comp.	Inv . 1	Inv . 2
Comp. polymérisable	CC	CI1	CI2
Rev. fonctionnel	Oui	Oui	Oui
Epaisseur (µm)	15	15	15

III. Caractérisation

[0170] **1. Evaluation de l'élimination par traitement thermique**

1.a. Analyse thermogravimétrique

[0171] La stabilité thermique des couches de protection a été déterminée par analyse thermogravimétrique (TGA) à pression atmosphérique sous air avec une vitesse de chauffage de 10°C/min pour une température de 30°C à 700°C.

La [Fig.1] représente les courbes de perte en masse en % en fonction de la température, après durcissement :

- de la composition comp. (CC),
- de la composition selon l'invention (CI1).

Sur cette figure on observe un déplacement de la courbe CI1 vers des températures plus basses. La composition selon l'invention commence à se dégrader à une température significativement plus basse. Du fait de sa moins grande stabilité thermique, la composition se dégrade plus vite dans le four de trempe.

[0172] Des essais de trempe utilisant un four vertical ont été réalisés. Le four vertical permet de simuler en laboratoire les conditions de trempe. Le verre est maintenu verticalement, grâce à un système de pinces, sur un support mobile. Ce support s'insère automatiquement dans le four situé au-dessus à la température demandée. Une fois le temps de trempe écoulé, le support redescend et le verre est soumis à un jet d'air froid sur ses deux faces à l'aide d'un système de buses. Le four est sans convection et la température régulée à l'aide de 3 thermocouples situés à 3 emplacements distincts. Les paramètres suivants sont fixés :

- Température du four : 670 °C,
- Temps de chauffe : Variable,
- Temps de refroidissement : 100 s,
- Pression d'air froid : 0,7 bar.

[0173] Pour chaque matériau, les temps les plus courts de trempe ont été déterminés. Ces temps correspondent aux temps minimaux pour :

- obtenir un vitrage de bonne qualité avec notamment absence de casse, absence d'iridescence, absence de corrosion du revêtement fonctionnel, bonne planéité,
- obtenir un vitrage présentant une fragmentation satisfaisante et
- éliminer la couche de protection temporaire.

Matériau	Tps trempe
Comp.	330 s
Inv. 1	315 s

[0174] Avec la composition polymérisable de l'art antérieur (CC), le temps de trempe minimum est de 330 s dans nos conditions. Lorsque l'on raccourcit ces temps, on observe de la composition non brûlée encore présente sur le revêtement fonctionnel.

[0175] Avec la composition polymérisable de l'invention (CI1), on observe pour des temps de trempe de 315 s, voire pour des temps plus courts, l'absence de résidu et une bonne fragmentation à la casse.

[0176] **2 . Evaluation des odeurs à la suite du traitement thermique**

[0177] Lors du traitement thermique de la couche de protection temporaire de l'art antérieur, des composés organiques volatils (« COV ») peuvent être émis et sous certaines conditions :

- lors de l'émargeage des bords : une meule abrasive enlève la couche de protection et le revêtement fonctionnel du substrat et/ou
- lors du traitement thermique à température élevée.

Il est probable que l'émission de ces composés volatils génèrent les odeurs désagréables.

Ces effets négatifs ne sont pas observés avec les matériaux selon l'invention Inv.1 et Inv.2. Il est probable que cela soit dû à l'absence de composé de masse moléculaire élevée c'est à dire d'environ 1000 g/mol.

Revendications

- [Revendication 1] Matériau comprenant un substrat revêtu d'un revêtement fonctionnel et d'une couche de protection organique temporaire déposée sur au moins une partie du revêtement fonctionnel, la couche de protection est obtenue par réticulation d'une composition polymérisable comprenant (a) des composés (méth)acrylates et (b) éventuellement un amorceur de polymérisation, caractérisé en ce que :
- la couche de protection organique temporaire a une perte de poids par analyse thermogravimétrique (ATG) de 30°C à 450°C à une vitesse de chauffage de 10°C/min sous air supérieure à 65 %, de préférence supérieure à 70 %, voire supérieure à 75 %.
- [Revendication 2] Matériau comprenant un substrat revêtu d'un revêtement fonctionnel et d'une couche de protection organique temporaire déposée sur au moins une partie du revêtement fonctionnel, la couche de protection comprend une matrice polymérique obtenue par réticulation d'une composition polymérisable comprenant (a) des composés (méth)acrylates et éventuellement (b) un amorceur de polymérisation, caractérisé en ce que la composition polymérisable comprend des composés (méth)acrylates (a1) comprenant au moins un groupe alkylène-oxy et une masse moléculaire comprise entre 100 et 800 g/mol, ces composés (méth)acrylates (a1) représentent au moins 30 %, en masse de la masse totale de la couche de protection.
- [Revendication 3] Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que au moins 70 %, en masse de la masse totale de la couche de protection comprend des composés (méth)acrylates (a) présentent une masse moléculaire comprise entre 100 et 800 g/mol, de préférence comprise entre 100 et 500 g/mol.
- [Revendication 4] Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la composition polymérisable comprend des composés (méth)acrylates (a1) représentant au moins 50 % en masse de la masse totale de la couche de protection.
- [Revendication 5] Matériau selon la revendication précédente, caractérisé en ce que les composés (méth)acrylates (a1) comprennent 1 à 3 fonctions (méth)acrylates.
- [Revendication 6] Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les composés (méth)acrylate (a1) sont choisis

- parmi les composés (méth)acrylate comprenant au moins 2 groupes alkylène-oxy.
- [Revendication 7] Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les composés (méth)acrylate (a1) ont une masse moléculaire moyenne comprise entre 300 et 800 g/mol.
- [Revendication 8] Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les composés (méth)acrylates (a1) ayant 3 fonctions (méth)acrylates représentent au moins 40 % en masse par rapport à la masse totale de la couche de protection organique.
- [Revendication 9] Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les composés (a) et (b) ayant réagis entre eux représentent au moins 90 % en masse de la couche de protection organique.
- [Revendication 10] Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la composition polymérisable comprend des composés (méth)acrylates (a) ayant 1 à 3 fonctions (méth)acrylates représentant au moins 50 % en masse par rapport à la masse totale de la couche de protection organique.
- [Revendication 11] Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la composition polymérisable comprend des composés (méth)acrylates (a) ayant 1 ou 2 fonctions (méth)acrylates représentant au moins 5 % en masse par rapport à la masse totale de la couche de protection organique.
- [Revendication 12] Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la composition polymérisable comprend des composés (méth)acrylates (a) ayant au moins 4 fonctions (méth)acrylates qui représente en masse par rapport à la masse totale de la couche de protection organique, au moins 5 %.
- [Revendication 13] Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche de protection organique a une épaisseur :
- inférieure à 50 μm , et
- supérieure à 1 μm .
- [Revendication 14] Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche de protection temporaire est directement au contact du revêtement fonctionnel.
- [Revendication 15] Matériau comprenant un substrat selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le revêtement

fonctionnel est déposé par pulvérisation cathodique assistée par un champ magnétique.

[Revendication 16] Matériau comprenant un substrat selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le revêtement fonctionnel comprend au moins une couche métallique fonctionnelle à base d'argent.

[Revendication 17] Matériau comprenant un substrat selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le revêtement fonctionnel comprend un empilement de couches minces comportant successivement à partir du substrat une alternance de n couches métalliques fonctionnelles à base d'argent ou d'alliage métallique contenant de l'argent, et de $(n+1)$ revêtements diélectriques, chaque revêtement diélectrique comportant au moins une couche diélectrique, de manière à ce que chaque couche métallique fonctionnelle soit disposée entre deux revêtements diélectriques.